

T.C.

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİM-YL-2008-0006

**YENİ AMİNODİBORAN(4) TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE
KAREKTERİZASYONU**

Erkan FIRINCI

DANIŞMAN

Doç. Dr. Yüksel ŞAHİN

AYDIN-2008

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

Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Erkan FIRINCI tarafından hazırlanan “*Yeni Aminodiboran(4) Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*” başlıklı tez, 12.08.2008 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Unvanı Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan: Doç. Dr. Yüksel ŞAHİN	ADÜ-FEF Kimya Böl.	
Üye : Yrd. Doç. Dr. M. Emin GÜNAY	ADÜ-FEF Kimya Böl.	
Üye : Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜP	MU-FEF Kimya Böl.	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulununsayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Serap AÇIKGÖZ
Enstitü Müdürü

İntihal (Aşırma) Beyan Sayfası

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Adı Soyadı: Erkan FIRINCI

İmza :

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**YENİ AMİNODİBORAN(4) TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE
KAREKTERİZASYONU**

Erkan FIRINCI

Adnan Menderes Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yüksel ŞAHİN

Bu çalışmada yeni aminodiboran(4) bileşikleri sentezlenip ve karakterize edilmiştir. Aminodiboran(4) bileşikleri, 1,2-bis-dikloro-1,2-bis-dimetilaminodiboran ve 1,2-bis-dikloro-1,2-bis-didurildiboranın çeşitli lityumamidler ile reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Lityumamid türevleri olarak fenilamin (anilin) ve 2,4,6-trimetilfenilamin (mezitilanilin) seçilmiştir. Fenilamin ve 2,4,6-trimetilfenilamin 2 eşdeğer n-butillityum kullanılarak aminin lityum tuzlarına dönüştürülmüştür. Aminodiboran(4) bileşikleri 2 eşdeğer n-butillityum kullanılarak dilityum diborat(4) tuzlarına dönüştürülmüştür. Dilityum diborat(4) tuzlarının diklordimetilsilan, dimetilkalay diklorid ve diklorfenilboranla etkileştirilmesiyle bor heterosiklikleri sentezlendi. Diboran(4) bileşikleri, lityumamidler ve diboran(4)'ün dilityum tuzlarının havaya ve neme karşı çok hassas olmalarından dolayı tüm deneysel çalışmalar argon atmosferi altında Schlenk tekniği kullanılarak yapılmıştır. Bütün bileşiklerinin karakterizasyonu Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) analizi ile yapılmıştır.

2008, 69 sayfa

Anahtar Kelimeler

Bor bileşikleri, aminodiboran(4) bileşikleri, diborat, lityumamid, bor heterosiklikleri.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

**SYNTHESIS OF NEW AMINODIBORANE(4) DERIVATIVES
AND
CHARACTERIZATION**

Erkan FIRINCI

Adnan Menderes University
Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN

In this study has been prepared and characterized new aminodiborane(4) compounds. Aminodiborane(4) compounds have been prepared from reaction of 1,2-bis-dichloro-1,2-bis-dimethylaminodiboran and 1,2-bis-dichloro-1,2-bis-diduriyldiboran with different lithiumamides. Phenylamine (aniline) and 2,4,6-trimethylphenylamine (mesitylaniline) were selected as lithiumamides derivatives. Phenylamine and 2,4,6-trimethylphenylamine were converted to lithium salts of amine using 2 equiv of n-buthylithium. Aminodiborane(4) compounds were converted to dilithium salts of diborane(4) using 2 equiv of n-buthylithium. Boron heterocycles were prepared by reacting diborate(4) dilithium salts with dichlorodimethylsilane, dimethyltin dichloride and dichlorophenylborane. Due to diborane(4) compounds, lithiumamides and dilithium salts of diborane(4) which have more sensetive of air and moisture, all experimental works were performed by using Schlenk techniques under argon atmosphere. Structural characterization of all compounds were made with Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) analiysis.

2008, 69 pages

Key words:

Boron compounds, aminodiborane(4) compounds, diborate, lithiumamide, boron heterocycles.

ÖNSÖZ

Diboran(4) türevleri biyolojik aktif bileşikler, fonksiyonel polimerler, fonksiyonel moleküller ve sentetik ara ürünler olarak oldukça kullanışlı bileşiklerdir. Tetrahalojen içeren diboran türevleri ile doymamış hidrokarbonların katılma tepkimeleri ile oluşan boril grubu taşıyan bileşikler organik kimyada çeşitli fonksiyonel grupların sentezlenmesi açısından önemlidir. Karboranlar, metal-bor kompleksleri ve bor polimerleri gibi önemli kullanım alanlarına sahip bor türevlerinin sentezlenmesi için diboran(4) bileşikleri çıkış maddesi olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, yeni aminodiboran(4) bileşiklerinin sentezlenmiş ve yapıların karakterizasyon çalışmaları Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ile yapılmıştır.

Tez çalışmalarım için sağladığı her türlü olanaklardan dolayı danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yüksel ŞAHİN'ne teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım ve tezimin hazırlanıp, düzenlenmesinde bana yardımcı olan Araş. Gör. Hakan Can SÖYLEYİCİ'ye, Araş. Gör. Emrah GİZİROĞLU'na ve üniversite yaşamımın başından bugüne yardım ve desteğini hep yanımda hissettiğim sevgili Rukiye GÜMÜŞADA'ya çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı yürütebilmek için bana gerekli imkânları sunan Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına, FBE-08006 nolu projeye kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na ve 104T360, 105M365, 105T370 nolu projelere kaynak sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi olarak haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, beni bugünlere getiren AİLEME teşekkürü bir borç bilirim.

Erkan FIRINCI

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	i
İNTİHAL BEYAN SAYFASI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
EKLER DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1. Diboran(4) Bileşikleri ve Sentezi.....	2
2.1.1. Tetrahalodiboran(4) Bileşikleri.....	2
2.1.2. Tetraaminodiboran(4) Bileşikleri.....	3
2.1.3. Tetraorganodiboran (4) Bileşikleri.....	6
2.1.4. Diarildiboran(4) Bileşikleri.....	7
2.1.5. Tetraalkoksidiboran (4) Bileşikleri.....	8
2.2. Diborat(4) Bileşikleri ve Sentezi.....	11
2.3. Diboran Köprülü Metal Diamid Kompleksleri.....	15
2.4. Borun Geçiş Metal Kompleksleri.....	17
2.4.1. Boran-Metal Kompleksleri.....	17
2.4.2. Boril-Metal Kompleksleri.....	18
2.4.3. Borilen-Metal Kompleksleri.....	19

3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Materyal	21
3.2. Yöntem	21
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
4.1. 1,2-Bis(fenilamino)-1,2-bis(dimetilamino)diboran(4) 1'in Sentezi	22
4.2. 1,2-Bis(2,4,6-trimetilfenilamino)-1,2-bis(dimetilamino)diboran(4) 2'nin Sentezi	23
4.3. 1,2-Diduril-1,2-di(fenilamino)diboran(4) 3'ün Sentezi	24
4.4. 1,2-Diduril-1,2-di(2,4,6-trimetilfenilamino)diboran(4) 4'ün Sentezi	25
4.5. 4-(dimetil)silil-1,2-diduril-3,5-di(N-fenilamino)-1,2- diborasiklopentan 5'in Sentezi	26
4.6. 4-(dimetil)stannan-1,2-diduril-3,5-di(N-fenilamino)-1,2- diborasiklopentan 6'nın Sentezi	27
4.7. 1,2-Bis(dimetilamino)-4-fenil-3,5-bis(N-fenilamino)-1,2,4- triborasiklopentan 7'nin Sentezi	28
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
5.1. 1 nolu bileşiğin yapısının NMR spektroskopisi ile aydınlatılması	30
5.2. 2 nolu bileşiğin yapısının NMR spektroskopisi ile aydınlatılması	32
5.3. 3 nolu bileşiğin yapısının NMR spektroskopisi ile aydınlatılması	34
5.4. 4 nolu bileşiğin yapısının NMR spektroskopisi ile aydınlatılması	36
5.5. 5 nolu bileşiğin yapısının NMR spektroskopisi ile aydınlatılması	38
5.6. 6 nolu bileşiğin yapısının NMR spektroskopisi ile aydınlatılması	40
5.7. 7 nolu bileşiğin yapısının NMR spektroskopisi ile aydınlatılması	42
6. SONUÇ	44
KAYNAKLAR	46
EKLER	51

ÖZGEÇMİŞ..... 69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angstrom
Bzl	: Benzil
Cat	: Kataşöl
d	: Dublet
Dur	: Duril
e.n.	: Erime noktası
Et	: Etil
Et ₂ O	: Dietileter
EtOH	: Etil alkol
Hz	: Hertz
IR	: İnfrared spektroskopisi
i-Pr	: İzopropil
<i>J</i>	: Jiromanyetik sabit
LiOMe	: Lityum metanolat
m	: Multiplet
mL	: Mililitre
Me	: Metil
MeOH	: Metil alkol
Mes	: Mezitil
MesLi	: Mezitillityum
NMe ₂	: Dimetil amin
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
OEt	: Etoksi
OMe	: Metoksi
pin	: Pinakol
Ph	: Fenil
RT	: Oda sıcaklığı
s	: Singlet
t	: Triplet
t-Bu	: Tersiyerbütil

t-BuLi : Tersiyerbütillityum

THF : Tetrahidrofuran

TMS : Tetrametilsilan

X : Halojen

δ : Delta

σ : Sigma

π : Pi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. B_2Cl_4 'ün sentezi.....	2
Şekil 2.2. B_2F_4 'ün sentezi	3
Şekil 2.3. $B_2(NMe_2)_4$ 'ün sentezi	3
Şekil 2.4. $B_2(NMe_2)_4$ 'ün sentezi.....	4
Şekil 2.5. Tetra(dialkilamino)diboranın sentezi	4
Şekil 2.6. Tetra(dialkilamino)diboranın sentezi.....	4
Şekil 2.7. $B_2(NMe_2)_4$ 'ün BX_3 ile reaksiyonu.....	5
Şekil 2.8. $(t-Bu)_2B-B(t-Bu)(Me)$ 'nin sentezi	6
Şekil 2.9. $(t-Bu)_2B-B(t-Bu)(CH_2(t-Bu))$ 'nün sentezi	6
Şekil 2.10. $(Mes)_2B-B(Mes)R$ 'nin sentezi	7
Şekil 2.11. $R(Me_2N)B-B(NMe_2)R$ 'nin sentezi.....	7
Şekil 2.12. $ClRB-BRCl$ 'nin sentezi	8
Şekil 2.13. $B_2(OMe)_4$ ve $B_2(OEt)_4$ 'ün sentezi.....	8
Şekil 2.14. Tetraalkoksidiboranların sentezi	8
Şekil 2.15. $B_2(O_2C_6H_4)_2$ 'ün sentezi.....	9
Şekil 2.16. $B_2(O_2C_6H_4)_2$ 'ün sentezi.....	9
Şekil 2.17. $B_2(O_2C_6H_{12})_2$ 'ün alternatif sentezi	10
Şekil 2.18. $R(Me_2N)B-B(NMe_2)R$ ve 1,3-butadien	11
Şekil 2.19. $(Mes)_2B-B(Mes)Ph$ 'in indirgenmesi	11
Şekil 2.20. Tetraaminodiboratların sentezi	11
Şekil 2.21. Borataallen ve 2,3-diboratabütadienin sentezi	12
Şekil 2.22. Nötral $-B=B-$ çift bağının sentezi	13
Şekil 2.23. $B_2(NHR)_4$ 'ün sentezi	13

Şekil 2.24. Tetraanyondiboranın sentezi	14
Şekil 2.25. $[\{\text{Me}_2(\text{H})\text{NB}(\text{hpp})\}_2](\text{Cl})_2$ 'nin sentezi.....	14
Şekil 2.26. $(\text{Me}_2\text{N})(\text{RHN})\text{B}-\text{B}(\text{NHR})(\text{NMe}_2)$ türevlerinin sentezi.....	15
Şekil 2.27. Diboran köprülü titanyum ve zirkonyum diamid komplekslerinin sentezi.....	16
Şekil 2.28. Bor-Metal Kompleksi Çeşitleri	17
Şekil 2.29. (Siklopentadienil)tungsten hidrid ile boran türevlerinin reaksiyonu ...	18
Şekil 2.30. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Bcat}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BPh}_2$ ve diboril(4) komplekslerinin sentezi.....	19
Şekil 2.31. $\text{K}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiMePh}_2)]$ ve $\text{K}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ 'nin $\text{B}_2\text{X}_2\text{Cl}_2$ ile reaksiyonu.....	20
Şekil 2.32. $\text{Cl}_2\text{B}[\text{N}(\text{SiMe}_3)]$ ile $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{MeFe}(\text{CO})_2]$ tepkimesi.....	20
Şekil 2.33. $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ile $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{BCl}_2$ 'nin reaksiyonu.....	20
Şekil 4.1. 1 'in Sentezi.....	22
Şekil 4.2. 2 'nin Sentezi	23
Şekil 4.3. 3 'ün Sentezi	24
Şekil 4.4. 4 'ün Sentezi	25
Şekil 4.5. 5 'in Sentezi	26
Şekil 4.6. 6 'nın Sentezi	27
Şekil 4.7. 7 'nin Sentezi.....	28
Şekil 5.1.a. 1 'in ^1H -NMR spektrumu	
Şekil 5.1.b. 1 'in ^{13}C -NMR spektrumu	
Şekil 5.1.c. 1 'in ^{11}B -NMR spektrumu.....	30
Şekil 5.2.a. 2 'nin ^1H -NMR spektrumu	
Şekil 5.2.b. 2 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	32

Şekil 5.3.a. 3 'ün ^1H -NMR spektrumu	
Şekil 5.3.b. 3 'ün ^{13}C -NMR spektrumu	
Şekil 5.3.c. 3 'ün ^{11}B -NMR spektrumu.....	34
Şekil 5.4.a. 4 'ün ^1H -NMR spektrumu	
Şekil 5.4.b. 4 'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	36
Şekil 5.5.a. 5 'in ^1H -NMR spektrumu	
Şekil 5.5.b. 5 'in ^{13}C -NMR spektrumu	
Şekil 5.5.c. 5 'in ^{11}B -NMR spektrumu.....	38
Şekil 5.5.a. 6 'nın ^1H -NMR spektrumu	
Şekil 5.5.b. 6 'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	40
Şekil 5.5.a. 7 'nin ^1H -NMR spektrumu	
Şekil 5.5.b. 7 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	
Şekil 5.5.c. 7 'nin ^{11}B -NMR spektrumu.....	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. 1 'in ^1H , ^{13}C ve ^{11}B -NMR değerleri.....	31
Çizelge 5.2. 2 'nin ^1H ve ^{13}C -NMR değerleri.....	32
Çizelge 5.3. 3 'ün ^1H , ^{13}C ve ^{11}B -NMR değerleri.....	35
Çizelge 5.4. 4 'ün ^1H ve ^{13}C -NMR değerleri.....	36
Çizelge 5.5. 5 'in ^1H , ^{13}C ve ^{11}B -NMR değerleri.....	39
Çizelge 5.6. 6 'nın ^1H ve ^{13}C -MNR değerleri.....	40
Çizelge 5.7. 7 'nin ^1H , ^{13}C ve ^{11}B -NMR değerleri.....	43

EKLER DİZİNİ

Ek 1. 1'in ^1H -NMR spektrumu.....	51
Ek 2. 1'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	52
Ek 3. 1'in ^{11}B -NMR spektrumu.....	53
Ek 4. 2'nin ^1H -NMR spektrumu.....	54
Ek 5 2'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	55
Ek 6. 3'ün ^1H -NMR spektrumu.....	56
Ek 7. 3'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	57
Ek 8. 3'ün ^{11}B -NMR spektrumu.....	58
Ek 9. 4'ün ^1H -NMR spektrumu.....	59
Ek 10. 4'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	60
Ek 11. 5'in ^1H -NMR spektrumu.....	61
Ek 12. 5'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	62
Ek 13. 5'in ^{11}B -NMR spektrumu.....	63
Ek 14. 6'nin ^1H -NMR spektrumu.....	64
Ek 15. 6'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	65
Ek 16. 7'nin ^1H -NMR spektrumu.....	66
Ek 17. 7'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	67
Ek 18. 7'nin ^{11}B -NMR spektrumu.....	68

1. GİRİŞ

Bor kimyasının başlangıcı Stock ve Nassenz tarafından yapılan bir seri çalışma ile başlamıştır. Bu çalışmalar ilk defa diboran(6), tetraboran(10), pentaboran(5), dekaboran(14) gibi yeni tür bileşiklerin sentezini ve karakterizasyonunu içermektedir. 1925 yılında B_2Cl_4 Stock tarafından sentezlendikten sonra B_2X_4 yapısındaki diboranların sentezi konusuna oldukça yoğunlaşıldı ve bu konuda birçok makale kaleme alındı. B-B bağı içeren bileşiklerin kovalent bağ yapma isteği bu bileşiklerin kimya için oldukça önemli bir yere sahip olmasını sağladı. Diboran türevleri biyolojik aktif bileşikler, fonksiyonel polimerler, fonksiyonel moleküller ve sentetik ara ürünler olarak oldukça kullanışlı bileşiklerdir. Tetrahalojen içeren diboran türevleri ile doymamış hidrokarbonların katılma tepkimeleri ile oluşan boril grubu taşıyan bileşikler organik kimyada çeşitli fonksiyonel grupların sentezlenmesi açısından oldukça önemlidir. Ayrıca diboran türevleri 1936 yılında bor nötron yakalama terapisi uygulamalarında kullanılmış ve tümör hücresine karşı seçici olarak davrandıkları belirlenmiştir. Fakat modern bor kimyası, bu bileşiklerin enerji kaynağı olarak kullanılabilme fikrinin ortaya atıldığı 1940'lı yıllardan sonra büyük bir hızla gelişmeye başladı (Takrouri *et al.*, 2005). Önemli endüstriyel kullanımlarından dolayı teknolojik öneme sahip boranlar, tetrahidroboratlar ve bu bileşiklerin metal türevleri sentezlendi. Bu konuda 1950 ve 1970 yılları arasında oldukça fazla çalışma yapılmış ve ikiden fazla bor atomu içeren boranlar, karboranlar, metal-bor kümeleri, ligant olarak bor içeren metal kompleksleri gibi yeni bileşikler keşfedilmiş, patentleri alınmıştır. Bu yıllarda yapılan çalışmalar bor içeren materyallerin bazı özelliklerinin endüstriyel kullanım açısından oldukça yararlı olduğunu ortaya koymuştur. Makine mühendisliği, inorganik ve organik sentez, elektronik, kâğıt endüstrisi, kataliz, analitik kimya ve tıbbın bazı alanlarında bor türevleri oldukça önemli uygulama alanlarına sahiptir (Vladimir ve Myakishev, 1999).

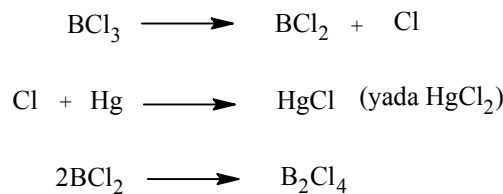
2. KURAMSAL TEMELLER

İlk diboran(4) bileşiği tetra-klorodiboranın, B_2Cl_4 , 1925'te Stock tarafından sentezlenmesinin ardından diboran(4) bileşikleri ile ilgi pek çok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmaların neticesinde diboran(4) bileşiğine bağlı süstitüentin, yapının kararlılığı üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır. $B_2(NMe_2)_4$ $Cl(Me_2N)B-B(NMe_2)Cl$ gibi amin türevleri, $B_2(pin)_2$, $B_2(cat)_2$ gibi diolatlar, $Cl(R)B-B(R)Cl$ gibi aril ve alkil süstitüye olmuş diboran(4) bileşikleri farklı diboran(4) türevlerinin sentezi için başlangıç bileşikleri olarak kullanılmaktadır. Diboran(4) bileşiklerinin termal olarak daha kararlı olabilmesi için bora bağlı süstitüentin ortaklanmamış bir elektron çifti taşıması, yani π bağı yapmaya elverişli olması gerektiği belirlenmiştir. 1980'lerde yapılan çalışmalarda hacimli alkil ya da aril grupları ile de diboran(4) bileşiklerinin termal kararlılığının arttırılabileceği gösterilmiştir. Son yıllarda bor içeren metal komplekslerinin sentezinde ve metal katalizörlü diborasyon kimyasındaki gelişmeler diboran(4) bileşiklerine olan ilginin artmasına neden olmuştur.

2.1. DİBORAN(4) BİLEŞİKLERİ ve SENTEZİ

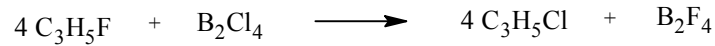
2.1.1. Tetrahalodiboran(4) Bileşikleri

İlk diboran(4) bileşiği tetraklorodiboran(4), B_2Cl_4 , Stock (1925) tarafından sıvı bor triklorür içine batırılmış civa elektrotlar arasındaki elektrik deşarjı ile sentezlenmiştir. Şekil 2.1'de Urry ve arkadaşları tarafından önerilen, elektriksel deşarj yöntemi sırasında gerçekleştiği düşünülen tepkime basamakları görülmektedir (Urry *et al.*, 1954).



Şekil 2.1. B_2Cl_4 'ün sentezi

Wartik, Moore ve Schlesinger'in birbirinden bağımsız olarak yaptığı çalışmalarda, bortriklorürün metallerle, metal boridlerle ve diğer indirgeme bileşikleriyle indirgenmesiyle B_2Cl_4 sentezinin, elektriksel deşarj yöntemine göre daha düşük verimle gerçekleştiği gösterilmiştir. B_2Br_4 ve B_2I_4 'ün sentezi de BBr_3 ve BI_3 'ün deşarj yöntemiyle gerçekleştirilmesine rağmen aynı yöntemle BF_3 'den, B_2F_4 'ün sentezi başarılamamıştır. B_2F_4 , allilflorür ile B_2Cl_4 'ün -80 °C'deki tepkimesiyle sentezlenmiştir (Cerna *et al.*, 1959) (Şekil 2.2).

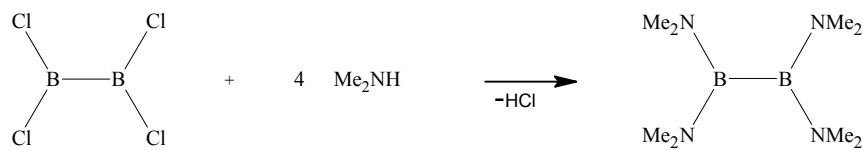


Şekil 2.2. B_2F_4 'ün sentezi

Tetrahalodiboran(4) bileşikleri ile ilgi yapılan çalışmalar, bu bileşiklerin oda koşullarında karalı olmadıklarını göstermiştir. Bu nedenle 1950'li yıllardan sonra tetrahalodiboran(4) bileşikleri ile ilgili çalışmalar giderek azalmıştır.

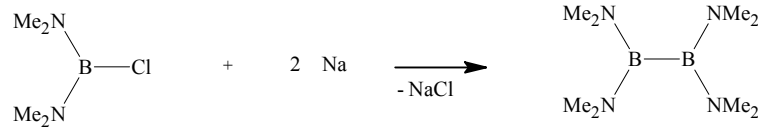
2.1.2. Tetraaminodiboran(4) Bileşikleri

Tetrahalodiboran(4) bileşikleri termal olarak kararsız yapılar olduğundan, sentez çalışmalarında kullanılabilecek kararlı diboran(4) bileşiklerinin elde edilebilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda diboran bileşiklerine bağlı donör grupların yapıyı daha kararlı hale getirdiği görülmüştür. Örneğin tetra(dimetilamino)diboran(4) ($B_2(NMe_2)_4$) en az 200 °C'ye kadar, tetraalkoksidiboranlar ($B_2(OR)_4$) ise 100 °C ve üzerinde termal olarak karalıdır. (Brotherton *et al.*, 1960). Tetraaminodiboranlar başka reaktif diboran(4) türlerinin hazırlanması için oldukça önemli başlangıç bileşikleridir. İlk sentezlenen tetraaminodiboran, $B_2(NMe_2)_4$, B_2Cl_4 'ün dimetilamin ile reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Urry *et al.*, 1954) (Şekil 2.3).



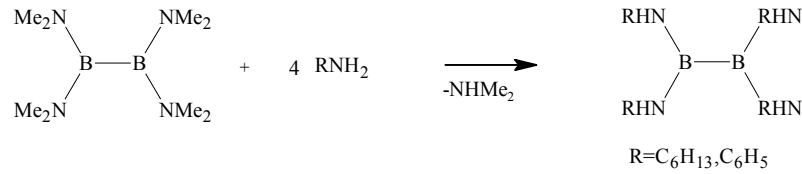
Şekil 2.3. $B_2(NMe_2)_4$ 'ün sentezi

B_2Cl_4 'ün sentezinin zor ve reaksiyon veriminin düşük olması nedeniyle bu yöntem sentez açısından pek kullanışlı değildir. Yapılan çalışmalar sonucunda $B_2(NMe_2)_4$, bis(dimetilamino)klorboran ile metalik sodyumun reaksiyonuyla % 80 verimle sentezlenmiştir (Brotherton *et al.*, 1960) (Şekil 2.4). Bu yöntemle $B_2(NMe_2)_4$ 'ün sentezi, B_2Cl_4 kullanılarak yapılan yöntemle göre daha yüksek verimle gerçekleştirilmiştir.



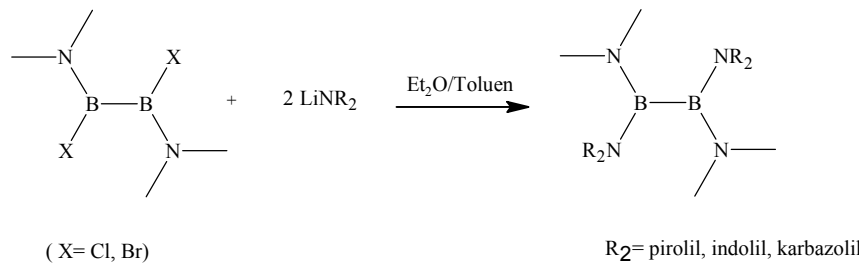
Şekil 2.4. $B_2(NMe_2)_4$ 'ün sentezi

Brotherton ve arkadaşları (1960) $B_2(NMe_2)_4$ 'ün amin türevleriyle Şekil 2.5'deki gibi ligant değişim reaksiyonu vererek tetra(dialkilamino)diboran(4) türevlerini sentezlemişlerdir.



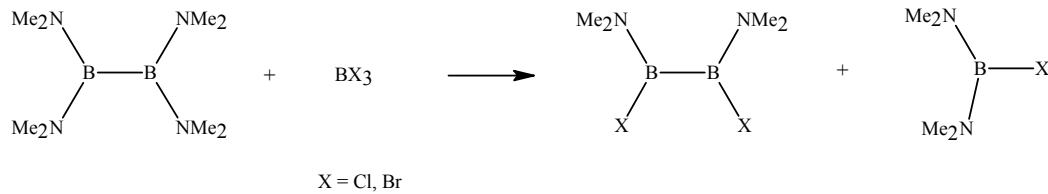
Şekil 2.5. Tetra(dialkilamino)diboranın sentezi

$B_2(NMe_2)X_2$ türevleri de çeşitli lityumamidlerle reaksiyona girerek tetra(dialkilamino)diboran(4) bileşiklerinin sentezinde kullanılmaktadır (Nöth *et al.*, 1999) (Şeki 2.6).



Şekil 2.6. Tetra(dialkilamino)diboranın sentezi

Diboran(4) bileşiklerinin sentezi için $B_2(NMe_2)_4$ önemli bir çıkış maddesidir. B_2Cl_4 , $B_2(NMe_2)_4$ 'den daha reaktif bir bileşik, fakat oda sıcaklığı ve üzerinde kararlı olmamasından dolayı kullanımı sentez açısından kısıtlıdır. $B_2(NMe_2)_4$ argon yada azot atmosferinde $200\text{ }^{\circ}C$ 'de kararlıdır ve $100\text{ }^{\circ}C$ 'de saf oksijen ile reaksiyona girmemektedir. Ayrıca atmosferik koşullar altında $195\text{-}208\text{ }^{\circ}C$ aralığında değişime uğramadan destile edilerek tekrar kolaylıkla saflaştırılabilir (Brotherton *et al.*, 1960). $B_2(NMe_2)_4$ 'ün BX_3 ($X = Cl, Br$) ile reaksiyonuyla $B(NMe_2)_2X$ ve $X(Me_2N)B-B(NMe_2)X$ bileşikleri sentezlenebilir. Bu reaksiyon sonucu elde edilen $X(Me_2N)B-B(NMe_2)X$ aril, alkil veya farklı grupların bağlı olduğu diboran(4) bileşiklerinin sentezi için oldukça önemli bir çıkış maddesidir. $B(NMe_2)_2X$ ise metalik indirgeme reaksiyonu ile tekrar $B_2(NMe_2)_4$ 'ün sentezlenmesi için kullanılan önemli bir monoboran türevidir (Nöth ve Meiste, 1962) (Şekil 2.7).

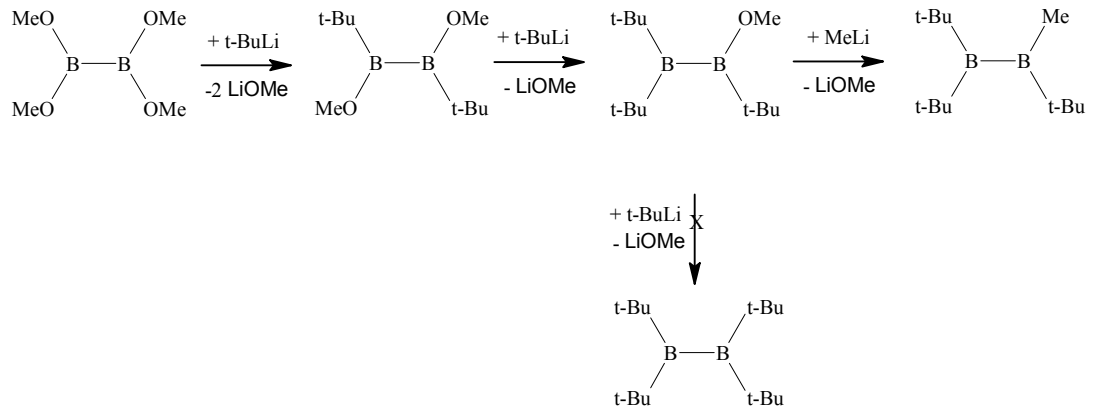


Şekil 2.7. $B_2(NMe_2)_4$ 'ün BX_3 ile reaksiyonu

Diboran(4) bileşiklerinde bor atomu etrafındaki elektron yoğunluğunun artması, bu bileşiklerin boran türevi veya poliboran bileşiklerine bozunmasını engellemektedir. Ayrıca diboran bileşiklerinin termal kararlılığına önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Bu diboran(4) türevlerinin $B_2Cl_4 < B_2F_4 < B_2(OR)_4 \ll B_2(NR_2)_4$ şeklindeki termal kararlılık sıralanması ile ifade edebilir. Dört metil grubunun bağlı bulunduğu tetrametildiboran(4), (B_2Me_4) , literatürde bilinmemektedir. Bu bileşiğin kararlı olarak bulunmayışının nedeni, metil gruplarının zayıf π bağı yapan gruplar olmasından kaynaklanmaktadır. $Cl(Me)B-B(Me)Cl$ $-20\text{ }^{\circ}C$ 'nin üzerinde bozunurken, $(Me)(Me_2N)B-B(NMe_2)(Me)$ $50\text{ }^{\circ}C$ 'nin ve $B_2(NMe_2)_4$ ise $200\text{ }^{\circ}C$ 'nin üzerinde birkaç saat bozunmadan kalabilmektedir. Bor atomuna bağlı NR_2 grupları bu bileşiklerde yalnızca elektron yoğunluğu sağlamazlar, ayrıca bor atomunun bir başka nükleofil tarafından atağa uğramaması için sterik engelde oluşturmaktadır (Biffar *et al.*, 1980).

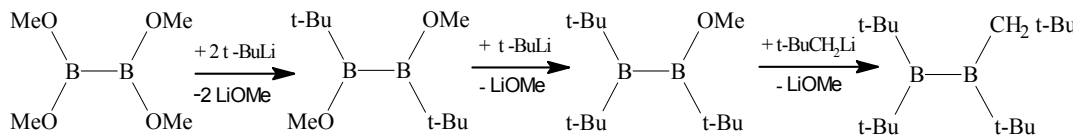
2.1.3. Tetraorganodiboran (4) Bileşikleri

Tetraorganodiboran(6) bileşikleri, $(HBR_2)_2$, ile ilgili çok sayıda çalışma olmasına rağmen tetraorganodiboran(4) türleriyle ilgili çalışmalar oldukça azdır. İlk kararlı tetraalkildiboran(4) bileşiği, $(t-Bu)_2B-B(t-Bu)(Me)$, 1980 yılında sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikte, sterik engelin fazla olduğu alkil grupları kullanılarak termal kararlılık sağlanmıştır (Şekil 2.8). $(t-Bu)_2B-B(t-Bu)(Me)$ yaklaşık $50\text{ }^{\circ}C$ 'ye kadar termal olarak kararlıdır (Biffar *et al.*, 1980).



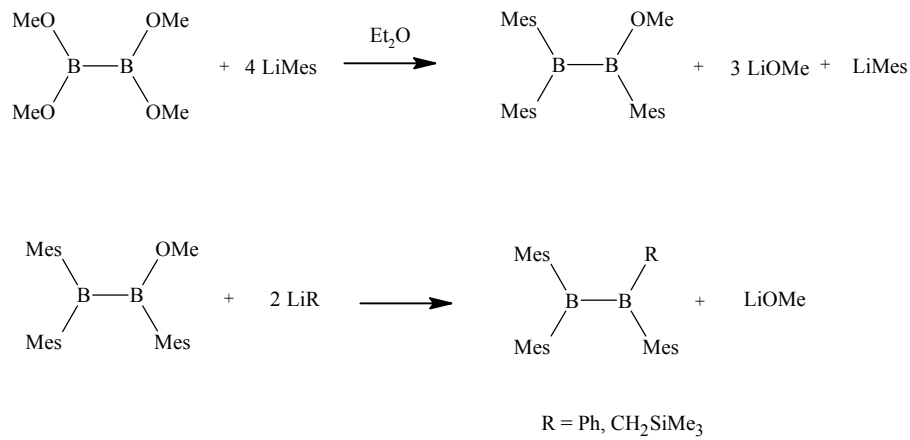
Şekil 2.8. $(t-Bu)_2B-B(t-Bu)(Me)$ 'nin sentezi

Schlüter ve Berndt (1980) tarafından sentezlenen $(t-Bu)_2B-B(t-Bu)(CH_2t-Bu)$ bileşiği $90-120\text{ }^{\circ}C$ 'ye kadar termal olarak kararlıdır (Şekil 2.9). Ayrıca bu bileşiğin alışılmamış bir kimyasal direnci vardır. Oda koşullarında metanolla, amonyakla, hidrazin ya da piridin ile tepkime vermemekte, hatta sterik engelden dolayı oksijene karşıda direnci bulunmaktadır.



Şekil 2.9. $(t-Bu)_2B-B(t-Bu)(CH_2t-Bu)$ 'nin sentezi

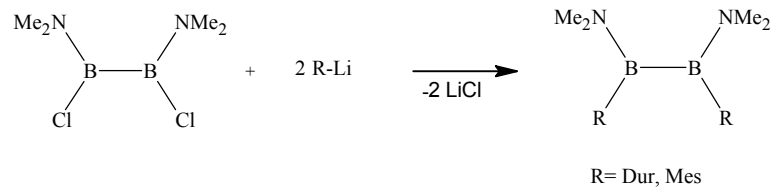
Alkil bağılı diboran(4) bileşiklerinde B-C arasında yalnızca σ bağları vardır. Eğer bora aril grupları bağlanırsa, aril gruplarının elektronları borun boş p orbitaliyle etkileşerek B-C arasında bir π bağı meydana gelebileceği düşünülmüştür. Bu konuyla ilgili olarak yapılan çalışmalarda $(\text{Mes})_2\text{B}-\text{B}(\text{Mes})\text{Ph}$ ve $(\text{Mes})_2\text{B}-\text{B}(\text{Mes})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ gibi aril bağılı diboran türevlerinin alkil bağılı diboran türevlerine göre termal olarak daha kararlı olduğu (yaklaşık $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar) belirlenmiştir. Fakat çalışmalar sonucunda π bağı veya hiperkonjugasyona dair çok az kanıt bulunabilmiştir (Moezzi *et al.*, 1992) (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. $(\text{Mes})_2\text{B}-\text{B}(\text{Mes})\text{R}$ 'nin sentezi

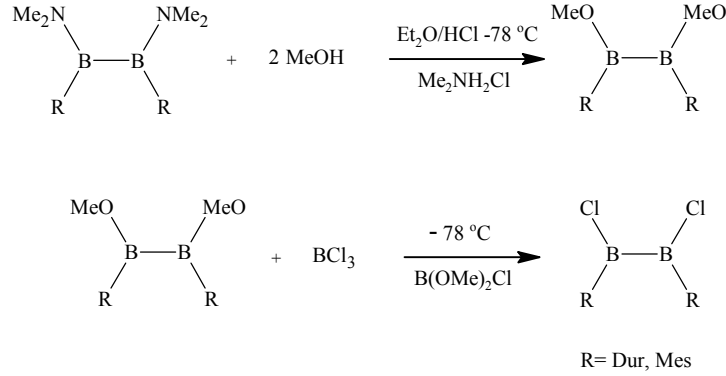
2.1.4. Diarildiboran(4) Bileşikleri

1988 yılında, ilk diaril sübstitüye diboran(4) bileşiği $(\text{Dur})(\text{NMe}_2)\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)(\text{Dur})$, $\text{Cl}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ ile durillityumun reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Hunold *et al.*, 1988). Başka bir diarildiboran(4) bileşiği olan $(\text{Mes})(\text{NMe}_2)\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)(\text{Mes})$, benzer şekilde mezitillityumun $\text{Cl}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ ile reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Homer *et al.*, 1998) (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. $\text{R}(\text{NMe}_2)\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{R}$ 'nin sentezi

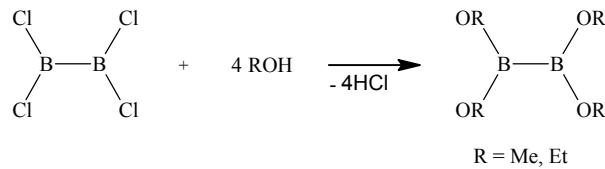
$R(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{R}$ bileşiklerinden Şekil 2.12’de gösterildiği gibi $\text{ClRB}-\text{BRCl}$ bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.12. $\text{ClRB}-\text{BRCl}$ ’nin sentezi

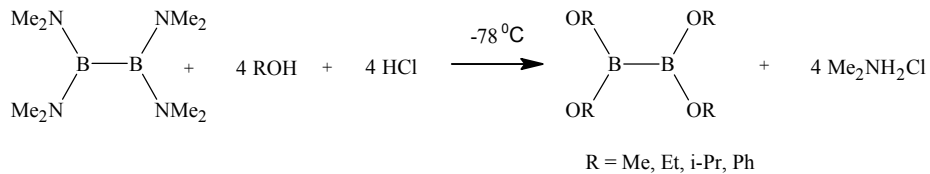
2.1.5. Tetraalkoksidiboran (4) Bileşikleri

$\text{B}_2(\text{OR})_4$ genel formülüne sahip diboran(4) bileşikleri geçiş metallere kullanıldığı kataliz tepkimelerinde kullanılan önemli reaktiflerdir. Bu reaktiflerin kullanıldığı ilk kataliz reaksiyonu, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ metal kompleksi kullanılarak alkollerin diborasyon reaksiyonudur (Ishiyama *et al.*, 1993). Tetraalkoksidiboran(4) bileşikleri olan $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ ve $\text{B}_2(\text{OEt})_4$, ilk olarak B_2Cl_4 ’ün -80°C ’de metanol ve etanolla reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Urry *et al.*, 1954) (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ ve $\text{B}_2(\text{OEt})_4$ ’ün sentezi

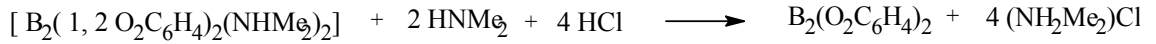
B_2Cl_4 yerine $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ ’de kullanarak tetraalkoksidiboranlar sentezlenebilmektedir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Tetraalkoksidiboranların sentezi

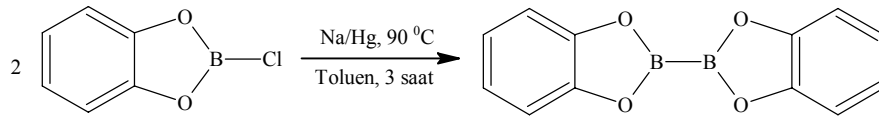
Bu yöntem ile $B_2(OMe)_4$ % 90, $B_2(OEt)_4$ ise % 50 verimle sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin bir atmosfer basınç altındaki kaynama noktaları sırasıyla $130\text{ }^{\circ}C$ ve $170\text{ }^{\circ}C$ olduğu belirlenmiştir. $B_2(Oi-Pr)_4$ sıvıdır ve saflaştırmak için uygulanan destilasyon işleminde bozulmaktadır. $B_2(OPh)_4$ ise katıdır ve herhangi bir saflaştırma işlemi sırasında hızla hidroliz olarak fenil borat halinde bozulmaktadır (Brotherton *et al.*, 1960).

Bis(kataşolat)diboran ($B_2(O_2C_6H_4)_2$) ve bis(pinakolat)diboran ($B_2(O_2C_6H_{12})_2$) metal-bor bağı içeren organometalik bileşiklerin sentezinde kullanılan önemli tetraalkoksidiboran(4) türevleridir. $B_2(O_2C_6H_4)_2$ Şekil 2.15'te gösterildiği gibi iki basamaklı bir reaksiyon ile elde edilir. (Lawlor *et al.*,1998)



Şekil 2.15. $B_2(O_2C_6H_4)_2$ 'ün sentezi

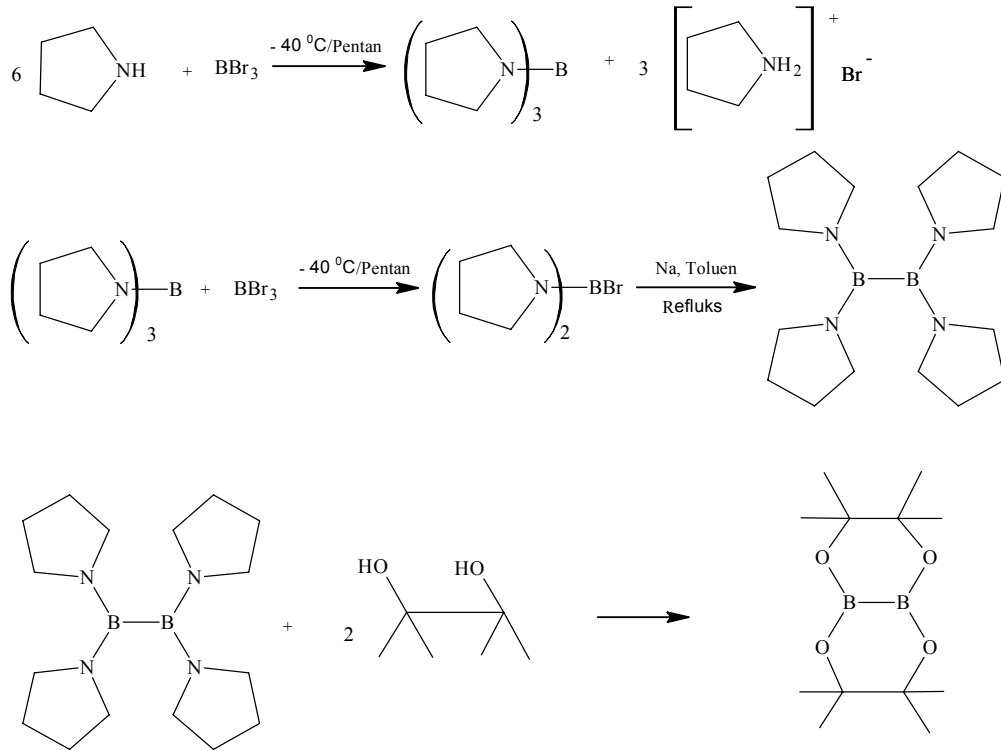
$B_2(O_2C_6H_4)_2$ Şekil 2.16'da gösterildiği gibi klorokataşolatboranın (ClCatB) Na/Hg amalgamıyla toluen içerisinde $90\text{ }^{\circ}C$ 'de üç saat refluks edilmesiyle de sentezlenmiştir. (Anastasi *et al.*,2003)



Şekil 2.16. $B_2(O_2C_6H_4)_2$ 'ün sentezi

$B_2(O_2C_6H_{12})_2$ bileşiği, $B_2(NMe_2)_4$ ile pinakolün reaksiyonuyla ya da kloropinakolatboranın dimerleştirilmesiyle sentezlenebilir. Fakat Morris Srebnik ve arkadaşları (2002) $B_2(O_2C_6H_{12})_2$ 'nin sentezlenmesi için oldukça önemli bir alternatif sentez yöntemi geliştirmişlerdir. Şekil 2.17'de gösterilen bu yöntemde ilk önce, pirolidin ve bortribromür tepkimeye sokularak tri(pirolidino)boran sentezlenmiştir. Daha sonra reaksiyon sonucu oluşan tri(pirolidino)boranın bortribromür ile

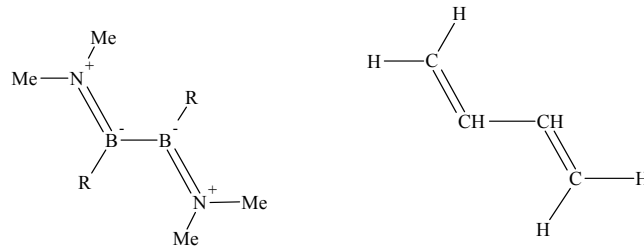
reaksiyonuyla bis-(pirolidino)bromoboran sentezlenmiş ve bu bileşik metalik sodyum ile indirgenerek dimerleştirilmiştir. Dimerleşme sonucu oluşan tetra(pirolidino)diboran(4), pinakol ile reaksiyona sokularak $B_2(O_2C_6H_{12})_2$ sentezlenmiştir. Bu yöntemin avantajı, tetraalkoksidiboran(4) bileşiklerinin sentezi için çıkış bileşiği olarak tetra-(pirolidino)diboran(4) kullanılmasıdır. Çünkü $B_2(NMe_2)_4$ 'ün sentezlenmesi için gerekli olan dimetilamin'in $7^\circ C$ 'nin üzerinde gaz olması ve tehlikeli bir kimyasal olmasından dolayı kolaylıkla ticari olarak alınamamaktadır. Fakat pirolidin oda sıcaklığında kararlı bir sıvıdır ve ticari olarak satın alınmasında oldukça kolaydır. Ayrıca $B_2(O_2C_6H_{12})_2$, $B_2(NMe_2)_4$ 'e göre havaya ve hidrolize karşı daha karardır.



Şekil 2.17. $B_2(O_2C_6H_{12})_2$ 'ün alternatif sentezi

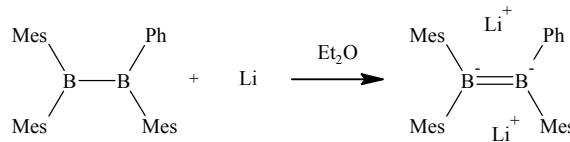
2.2. DİBORAT(4) BİLEŞİKLERİ ve SENTEZİ

(R)(R₂N)B-B(NR₂)(R) bileşiklerinin 1,3-butadien ile yapısal benzerlik gösterdiği bilinmektedir (Moezzi *et al.*, 1992) (Şekil 2.18). (R)(R₂N)B-B(NR₂)(R) tipi diboran(4) bileşiklerinde, yapıda bulunan N atomundaki ortaklanmamış elektron çiftinin B atomu ile π bağı yaptığı, yapılan bağ ölçümleri ile ortaya çıkmıştır (Biffar *et al.*, 1980).



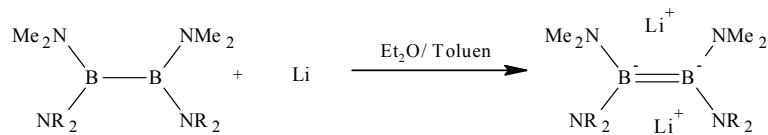
Şekil 2.18. R(R₂N)B-B(NR₂)R ve 1,3-butadien

İki bor atomu arasında σ bağının yanında π bağıda yapan diborat bileşiği ilk kez, (Mes)₂B-B(Mes)Ph'nin eter içerisinde aktif lityumun aşırıyla indirgenmesiyle elde edilmiştir (Moezzi *et al.*, 1992) (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. (Mes)₂B-B(Mes)Ph'nin indirgenmesi

Tetraaminodiboran(4) bileşiklerinin diborat türevleride aktif lityumun aşırıyla indirgenerek sentezlenmiştir (Şekil 2.20).

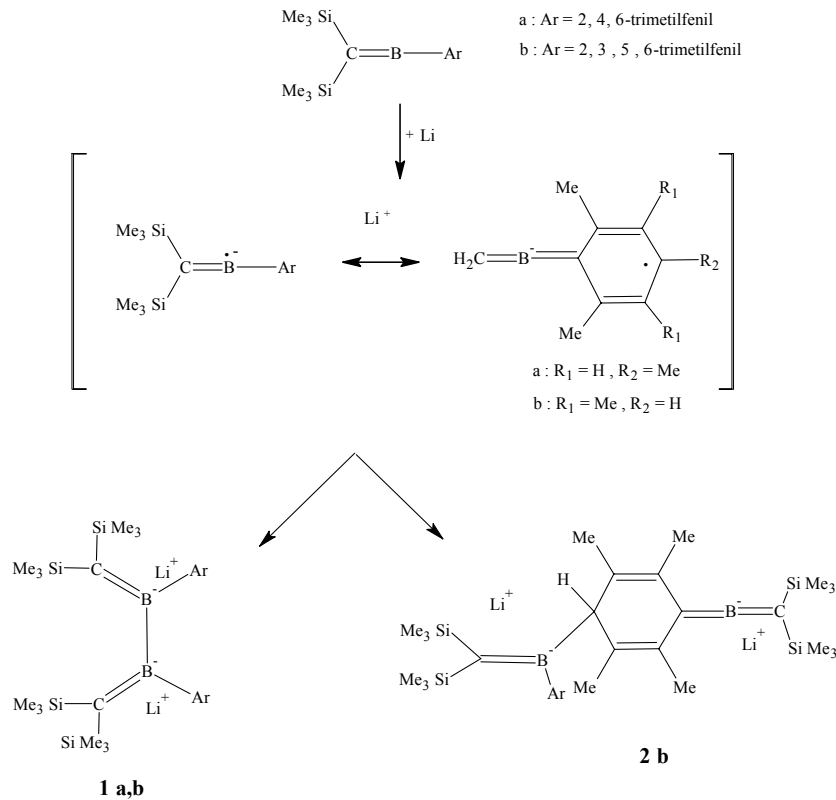


NR₂ = pirozilil, indolil, karbozolil

Şekil 2.20. Tetraaminodiboratların sentezi

Sentezlenen bu diborat türevleri arasındaki en önemli fark ^{11}B -NMR spektroskopisindeki kimyasal kayma değerleridir. $(\text{Mes})_2\text{B}-\text{B}(\text{Mes})\text{Ph}$ dianyonun kayma değeri 74.3 ppm, $(\text{Ph})(\text{NMe}_2)\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)(\text{Ph})$ dianyonun kayma değeri 16.3 ppm ve tetraaminodiboratların kayma değerleri ise 9.0-9.6 ppm civarındadır. Bu kayma değerlerindeki değişiklik N atomunun B atomuyla π bağı yapmasından dolayı bor atomu etrafındaki elektron yoğunluğunun artmasından kaynaklanmaktadır.

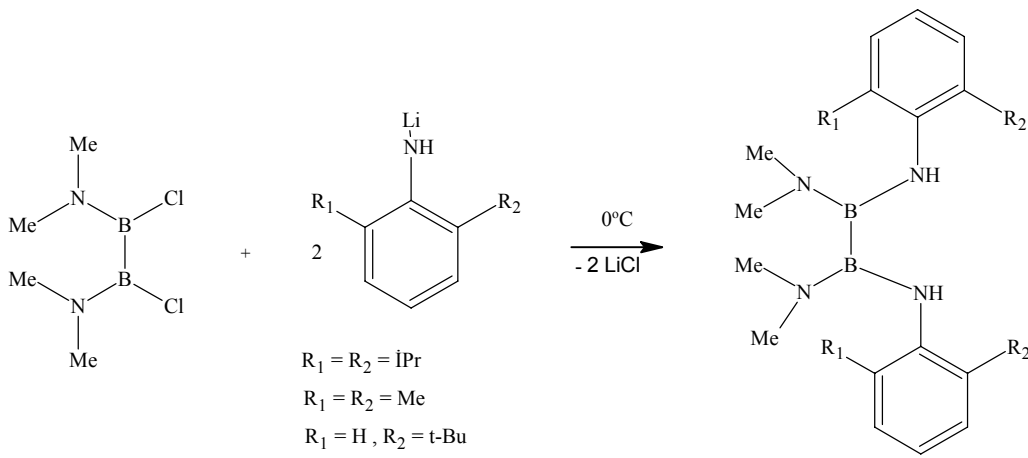
Tetraorganildiboran bileşiklerinin dianyonları Şekil 2.21’de gösterildiği gibi metilenboranın oda sıcaklığında toluen içerisinde lityum ile reaksiyonu sonucu sentezlendi. Reaksiyon sonucu iki ürün oluşmaktadır. Bunlardan birincisi lityumdan bir elektron alarak oluşan metilenboran radikal anyonun dimerleşmesi sonucu oluşan 2,3-diboratabütadien, **1a,b**, diğeri ise bor atomunu üzerindeki elektronun rezonans ile halkaya transferiyle oluşan radikalın dimerleşmesi sonucu oluşan 2-borataallendir, **2b**. Bu reaksiyon sonucu 2,3-diboratabütadien, 2-borataallene göre daha yüksek verimle oluşmaktadır (Pilz *et al.*,1990) (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. Borataallen ve 2,3-diboratabütadienin sentezi

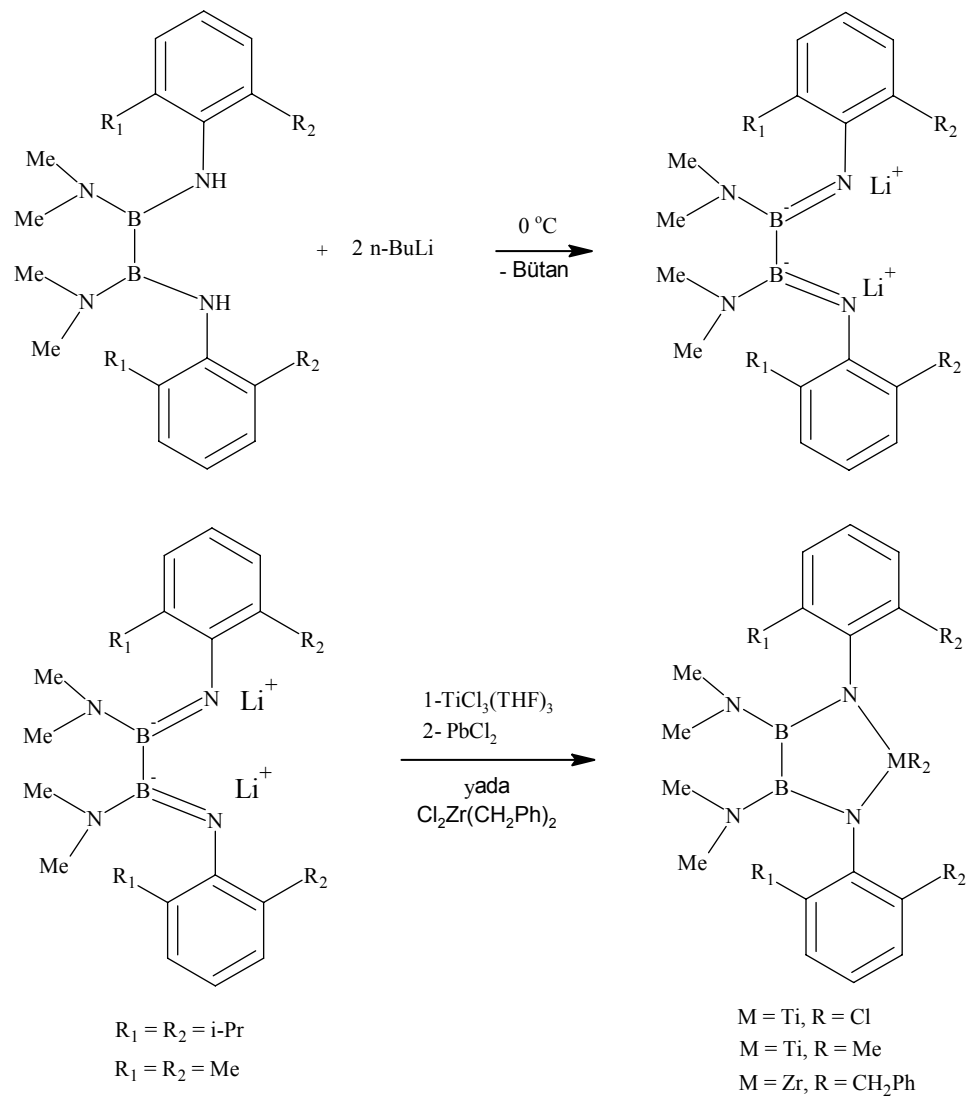
2.3. DİBORAN KÖPRÜLÜ METAL DİAMİD KOMPLEKSLERİ

Patton ve arkadaşları (2001) çeşitli $(Me_2N)(RHN)B-B(NHR)(NMe_2)$ türevlerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerden, Ziegler-Natta olefin polimerizasyonunda etkin olarak kullanılabilen katalizörlere yeni bir sınıf olarak diboran köprülü titanyum ve zirkonyum diamid kompleksleri sentezlenmiştir. $(Me_2N)(RHN)B-B(NHR)(NMe_2)$ türevleri, $Cl(Me_2N)B-B(NMe_2)Cl$ ile çeşitli lityumfenilamidlerin reaksiyonu ile elde edilmiştir (Şekil 2.26).



Şekil 2. 26. $(Me_2N)(RHN)B-B(NHR)(NMe_2)$ türevlerinin sentezi

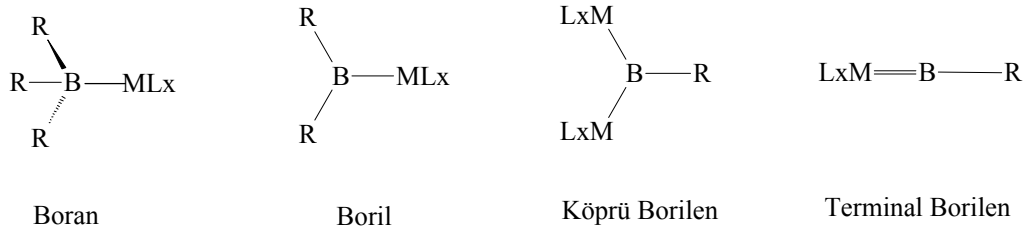
Elde edilen diboran(4) bileşikleri n-butillityum ile indirgenerek ilk önce imidodiborat, daha sonra imidoboratlara titanyum ve zirkonyum metallere halojenli türevleri reaksiyona sokularak metal kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.27).



Şekil 2.27. Diboran köprülü titanyum ve zirkonyum diamid komplekslerinin sentezi

2.4. BORUN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ

1990'lerden sonra yapılan çalışmalar borun metal kompleksine iki merkez iki elektron ile koordine olduğu yeni bir sınıfın ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bu kompleksler kendi içerisinde sistematik olarak boran, boril, köprü ve terminal borilen olarak sınıflandırılmıştır (Aldridge, 2004) (Şekil 2.28).



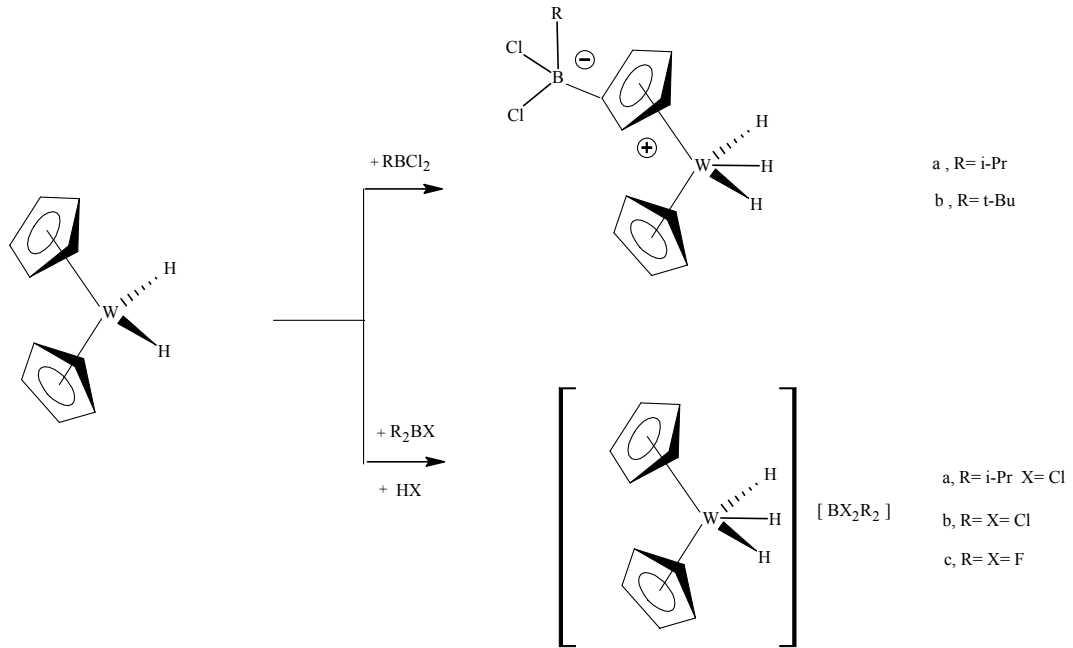
Şekil 2.28. Bor-Metal Kompleksi Çeşitleri

Boran tipi kompleksler, bazik metal merkezi ile asidik boran BR_3 arasındaki Lewis asit-baz ürünü olarak tanımlanabilir. Bu komplekste borun koordinasyon sayısı dördür. Boril tipi komplekslerde ise BR_2 , boril grubu, metal merkezine bir σ bağı ile bağlıdır. Bu komplekste borun koordinasyon sayısı üçtür. Bor atomunun metal kompleksine BR , borilen, şeklinde bağlanması için iki olasılık vardır. Bor atomu ya iki metal merkezi arasında bir köprü şeklinde ya da metal ve bor arasında π bağı içeren terminal bir konumda tek metal atomuna bağlı olarak bulunabilir, bu iki konumda da borun koordinasyon sayısı ikidir (Braunschweig, 1998).

2.4.1. Boran-Metal Kompleksleri

Bu konuyla ilgili ilk çalışmalar, bis(siklopentadienil)metal hidrid kompleksleri ile çeşitli boran türevlerinin reaksiyonları ile yapılmaya başlanmıştır. Özellikle (siklopentadienil)tungsten hidrid ile bortriflorürün reaksiyonu ile bor-tungsten kompleksinin olduğu IR verilerine dayanılarak varsayılmıştır (Johnson ve Shriver, 1966). Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda tungsten kompleksi ile boran arasında reaksiyon sonucu bor-tungsten bağı içeren bir kompleks oluşmadığı bulunmuştur. Bunun yerine alkildikloraboranlar ile tungsten kompleksi arasında siklopentadien halkasındaki hidrojen atomunun metal merkezine göçü ile bir zwitter

iyonik kompleksinin oluştuğu X-ray çalışmaları ile kanıtlanmıştır (Braunschweig ve Wagner, 1994) (Şekil2.29). Ayrıca trihaloboranlarla veya $i\text{-PrBCl}_2$ ile tungsten kompleksinin reaksiyonu ile Şekil 29'daki gibi tuz benzeri yapılar oluşmaktadır (Braunschweig ve Wagner, 1996).



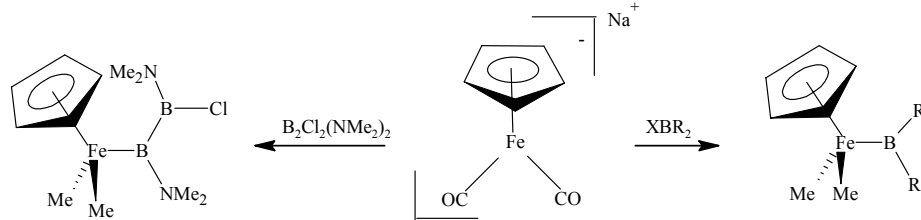
Şekil 2.29. (Siklopetadienil)tungsten hidrid ile boran türevlerinin reaksiyonu

2.4.2. Boril-Metal Kompleksleri

İlk boril-metal kompleksleri $(OC)_5MnB(NMe_2)_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2$ 1963 ve 1970 yıllarında Nöth ve Schmid tarafından rapor edilmiştir. Fakat bu çalışmalarda elde edilen yapıların kristallerinin bulunmaması ve sonraki yıllarda benzer yapılarla yapılan çalışmalarla da bu yapılar tam olarak aydınlatılamamıştır. 1990'lı yıllardan sonra bor atomuna süstitüent olarak kataşöl grubunun bağlanması gerek kristal çalışmalarında gerekse tepkime veriminin yükselmesi de oldukça etki olmuştur. Kataşöl grubunun bu beklenmedik etkinliğinden sonra kataşöl bağlı hidrid ve halojenli boran bileşikleri metal kompleks bileşiklerinin öncülleri şeklinde ticari olarak satılmaya başlanmıştır (Aldridge, 2004).

Boril-metal komplekslerinin sentezinde kullanılan en yaygın yöntem, anyonik metal kompleksi ile haloboranın reaksiyonu sonucu tuzun ayrılmasıyla metal kompleksinin

bor atomuna bağlanarak kompleksi meydana getirmesidir. Hartwig ve Huber (1993) tarafından bu yöntemle $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCat}$ ve $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BPh}_2$, Braunschweig (1999) tarafından da yine aynı yöntemle diboril(4) kompleksleri ilk kez sentezlenmiştir (Şekil 2.20).



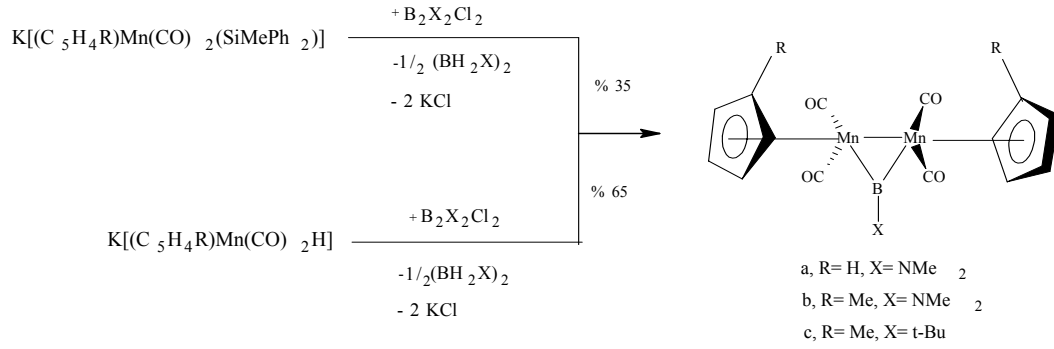
Şekil 2.30. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCat}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BPh}_2$ ve

diboril(4) komplekslerinin sentezi

2.4.3. Borilen-Metal Kompleksleri

Literatürde boran ve boril metal komplekslerine ait pek çok sayıda örnek bulunmasına rağmen borilen özellikle iki metal atomunu bağlayan köprü borilen kompleksleri ile ilgili fazla sayıda örnek bulunmamaktadır (Braunschweig, 1998).

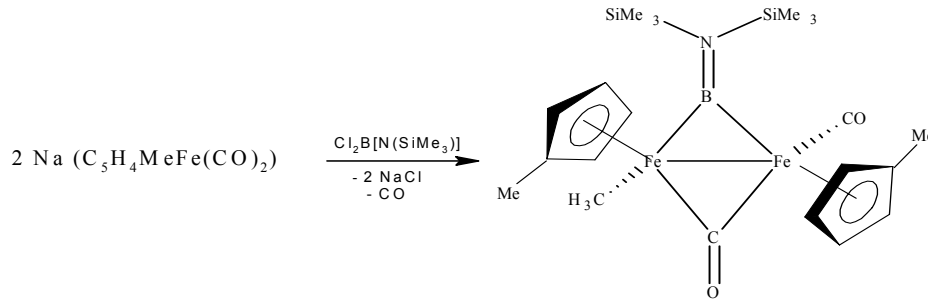
$\text{K}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiMePh}_2)]$ 'nin diboran(4) bileşikleriyle reaksiyonu sonucu şaşırtıcı bir biçimde diboran(6) ve mangan borilen kompleksi meydana gelmektedir. Reaksiyon incelendiğinde oluşan diboran(6)'daki hidrojenlerin kaynağı, reaksiyonun stokiyometrisi ve silil gruplarının nasıl yok olduğu tam olarak belirlenememiştir (Braunschweig ve Wagner, 1995). $\text{K}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ kompleksi de diboran(4) ile aynı şekilde reaksiyona girerek daha yüksek verimle mangan borilen kompleksi meydana getirmektedir (Braunschweig ve Ganter, 1997) (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. $\text{K}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiMePh}_2)]$ ve $\text{K}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ 'nin

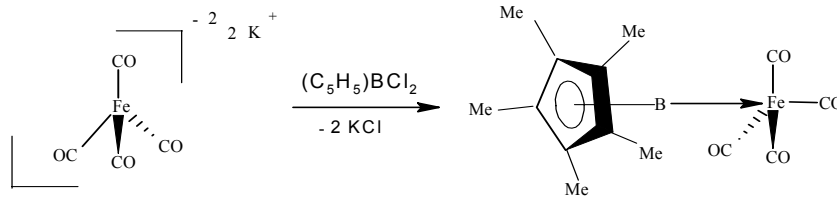
$\text{B}_2\text{X}_2\text{Cl}_2$ ile reaksiyonu

Doğrudan köprü borilen-metal kompleksi sentezine örnek olarak $\text{Cl}_2\text{B}[\text{N}(\text{SiMe}_3)]$ ile $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{MeFe}(\text{CO})_2]$ tepkimesi sonucu NaCl 'nin oluşumu, birer karbonil grubunun ayrılması ve Fe-B bağının meydana gelmesiyle demir-borilen kompleksinin oluşumu verilebilir (Braunschweig *et al.*, 1998) (Şekil 2.32).



Şekil 2.32. $\text{Cl}_2\text{B}[\text{N}(\text{SiMe}_3)]$ ile $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{MeFe}(\text{CO})_2]$ tepkimesi

Terminal borilen-metal kompleksine örnek olarak $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ve $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{BCl}_2$ reaksiyonu sonucu oluşan Şekil 2.33'de gösterilen kompleks verilebilir (Braunschweig, 1998).



Şekil 2.33. $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ile $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{BCl}_2$ 'nin reaksiyonu

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

Bor kaynağı olarak bortriklorür gazı kullanılmıştır. Deneylede kullanılan pentan, dietil eter, hekzan, dötero kloroform, dötero benzen, bortriklorür, metalik lityum, metalik sodyum, metalik potasyum, dimetilamin, anilin, mezitilanilin, n-butillityum, duren, brom, dimetildiklorsilan, dimetildiklorkalay, diklorfenilboran 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. Kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce yüksek vakumda kurutulmuş ve argon ile yıkanmıştır. $B_2(NMe_2)_4$ (Brotherton *et al.*, 1960), $Cl(Me_2N)B-B(NMe_2)Cl$ (Nöth ve Meiste, 1962), $Cl(Dur)B-B(Dur)Cl$ (Hunold *et al.*, 1988) bileşikleri literatürde belirtilen yöntemlerle sentezlenmiştir.

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

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

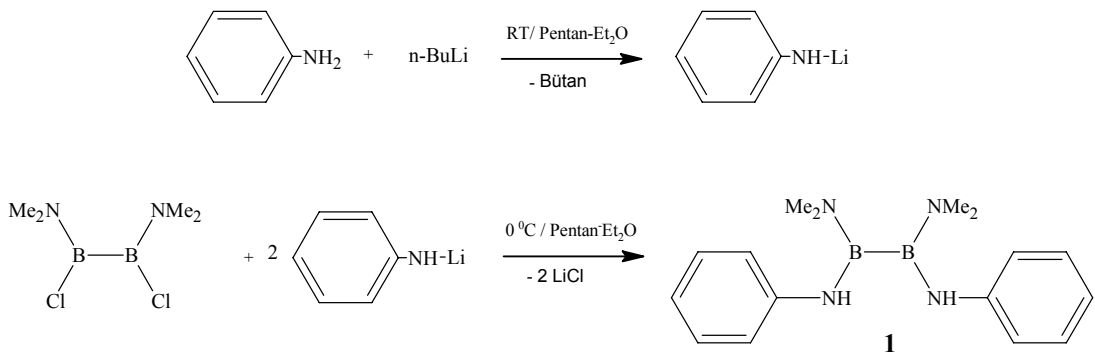
4.1. 1,2-Bis(fenilamino)-1,2-bis(dimetilamino)diboran(4) 1'in Sentezi

250 mL'lik musluklu bir balona anilin (1.49 g, 0.016 mol) alındı ve pentan/dietiler (1/1) karışımında çözüldü. Damlatıcıya 1.6 M'lık n-bütillityumun hekzan çözeltisi (5 mL, 0.008 mol) konuldu. Oda sıcaklığında balon içerisindeki çözeltiliye n-bütillityum damla damla ilave edilerek deprotonlama gerçekleştirildi. Deprotonlama sonrası çözelti oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Elde edilen lityumfenilamid çözeltisi 0 °C'ye soğutuldu. Damlatıcıya (Me₂N)ClB-BCl(NMe₂) (1.45 g, 0.008 mol) alındı ve bu sıcaklıkta lityumfenilamidin çözeltisinin üzerine damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Oluşan lityum klorürü uzaklaştırmak için tüm çözücü vakumla çekti. Balonda kalan madde pentanla yıkandı ve filtre ile süzülerek lityum klorür uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün pentanda kristallendirildi. Verim: 2.14 g, % 91; e.n.: 96-98 °C.

¹H-NMR (CDCl₃); δ = 2.68 (s, 6H), 2.70 (s, 6H), 5.08 (s, 2H), 6.68-7.15 (m, 10 H).

¹³C-NMR (CDCl₃); δ = 38.4, 40.7, 116.4, 118.3, 127.8, 145.5.

¹¹B-NMR (CDCl₃); δ = 33.



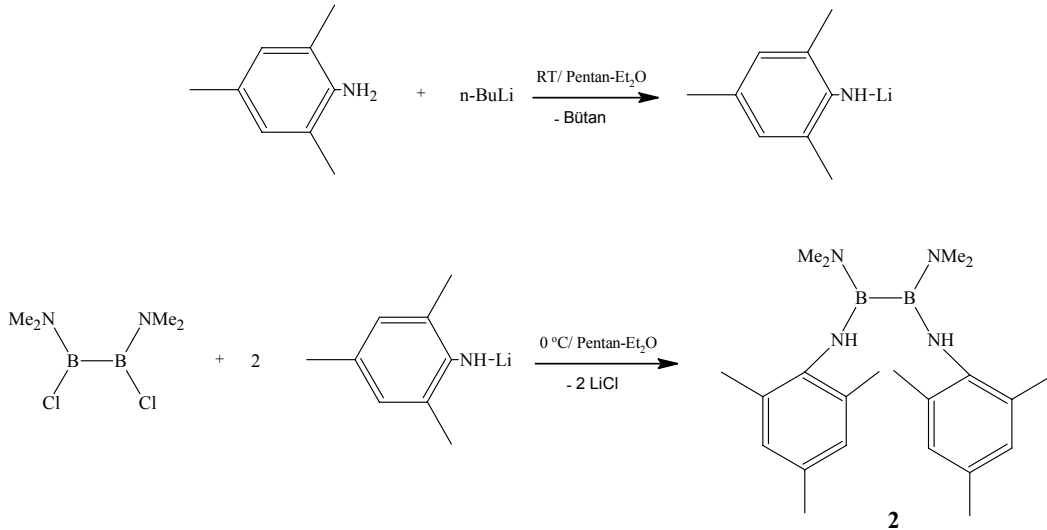
Şekil 4.1. **1**'in Sentezi

4.2. 1,2-Bis(2,4,6-trimetilfenilamino)-1,2-bis(dimetilamino) diboran(4) 2'nin Sentezi

250 mL'lik musluklu bir balona 2,4,6-trimetilanilin (2.16 g, 0.016 mol) alındı ve pentan/dietileter (1/1) karışımında çözüldü. Damlatıcıya 1.6 M'luk n-bütillityumun hekzan çözeltilisi (10 mL, 0.016 mol) konuldu. Oda sıcaklığında 2,4,6-trimetilaniline n-bütillityum çözeltilisi damla damla ilave edilerek deprotonlandı. Deprotonlama sonrası çözelti oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Elde edilen lityum(2,4,6-trimetilfenil)amid çözeltisi 0 °C'ye soğutuldu. Damlatıcıya (Me₂N)ClB-Cl(NMe₂) (1.45 g, 0.008 mol) alındı. 0 °C'de lityum(2,4,6-trimetilfenil)amid çözeltisinin üzerine damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon sonucu oluşan lityum klorürü uzaklaştırmak için balondaki tüm çözücü vakum altında çektilirdi. Balonda kalan madde pentanla yıkandı ve filtre ile süzülerek lityum klorür uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün pentanda kristallendirildi. Verim: 2.32 g, % 77; e.n.: 156-158 °C.

¹H-NMR (CDCl₃); δ = 1.88 (s,12H), 2.22 (s, 6H), 2.50 (s, 6H), 2.87 (s, 6H), 3.67 (s, 2H), 6.68 (s, 4H).

¹³C-NMR (CDCl₃); δ = 17.5, 19.6, 34.9, 41.4, 127.2, 130.5, 131.9, 139.6.



Şekil 4.2. 2'nin Sentezi

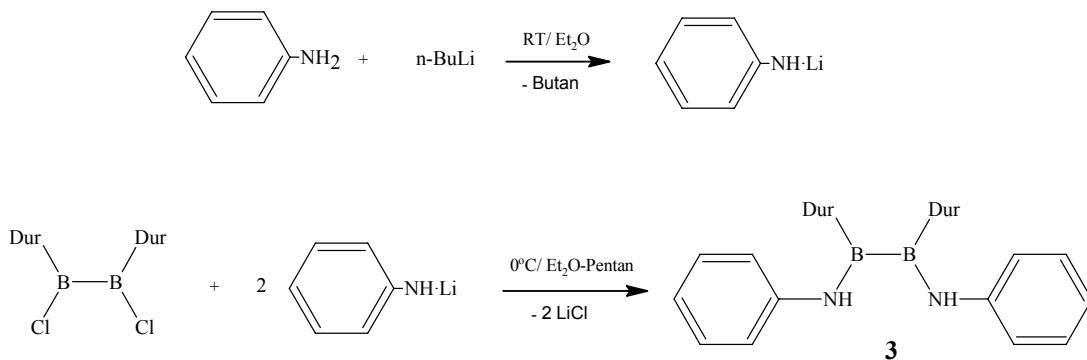
4.3. 1,2-Diduril-1,2-di(fenilamino)diboran(4) 3'ün Sentezi

250 mL'lik musluklu bir balona anilin (0.75 g, 0.008 mol) alındı. Dietileterde çözüldü. Damlatıcıya 1.6 M'lık n-bütillityumun hekzan çözeltisi (5 mL, 0.008 mol) konuldu. Oda sıcaklığında balondaki çözelti üzerine n-bütillityum çözeltisi damla damla ilave edilerek deprotonlama gerçekleştirildi. Deprotonlama sonrası çözelti oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Elde edilen lityumfenilamid çözeltisi 0 °C'ye soğutuldu. Damlatıcıya (Dur)ClB-BCl(Dur) (1.43 g, 0.004 mol) alındı ve bu sıcaklıkta lityumfenilamid çözeltisinin üzerine damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Tüm uçucular uzaklaştırıldıktan sonra madde pentanla yıkandı ve lityum klorür filtre ile süzülerek uzaklaştırıldı. Daha sonra tüm pentan çektirildi ve ürün beyaz toz olarak elde edildi. Verim: 1.86 g, % 97.9; e.n.: 202-204 °C.

¹H-NMR (CDCl₃); δ = 2.15 (s, 6H), 2.29 (s, 6H), 6.70 (d, 4H), 6.82 (s, 2H), 6.89 (t, 2H), 6.98 (s, 2H), 7.05 (t, 4H).

¹³C-NMR (CDCl₃); δ = 17.5, 18.6, 118.8, 121.6, 127.8, 129.4, 131.9, 132.2, 143.1.

¹¹B-NMR (CDCl₃); δ = 50.



Şekil 4.3. 3'ün Sentezi

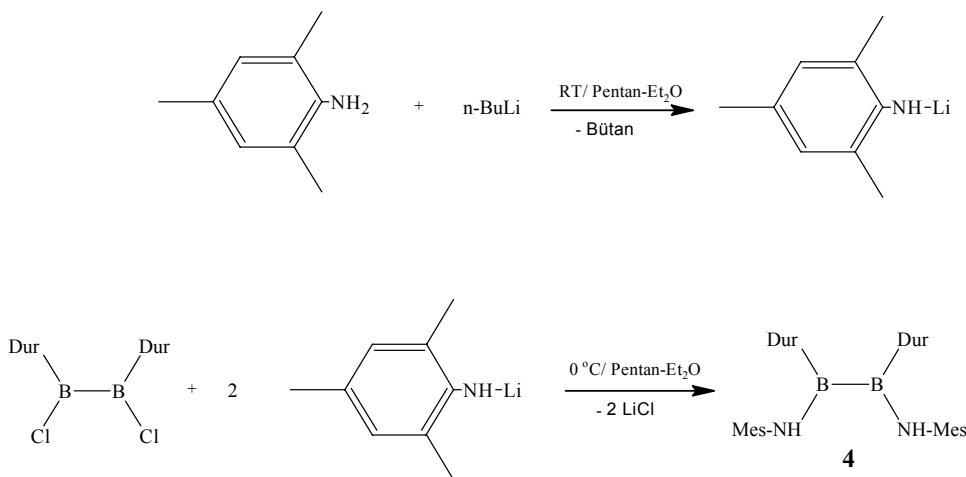
4.4. 1,2-Diduril)-1,2-di(2,4,6-trimetilfenilamino)diboran(4) 4'ün

Sentezi

250 mL'lik musluklu bir balona 2,4,6-trimetilanilin (2.16 g, 0.016 mol) alındı ve pentan/dietileter (1/1) karışımında çözüldü. Damlatıcıya 1.6 M'luk n-bütillityumun hekzan çözeltisi (10 mL, 0.016 mol) konuldu. Oda sıcaklığında 2,4,6-trimetilaniline n-bütillityum çözeltisi damla damla ilave edilerek deprotonlandı. Deprotonlama sonrası çözelti oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Elde edilen lityum(2,4,6-trimetilfenil)amid çözeltisi 0 °C'ye soğutuldu ve damlatıcıya (Dur)ClB-BCl(Dur) (2.87 g, 0.008 mol) alındı. 0 °C'de lityum(2,4,6-trimetilfenil)amid çözeltisinin üzerine damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon sonucu oluşan lityum klorürü uzaklaştırmak için balondaki tüm çözücü vakum altında çektilirdi. Balonda kalan madde pentanla yıkandı ve filtre ile süzülerek lityum klorür uzaklaştırıldı. Elde edilen **4** nolu bileşik pentanda kristallendirildi. Verim: 3.53 g, % 79; e.n.: 198-200 °C.

¹H-NMR (CDCl₃); δ = 1.92 (s, 12H), 2.14 (s, 12H), 2.17 (s, 12H), 2.18 (s, 6H), 6.32 (s, 2H), 6.70 (s, 4 H), 6.84 (s, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃); δ = 18.7, 19.2, 19.6, 20.6, 128.9, 130.3, 131.5, 132.9, 133.2, 134.1, 139.3.



Şekil 4.4. 4'ün Sentezi

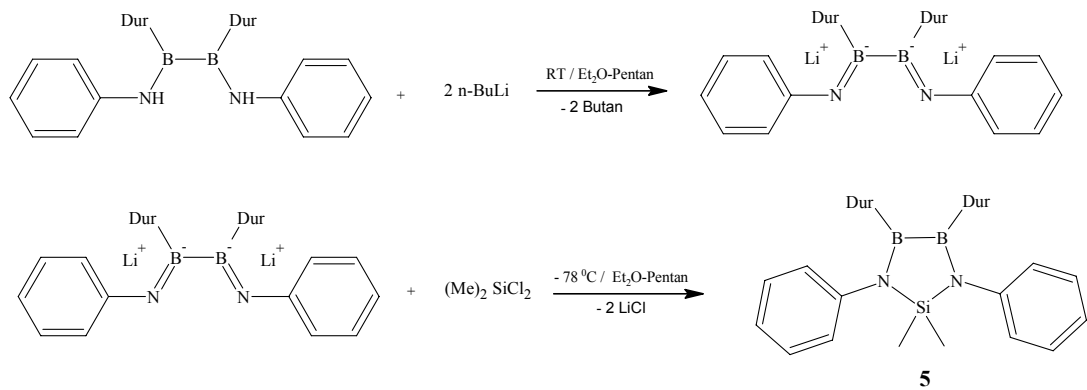
4.5. 4-(dimetil)silil-1,2-diduril-3,5-di(N-fenilamino)-1,2-diborasiklopentan 5'in Sentezi

(Dur)(PhHN)B-B(NHPh)(Dur) (**3**, 1.89 g, 0.004mol) 30 mL dietileter 10 mL pentan karışımında çözüldü. Çözelti oda sıcaklığında 1.6 M'lık n-bütillityumun hekzan çözeltisi (5.0 mL, 0.008 mol) ile deprotonlandı ve iki saat karıştırıldı. Elde edilen diborat anyonun çözeltisi -78°C 'ye soğutuldu daha önce damlatıcıya konulan SiMe_2Cl_2 (0.134 g, 0.004 mol) bu sıcaklıkta damla damla ilave edildi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı ve tüm uçucular çektilirip pentanla yıkanıp süzülerek tepkime sonunda oluşan lityumklorür uzaklaştırıldı. Daha sonra balondaki pentan biraz çektilirip -30°C 'de kristallenmeye bırakıldı. Madde kahverengi çökelek olarak pentanda çöktü. Çökelek çözücüden ayrıldı ve yüksek vakumda kurutuldu. Elde edilen madde açık kahverengi renkte toz olarak sentezlendi. Verim: 1.28 g, % 61.0; e.n.: $122-126^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6); $\delta = 0.30$ (s, 6H), 2.21 (s, 12H), 2.29 (s, 12H), 6.62-6.80 (m, 10H), 7.02 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6); $\delta = 1.4, 18.8, 19.7, 120.2, 123.2, 129.2, 131.4, 133.3, 133.9$.

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3); $\delta = 52$.



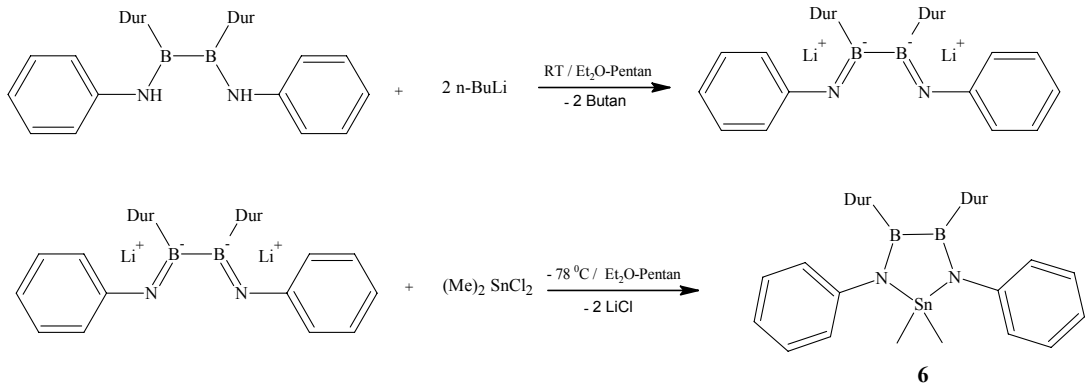
Şekil 4.5. **5**'in Sentezi

4.6. 4-(dimetil)stannan-1,2-diduril-3,5-di(N-fenilamino)-1,2-diborasiklopentan 6'nın Sentezi

(Dur)(PhHN)B-B(NHPh)(Dur) (**3**, 1.89 g, 0.004 mol) 30 mL dietileter 10 mL pentan karışımında çözüldü. Çözelti oda sıcaklığında 1.6 M'lık n-bütillityumun hekzan çözeltisi (5.0 mL, 0.008 mol) ile deprotonlandı ve iki saat karıştırıldı. Elde edilen diborat anyonun çözeltisi -78°C 'ye soğutuldu daha önce damlatıcıya konulan SnMe_2Cl_2 'nin (0.88 g, 0.004 mol) THF'deki çözeltisi bu sıcaklıkta damla damla ilave edildi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı ve tüm uçucular çektirilip pentanla yıkanıp süzülerek tepkime sonunda oluşan lityumklorür uzaklaştırıldı. Daha sonra balondaki pentan biraz çektirilip -30°C 'de kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen madde renksiz iğneler şeklinde kristallendi. Verim: 1.36 g, % 55.0; e.n.: $100-102^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6); $\delta = 0.30$ (s, 6H), 2.22 (s, 12H), 2.30 (s, 12H), 6.62-6.80 (m, 10H), 7.02 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6); $\delta = 1.4, 18.8, 19.7, 120.2, 123.2, 129.2, 131.4, 133.3, 133.9$.



Şekil 4.6. **6**'nın Sentezi

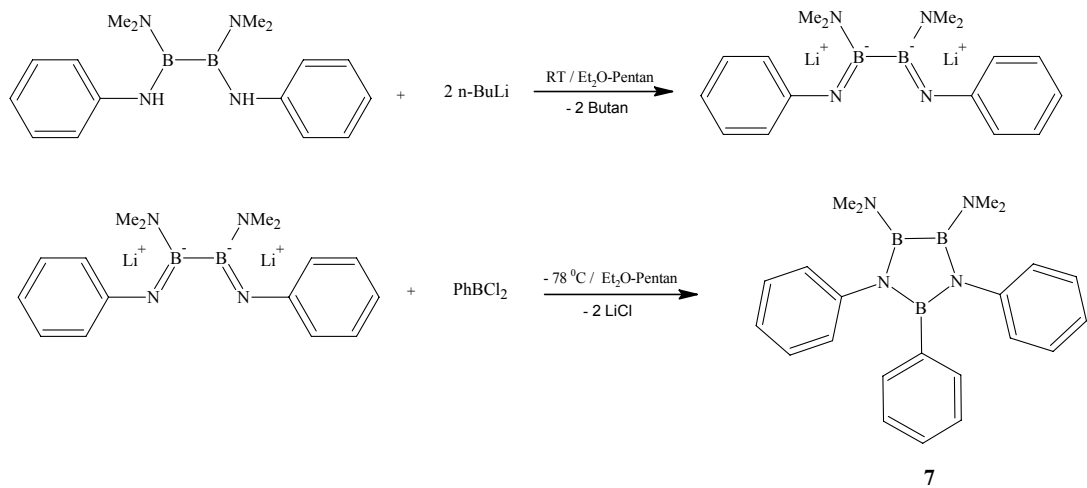
4.7. 1,2-Bis(dimetilamino)-4-fenil-3,5-bis(N-fenilamino)-1,2,4-triborasiklopentan 7'nin Sentezi

(Me₂N)(PhHN)B-B(NHPh)(NMe₂) (**1**, 1.18 g, 0.004 mol) 40 mL pentan 10 mL dietileter karışımında çözüldü. Çözelti oda sıcaklığında 1.6 M'lık n-bütillityumun hekzan çözeltisi (5.0 mL, 0.008 mol) ile deprotonlandı ve iki saat karıştırıldı. Elde edilen diborat anyonunun çözeltisi -78 °C'ye soğutuldu. Bu sıcaklıkta PhBCl₂ (0.65 g, 0.004 mol) çözeltiye damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Çözelti kuruluğa kadar çekildikten sonra pentanla çözümlenerek tuzun uzaklaştırılması için süzülde. Elde edilen çözelti kuruluğa kadar çekirildi ve ürün sarı renkli toz olarak elde edildi. Verim: 1.01 g, % 66; e.n.: 90-92 °C.

¹H-NMR (C₆D₆); δ = 2.32 (s, 6H), 2.47 (s, 6H), 6.25-7.25 (m, 15H).

¹³C-NMR(C₆D₆); δ = 35.8, 42.8, 115.1, 117.8, 119.9, 129.2, 129.4, 134.4, 146.9.

¹¹B-NMR (C₆D₆); δ = 34.



Şekil 4.7. 7'nin Sentezi

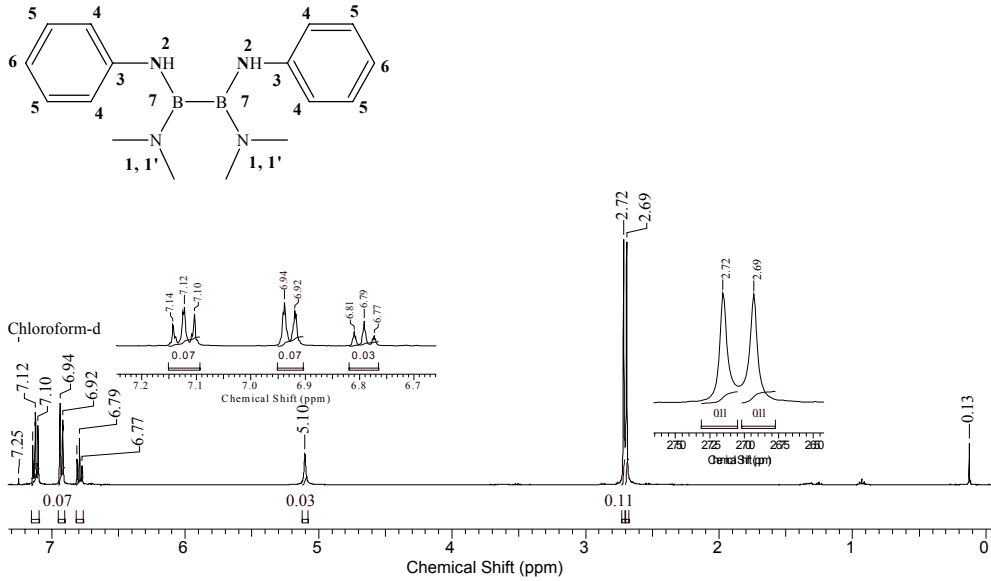
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Diboran(4) türevleri, 2 merkez, 2 elektron (2c, 2m) ile birbirine bağlı boş p orbitaline sahip iki bor atomunu içermesinden dolayı bor kimyasının önemli bir sınıfı oluşturmaktadır. En basit yapılı diboran(4) bileşiği olan B_2H_4 yalnızca amin veya fosfin gibi Lewis bazlarının varlığında kararlı olarak bulunmaktadır. B_2X_4 (X = F, Cl, Br, I) gibi halojen içeren diboran(4) türevleride iyi donör gruplara sahip olmamalarından dolayı termal olarak kararsızlardır. B_2X_4 bileşiklerinin termal olarak kararlılıklarını arttırmak için iyi donör grupların (NR_2 , OR gibi) yapıda bulunması gerektiği bilinmektedir.

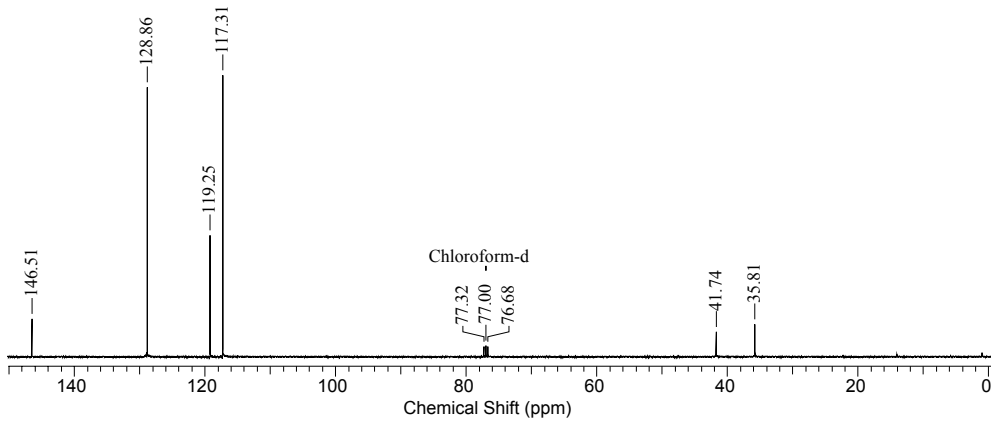
Havaya hassas bu bileşiklerin deneysel çalışmalarda kullanılması için iyi bir termal kararlılığa sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle süstitüent olarak amin grupları içeren aminodiboran(4) bileşiklerinin sentezi oldukça önemlidir. Ayrıca amindiboran(4) bileşiklerinden geçiş metal komplekslerinde sentezlenmektedir. Günümüzde bor metal komplekslerinin katalitik aktivite gösterdikleri bilinmektedir.

Bu çalışmada yeni aminodiboran(4) türevleri sentezlendi. Sentezlenen aminodiboran(4) bileşikleri indirgenerek silisyum ve kalay içeren bor heterosiklikleri sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin karakterizasyonu NMR spektroskopisi kullanılarak yapıldı.

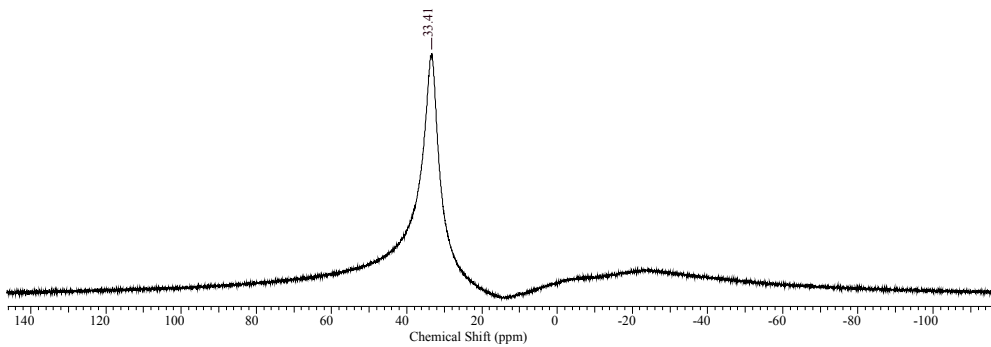
5.1. 1 nolu bileşiğin yapısının NMR spektroskopisi ile aydınlatılması



Şekil 5.1.a. **1**'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.1.b. **1**'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



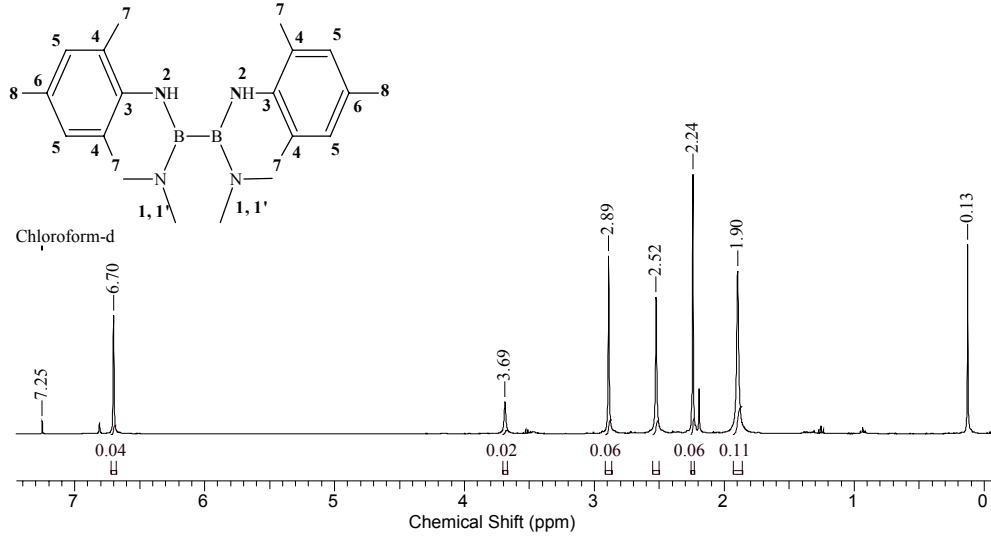
Şekil 5.1.c. **1**'in $^{11}\text{B-NMR}$ spektrumu

Çizelge 5.1. 1'in ^1H , ^{13}C ve ^{11}B -NMR değerleri

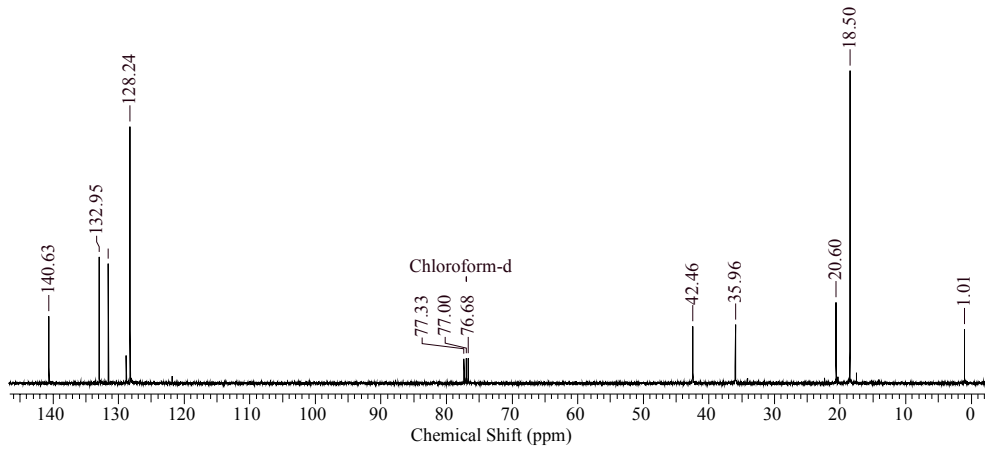
Atomların konumu	^1H -NMR (ppm)	Atomların konumu	^{13}C -NMR (ppm)	Atomların konumu	^{11}B -NMR (ppm)
1, 1'	2.69-2.72 (s, 6H)	1, 1'	35.8-41.7	7	33
2	5.10 (s, 2H)	3	146.5		
4	6.94-6.92 (d, 4H)	4,5,6	117.3, 119.2, 128.9		
5	7.10-7.12-7.14 (t, 4H)				
6	6.77-6.79-6.81 (t, 2H)				

1 nolu bileşiğinin yapısı ^1H , ^{13}C ve ^{11}B -NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı. ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde $-\text{N}-\text{CH}_3$ grubundaki metil gruplarının 2.69 ve 2.72 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. İki metil grubunun kimyasal çevresindeki farklılık aynı azot atomu üzerinde bulunan metil protonlarının rezonans yerlerini bir miktar değiştirmiştir. Karakteristik amin protonu 5.10 ppm'de rezonansa gelmektedir. Anilindeki amin protonlarının rezonans yeri 3.55 ppm'dir (SDBS). Fakat azot atomu bor gibi elektron eksikliği bulunan bir atoma bağlı olduğunda, elektron yoğunluğu bor atomuna geçmekte ve azot atomuna bağlı proton anilindekine göre daha düşük alanda rezonansa gelmektedir. 6.7 ve 7.2 ppm aralığında fenil halkasındaki orto, meta ve para konumundaki protonların sırayla dublet, triplet, triplet şeklinde yarıldığı görülmektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda yapıda altı farklı karbon atomunun olduğu görülmektedir. Azot atomuna bağlı metil grupları 35.8 ve 41.7 ppm'de rezonansa gelmektedir. Fenil halkasında azota bağlı karbon atomu 146.5 ppm'de, fenil halkasındaki diğer karbon atomları 117.3, 119.2 ve 128.9 ppm'de pik vermektedir. ^{11}B -NMR spektrumunda 33 ppm'de görülen pik yapıda tek bor atomunun bulunduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer benzer bir bileşik olan $\text{B}_2(\text{NHPH})_4$ ile birebir örtüşmektedir (^{11}B -NMR δ - 33.7) (Baber *et al*, 2005).

5.2. 2 nolu bileşiğin yapısının NMR spektroskopisi ile aydınlatılması



Şekil 5.2.a. **2**'nin ¹H-NMR spektrumu



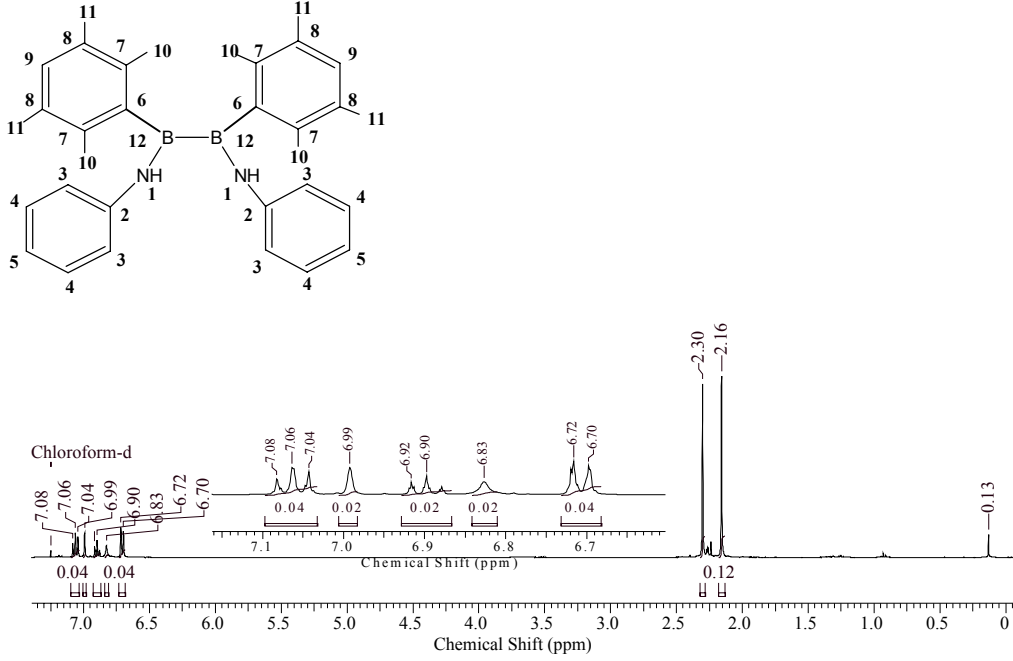
Şekil 5.2.b. **2**'nin ¹³C-NMR spektrumu

Çizelge **2**'nin ¹H ve ¹³C-NMR değerleri

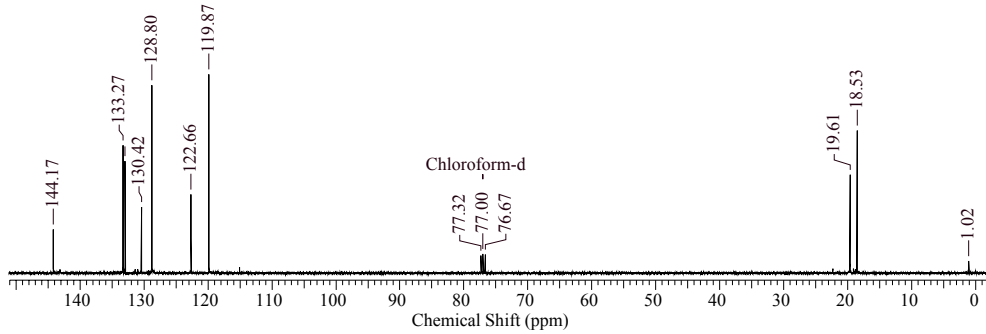
Atomların konumu	¹ H-NMR (ppm)	Atomların konumu	¹³ C-NMR (ppm)
1, 1'	2.52-2.89 (s, 6H)	1, 1'	35.9-42.5
2	3.69 (s, 2H)	3	140.6
7	1.90 (s, 12H)	4, 5, 6	128.2, 131.5, 132.9
5	6.70 (s, 4H)	7	18.5
8	2.24 (s, 6H)	8	20.6

2 nolu bileşiğinin yapısı ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı. ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde 2.52 ve 2.89 ppm'deki pikler $-\text{N}-\text{CH}_3$ grubundaki metil karbonuna bağlı protonlarına ait olduğu anlaşılmaktadır. 1.90 ppm'de halkaya bağlı orto konumundaki metillerin piki görülmektedir. Para konumundaki metillerde elektronegatif azot atomundan daha uzakta olduğu için orto konumundaki metillere göre daha düşük alanda, 2.24 ppm'de pik vermiştir. Karakteristik amin protonun piki 3.69 ppm'de görülmektedir. Mezitil halkasında bulunan iki proton simetriye sahiptir ve komşu karbon atomlarında proton bulunmadığı için 6.70 ppm'de tek bir pik vermektedir. Literatürde bilinen $(\text{Me}_2\text{N})(2,6-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3\text{NH})\text{B}-\text{B}(2,6-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3\text{NH})(\text{NMe}_2)$ bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu değerleri orto konumundaki metiller için 1.87 ppm, dimetilamindeki metiller için 2.32, 2.79 ppm ve karakteristik amin protonunun 3.58 ppm olduğu bilinmektedir (Patton *et al.*, 2001). Bu değerlerin **2** nolu bileşiğine ait spektrum değerleri ile oldukça yakın olduğu görülmektedir. ^{13}C -NMR spektrumunu incelendiğinde yapıda sekiz farklı karbon atomunun olduğu görülmektedir. 18.5 ve 20.6 ppm'deki pikler sırasıyla fenil halkasına bağlı orto ve para konumlarında bulunan metil gruplarına ait karbon atomlarının pikleridir. Azot atomuna bağlı metillerin karbonuna ait piklerde 35.9 ve 42.5 ppm'de görülmektedir. Mezitil halkasında azota bağlı karbon atomu 140.6 ppm'de, mezitil halkasındaki karbon atomları 128.2, 131.5, 132.9 ppm'de rezonansa gelmiştir.

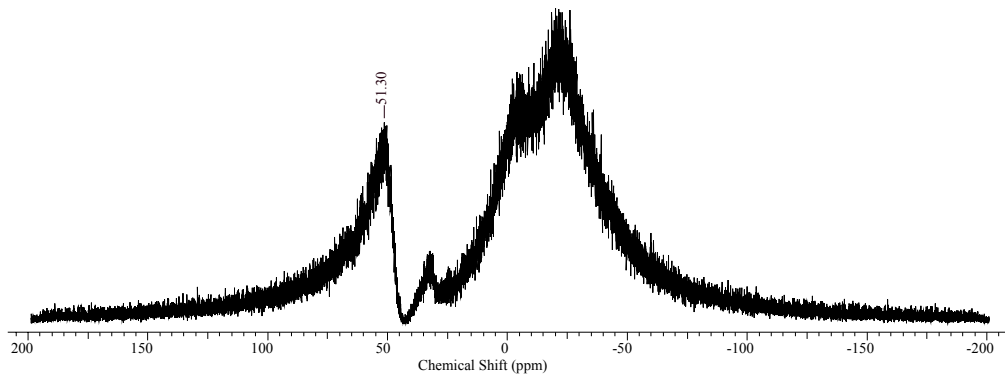
5.3. 3 nolu bileşiğin yapısının NMR spektroskopisi ile aydınlatılması



Şekil 5.3.a. 3'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.3.b. 3'ün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



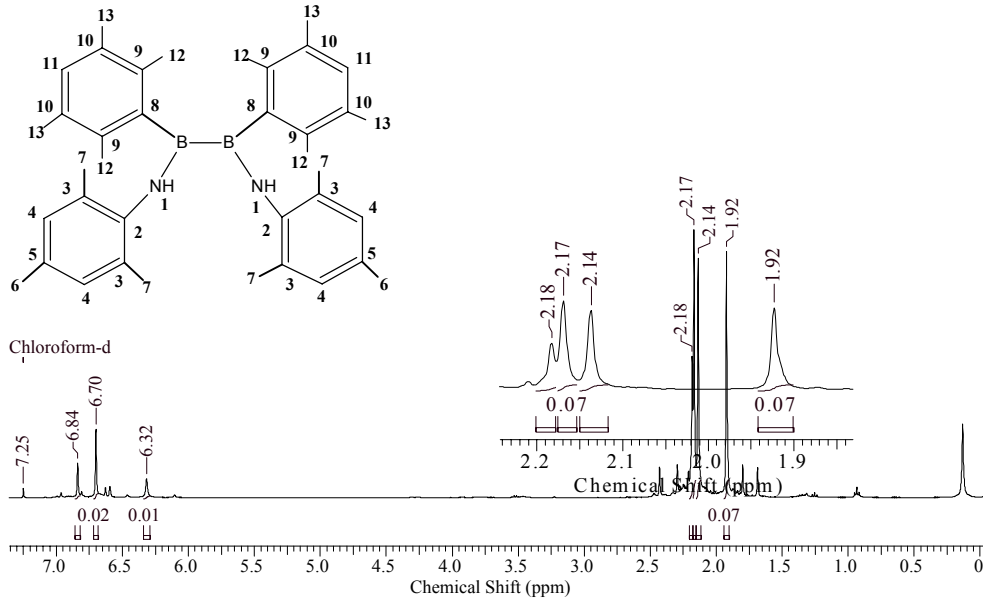
Şekil 5.3.c. 3'ün $^{11}\text{B-NMR}$ spektrumu

Çizelge 5.3. **3**'ün ^1H , ^{13}C ve ^{11}B -NMR değerleri

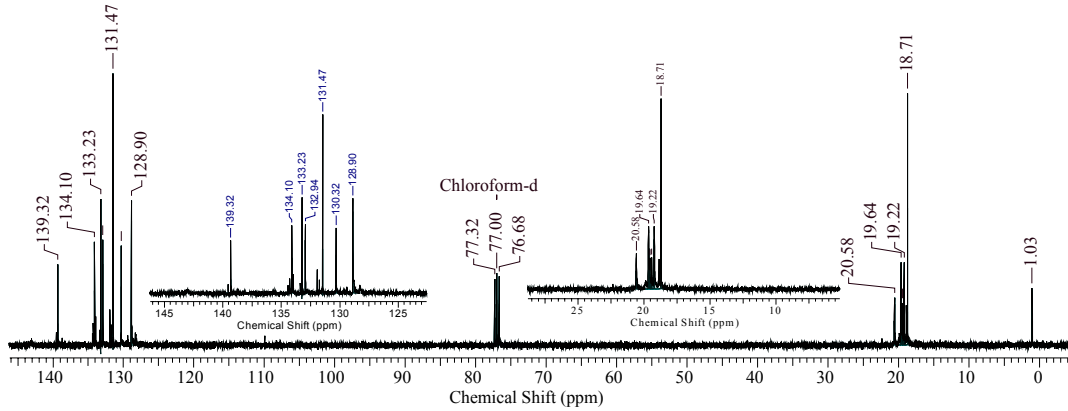
Atomların konumu	^1H -NMR (ppm)	Atomların konumu	^{13}C -NMR (ppm)	Atomların konumu	^{11}B -NMR (ppm)
1	6.83 (s, 2H)	2	144.2	12	50
3	6.70-6.72 (d, 4H)	3, 4, 5, 6, 7, 8	119.8-122.7-128.8- 130.4-132.9-133.3		
4	7.04-7.06-7.08 (t, 4H)	10	18.5		
5	6.88-6.90-6.92 (t, 2H)	11	19.6		
9	6.99 (s, 2H)				
11	2.30 (s, 12H)				
10	2.16 (s, 12H)				

3 nolu bileşiğinin yapısı ^1H , ^{13}C ve ^{11}B -NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı. ^1H -NMR spektrumundan karakteristik amin protonun 6.83 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Yapıdaki bu amin protonu **1** ve **2** nolu bileşiklerdeki amin protonlarına göre daha düşük alanda rezonansa gelmektedir. Bunun nedeni bileşikte dört değil iki donör grup bulunmasıdır. Amine bağlı fenil halkasındaki orto, meta, para konumundaki protonlar sırayla 6.71 ppm, 7.06 ppm ve 6.90 ppm'de rezonansa gelmiştir. 2.16 ve 2.30 ppm'deki pikler duren halkasına bağlı orto ve meta konumundaki metillere aittir. Duren halkasındaki protonda 6.99 ppm'de rezonansa gelmiştir. Literatürde bulunan (Mes)(BzINH)B-B(BzINH)(Mes) bileşiği için ^1H -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri, mezitil halkasında orto konumundaki metiller için 2.26 ppm, para konumundaki metiller için 2.30 ppm ve amin protonu için 5.20 ppm olduğu bilinmektedir. Bu değerler **3** nolu bileşiğin kimyasal kayma değerlerine yakındır. ^{13}C -NMR spektrumunu incelendiğinde spektrumda dokuz farklı karbon atomu olduğu görülmektedir. Bunun nedeni bor atomuna bağlı karbon atomunun bu frekansta rezonansa gelmemesidir. Duren halkasına bağlı orto ve metadaki metiller 18.5 ve 19.6 ppm'de rezonansa gelmiştir. 119.0 ve 145.0 ppm aralığında yapıda bulunan iki farklı fenil halkasının ait yedi farklı karbon atomunun pikleri görülmektedir. ^{11}B -NMR spektrumunda 50 ppm'deki pik yapıda kimyasal çevresi farklı tek bor atomu olduğunu kanıtlamaktadır. (Mes)(BzINH)B-B(BzINH)(Mes) bileşiğinin ^{11}B -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değeri 47 ppm olarak bilinmektedir (Homer *et al.*, 1998).

5.4. 4 nolu bileşiğin yapısının NMR spektroskopisi ile aydınlatılması



Şekil 5.4.a. 4'ün ¹H-NMR spektrumu



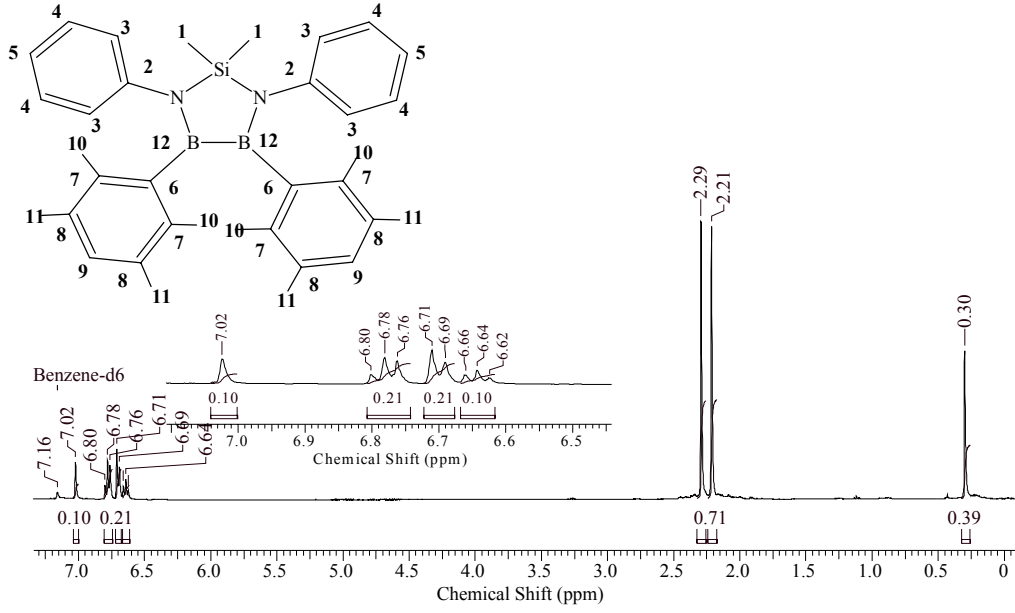
Şekil 5.4.b. 4'ün ¹³C-NMR spektrumu

Çizelge 5.4. 4'ün ¹H ve ¹³C-NMR değerleri

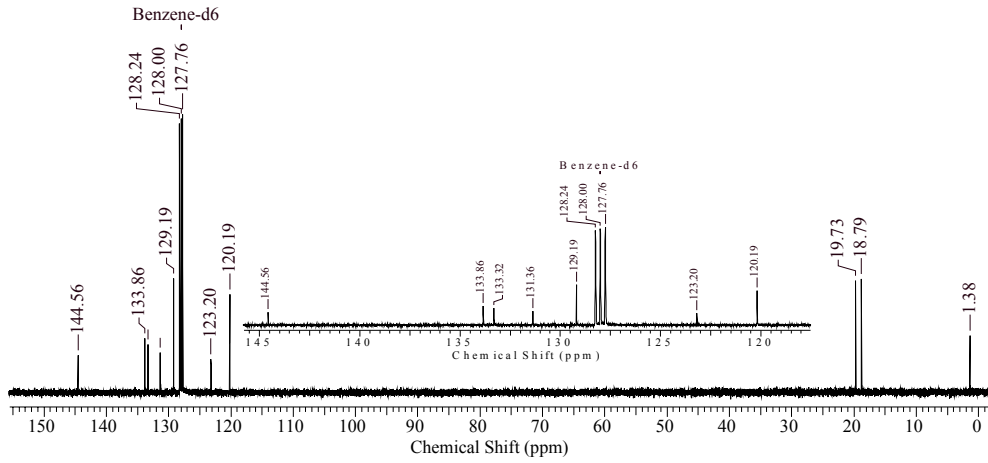
Atomların konumu	¹ H-NMR (ppm)	Atomların konumu	¹³ C-NMR (ppm)
1	6.32 (s, 2H)	2	139.3
4	6.70 (s, 4H)	3, 4, 5, 9, 10, 11	128.9-130.2-131.5-132.9-133.2-134.1
6	2.18 (s, 6H)	6, 7, 12, 13	18.7-19.2-19.6-20.6
7	1.92 (s, 12H)		
11	6.84 (s, 2H)		
12, 13	2.14-2.17 (s, 12H)		

4 nolu bileşiğin yapısı ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı. ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde 1.92 ppm'de mezitil halkasına bağlı orto konumundaki metillerin piki görülmektedir. Para konumundaki metillerde elektronegatif azot atomundan daha uzakta olduğu için orto konumundaki metillere göre daha düşük alanda, 2.18 ppm'de pik vermiştir. 2.17 ve 2.14 ppm'de duril halkasına bağlı orto ve meta konumundaki metil gruplarına ait pikler görülmektedir. Karakteristik amin protonun piki 6.32 ppm'de görülmektedir. Yapıda iki donör atomun bulunmasından dolayı azota bağlı proton **1** ve **2** nolu bileşiklerdeki azot protonuna göre daha düşük alanda rezonansa gelmiştir. Mezitil halkasının protonları 6.70 ppm'de, duren halkasının protonları ise 6.84 ppm'de rezonansa gelmiştir. ^{13}C -NMR spektrumunda yapıda onbir farklı karbon atomunun (B atomına bağlı karbon hariç) olduğu görülmektedir. 18.7, 19.2, 19.6 ve 20.6 ppm'deki pikler mezitil ve duril halkalarına bağlı orto ve para konumunda bulunan metil gruplarına ait karbon atomlarının pikleridir. Fenil halkasında azota bağlı karbon atomu 139.3 ppm'de, fenil halkasındaki karbon atomlarında 128.9 ile 134.1 ppm aralığında altı pik verdiği görülmektedir.

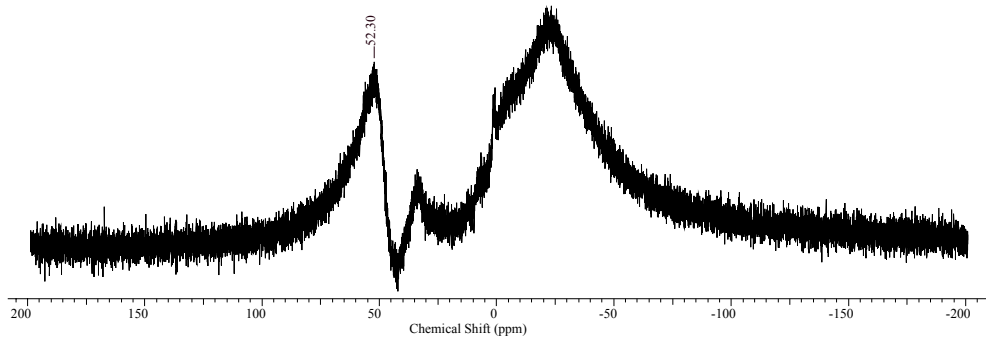
5.5. 5 nolu bileşiğin yapısının NMR spektroskopisi ile aydınlatılması



Şekil 5.5.a. 5'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 5.5.b. 5'in $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu



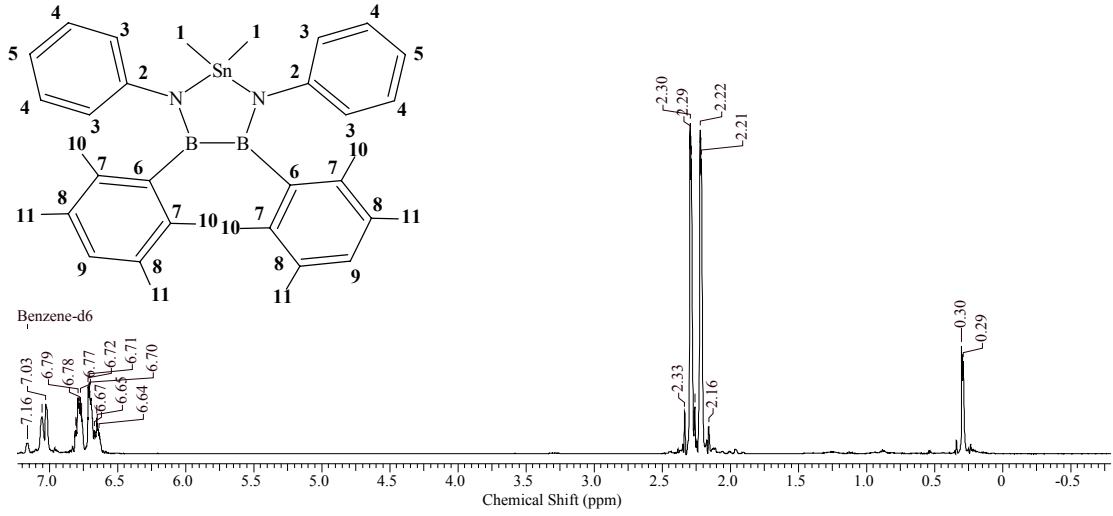
Şekil 5.5.c. 5'in $^{11}\text{B-NMR}$ Spektrumu

Çizelge 5.5. **5**'in ^1H , ^{13}C ve ^{11}B -NMR değerleri

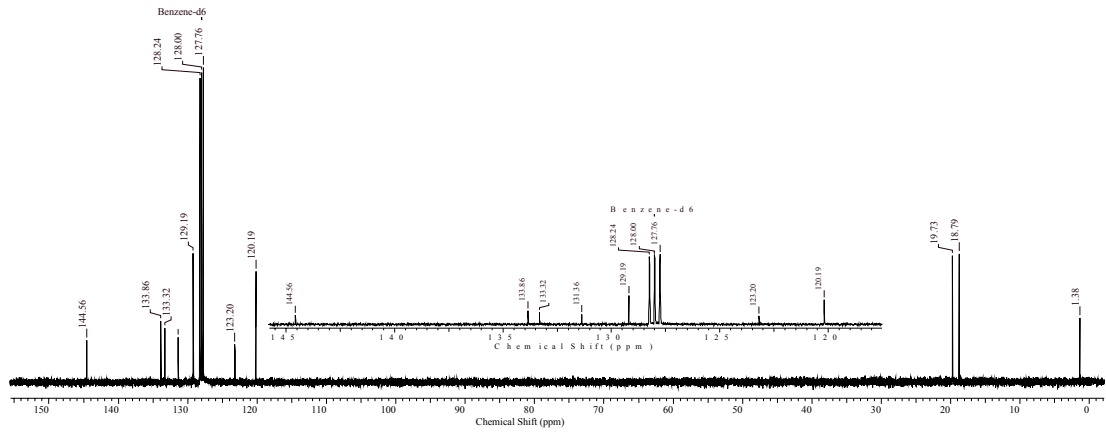
Atomların konumu	^1H -NMR (ppm)	Atomların konumu	^{13}C -NMR (ppm)	Atomların konumu	^{11}B -NMR (ppm)
1	0.30 (s, 6H)	1	1.4	12	52
3	6.69-6.71 (d, 4H)	2	144.6		
4	6.76-6.78-6.80 (t, 4H)	3, 4, 5, 7, 8, 9	120.2-123.2-129.2-131.4-133.3-133.9		
5	6.62-6.64-6.66 (t, 2H)	10	18.8		
10	2.21 (s, 12H)	11	19.7		
11	2.29 (s, 12H)				
9	7.02 (s, 2H)				

5 nolu bileşiğin yapısı ^1H , ^{13}C ve ^{11}B -NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı. ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde çıkış maddesi olan **3** nolu bileşikte bulunan 6.83 ppm'deki karakteristik amin protonu spektrumda görülmemektedir. Silisyuma bağlı metillerin 0.3 ppm'de rezonansa geldiği spektrumda açıkça görülmektedir. Diğer çıkış maddesi olan Me_2SiCl_2 'nin metil protonlarının 0.80 ppm'de rezonansa gelmesine karşın **5** nolu bileşikte silisyuma bağlı metil grupları 0.30 ppm'de rezonansa gelmektedir (SDBS). Buda bize silisyum atomuna klordan daha düşük elektronegativiteye sahip olan azot atomunun bağlandığını ve bundan dolayı metil gruplarının Me_2SiCl_2 'ye göre daha yüksek alanda rezonansa geldiğini göstermektedir. Duren halkasındaki orto ve meta konumundaki metillerin 2.21 ve 2.29 ppm'de, halkaya bağlı protonunda 7.02 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Azot atomuna bağlı fenil halkasındaki orto, meta ve para konumundaki protonlarda sırayla 6.70, 6.78, 6.64 ppm'de rezonansa gelmiştir. ^{13}C -NMR spektrumunda yapıda (bora bağlı karbon atomu hariç) olması gereken on farklı karbon atomunun pikleri görülmektedir. Silisyuma bağlı metil grupları 1.38 ppm'de rezonansa gelmiştir. 18.8 ve 19.7 ppm'de durenne bağlı orto ve meta konumundaki metillerin pikleri, 119.0 ve 145.0 ppm aralığında yapıda bulunan iki farklı fenil halkasına ait yedi karbon atomunun pikleri görülmektedir. ^{11}B -NMR spektrumunda ise kimyasal çevresi farklı bir bor atomunun bulunduğu 52 ppm'deki pik ile belirlenmiştir.

5.6. 6 nolu bileşğin yapısının NMR spektroskopisi ile aydınlatılması



Şekil 5.6.a. 6'nın ^1H -NMR Spektrumu



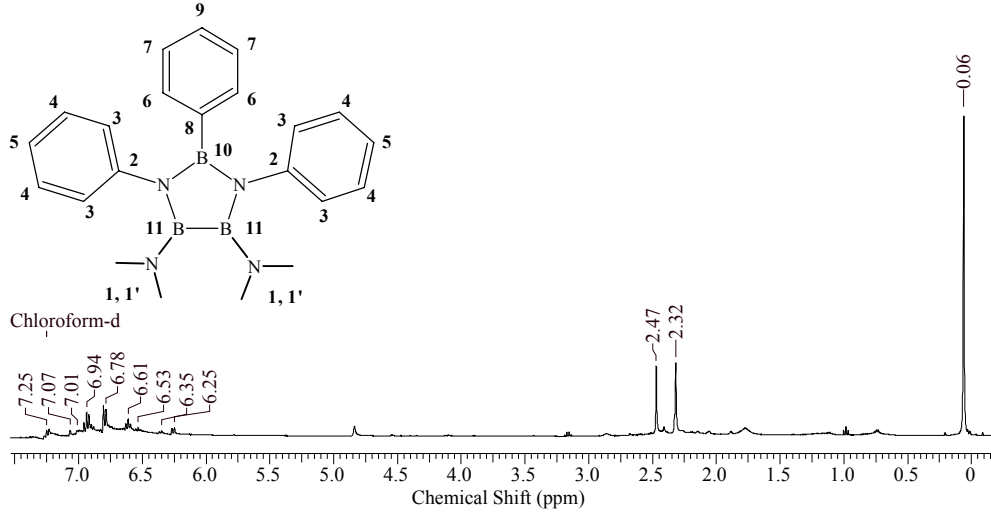
Şekil 5.6.b. 6'nın ^{13}C -NMR Spektrumu

Çizelge 5.6. 6'nın ^1H ve ^{13}C -NMR değerleri

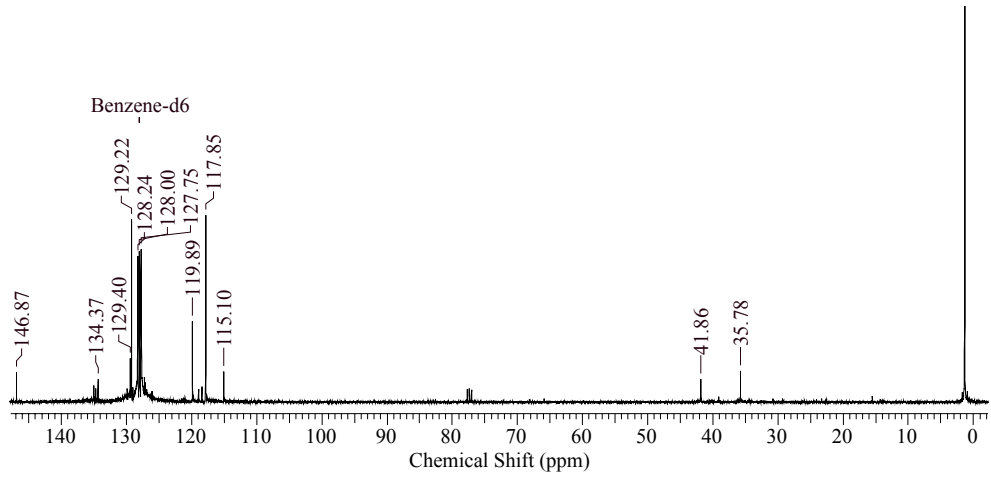
Atomların konumu	^1H -NMR (ppm)	Atomların konumu	^{13}C -NMR (ppm)
1	0.30 (s, 6H)	1	1.4
3, 4, 5	6.64-6.79 (m, 10H)	2	144.6
9	7.03 (s, 2H)	3, 4, 5, 7, 8, 9	120.2-123.2-129.2- 131.4-133.3-133.9
10	2.22 (s, 12H)	10	18.8
11	2.30 (s, 12H)	11	19.7

6 nolu bileşiğin yapısı ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı. ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde kalaya bağlı metillerin piki 0.3 ppm'de görülmektedir. Çıkış maddesi olan Me_2SnCl_2 'nin protonun 1.21 ppm'de rezonansa gelmesine karşın 6 nolu bileşikte kalaya bağlı metil grupları 0.30 ppm'de rezonansa gelmektedir (SDBS). Buda bize kalay atomuna klordan daha düşük elektronegativiteye sahip olan azot atomunun bağlandığını ve bundan dolayı metil gruplarının Me_2SnCl_2 'ye göre daha yüksek alanda rezonansa geldiğini göstermektedir. Duren halkasında orto ve meta konumundaki metillerin 2.22 ve 2.30 ppm'de, halkaya bağlı protonda 7.03 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Azot atomuna bağlı fenil halkasındaki orto, meta ve para konumundaki protonlar da 6.64-6.78 ppm aralığında rezonansa gelmiştir. ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde yapıda (bora bağlı karbon atomu hariç) olması gereken on farklı karbon atomunun pikleri görülmektedir. Kalaya bağlı metil grupları 1.4 ppm'de rezonansa gelmiştir. 18.8 ve 19.7 ppm'de durene bağlı orto ve meta konumundaki metillerin pikleri, 119.0 ve 145.0 ppm aralığında yapıda bulunan iki farklı fenil halkasına ait yedi karbon atomunun pikleri görülmektedir. 5 ve 6 nolu bileşiklerinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları birbirine çok benzerdir. Bu kalay ve silisyum atomlarının elektronegatifliklerinin birbirine çok yakın olmasından kaynaklanmaktadır (1.96 ve 1.90).

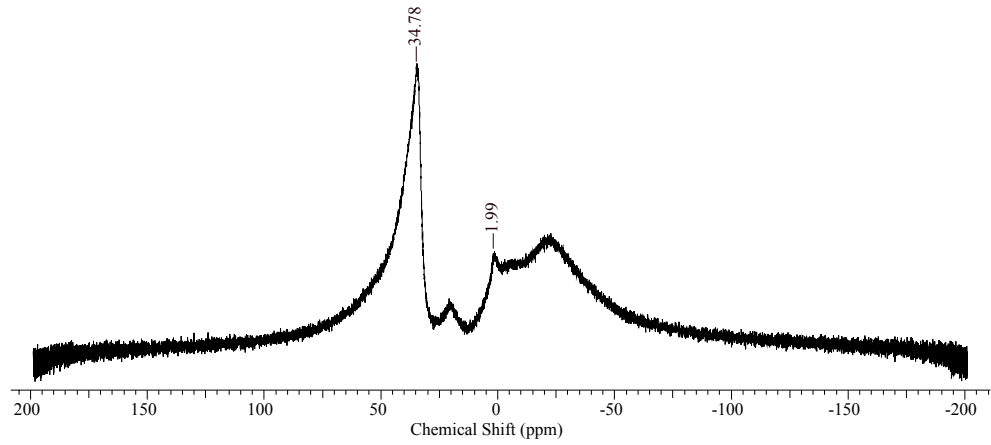
5.7. 7 nolu bileşiğin yapısının NMR spektroskopisi ile aydınlatılması



Şekil 5.7.a. 7'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 5.7.b. 7'nin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu



Şekil 5.7.c. 7'nin $^{11}\text{B-NMR}$ Spektrumu

Çizelge 5.7. 7'nin ^1H , ^{13}C ve ^{11}B -NMR değerleri

Atomların konumu	^1H -NMR (ppm)	Atomların konumu	^{13}C -NMR (ppm)	Atomların konumu	^{11}B -NMR (ppm)
1, 1'	2.47-2.32 (s, 6H)	1, 1'	35.8-41.9	10, 11	34
3, 4, 5, 6, 7, 9	6.25-7.724 (m, 15H)	2	146.9		
			115.1-117.8-		
		3, 4, 5, 6, 7, 9	119.9-129.2-		
			129.4-134.4		

7 nolu bileşiğin yapısı ^1H , ^{13}C ve ^{11}B -NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı. ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde yapıda bulunan dimetilaminlerin protonlarının 2.47 ve 2.37 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. 6.25 ve 7.25 ppm aralığında ise yapıda bulunan iki farklı fenil halkasının pikleri bulunmaktadır. ^{13}C -NMR spektrumunda ise 41.8 ppm ve 35.8 ppm'de dimetilaminlere ait karbonların pikleri görülmektedir. 115.1-146.9 ppm aralığında ise iki farklı fenil halkasında bulunan 7 farklı karbon atomunun (B atomuna bağlı karbon atomu hariç) pikleri görülmektedir. ^{11}B -NMR spektrumunda 34 ppm'de görülen tek pik yapıda kimyasal çevresi farklı bir bor atomu olduğunu göstermektedir. İki farklı bor atomu bulunmasına rağmen tek bor piki görülmesi, triborasiklopentan halkasındaki elektron delokalizasyonundan kaynaklanabilir. Yapının kesin olarak aydınlatılabilmesi için X-ışınları kırınımı spektroskopisi kullanılması gerekmektedir.

6. SONUÇ

Bu çalışma kapsamında $(\text{Me}_2\text{N})(\text{PhHN})\text{B}-\text{B}(\text{NHPH})(\text{NMe}_2)$, **1**, $(\text{Me}_2\text{N})(\text{MesHN})\text{B}-\text{B}(\text{NHMe}_2)(\text{NMe}_2)$, **2**, $(\text{Dur})(\text{PhHN})\text{B}-\text{B}(\text{NHPH})(\text{Dur})$, **3**, $(\text{Dur})(\text{MesHN})\text{B}-\text{B}(\text{NHMe}_2)(\text{Dur})$, **4**, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Ph})-\text{BDur})_2$, **5**, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{N}(\text{Ph})-\text{BDur})_2$, **6**, $\text{PhB}(\text{N}(\text{Ph})-\text{BNMe}_2)_2$, **7**, bileşiklerinin sentezi ve spektroskopik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Aminodiboran(4) türevleri olarak **1**, **2**, **3**, **4** nolu bileşikler sentezlenmiştir. Bu bileşiklerdeki karakteristik amin protonlarının ^1H -NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri literatürdeki benzer yapılarla uyum göstermektedir. Yapılara ait ^{13}C -NMR spektrumlarındaki pik sayıları ile bileşiklerdeki karbon sayıları örtüşmektedir. **1** ve **3** nolu bileşiklere ait ^{11}B -NMR spektrumlarındaki değerler hem bu bileşiklerde kimyasal çevresi farklı tek bor atomu olduğunu hem de benzer yapılarla oldukça uyum göstermektedir.

Bor heterosiklikleri olarak **5**, **6**, **7** nolu bileşikler sentezlenmiştir. Silisyum ve kalay içeren bor heterosikliklerine ait ^1H -NMR spektrumlarında silisyum ve kalaya bağlı metillerin pikleri görülmüştür. Bileşiklere ait ^{13}C -NMR spektrumlarındaki pik sayıları ile bileşiklerdeki karbon sayıları örtüşmektedir. Ayrıca **5** nolu bileşiğe ait ^{11}B -NMR spektrumunda da kimyasal çevresi farklı tek bor atomunun bulunduğu görülmüştür. **7** nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumunda dimetilamin gruplarına ait pikler ile iki farklı fenil halkasının pikleri görülmüş olup ^{13}C -NMR spektrumlarındaki pik sayısı bileşikteki karbon atomu sayısı ile örtüşmektedir. Bu bileşiğe ait ^{11}B -NMR spektrumu ile bor atomlarının kimyasal çevrelerinin aynı olduğu belirlenmiştir. Silisyum ve kalay atomlarına bağlı metil grupları ^1H -NMR spektrumlarında gözlenmiştir. Bütün bileşiklerdeki karbon sayıları, alınan ^{13}C -NMR spektrumlarındaki karbon atomu sayıları ile örtüşmektedir.

Sentezi gerçekleştirilen $(\text{Me}_2\text{N})(\text{PhHN})\text{B}-\text{B}(\text{NHPH})(\text{NMe}_2)$, **1**, $(\text{Me}_2\text{N})(\text{MesHN})\text{B}-\text{B}(\text{NHMe}_2)(\text{NMe}_2)$, **2**, $(\text{Dur})(\text{PhHN})\text{B}-\text{B}(\text{NHPH})(\text{Dur})$, **3**, $(\text{Dur})(\text{MesHN})\text{B}-\text{B}(\text{NHMe}_2)(\text{Dur})$, **4**, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Ph})-\text{BDur})_2$, **5**, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{N}(\text{Ph})-\text{BDur})_2$, **6**, $\text{PhB}(\text{N}(\text{Ph})-\text{BNMe}_2)_2$, **7**, bileşiklerini literatüre kazandırılan yeni diboran(4) ve

bor heterosiklikleridir. Yapılan bu çalışmaların sürdürülmesi halinde sentezlenen yeni aminodiboran(4) bileşikleri, diboran köprülü metal diamid komplekslerinin sentezinde kullanılabilir. Aminodiboran bileşikleri yapılarındaki donör azot atomlarından dolayı oldukça kullanışlı ligandlar konumundadır. Bu bileşiklerle yapılacak metal komplekslerinin Zeigler-Natta olefin polimerizasyonunun tepkimesindeki katalitik aktiviteleri de bir başka araştırma konusu olabilir. Yeni aminodiboran(4) bileşiklerinden türetilen aminodiborat(4) bileşikleri değişik elektrofillerle etkileştirilebilir. Bu reaksiyonlar sonucu bor atomu içeren heterosiklik yapıların sentezlenmesi mümkündür. Deneysel çalışmalarda asiklik diboran(4) türevleri yerine siklik diboran(4) türevleri kullanılarak yeni siklik aminodiboran(4) bileşikleri sentezlenebilir.

Asiklik diboran bileşikleri de metal kompleksi sentezinde ve katalitik çalışmalarda kullanılabilir. Siklik ve asiklik diboran içeren metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri kıyaslanabilir. Kısacası sentezlenen türevler yeni bor elektrofillerinin sentezinden, bor atomu içeren metal komplekslerinin sentezine kadar geniş bir çalışma alanına sahiptir.

KAYNAKLAR

- Aldridge, S., Coombs, D.L. 2004. Transition-Metal Boryl and Borylene Complexes: Substitution and Abstraction Chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, 248; 535-559.
- Ali, H.A., Goldberg, I., Srebnik, M. 2002. Tetra(pyrrolidino)diborane(4), (C₄H₈N)₂B₂, as a New Improved Alternative Synthetic Route to Bis(pinacolato)diborane(4) 2 Crystal Structures of the Intermediates. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 73-78.
- Anastasi, N.R., Waltz, K.M., Weerakoon, W.L., Hartwing, J.F. 2003. A short Synthesis of tetraalkoxydiborane(4) Reagents. **Organometallics**, 22; 365-369.
- Baber, R.A., Charmant, J.P.H., Cook, A.J.R., Farthing, N.E., Haddow M.F., Norman N.C., Orpen, A.G., Russell, C.A., Slattery, J.M. 2005. Primary amido substituted diborane(4) compounds and imidodiborate(4) anions. **Dalton Trans.**, 3137-3139.
- Berndt, A., Schlüter, K. 1980. Persistent tetraalkyldiboranes(4). **Angew. Chem. Int. Ed.Engl.**, 19; 57-58.
- Biffar, W., Nöth, H., Pommerening, H. 1980. Stabiizasyon of diborane(4) Derivatites by tert-Butyl Groups: The first Tetraalkyldiborane(4). **Angew. Chem. Int. Ed.Engl.**, 19; 56-57.
- Braunschweig, H., Wagner, T. 1994. Zur Addition von Alkyldichlorboranen an Bis (η^5 cyclopentadienyl)dihydridowolfram. **Chem. Ber.**, 127; 1613-1614.

- Braunschweig, H., Wagner, T. 1995. Synthesis and Structure of the First Transition Metal Borylene Complexes. **Angew. Chem. Int.Ed.Engl.**, 34; 825-826.
- Braunschweig, H., Ganter, B. 1997. Convenient synthesis of $K[(C_5H_4MeMnH(CO)_2)]$ and reactions with $Cl_2B[N(SiMe_3)_2]$ and $B_2R_2Cl_2$ ($R = Me_2N, Me_3C$). **J.Organomet. Chem.**, 545; 163-167.
- Braunschweig, H. 1998. Transition Metal Complexes of Boron. **Angew. Chem. Int.Ed.**, 37; 1786 -1801.
- Braunschweig, H., Kollan, C., Englert U. 1998. Boryl- and Bridging Boryleneiron Complexes from Aminodichloroboranes. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 465-468.
- Braunschweig, H., Koster, M., Klinkhammer, K.W. 1999. Unique Rearrangement of an Oxycarbyne Complex: Synthesis and Structure of Novel Diborane(4)yl Complexes. **Angew. Chem. Int.Ed.Engl.**, 38; 2229-2231.
- Brotherton, R.J., McCloskey, A.L., Petterson, L.L., Steinberg, H. 1960. Tetra-(amino)-diborons. **J. Am. Chem. Soc.**, 82; 6241-6245.
- Brotherton, R.J., McCloskey, A.L., Boonea, L., Manasevit H.M. 1960. The Preparation and Properties of Some Tetraalkoxydiborons. **J. Am. Chem. Soc.**, 82; 6245-6248.
- Cerona, P., Finc, A., Kerriga, J., Parson, T., Urry, G., Schlesinger, H.I. 1959. Diboron Tetrachloride and Tetrafluoride as Reagents for the Synthesis of Organoboron Compounds. II. The Behavior of the Diboron Tetrahalides toward Unsaturated Organic Compounds. **J. Am. Chem. Soc.**, 81; 6368-6371.

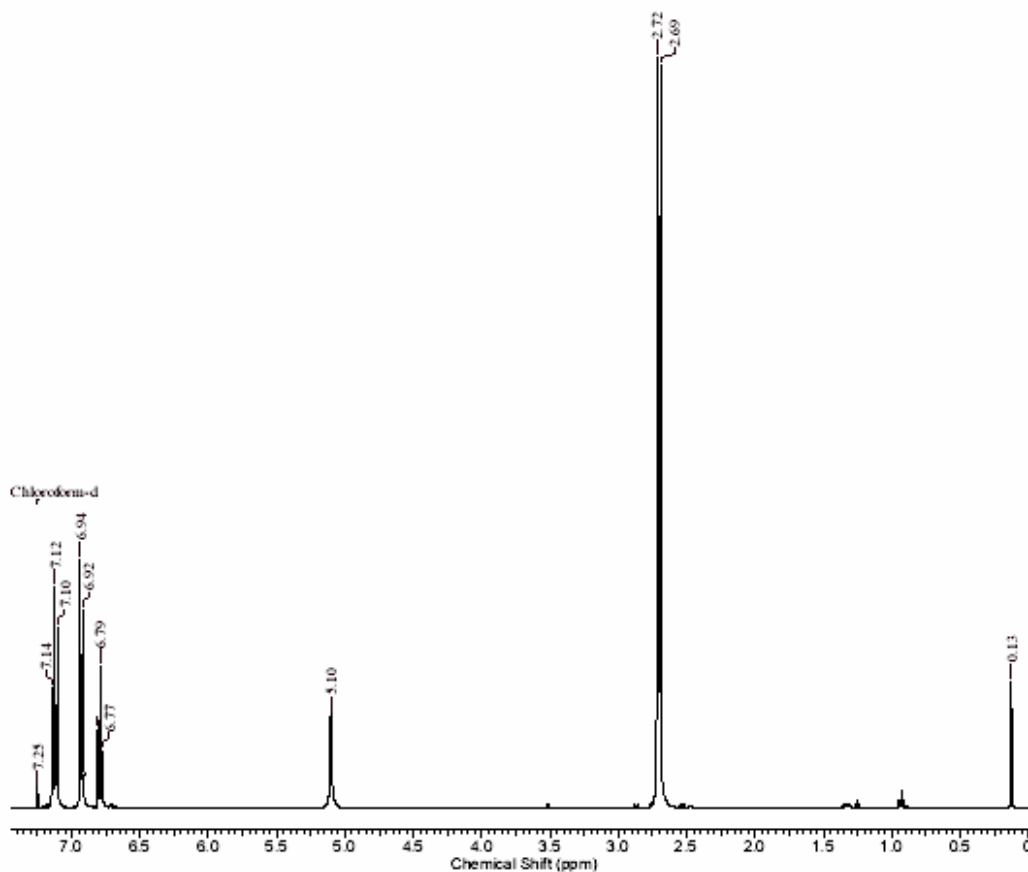
- Dinda, R., Ciobanu, O., Wadepohl H., Hubber, O. Acharya, R., Himmel, H. 2007. Synthesis and Structural Characterization of Stable Dimeric Boron(II) Dication. **Angew. Chem. Int.Ed.Engl.**, 46; 1-5.
- Hartwig, J.F., Huber S. 1993. Transition-metal Boryl Complexes: Structure and Reactivity of CpFe(CO)₂Bcat and CpFe(CO)₂BPh₂. **J. Am. Chem. Soc.**, 115; 4908-4909.
- Homer, H., Nöth, H., Knizek, J., Ponikvar, W., Schwenk-Kircher, H. 1998. Synthesis and Structures of Dimesityldiboranes(4) **Eur. J. Inorg. Chem.**, 1519-1527.
- Hunold, R., Allwohn, J., Baum, G., Massa, W., Berndt, A. 1988. Compounds with Partial Boron-Carbon Triple Bonds **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47; 961-963.
- Johnson, M.P., Shriver, D.F. 1966. Lewis Basicity of Metals. II. The Interaction of Group VI and VII Transition Metal Cyclopentadienyl Derivatives with BF₃, BCl₃, and B₂H₆. **J. Am. Chem. Soc.**, 88; 301-304.
- Ishiyama, T., Matsuda, N., Miyaura, N., Suzuki A. 1993. Platinum(0)-Catalyzed Diboration of Alkynes. **J. Am. Chem. Soc.**, 115; 11018-11019.
- Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds, [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi], Erişim Tarihi: 12.06.2008.
- Lawlor, F.J., Norman, N.C., Pickett, N.L., Robins, E.G., Nguyen, P., Lesley, G., Marder, T.B., Ashmore, J.A., Gren, J.C. 1998. Bis-Catecholate, Bis-Dithiocatecholate, and Tetraalkoxy Diborane(4) Compounds: Aspectsof Synthesis and Electronic Structure. **Inorg. Chem.**, 37; 5282-5288.

- Moezzi, A., Olmstead, M.M., Bartlett, R.A., Power, P.P. 1992. Enhanced Thermal Stability in Organodiborane(4) Compounds: Synthesis and Structural Characterization of $\text{MeO}(\text{Mes})\text{BB}(\text{Mes})\text{OMe}$, $\text{Mes}_2\text{BB}(\text{Mes})\text{OMe}$, $\text{Mes}_2\text{BB}(\text{Mes})\text{Ph}$, and $\text{Mes}_2\text{BB}(\text{Mes})\text{CHSiMe}_3$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$). **Organometallics**, 11; 2303-2308.
- Moezzi, A., Bartlett, R.A., Power, P.P. 1992. Reduction of a Boron-Nitrogen 1,3-Butadiene Analogue: Evidence for a Strong B-B π -Bond. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 31; 1082-1083.
- Nöth, H., Meiste, W. 1962. Synthesis and Reactivity of Bis(dimethylamino)diborane(4) dichloride. **Z. Naturforsch**, 17B; 714-718.
- Nöth, H., Knizek, J., Ponikvar, W. 1999. A Boron-Boron Double Bond in the Dianions of Tetra(amino)diborates. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 1931-1937.
- Patton, J.T., Feng S.G., Abboud, K.A. 2001. Chelating Diamide Group IV Metal Olefin Polymerization Catalysts. **Organometallics**, 20; 3399-3405.
- Pilz, M., Allwohn, J., Willershausen, P., Massa, W., Berndt, A. 1990. 2,3-Diboratabutadienes and 2-borataallenes. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 29; 1030-1033.
- Scheschkewitz, D., 2008. A Base-Stabilized Neutral B=B Bond: Closing a Gap by Filling the Void. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47; 1995-1997.
- Schmid, G. 1970. Metal-Boron Compounds - Problems and Perspectives. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 9; 819-830.
- Stock, A., Brandt, A., Fischer, H. Der Zink-Lichtbogen als Reduktionsmittel. 1925. **Chem. Ber.**, 28; 643-698.

- Takroui, K., Shalom, E., Goldberg, I., Katzhendler, J., Srebnik, M. 2005. Diborane (4) derivatives via coupling of amine monobromocyanoboranes: Study of the bromination of aminecyanoborane and molecular structures of the amine dibromocyanoboranes. **Journal of Organomet. Chem.**, 690; 4150-4158.
- Urry, G., Wartk, T., Schlesinger, R.E.M. 1954. The preparation and some of the properties of diboron tetrachloride, B_2Cl_4 . **J. Am. Chem. Soc.**, 76; 5293-5398.
- Vladimir, V.V., Myakishev, K.G. 1999. Mechanochemical reactions in the chemistry of boranes. **Inorganica Chimica Acta.**, 289; 51-57.

EKLER

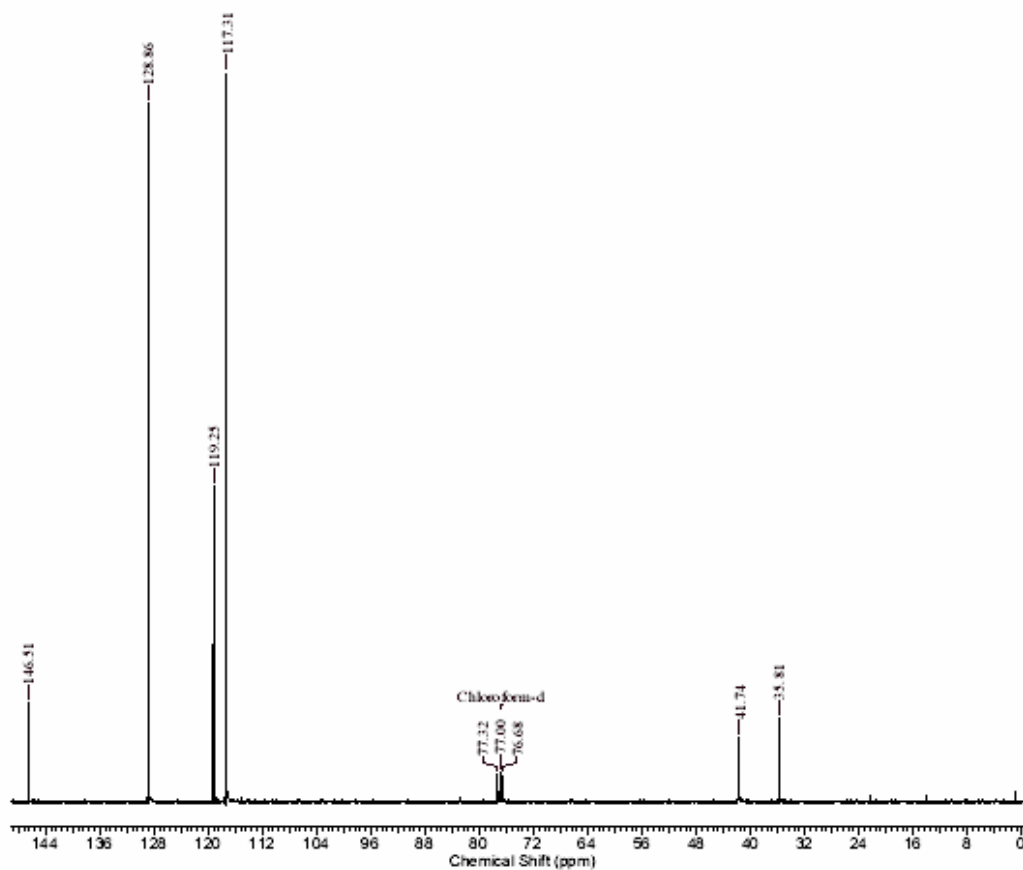
Acquisition Time (sec)	2.5599	Comment	ADNMEND-E300	
Date	Apr 8 2008	File Name	I:\NMR-8\NISA\2008\ADNMEND-E300_08Apr2008\PROTON_01	
Frequency (MHz)	399.52	Nucleus	1H	Number of Transients
Original Points Count	16384	Points Count	16384	Pulse Sequence
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	6410.26	
Temperature (degree C)	25.000			



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	0.13	50.0	0.1715
2	2.69	1075.9	0.9897
3	2.72	1084.9	1.0000
4	5.10	2038.9	0.1272
5	6.77	2706.0	0.0792
6	6.79	2713.4	0.1910
7	6.81	2720.9	0.1074
8	6.92	2764.3	0.2672
9	6.94	2772.1	0.3336
10	7.10	2837.9	0.2441
11	7.12	2845.3	0.2968
12	7.14	2853.9	0.1633
13	7.25	2896.6	0.0289

Ek 1. 1'in ^1H -NMR spektrumu

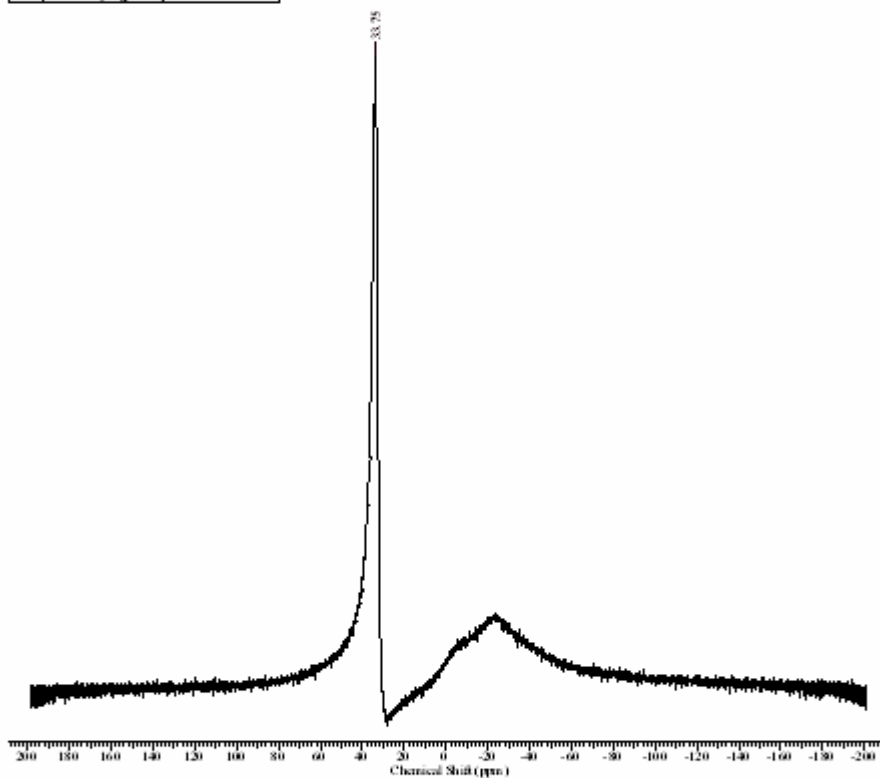
Acquisition Time (sec)	1.2845	Comment	ADNMEND-E300	
Date	Apr 8 2008	File Name	I:\NMR-8NIS\AN2008\ADNMEND-E300_08Apr2008\CARBON_01	
Frequency (MHz)	100.47	Nucleus	¹³ C	Number of Transients
Original Points Count	32768	Points Count	32768	Pulse Sequence
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	25510.20	
Temperature (degree C)	25.000			



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	35.81	3598.4	0.1152
2	41.74	4193.2	0.0882
3	76.68	7704.3	0.0362
4	77.00	7736.3	0.0392
5	77.32	7768.2	0.0370
6	117.31	11786.2	1.0000
7	119.25	11981.6	0.4326
8	128.86	12946.2	0.9580
9	146.51	14720.5	0.1350

Ek 2. 1'in ¹³C-NMR spektrumu

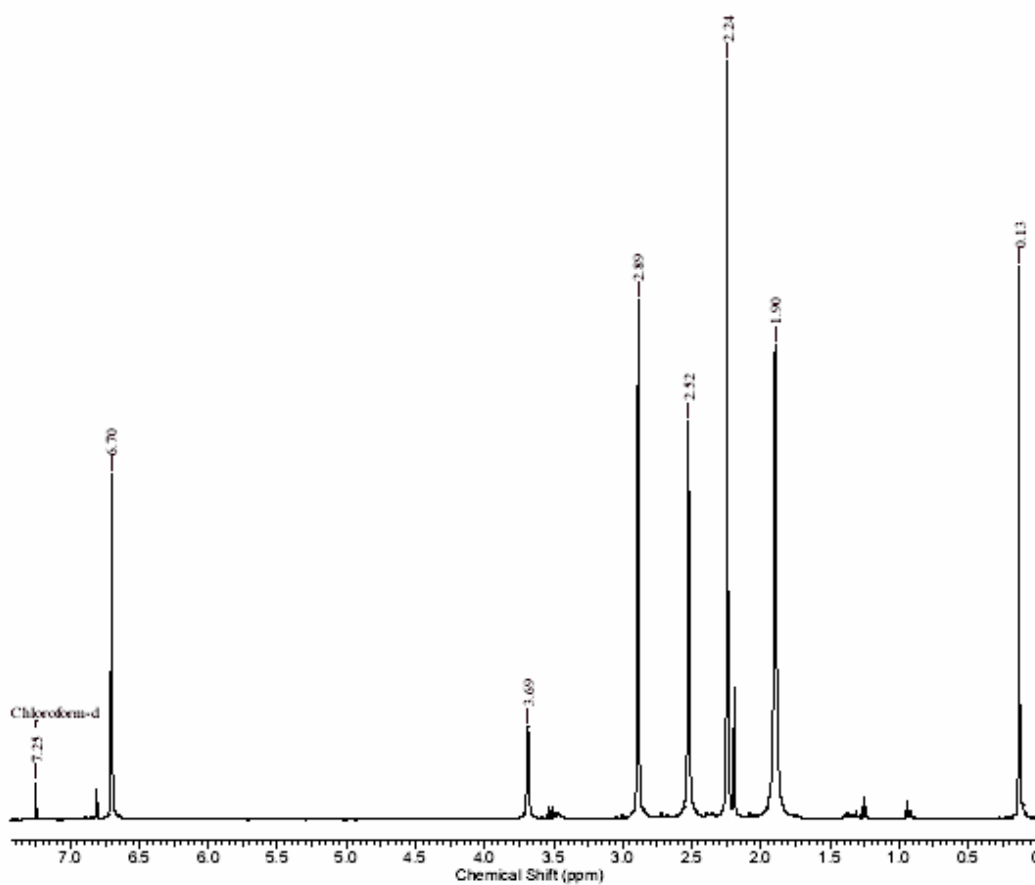
Acquisition Time (sec)	0.0599	Comment	E-376 IN CDCl3	Date	17 Jul 2008 08:29:52
File Name	C:\Documents and Settings\Ekan FIRINCI\Desktop\11b\E-376E-376_001000f.d				
Frequency (MHz)	128.32	Nucleus	11B	Number of Transients	480
Original Points Count	5125	Points Count	8192	Pulse Sequence	zgdc
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	51282.05		
Temperature (degree C)	27.000				



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	33.75	4331.3	1.0000

Ek 3. 1'in ^{11}B -NMR spektrumu

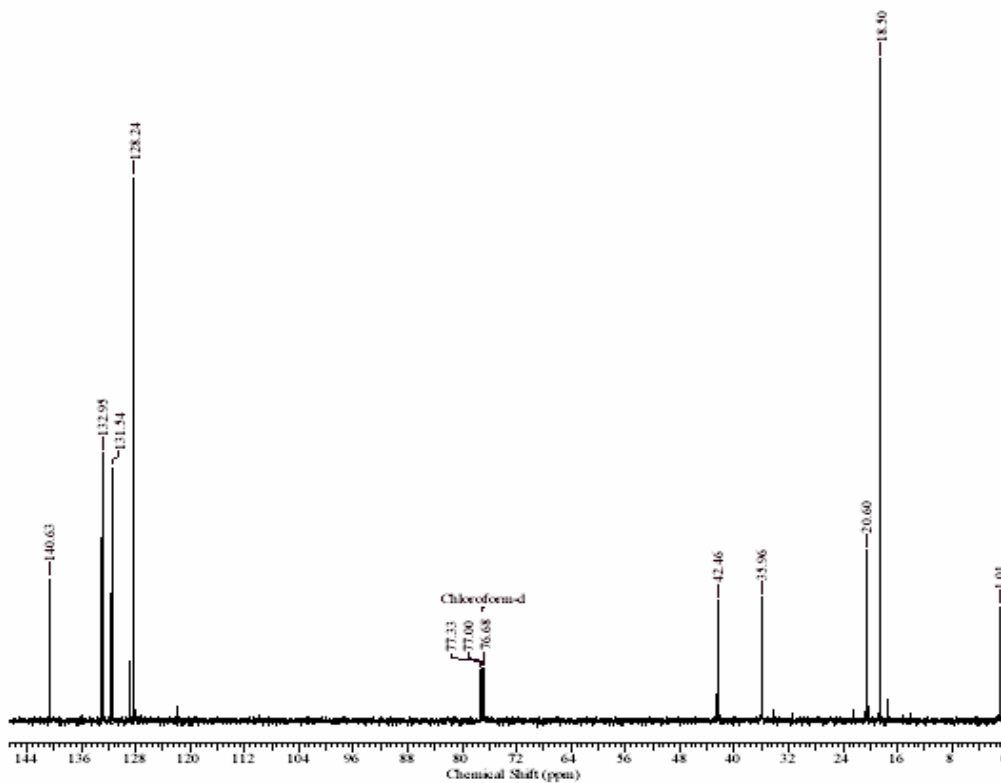
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ADNMEN-E301	
Date	Apr 8 2008	File Name	I:\NMR-8\NISAN2008\ADNMEN-E301_08Apr2008\PROTON_01	
Frequency (MHz)	399.52	Nucleus	1H	Number of Transients
Original Points Count	16384	Points Count	16384	Pulse Sequence
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	6410.26	
Temperature (degree C)	25.000			



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	0.13	50.8	0.7298
2	1.90	757.8	0.6288
3	2.24	895.6	1.0000
4	2.52	1008.7	0.5281
5	2.89	1155.0	0.6870
6	3.69	1473.5	0.1269
7	6.70	2677.4	0.4575
8	7.25	2896.6	0.0527

Ek 4. 2'nin ^1H -NMR spektrumu

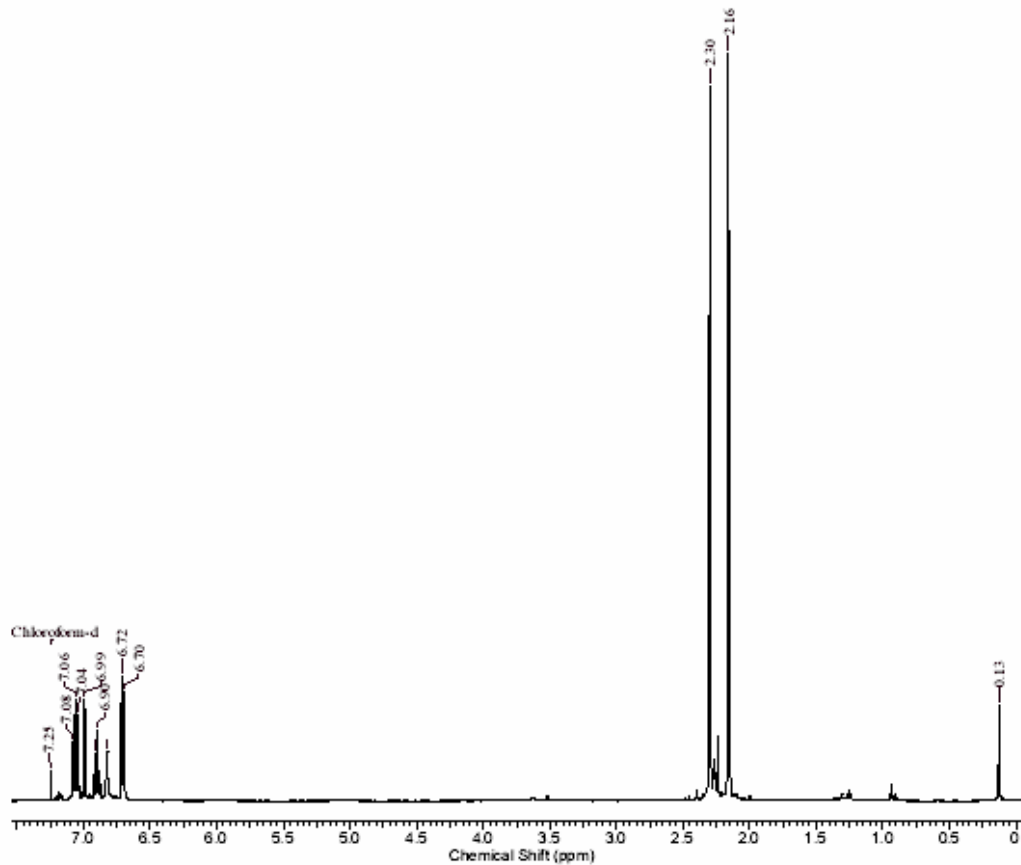
Acquisition Time (sec)	1.2845	Comment	ADNMEN-E301-C13
Date	Apr 8 2008	File Name	I:\NMR-8N\SAN2008\ADNMEN-E301-C13_08Apr2008\CARBON_01
Frequency (MHz)	100.47	Nucleus	¹³ C
Original Points Count	32768	Points Count	32768
Solvent	CHLOROFORM-D	Pulse Sequence	s2pul
Temperature (degree C)	25.000	Sweep Width (Hz)	25510.20



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	1.01	102.0	0.1730
2	18.50	1858.3	1.0000
3	20.60	2069.3	0.2585
4	35.96	3613.1	0.1870
5	42.46	4265.6	0.1824
6	76.68	7704.3	0.0805
7	77.00	7736.3	0.0791
8	77.33	7769.0	0.0776
9	128.24	12883.9	0.8213
10	131.54	13215.6	0.3829
11	132.95	13358.1	0.4044
12	140.63	14128.8	0.2145

Ek 5. 2'nin ¹³C-NMR spektrumu

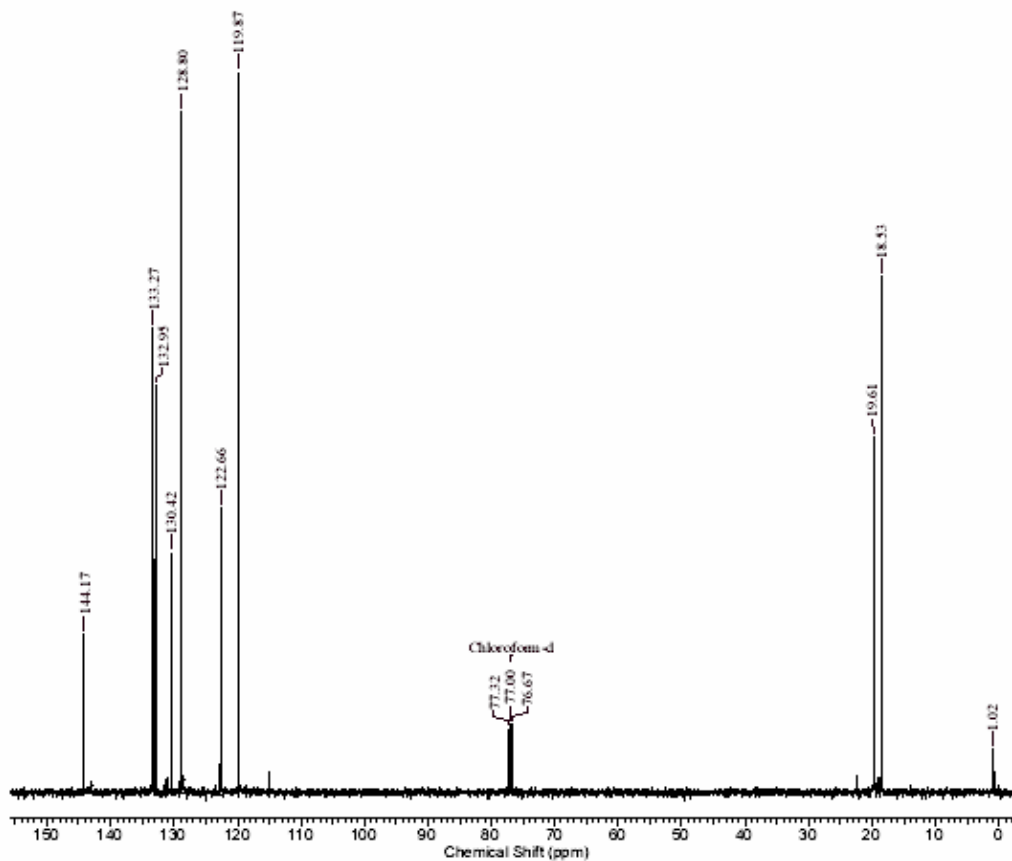
Acquisition Time (sec)	2 5559	Comment	ADNMEND-E302
Date	Apr 8 2008	File Name	L:\NMR-8NISA\2008\ADNMEND-E302_08Apr2008\PROTON_01
Frequency (MHz)	399.52	Nucleus	¹ H
Original Points Count	16384	Points Count	16384
Solvent	CHLOROFORM-D	Pulse Sequence	s2pul
Temperature (degree C)	25.000	Sweep Width (Hz)	6410.26



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	0.13	52.4	0.1287
2	2.16	862.3	1.0000
3	2.30	919.4	0.9577
4	6.70	2675.9	0.1477
5	6.72	2683.3	0.1685
6	6.83	2727.5	0.0967
7	6.90	2755.7	0.0965
8	6.92	2763.1	0.0961
9	6.99	2793.6	0.1373
10	7.04	2813.6	0.1173
11	7.06	2822.2	0.1377
12	7.08	2829.6	0.0807
13	7.25	2896.6	0.0414

Ek 6. 3'ün ¹H-NMR spektrumu

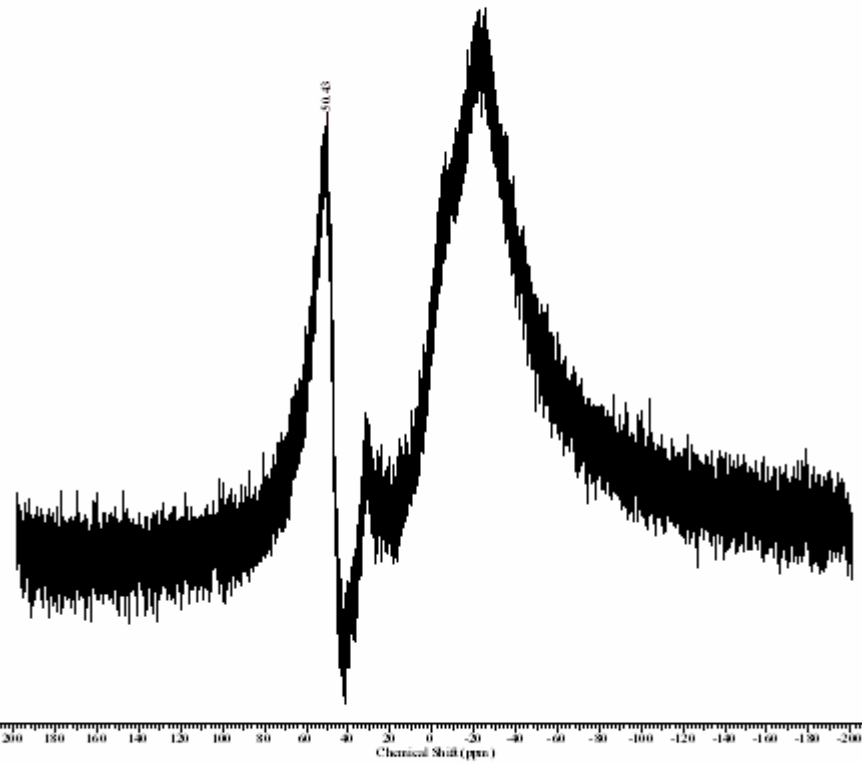
Acquisition Time (sec)	1.2845	Comment	ADNMEND-E 302	
Date	Apr 8 2008	File Name	I:\NMR-8NISAN2008\ADNMEND-E 302_08Apr2008\CARBON_01	
Frequency (Mhz)	100.47	Nucleus	¹³ C	Number of Transients
Original Points Count	32768	Points Count	32768	Pulse Sequence
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	25510.20	
Temperature (degree C)	25.000			



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	1.02	102.7	0.0591
2	18.53	1861.4	0.7172
3	19.61	1970.4	0.4945
4	76.67	7703.6	0.0941
5	77.00	7736.3	0.0960
6	77.32	7768.2	0.0883
7	119.87	12043.9	1.0000
8	122.66	12324.2	0.3950
9	128.80	12940.8	0.9464
10	130.42	13103.5	0.3324
11	132.95	13358.1	0.5642
12	133.27	13390.0	0.6444
13	144.17	14485.4	0.2207

Ek 7. 3'ün ¹³C-NMR spektrumu

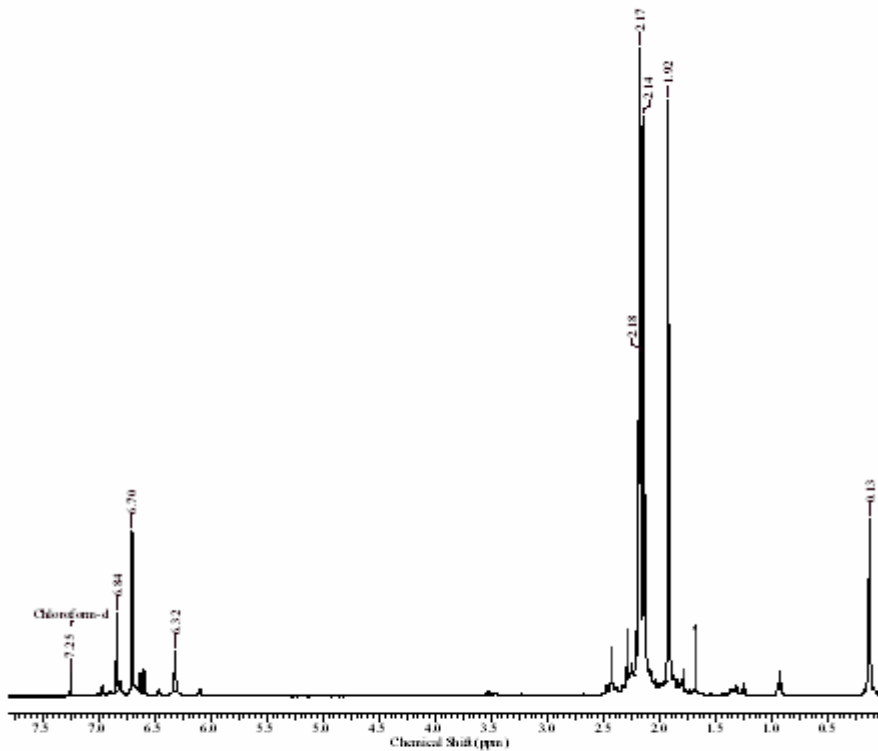
Acquisition Time (sec)	0.3195	Comment	E-377 IN CDCl ₃	Date	17 Jul 2008 09:27:28
File Name	C:\Documents and Settings\Erkan FIRINC\Desktop\11b\E-377E-377_001000.fid				
Frequency (MHz)	128.32	Nucleus	¹¹ B	Number of Transients	480
Original Points Count	16384	Points Count	16384	Pulse Sequence	zgdc
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	51282.05		
Temperature (degree C)	27.000				



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	50.43	6470.5	0.7981

Ek 8. 3'ün ¹¹B-NMR spektrumu

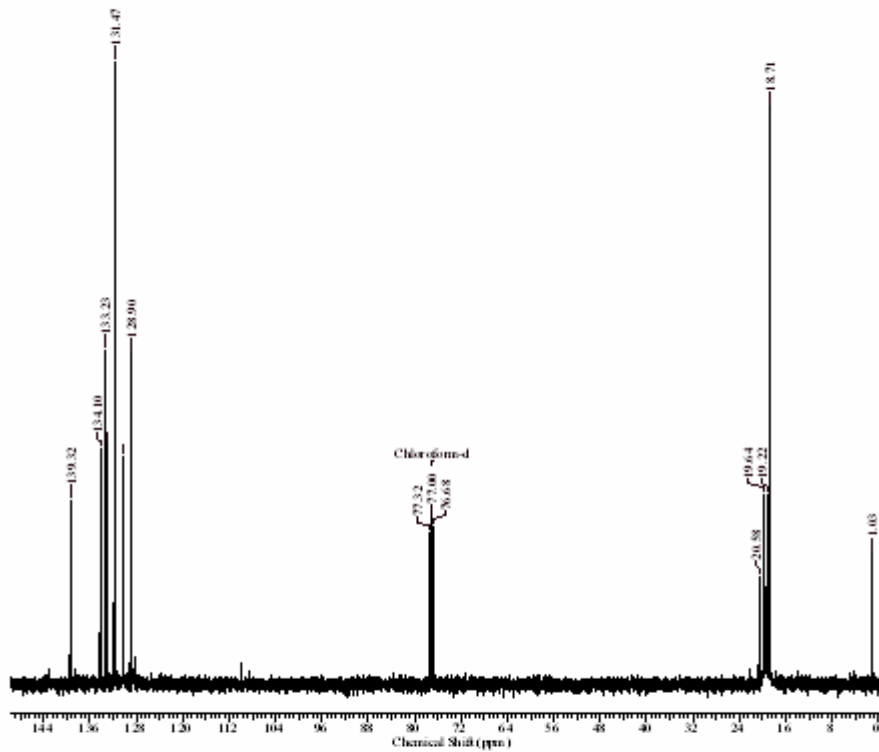
Acquisition Time (sec)	2.9559	Comment	ADU-E354	Date	Jun 23 2008
File Name	1:nmr-23 haziran 2008 ADU-E354_23 Jun 2008 PROTON_01				
Frequency (MHz)	399.52	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Original Points Count	16384	Points Count	16384	Pulse Sequence	zgpg
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	6410.26		
Temperature (degree C)	31.000				



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	0.13	52.8	0.2777
2	1.92	788.4	0.9190
3	2.14	853.7	0.8947
4	2.17	866.6	1.0000
5	2.18	872.1	0.5293
6	6.32	2523.7	0.0753
7	6.70	2677.0	0.2997
8	6.84	2732.2	0.1328
9	7.25	2896.6	0.0393

Ek 9. 4'ün ¹H-NMR spektrumu

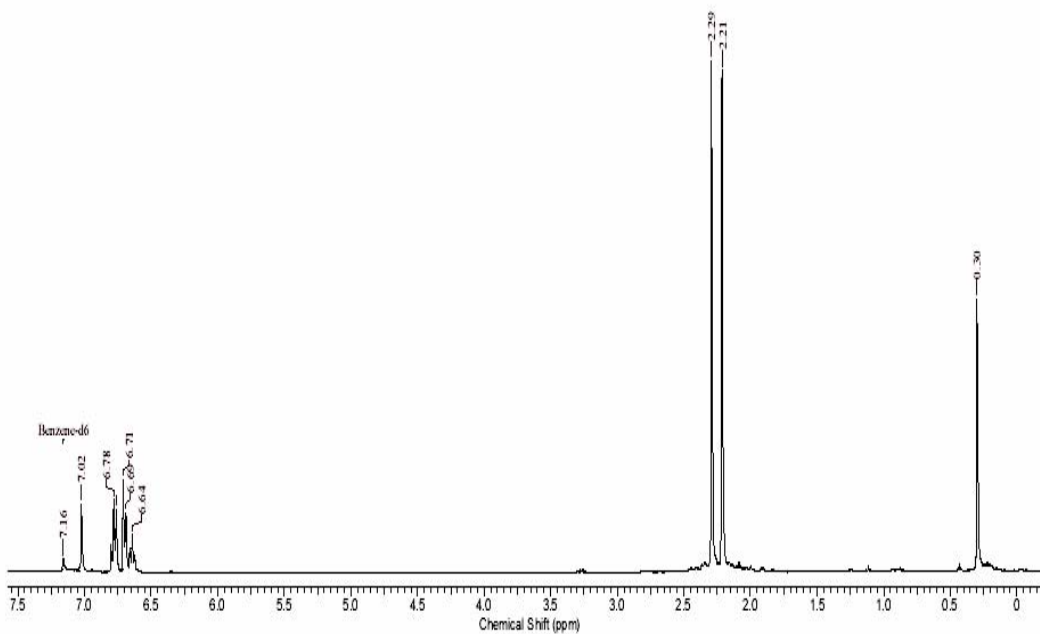
Acquisition Time (sec)	1.2845	Comment	ADU-E 354	Date	Jun 23 2008
File Name	I:\nmr-23 haziran2008\ADU-E354_23.Jun2008\CARBON_01				
Frequency (MHz)	100.47	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	512
Original Points Count	32768	Points Count	32768	Pulse Sequence	sgpul
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	25510.20		
Temperature (degree C)	31.000				



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	1.03	103.5	0.2100
2	18.71	1879.4	0.6270
3	19.22	1930.7	0.3049
4	19.64	1973.6	0.3043
5	20.58	2067.8	0.1736
6	76.68	7704.3	0.2534
7	77.00	7736.3	0.2640
8	77.32	7768.2	0.2427
9	128.90	12950.9	0.5314
10	130.32	13093.3	0.3658
11	131.47	13209.4	1.0000
12	132.64	13326.5	0.3869
13	133.23	13386.1	0.5368
14	134.10	13473.3	0.3784
15	135.32	13668.0	0.2953

Ek 10. 4'ün ¹³C-NMR spektrumu

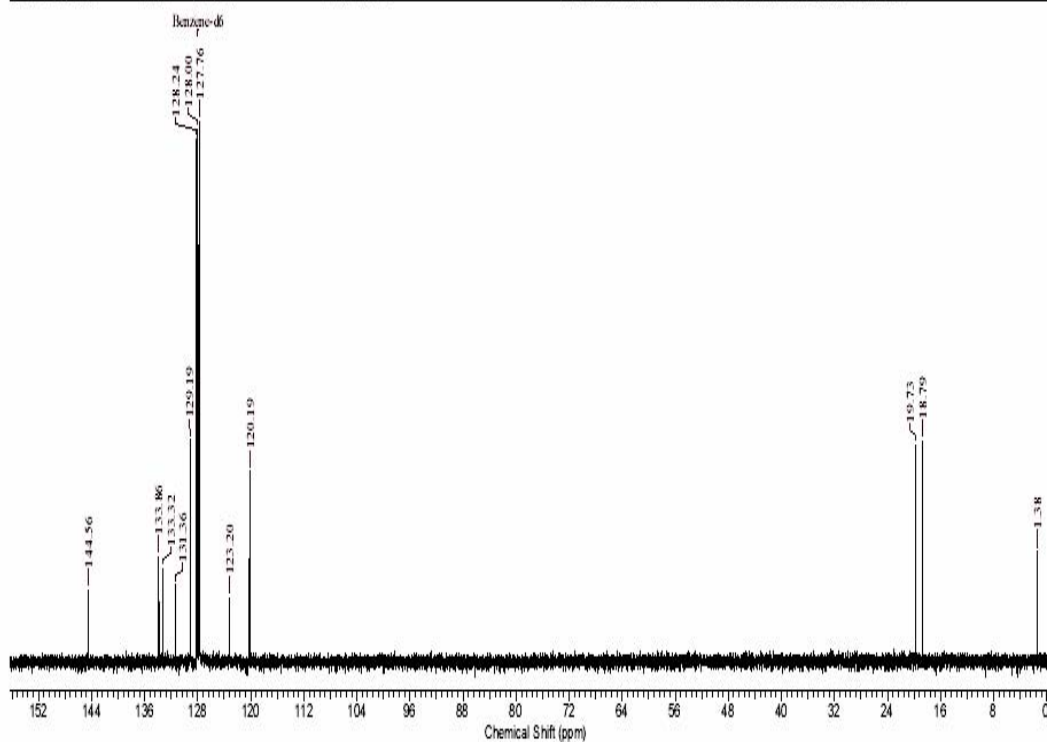
Acquisition Time (sec)	1.9976	Comment	E315	Date	Apr 18 2008	File Name	C:\Documents and Settings\XP\Desktop\E315-18nisan08
Frequency (MHz)	399.88	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8	Original Points Count	12764
Pulse Sequence	s2pui	Solvent	BENZENE-D6			Points Count	16384
						Sweep Width (Hz)	6389.78
						Temperature (degree C)	30.000



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	0.30	119.7	0.5332
2	2.21	885.3	0.9818
3	2.29	916.9	1.0000
4	6.64	2656.1	0.0707
5	6.69	2675.2	0.1140
6	6.71	2683.4	0.1799
7	6.76	2704.0	0.1207
8	6.78	2711.4	0.1396
9	7.02	2808.6	0.1312
10	7.16	2863.2	0.0224

Ek 11. 5'in ¹H-NMR spektrumu

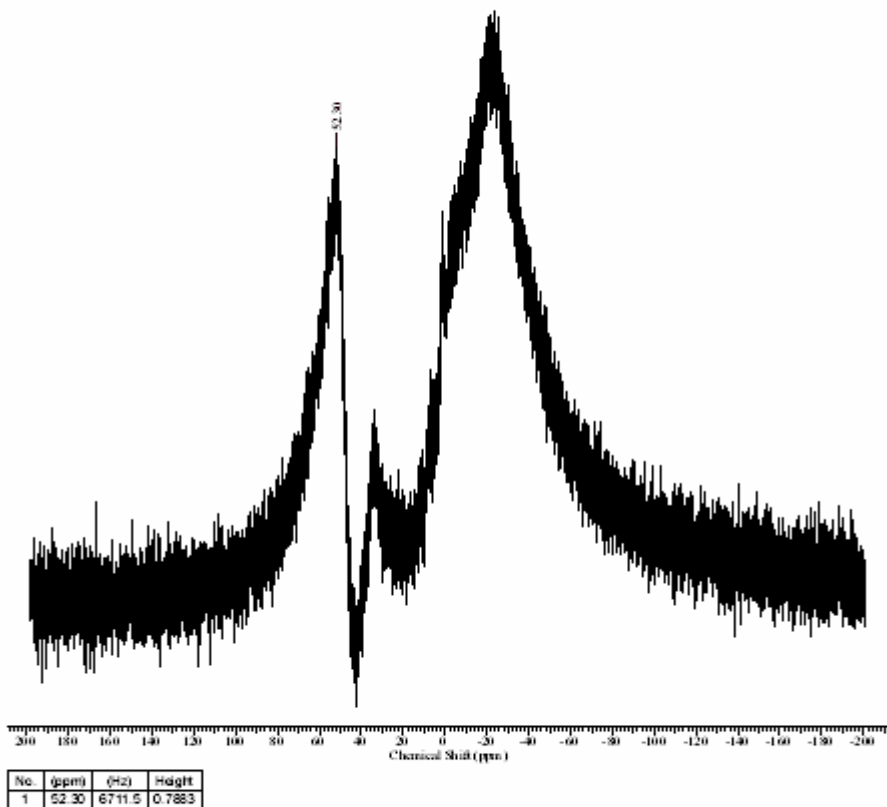
Acquisition Time (sec)	1.1994	Comment	E315	Date	Apr 18 2008	File Name	1:E315-18nisan08
Frequency (MHz)	100.56	Nucleus	^{13}C	Number of Transients	512	Original Points Count	30135
Pulse Sequence	s2pul	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	25125.63	Points Count	32768
						Temperature (degree C)	30.000



No.	(ppm)	(Hz)	Height	No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	1.38	138.4	0.2040	8	128.24	12895.6	0.9996
2	18.79	1889.8	0.4073	9	129.19	12991.4	0.4097
3	19.73	1984.1	0.4015	10	131.36	13210.0	0.1415
4	120.19	12086.6	0.3514	11	133.32	13407.0	0.1715
5	123.20	12388.7	0.1193	12	133.86	13460.7	0.1938
6	127.76	12847.3	1.0000	13	144.56	14537.3	0.1322
7	128.00	12871.8	0.9848				

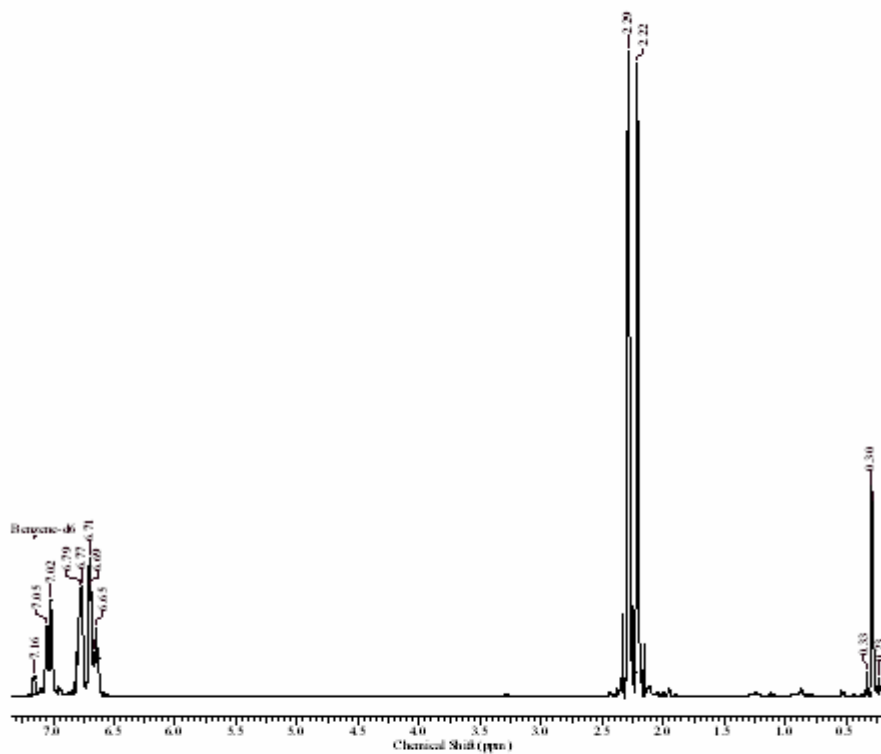
Ek 12. 5^oin ^{13}C -NMR spektrumu

Acquisition Time (sec)	0.3195	Comment	E-385/IN C6D6	Date	17 Jul 2008 11:26:56
File Name	C:\Documents and Settings\Ekan FIR\NC\1\Desktop\11b\E-385\E-385_001000f.d				
Frequency (MHz)	128.32	Nucleus	¹¹ B	Number of Transients	480
Original Points Count	16384	Points Count	16384	Pulse Sequence	zgdc
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	51282.05		
Temperature (degree C)	27.000				



Ek 13. 5²in ¹¹B-NMR spektrumu

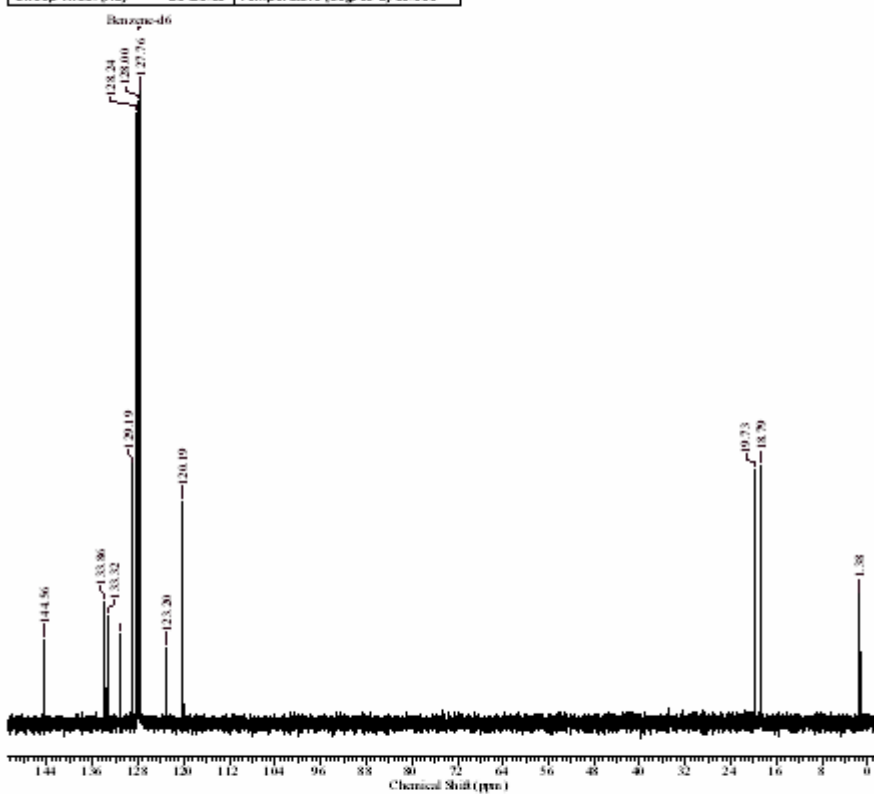
Acquisition Time (sec)	1.9976	Comment	E342	Date	Apr 18 2008
File Name	C:\E 342 18\Nolan 08				
Frequency (MHz)	399.88	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Original Points Count	12764	Points Count	16384	Pulse Sequence	s3pul
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	6389.78		
Temperature (degree C)	30.000				



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	0.23	92.0	0.0310
2	0.29	114.3	0.2815
3	0.29	116.2	0.3016
4	0.30	118.6	0.3268
5	0.33	133.8	0.0412
6	2.22	886.9	0.9800
7	2.29	916.2	1.0000
8	6.65	2658.4	0.1058
9	6.67	2665.8	0.0726
10	6.69	2676.3	0.1702
11	6.71	2681.4	0.2166
12	6.77	2708.8	0.1735
13	6.79	2713.8	0.1714
14	7.02	2808.2	0.1516
15	7.05	2819.9	0.1126
16	7.16	2863.2	0.0344

Ek 14. 6'nn ¹H-NMR spektrumu

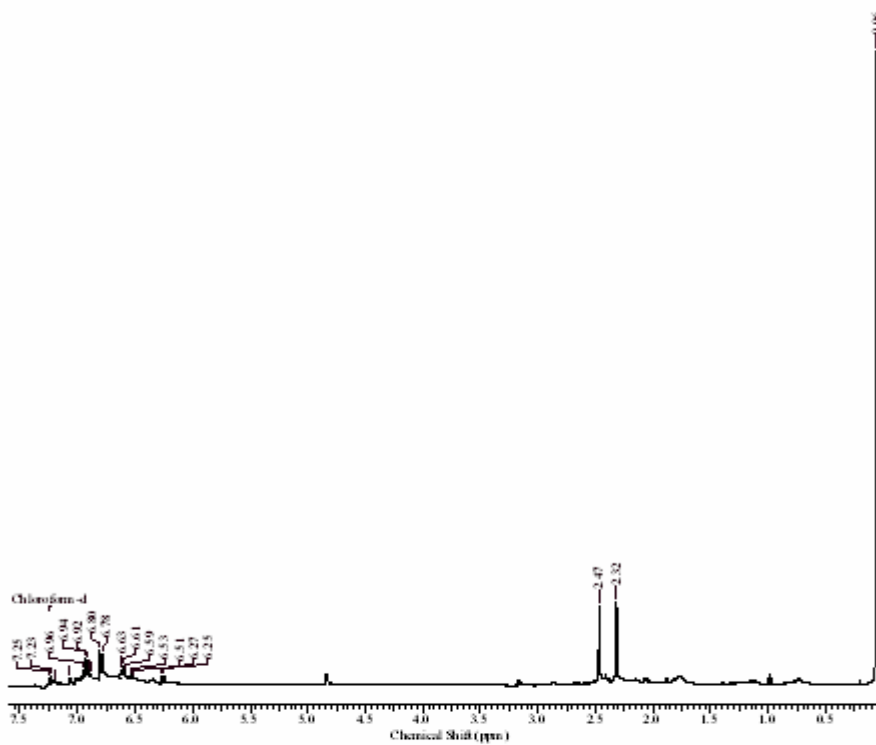
Acquisition Time (sec)	1.1594	Comment	E 342	Date	Apr 18 2008
File Name	C/E 342 18Nisan08			Frequency (MHz)	100.63
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	512	Original Points Count	30135
Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg	Solvent	BENZENE-D6
Sweep Width (Hz)	25125.63	Temperature (degree C)	30.000		



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	138	138.4	0.2040
2	18.79	1889.8	0.4073
3	19.73	1984.1	0.4015
4	120.19	12086.6	0.3514
5	123.20	12388.7	0.1193
6	127.76	12847.3	1.0000
7	128.00	12871.8	0.9848
8	128.24	12895.6	0.9666
9	129.19	12991.4	0.4097
10	131.36	13210.0	0.1415
11	133.32	13407.0	0.1715
12	133.86	13460.7	0.1938
13	144.56	14537.3	0.1322

Ek 15. 6'mn ¹³C-NMR spektrumu

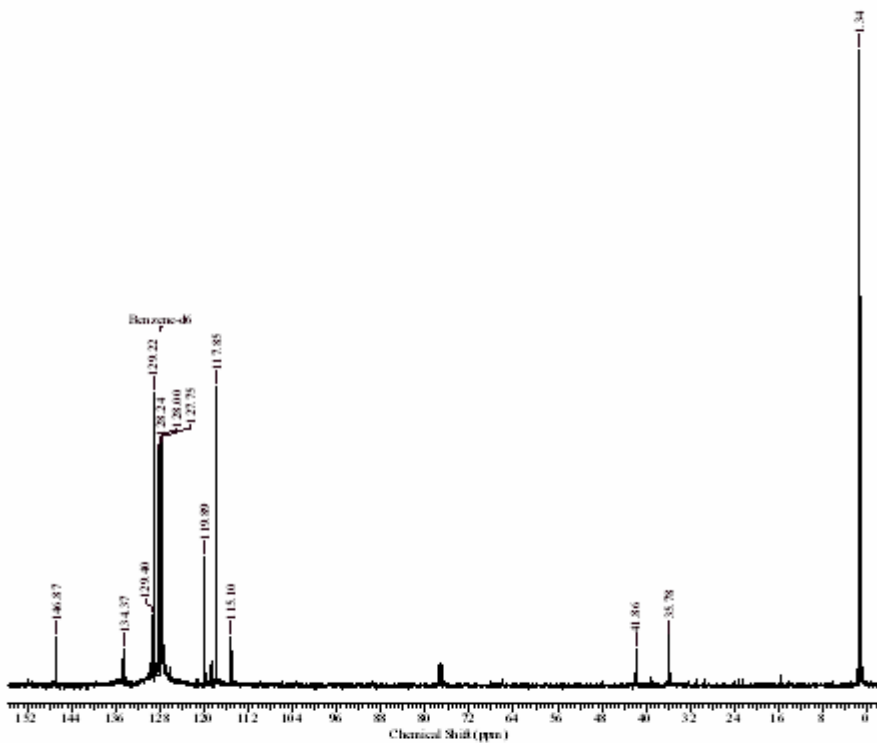
Acquisition Time (sec)	2.7329	Comment	E-386 in CDCl3 standard proton	
Date	18 Jul 2008 11:29:04			
File Name	C:\Documents and Settings\Ekan FIRINCI\Desktop\11b\E-386E-386_CDCl3.d			
Frequency (MHz)	399.95	Nucleus	¹ H	Number of Transients
Original Points Count	16384	Points Count	16384	Pulse Sequence
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	5995.20	
Temperature (degree C)	27.000			



No.	(ppm)	(Hz)	Height	No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	0.05	34.5	1.0000	12	6.80	2721.4	0.0550
2	2.32	927.2	0.1310	13	6.88	2751.8	0.0167
3	2.47	988.3	0.1247	14	6.90	2759.5	0.0213
4	6.25	2498.9	0.0144	15	6.92	2767.2	0.0389
5	6.27	2506.6	0.0135	16	6.94	2774.9	0.0417
6	6.51	2605.4	0.0112	17	6.96	2782.9	0.0231
7	6.53	2612.8	0.0148	18	7.07	2826.5	0.0103
8	6.99	2636.9	0.0209	19	7.19	2876.2	0.0043
9	6.61	2644.2	0.0300	20	7.21	2881.7	0.0051
10	6.63	2651.2	0.0220	21	7.23	2892.3	0.0126
11	6.78	2713.4	0.0486	22	7.25	2899.7	0.0064

Ek 16. 7'nin ¹H-NMR spektrumu

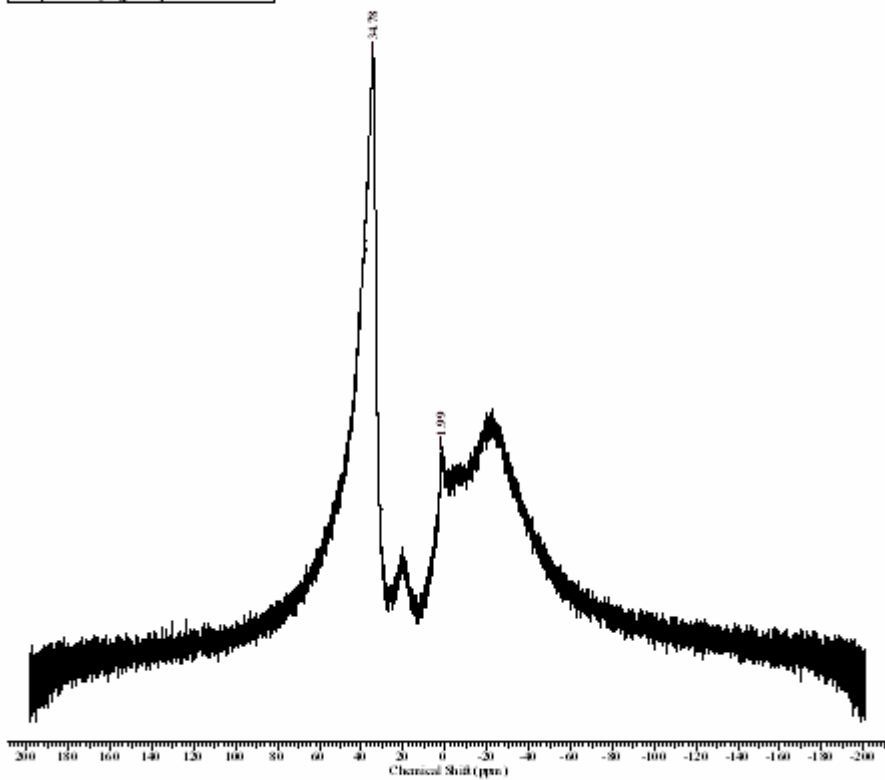
Acquisition Time (sec)	1.3271	Comment	E-386 in CDCl3 standard 13c		
Date	18 Jul 2008 11:48:16				
File Name	C:\Documents and Settings\Erkan FIRINCI\Desktop\11b\E-386\E-386_003000.fid				
Frequency (MHz)	100.628	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	600
Original Points Count	32768	Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	24691.36		
Temperature (degree C)	27.000				



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	134	134.6	1.0000
2	35.78	3698.7	0.0802
3	41.86	4209.8	0.0900
4	115.10	11576.4	0.0797
5	117.85	11853.0	0.4725
6	119.89	12068.7	0.2053
7	127.75	12849.2	0.3881
8	128.00	12874.0	0.3823
9	128.24	12898.1	0.3698
10	129.22	12966.9	0.4625
11	129.40	13014.9	0.1132
12	134.37	13514.5	0.0998
13	146.87	14771.5	0.0775

Ek 17. 7'nin ¹³C-NMR spektrumu

Acquisition Time (sec)	0.0099	Comment	E-385	Date	17 Jul 2008 07:23:44
File Name	C:\Documents and Settings\Ekan FIRINCI\Desktop\11b\E-385_0010001d				
Frequency (MHz)	128.32	Nucleus	¹¹ B	Number of Transients	480
Original Points Count	5125	Points Count	8192	Pulse Sequence	zgdc
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	51282.05		
Temperature (degree C)	27.000				



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	1.99	255.5	0.3730
2	34.78	4462.8	0.9889

Ek 18. 7'nin ¹¹B-NMR spektrumu

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Erkan FIRINCI

Doğum Yeri ve Tarihi: Eskişehir/ 02.05.1984

EĞİTİM DURUMU

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

Yüksek Lisans Öğrenimi:

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar

-SCI

-Diğer

b) Bildiriler

-Uluslararası

-Ulusal

c) Katıldığı Projeler

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

İLETİŞİM

E-posta Adresi: erkan-firinci@hotmail.com.

Tarih : 12.08.2008

