

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2015-YL-059**

**YENİ TETRABORİLALKEN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Banu BURSALI

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN

AYDIN-2015

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

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Banu BURSALI tarafından hazırlanan Yeni Tetraboril Alken Sentezi ve Karakterizasyonu başlıklı tez, 06.12.2013 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan	:Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN	ADÜ, Fen Ed. Fak.	
Üye	:Doç. Dr. Metin AK	PAÜ, Fen Ed. Fak.	
Üye	:Yrd. Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU	ADÜ, Fen Ed. Fak.	

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

Prof. Dr. Aydın ÜNAY
Enstitü Müdürü

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

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

..../..../20105

Banu BURSALI

ÖZET

YENİ TETRABORİLALKEN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Banu BURSALI

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışman: Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN

2015, 57 sayfa

Bor elementinin bazı anorganik yapılu bileşiklerinin araştırmalarının yapılmasına karşın organobor bileşikleri ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu tez çalışmasıyla amacımız bu eksiklikleri bir düzeyde de olsa gidermektir. Literatürde ilk kez Siebert ve çalışma arkadaşları tarafından 1,3,2-benzodioxaborol (kataşol) süstitüentli diboran (4) ile diborilasetilenin reaksiyonu sonucu tetraborilalen sentezlenmiştir. Bu yapı, bor atomlarına bağlı halkalı gruplar içermesinden dolayı reaktivitesinin düşük olduğu görülmektedir. Bu tez çerçevesinde sentezlenen tetraborilalkende bor atomlarına bağlı grupların fonksiyonel olmasından dolayı çok yönlü reaksiyonlara açıktır. Bu çalışmada önceden sentezlenen boriranilidenboran ile tetrametoksidiboran'ın reaksiyonu sonucu fonksiyonel gruplar içeren tetraborilalken sentezlenmiş olup, polar çözücüler içerisinde bor polihedraline dönüştüğü ^1H -, ^{13}C - ve ^{11}B -NMR spektrumlarıyla tespit edilmiştir. Dönüşüm ürününün yapısının tam olarak aydınlatılabilmesi için, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemine başvurulması gerekmektedir. Şuana kadar yapılan çalışmalarda tek kristal elde etmede başarılı olunamamıştır. Bu tetraborilalkenden dönüşüm ürünü olarak tek basamakta bor polihedraline geçiş mümkün olduğu belirlenmiştir. Benzer çalışmalar sonucu tetraborilalken sentezleneceği beklenirken farklı olarak diboret ve diboretan bileşikleri sentezlenmiştir. Yapıları ^1H -, ^{13}C - ve ^{11}B -NMR spektrumları ve tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Sözcükler: tetraboran, tetraborilalken, diboret, diboretan, borpolihedrali

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW TETRABORYLALKENE

Banu BURSALI

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN

2015, 57 sayfa

Although there are several studies about inorganic boron compounds; there are only few examples about organoboron compounds. In this study we aimed that supply lack of them. Tetraborylene was synthesised with reaction of catechol substituted diboron and diboryl acetylene. It was synthesised by Siebert et al. Tetraborylene is very stable because it doesn't have leaving group. In this study we synthesised reactive borylalkene from reaction of boriranlydeneborane and tetramethoxydiborane. Tetraborylalkene can convert to boron polyhedral in polar solvent. This polyhedral structure was characterised with ^1H -, ^{13}C - and ^{11}B -NMR spectroscopy techniques. We keep trying to get single crystal for X-Ray structural analysing. Boron polyhedral have potential importance to industry in this study we showed that it. The result of similar studies were expected that can be synthesised different type of diborate and diboretane were obtained.

Keywords: tetraborane, tetraborylalkene, diborate, diboratane, borpolyhedral

ÖNSÖZ

Ülkemiz bor mineralleri açısından dünyanın en zengin ülkesi olmasına karşın bu alandaki pazar payı oldukça düşüktür. Ülkemizde bu güne kadar bor elementinin bazı anorganik yapıları bileşiklerinin araştırmalarının yapılmasına karşın organobor bileşikleriyle ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu tez çalışmasıyla amacımız bu eksiklikleri bir düzeyde de olsa gidermektir.

Tez kapsamında daha çok diboran ve türevleriyle çalışılarak, tezde hedeflenen bileşiklere ve hedef bileşikler için çeşitli bor bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Asıl amacımız olan sentezlenen tetraborilalkenin apolar çözücüler ile polihedral bir yapı olan tetraborilalken dönüşüm ürününü elde etmektir. Ancak tek kristal elde edilemediği için yapı tam olarak aydınlatılamamıştır.

Öncelikle, tez konumun belirlenmesinden tezimin tamamlanmasına kadar her aşamasında bilgi, tecrübe, yardımlarıyla bana yön veren değerli hocam **Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN**' e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ders aşamamdaki bilgi birikimi, deneysel çalışmalarındaki tecrübelerini aktarması ile bana yardımcı olan **Yrd. Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU**' na, her türlü konuda bilgisini, fikirlerini, yardımlarını esirgemeyen **Arş. Gör. Erkan FIRINCI**' ye, hocam olmasından önce bir "abi" olan her zaman desteğini ve yardımlarını esirgemeyen **Arş. Gör. Hakan Can SÖYLEYİCİ**' ye, yine her zaman desteği ve yardımlarıyla yanımda olan sevgili arkadaşlarım **Sultan UYANIK** ve **Nuray YILMAZ**' a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı yürütebilmem için FEF-13032 no'lu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna ve 112T888 no'lu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projesi ile destek ve burs sağlayan **TUBİTAK**' a teşekkürü bir borç bilirim.

Bugüne kadar hep yanımda ve bana güvenerek arkamda olan sahip olduğum en değerli varlıklarım annem-babam **Suna-Mehmet BURSALI**, ablalarım **Burcu-Burçin BURSALI**' ye, her zaman yanımda olduğunu ve olacağını da bildiğim yol arkadaşım **Murat KORKMAZ**' a ve geriye kalan ailemin her bir bireyine teker teker sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
EKLER DİZİNİ.....	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	2
2.1. Diboranlar	2
2.1.1. Diboran (4) Bileşiklerinin Doymamış Bileşikleri ile Reaksiyonları	10
2.2. Boriranilidenboran Reaksiyonları	14
2.3. Hekzaboriletan, Tetraboriletan, Tetraboriletan	21
2.3.1. Hekzaboriletan	22
2.3.2. Tetraboriletan	23
2.3.3. Tetraboriletan	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1 Materyal	25
3.2. Yöntem.....	25
3.3. Deneysel Çalışmalar.....	27
3.3.1. 1,1-Diborilalken 1 Sentezi.....	27
3.3.2. Boriranilidenboran 2 Sentezi.....	28
3.3.3. 1,3-Dihidro-1,3-diboret 3 Sentezi	29

3.3.4. 1-{1'- bis (trimetilsilil) trimetilkalay metil}-3-bis (dimetilamino) azonyum-2,4-bis (duril) -2,4-diboretan-3-id 4 Sentezi	30
3.3.5. Tetraborilalken 5 Sentezi.....	31
3.3.6. Tetraborilalken Dönüşüm Ürünü 6 Eldesi.....	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Bileşik 3' ün NMR ve X-Işını Kırınımı Spektroskopisi İle Yapısının Aydınlatılması.....	34
4.2. Bileşik 4' ün NMR Spektroskopisi İle Yapısının Aydınlatılması	40
4.3. Bileşik 6' nın NMR Spektroskopisi İle Yapısının Aydınlatılması	43
4.4. Bileşik 2 ile Denen Çeşitli Reaksiyonlar.....	46
5. SONUÇ	47
KAYNAKLAR.....	49
EKLER	53
ÖZGEÇMİŞ.....	57

SİMGELER DİZİNİ

Dur= Duril

DFT= Yoğunluk fonksiyonel teori (Density Functional Theory)

Et= Etil

Et₂O= Eter

i-Pr= iso-propil

Me= Metil

Mes= Mezil

MeOH= Metanol

NMR= Nükleer rezonans spektrometresi

NMe₂= Dimetilamin

n-BuLi= n-ButilLityum

OMe= Metoksi

Ph= Fenil

PPh₃= Trifenilfosfin

t-Bu= Tersiyer Butil

TMP= Trimetilfosfin

THF= Tetrahidrofuran

π = pi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. B_2Cl_4 ' ün elektrik akımı ile sentezi	2
Şekil 2.2. B_4Cl_4 ' ün elektrik desarj ile sentezi.....	3
Şekil 2.3. Tetrahalodiboran B_2F_4 sentezi.....	3
Şekil 2.4. $B_2(NMe_2)_4$ 'ün sentezi	4
Şekil 2.5. $B_2(NMe_2)_4$ 'ün B_2Cl_4 ile sentezi	4
Şekil 2.6. Tetra (dialkilamino) diboran (4) türevlerinin sentezi.....	4
Şekil 2.7. Tetra (dialkilamino) diboran (4) bileşiklerinin lityumamid ile sentezi	5
Şekil 2.8. $X(Me_2N)B-B(NMe_2)X$ ' in sentezi	5
Şekil 2.9. $B_n(NMe_2)_{n+2}$ ' nin sentezi	5
Şekil 2.10. B_4tBu_4 ve $B_4tBu_4^-$ sentezi	6
Şekil 2.11. Siklo- $B_n(NEt_2)_n$ ' nin sentezi.....	6
Şekil 2.12. Dihaloboranın sentezi	6
Şekil 2.13. Haloboraların indirgenme reaksiyonları	7
Şekil 2.14. $ClRB-BRCl$ ' in sentezi	8
Şekil 2.15. $(OR)_2B-B(OR)_2$ ' nin sentezi.....	8
Şekil 2.16. $Cl(NMe_2)B-B(NMe_2)Cl$ ' un sentezi	9
Şekil 2.17. 1,2-Diklor-1,2-didurilboran' ın sentezi.....	10
Şekil 2.18. Tetrametoksidiboran (4)' ün sentezi	10
Şekil 2.19. 1,1-Diborilalken sentezi	10
Şekil 2.20. 1,2-Diborilalken sentezi	11
Şekil 2.21. 1,2 konumlarından bağlı farklı süstitüentli diborilalken	11
Şekil 2.22. Boriranilidenboran sentezi	11
Şekil 2.23. 1,3-Dihidro-1,3-diboret sentezi	12
Şekil 2.24. Farklı süstitüentli 1,3-dihidro-1,3-diboret	12
Şekil 2.25. Boriranilidenboran ve oxadiborol sentezi	12

Şekil 2.26. 1,4-Diklorodiborilalken izomeri.....	13
Şekil 2.27. İzoelektronik diboret	13
Şekil 2.28. Boriranilidenboran ve diboret yapıları	13
Şekil 2.29. Metilenboran çeşitleri.....	14
Şekil 2.30. Metilenboranların hesaplanmış bağ açıları.....	14
Şekil 2.31. Allen oluşumu	15
Şekil 2.32. Metoksiborilmetilenboran sentezi	15
Şekil 2.33. Klorometoksimetilenboran sentezi.....	15
Şekil 2.34. Dikarbapentaboran (5) sentezi	16
Şekil 2.35. Pinakolboril-1, 2-diboretan sentezi	16
Şekil 2.36. 1, 3, 2-Benzodioxaboroldiboriran sentezi	17
Şekil 2.37. Bishomodiboriranid sentezi.....	17
Şekil 2.38. 1, 2-Diboretan Sentezi.....	17
Şekil 2.39. 1, 3-Dihidrodiboret sentezi.....	18
Şekil 2.40. Boriranilidenboranın Co ve Pt kompleksleriyle oluşturduğu sentez reaksiyonu	18
Şekil 2.41. Borilborinan sentezi	19
Şekil 2.42. Metilenboran, borilmetilenboran ve 6-Sila-2,7-diborabisiklo [3.1.1] hept-3-en'in sentezi	20
Şekil 2.43. Boriranilidenborana SnCl ₂ ilavesi ile diboret dönüşümü	20
Şekil 2.44. Boriranilidenborana AlMe ₃ ilavesi ile diboret dönüşümü.....	21
Şekil 2.45. Boriranilidenboranın PPh ₃ eklenmesi ile dönüşümü.....	21
Şekil 2.46. Kataşoldiboran (4) ve kataşoldiborilasetilen.....	22
Şekil 2.47. Hekzaboriletan sentezi	23
Şekil 2.48. Tetraboriletan sentezi	23
Şekil 2.49. Tetraboriletan sentezi	24
Şekil 3.1. 1, 1-Diborilalken sentezi	27

Şekil 3.2. Boriranilidenboran sentezi	28
Şekil 3.3. 1, 3-Dihidro-1, 3-diboret sentezi	29
Şekil 3.4. 1-{1'-bis (trimetilsilil) trimetilkalay metil}-3-bis (dimetilamino) azonyum-2,4-bis (duril) -2,4-diboretan-3-id sentezi.....	30
Şekil 3.5. Tetraborilalken sentezi.....	31
Şekil 3.6. Tetraborilalken dönüşüm ürünü için önerilen yapılar	32
Şekil 4.1. Bileşik 3' ün oda koşullarında $CDCl_3$ içerisindeki 1H -NMR spektrumu .	34
Şekil 4.2. Bileşik 3' ün oda koşullarında $CDCl_3$ içerisindeki ^{13}C -NMR spektrumu	35
Şekil 4.3. Bileşik 3' ün oda koşullarında $CDCl_3$ içerisindeki ^{11}B -NMR spektrumu	35
Şekil 4.4. Bileşik 3' ün ORTEP diyagramı	37
Şekil 4.5. Bileşik 4' ün oda koşullarında C_6D_6 içerisindeki 1H -NMR spektrumu ...	40
Şekil 4.6. Bileşik 4' ün oda koşullarında C_6D_6 içerisindeki ^{13}C -NMR spektrumu ..	41
Şekil 4.7. Bileşik 4' ün oda koşullarında C_6D_6 içerisindeki ^{11}B -NMR spektrumu ..	41
Şekil 4.8. Bileşik 4' ün ORTEP (?) diyagramı.....	42
Şekil 4.9. Bileşik 6' nın Oda Koşullarında C_6D_6 içerisindeki 1H -NMR spektrumu.	43
Şekil 4.10. Bileşik 6' nın oda koşullarında C_6D_6 içerisindeki ^{13}C -NMR spektrumu	44
Şekil 4.11. Bileşik 6' nın oda koşullarında C_6D_6 içerisindeki ^{11}B -NMR spektrumu	44
Şekil 4.12. Bileşik 2 ile denenen çeşitli reaksiyonlar	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Çeşitli 1, 3-dihidro-1, 3-diboretlerin karakteristik ^{11}B - ve ^{13}C NMR verileri.....	36
Çizelge 4.2. Bileşik 3 için seçilmiş geometrik parametreler.....	37
Çizelge 4.3. Bileşik 3 için kristolografik veriler özeti ..	38
Çizelge 4.4. Farklı süstitüentli 1, 3-dihidro-1, 3-diboret türlerinin kristolografik verileri.....	39

EKLER DİZİNİ

Ek 1. 1, 1-Diborilalken ^1H -NMR spektrumu	53
Ek 2. Boriranilidenboran ^1H -NMR spektrumu	54
Ek 3. Tetraborilalken ^1H -NMR spektrumu	55

GİRİŞ

Borpolihedralleri (kafes yapılı poliboranlar) günümüzde enerji sektöründen başlayıp cam endüstrisine kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Kafes yapılı poliboranlar enerjide sektöründe nano küreler gibi H₂-gazının kafes yapılarında hapsedilerek depolanması ve birlikte yanarak petrol yakıtlarına göre yüksek bir enerji vermesi uzay ve deniz altı gemilerinde kullanılmasına neden olmuştur. Çimento ve seramik sektöründe katkı maddesi olarak kullanılması yüksek ısılara karşı dayanıklılığı artırmıştır. Askeri malzemelerde patentli olarak kullanıldığı bilinmektedir. Burada asıl önemli olan borpolihedrallerinin uzun reaksiyon basamaklarıyla pek de kolay olmayan yöntemlerle sentezlenmesidir.

Bu tez kapsamında tetraboranlardan doğrudan borpolihedrallerine geçişi mümkün kılınmaktadır. Elde edilen ‘tetraborilalken’ ardından borpolihedrali olan ‘tetraborilalken dönüşüm ürünü’ literatüre kazandırılmıştır. ¹H, ¹³C ve ¹¹B NMR verileri tamam olup, X-Ray’inin eksikliği nedeniyle yapının tam olarak aydınlatılması sağlanamamıştır. Ancak NMR verileri incelendiğinde ortaya çıkan yapı bir “borpolihedral”dir.

Tetra boril aken sentezi için gerekli çıkış bileşiği olan boriranilidenboran, tetrakisdimetilaminoboran ve trimetilsililmetilbisdimetilaminoboran ile reaksiyona sokulmuş, literatürde var olan ancak X-Işını kırınımı yöntemi ile yapı henüz aydınlatılamamıştır. Bu tez kapsamında ilk kez 1, 3-dihidro-1, 3-diboret’in kristalografik olarak yapısı aydınlatılmıştır.

Bununla birlikte boriranilidenboranın dimetilaminotrimetilkalay ile reaksiyonu sonucunda ise 1-{1’- bis (trimetilsilil) trimetilkalay metil}-3-bis (dimetilamino) azonyum-2, 4-bis (duril) -2, 4-diboretan-3-id sentezi gerçekleştirilmiş ve ¹H, ¹³C ve ¹¹B NMR verileri ile X-Ray’i alınarak yapı aydınlatılmıştır.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

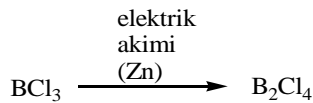
2.1. Diboranlar

Bor atomları elektronca zengin bağlarla ürünleri oluşturmaktadır (B_xR_{x+2}) . Ancak ürün çeşitliliği bakımından karbon içeren bağlar literatürde daha fazladır. B-B bağı içeren moleküllerin iki önemli zorluğu vardır. Bunlar B-B bağı içeren moleküllerin sentez ve stabilitesidir. Bu zorluk bor atomunda bulunan boş p orbitalinden kaynaklanmaktadır ki bu özelliği nükleofillerin hedefi olmasını sağlamaktadır. Buna rağmen dialkilamino ya da alkoksi gibi süstitüentler içeren bor atomlarının π bağı yapma özelliği ile de nükleofilik ataklar olmaktadır. Tiznado, Boldyrev vd. boranların teorik hesaplamalarını yapmışlar ve B_nH_{n+2} ($n=2-5$) sp^2 hibritleşmesi yaptığını, uzun zincirlere sahip olabileceğini ve klasik olmayan molekül yapılarına sahip olabileceğini çalışmalarlarıyla göstermişlerdir. Uzun zincirli boranların büyük çoğunluğu yörüngelerindeki elektron eksikliğini gidermek istedikleri için π bağı yapısında olmak istemektedir (Braunsweig vd., 2013) .

C-C bağları için sayısız gelişmiş metot vardır ve bu bağların yapı oluşması için olağanüstü sentez reaksiyonları geliştirilmiştir. C-C bağlarının sentez reaksiyonları ile B-B bağlarının sentez reaksiyonları karşılaştırıldığında B-B bağı içeren sentez reaksiyonlarının C-C bağı içeren sentez reaksiyonları kadar üzerinde çalışılmadığı aşikardır (Marder vd., 1998) .

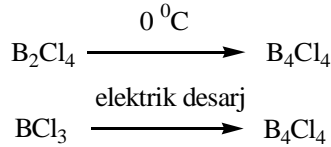
B-B bağı içeren sentez reaksiyonları ile ilgili çalışmalar yıllar önce çalışılmaya başlamıştır ve organik kimyada diboranların önemi her geçen yıl daha da artmaktadır (Marder vd., 1998) .

Stocks (1925) ilk kez B-B bağı içeren sentez reaksiyonunu yani diboran bileşiğini sentezlemiştir. İlk diboran (4) bileşiği olan tetraklorodiboran (4) , B_2Cl_4 , sıvı bor triklorür içine batırılmış civa elektrotlar arasındaki elektrik deşarjı ile sentezlenmiştir. Yan ürün olarak elementel bor, $ZnCl_2$ ve reaksiyona girmemiş BCl_3 ayrılmıştır (Wartik vd., 1949).



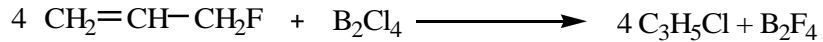
Şekil 2.1. B_2Cl_4 ' ün elektrik akımı ile sentezi

Ardından Schlesinger ve çalışma arkadaşları, bu sentez üzerine çalışmış ve iki Hg elektrot arasındaki deşarj etkisi üzerinden $\text{BCl}_{3(g)}$ geçirerek sentezi gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de B_2Cl_4 'ün ve B_4Cl_4 'e kendiliğinden dönüştüğünü gözlemlemişlerdir. Bileşik B_4Cl_4 klasik siklotetaboran veya klasik olmayan tetrahedron yapısında olabileceği öngörüsünü savunmuşlardır (Wartik vd., 1949) .



Şekil 2.2. B_4Cl_4 ' ün elektrik deşarj yöntemi ile sentezi

Wartik, Moore ve Schlesinger'in birbirinden bağımsız olarak yaptığı çalışmalarda, bortriklorürün metallere, 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. Tetrahalodiboran olan B_2F_4 , allilflorür ile B_2Cl_4 'ün $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de ki tepkimesiyle sentezlenmiştir (Ceroni vd., 1959).

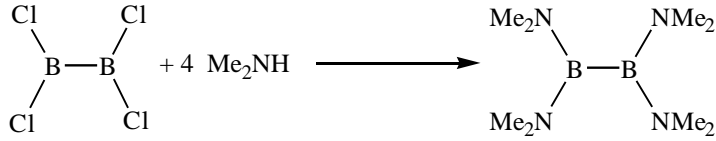


Şekil 2.3. Tetrahalodiboran B_2F_4 'ün sentezi

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

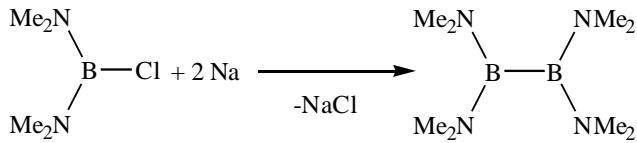
Tetrahalodiboran (4) bileşikleri termal olarak kararsız yapılar olduğundan, sentez çalışmalarında kullanılabilecek kararlı diboran (4) bileşiklerinin elde edilebilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda diboran bileşiklerine bağlı donör grupların yapıyı daha kararlı hale getirdiği görülmüştür. Örneğin tetra (dimetilamino) diboran (4) ($\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$) en az $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar, tetraalkoksidiboranlar ($\text{B}_2(\text{OR})_4$) ise $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve üzerinde termal olarak kararlıdır (Brotherton vd., 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 vd., 1954) .



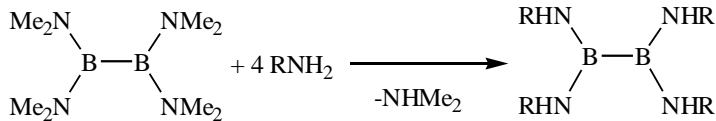
Şekil 2.4. $B_2(NMe_2)_4$ 'ün sentezi

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 ve aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Brotherton vd., 1960). Bu yöntemle $B_2(NMe_2)_4$ 'ün sentezi, B_2Cl_4 kullanılarak yapılan yöntemle göre daha yüksek verimle gerçekleştirilmiştir.



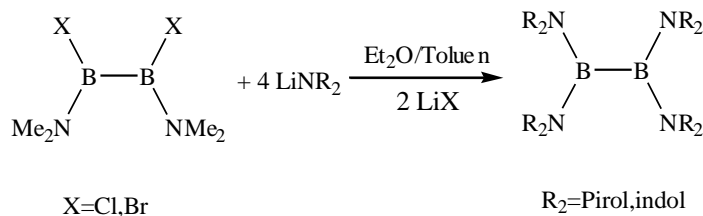
Şekil 2.5. $B_2(NMe_2)_4$ 'ün B_2Cl_4 ile sentezi

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



Şekil 2.6. Tetra (dialkilamino) diboran (4) türevlerinin sentezi

$B_2(NMe_2)_2X_2$ türevleri de çeşitli lityumamidlerle reaksiyona girerek tetra (dialkilamino) diboran (4) bileşiklerinin sentezinde kullanılmaktadır (Nöth vd., 1999) .

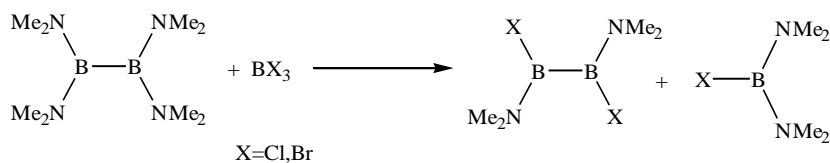


Şekil 2.7. Tetra (dialkilamino) diboran (4) bileşiklerinin lityumamid ile sentezi

Diboran (4) bileşiklerinin sentezi için $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ önemli bir çıkış maddesidir. B_2Cl_4 , $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ 'den daha reaktif bir bileşik, fakat oda sıcaklığı ve üzerinde kararlı olmamasından dolayı kullanımı sentez açısından kısıtlıdır. $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ argon ya da azot atmosferinde $200\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kararlıdır ve $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' de saf oksijen ile reaksiyona girmemektedir. Ayrıca atmosferik koşullar altında $195\text{-}208\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında değişime uğramadan destile edilerek tekrar kolaylıkla saflaştırılabilir (Brotherton vd., 1960).

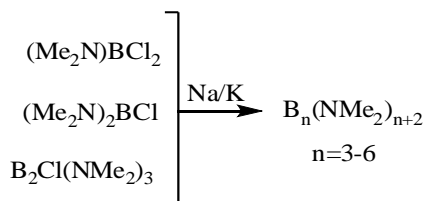
$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ 'ün BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ile reaksiyonuyla $\text{B}(\text{NMe}_2)_2\text{X}$ ve $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{X}$ bileşikleri sentezlenebilir.

Bu reaksiyon sonucu elde edilen $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{X}$ aril, alkil veya farklı grupların bağlı olduğu diboran (4) bileşiklerinin sentezi için oldukça önemli bir çıkış maddesidir.



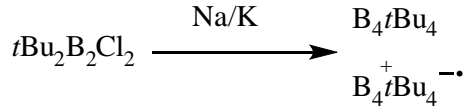
Şekil 2.8. $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{X}$ ' in sentezi

$\text{B}(\text{NMe}_2)_2\text{X}$ metalik indirgeme reaksiyonuyla tekrar $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ 'ün sentezlenmesi için kullanılan önemli bir monoboran türevidir (Nöth vd., 1962).



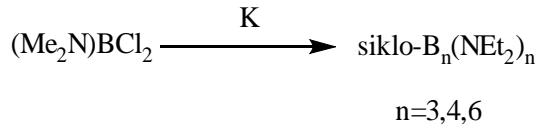
Şekil 2.9. $\text{B}_n(\text{NMe}_2)_{n+2}$ 'nin sentezi

Berndt (1982) $t\text{-Bu}_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ ve Na/K ile siklittetraboran ve radikalik anyon olan $\text{Bu}t\text{Bu}^-$ elde etmiştir ve ESR spektrometresiyle yapıyı belirlemiştir.



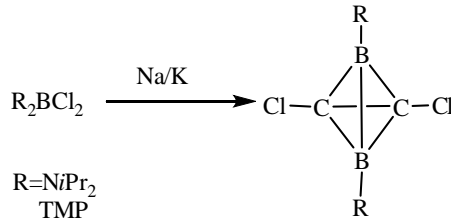
Şekil 2.10. B_4tBu_4 ve $\text{B}_4^+t\text{Bu}_4^-$ sentezi

Baudler ve Siebert grubu haloboran ve dihaloboran (4) bileşiklerinin siklotriboran, tetraboran ve hegzaborana indirgenmesi üzerine yoğunlaştılar.



Şekil 2.11. Siklo- $\text{B}_n(\text{NEt}_2)_n$ 'nin sentezi

Power ve Siebert (1999) alışılmış olmayan diborat tuzunu sentezlemiştir. Dihaloboran ile terfenilin indirgenmesi reaksiyonuyla sentezlenmiştir.

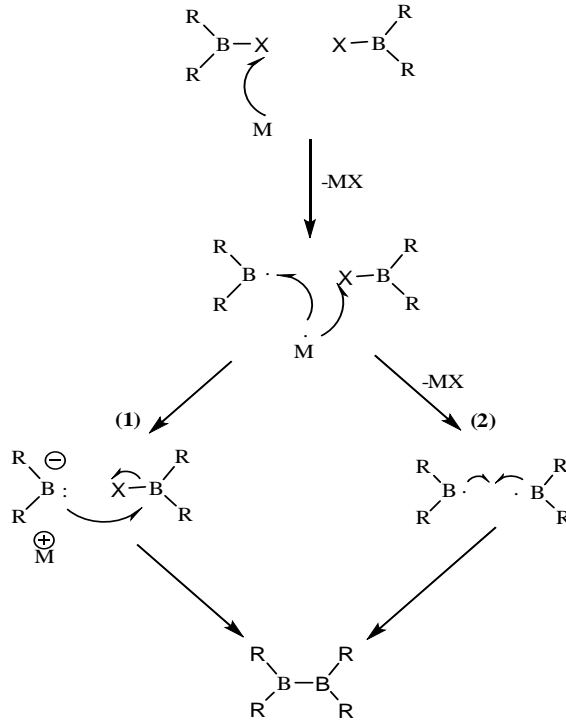


Şekil 2.12. Dihaloboranın sentezi

Şimdilerde bile, haloboranların indirgenme reaksiyonları tam olarak belli değildir. İki önemli mekanizma öngörülmektedir.

Bunlar;

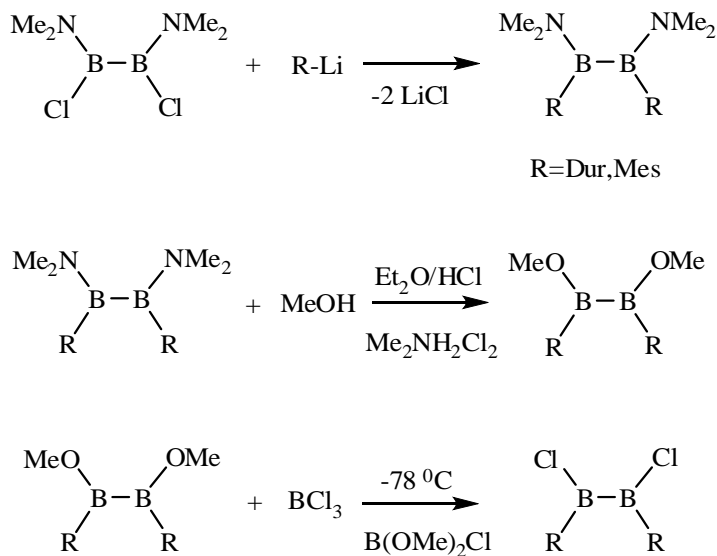
- 1) Boranın iki elektron indirgenmesiyle borilanyona dönüşümü (haloboranların nükleofilik atak yapması)
 - 2) İki boril radikalinin bir elektron indirgenmesi
- Henüz iki reaksiyon sonucunda elde edilen bileşikler izole edilememiştir.



Şekil 2.13. Haloboranların indirgenme reaksiyonları

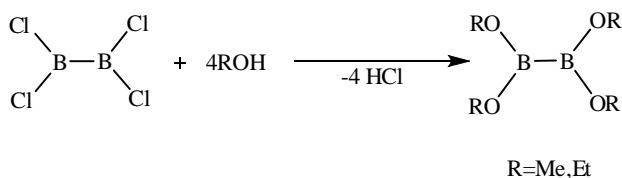
1988 yılında, ilk diaril sübtitüe diboran (4) bileşiği $(Dur)(NMe_2)B-B(NMe_2)(Dur)$, $Cl(Me_2N)B-B(NMe_2)Cl$ ile durillityumun reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Hunold vd., 1988). Başka bir diarildiboran (4) bileşiği olan $(Mes)(NMe_2)B-B(NMe_2)(Mes)$, benzer şekilde mezitillityumun $Cl(Me_2N)B-B(NMe_2)Cl$ ile reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Homer vd., 1998) .

$R(Me_2N)B-B(NMe_2)R$ bileşiklerinden şekilde gösterildiği gibi $ClRB-BRCl$ bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilebilir.

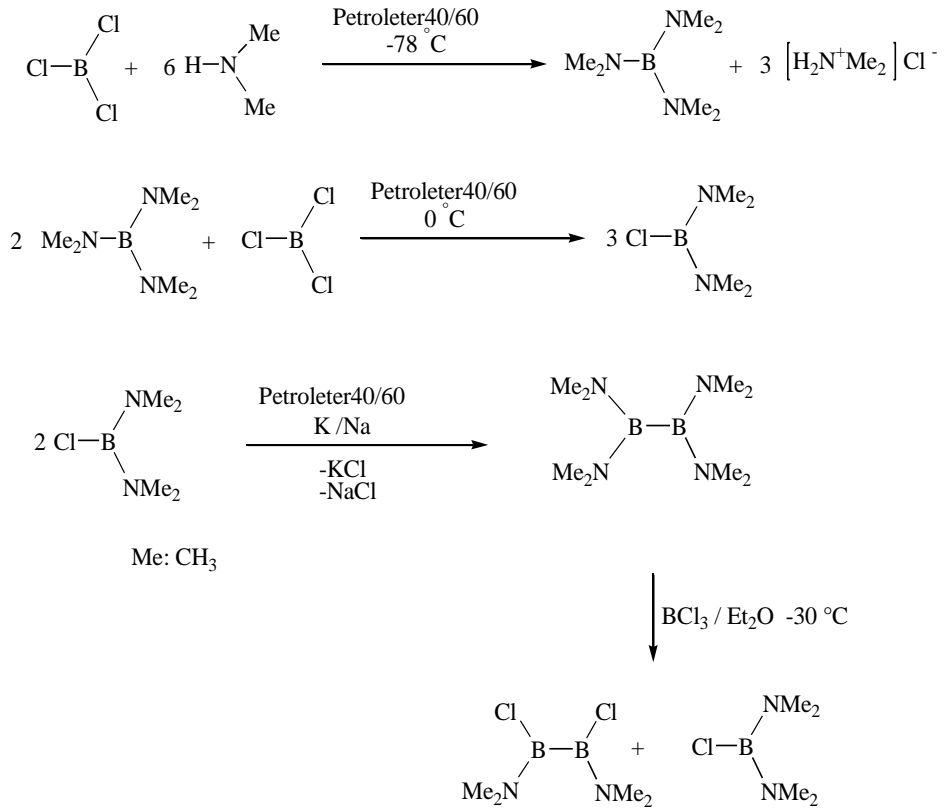


Şekil 2.14. ClRB-BRCl'in sentezi

$\text{B}_2(\text{OR})_4$ genel formülüne sahip diboran (4) bileşikleri geçiş metallerinin kullanıldığı kataliz tepkimelerinde kullanılan önemli reaktiflerdir. Bu reaktiflerin kullanıldığı ilk kataliz reaksiyonu, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ metal kompleksi kullanılarak alkillerin diborasyon reaksiyonudur (Ishiyama vd., 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 vd., 1954).

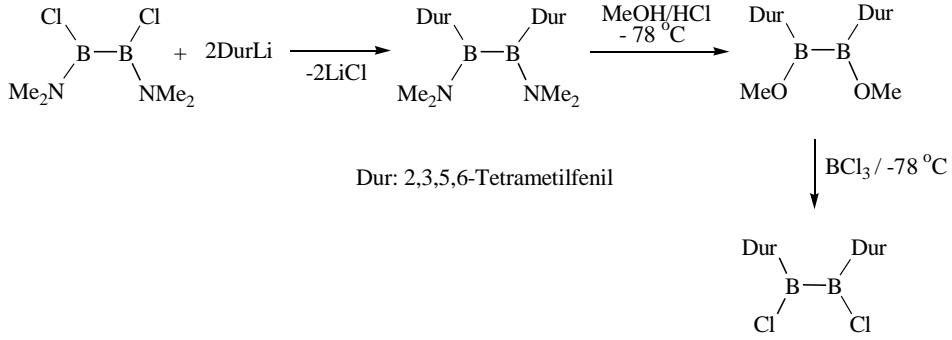
Şekil 2.15. $(\text{OR})_2\text{B}-\text{B}(\text{OR})_2$ 'nin sentezi

Brotherton (1960) sentezlenmiş olan $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$, diboran sentezleri için öncü olmuştur. Nöth (1962) yılında yapmış olduğu bir çalışma ile sentezlenen tetrakisdimetilaminodiborandan $\text{BCl}_{3(g)}$ geçirilmesi sonucu 1,2-dikloro-1,2-bisdimetilaminodiboran sentezini gerçekleştirmişlerdir.



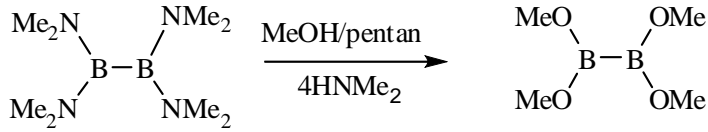
Şekil 2.16. Cl(NMe₂)B-B(NMe₂)Cl 'un sentezi

İlk kez Hunold (1988) sentezlenmiş 1,2-dikloro-1,2-bisdimetilaminodiboran'ın durillityumla (DurLi) tepkimesi sonucu 1,2-bisdimetilamino-1,2-didurildiboran ve bunda asitli ortamda metanol ile tepkimesi sonucu 1,2-dimetoksi-1,2-didurildiboran'ın sentezini gerçekleştirmiştir. Dimetoksididuril-diboranın bor triklorür ile klorlanmasıyla 1,2-diklor-1,2-didurildiboran çıkış bileşimini sentezlemiştir.



Şekil 2.17. 1,2- Diklor-1,2-didurilboran'ın sentezi

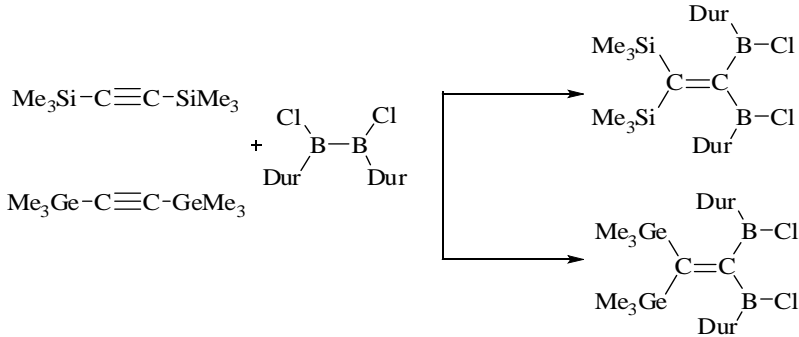
Brotherton (1960) elde edilmiş tetrakisdimetilaminodiboran'a MeOH ile pentan içerisindeki reaksiyonu sonucu tetrametoksidiboran (4) bileşiği elde etmişlerdir.



Şekil 2.18. Tetrametoksidiboran (4) 'ün sentezi

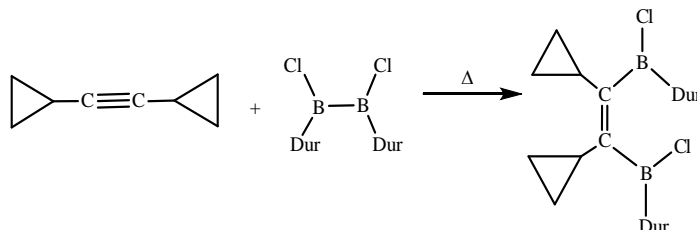
2.1.1. Diboran (4) Bileşiklerinin Doymamış Bileşikler ile Reaksiyonları

Diboran (4) bileşiklerinin alkinlerle reaksiyonu şekil 2.19' da olduğu gibidir. 1,2-Dikloro-1,2-didurildiboran (4) bistrimetilsililasetilen ile reaksiyonu sonucu 1,1-diborilalken yani diborlanmış alken elde edilmiştir. Aynı şekilde bistrimetilgermilasetilen ile de aynı reaksiyon sentezlenmiştir (Steiner, 1995) .



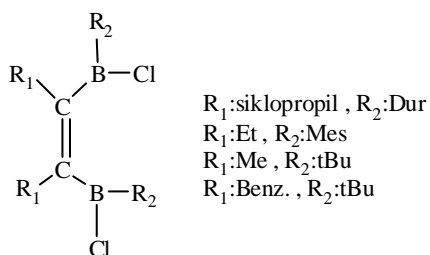
Şekil 2.19. 1,1-Diborilalken sentezi

Bistrimetilsililasetilen ve bistrimetilgermilasetilenin 1,2-dikloro-1,2-didurildiboran (4) ile reaksiyonu sonucu elde edilen diborilalken 1, 2 konumlarından bağlanmıştır. Pilz (1990) tarafından yapılan çalışmalar sonucunda disiklopropilasetilen kullandığında 1, 1 konumundan değil de 1, 2 konumundan bağlanma olduğunu aldığı NMR sonuçları ile ispatlamıştır.



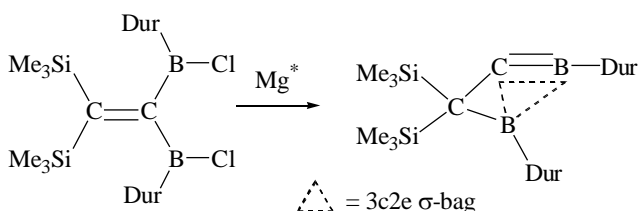
Şekil 2.20. 1,2-Diborilalken sentezi

Pilz (1990) tarafından aynı reaksiyonu farklı sübstitüentler ile de yapmış ve 1,2 konumundan bağlandığını ispatlamıştır.



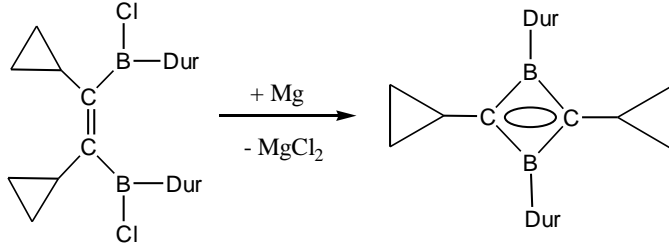
Şekil 2.21. 1, 2 konumlarından bağlı farklı sübstitüentli diborilalken

Elde edilen bileşik diborilalken Bogdanovic magnezyumu (Wieczorek vd., 1990) ile boriranilidenboran (C_2B_2) bileşiğine dönüşmektedir. Oluşan bu bileşik oldukça reaktiftir.



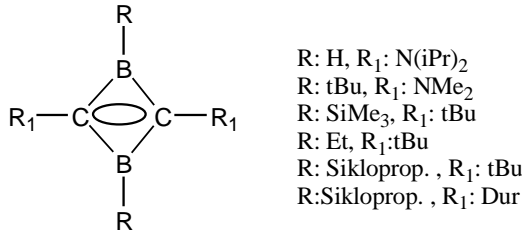
Şekil 2.22. Boriranilidenboran sentezi

Pilz'in (1990) sentezlemiş olduğu bileşik 1,2-diborilalken bogdanovic-magnezyumu ile $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de pentan içinde 1,3-dihidro-1,3-diboret'e dönüşmektedir (Allwohn, 1991) .



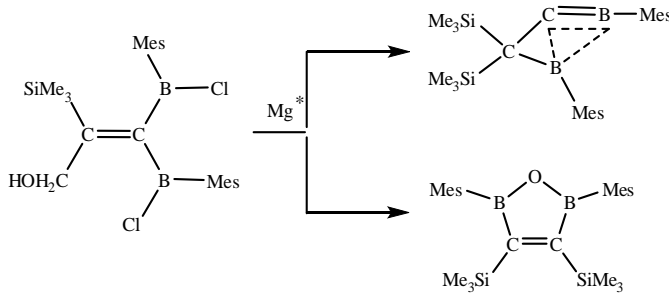
Şekil 2.23. 1,3-Dihidro-1,3-diboret sentezi

Pilz (1990) 1,3-dihidro-1,3-diboretin süstitüentlerini değiştirerek türevlerini sentezlemiş ve NMR spektrometresi ile yapılarını aydınlatmıştır.



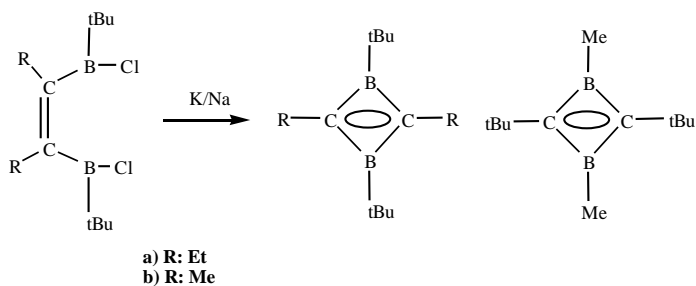
Şekil 2.24. Farklı süstitüentli 1,3-dihidro-1,3-diboret

Diborilalken bileşiği bogdanovic magnezyumu ile boriranilidenboran “C₂B₂” bileşiğine dönüşürken; Rieke magnezyumu Rieke (1974) tarafından $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ dietileter içerisinde ile de oxadiborol bileşiğine dönüşmektedir. Allwohn (1991) bu yapıları NMR ve X-ışını kırınımı yöntemi ile yapılarını aydınlatmışlardır.



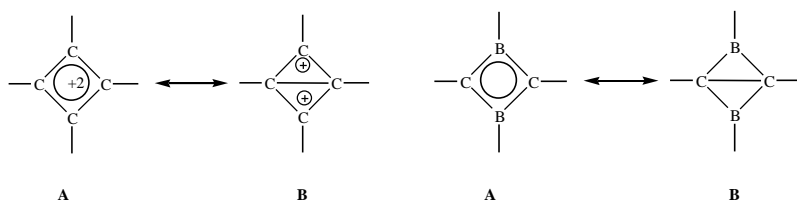
Şekil 2.25. Boriranilidenboran ve oxadiborol sentezi

1,4-Diklorüralken pentan içerisinde K/Na alaşımı ile izomerik iki yapıya dönüştür (Berndt vd., 1984) .



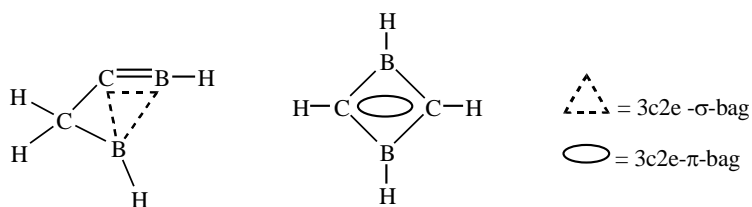
Şekil 2.26. 1,4-Diklorodiborilalken izomeri

2 π elektronlu dört halkalı bir yapıda güçlü 1,3-etkileşimi, aynen siklobutadienil dikatyonunda olduğu gibi, 1,3-dihidro-1,3-diboret de mevcuttur, yani izoelektroniktirler (Pilz, 1990) .



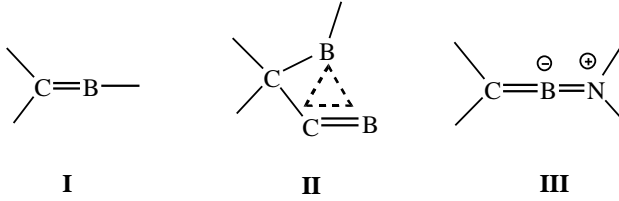
Şekil 2.27. İzoelektronik diboret

Süstitüentsiz boriranilidenboran DFT hesaplamasına göre yaklaşık 7,5 kcal/mol 1,3-dihidro-1,3-diboretten daha fazla enerjiye sahip oldukları belirtilmiştir (Stamatis, 1993) .



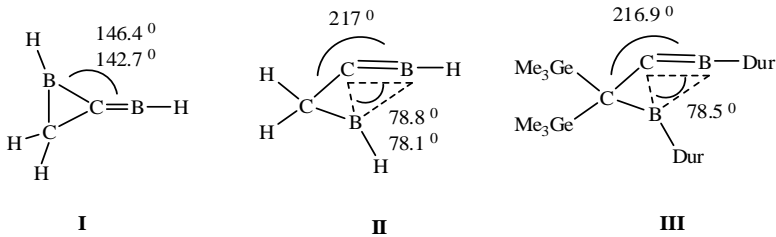
Şekil 2.28. Boriranilidenboran ve diboret yapıları

Metilenboran olan **I** bor atomunda bulunan boş p orbitali sayesinde güçlü Lewis asididir. Metilenboran tiplerinden olan **II** ve **III**'ün stabilitesi oldukça düşüktür. **II** ve **III**'ün Lewis asidi olmaları komşularındaki atomlarla molekül içi etkileşim ile bor atomundaki boş p orbitalinin doldurulmasıyla ilgilidir (Hunold vd., 1989).



Şekil 2.29. Metilenboran çeşitleri

1984 yılında yapılmış bir çalışmada teorik olarak hesaplama yapılmış ve B-C=B bağ açısının **I** için 146.4° ya da 142.7° olduğu, **II** için ise 78.8° ya da 78.1° olduğu görülmüştür (Frenking vd., 1984). Eşleşmiş C-C=B açısı üç koordinatlı karbon atomuna göre 217° genişletilmiştir. **III** no'lu bileşik 1991 yılında sentezlenmiş ve kristali alınarak yapısı aydınlatılmıştır. B-C=B açısı 78.5° , C-C=B bağ açısı 216.8° dir (Allwohn, 1991).



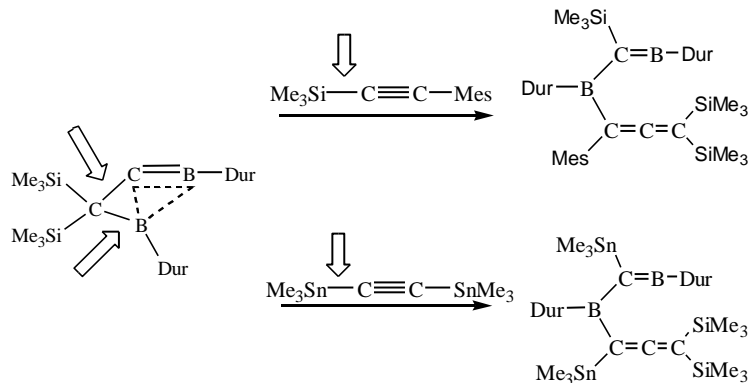
Şekil 2.30. Metilenboranların hesaplanmış bağ açıları

2.2. Boriranilidenboran Reaksiyonları

Boriranilidenboran (C_2B_2) bileşiği ile ilgili oldukça fazla çalışmalar yapılmış ve literatüre oldukça fazla yeni bileşikler kazandırılmıştır.

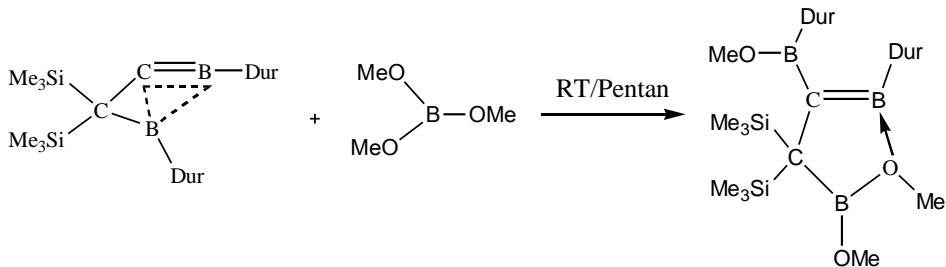
Boriranilidenboranın mezitil (trimetilsilil) asetilen ile reaksiyonu sonucu [boril (silil) metilen] boran, bis (trimetilkalay) asetilen ile de [boril (kalay) metilen]

boran sentezlenmiştir. Bu reaksiyonda üç bağ içeren trimetilsilil ve trimetilkalay grubu bağlı alken grubu bağların açılması ile allene dönüşmüştür (Berndt, 1993) .



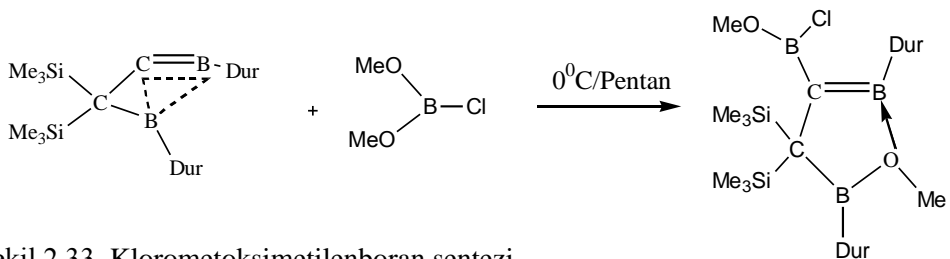
Şekil 2.31. Allen oluşumu

Boriranilidenboranın trimetoksi boran ile oda koşullarında pentan içerisindeki reaksiyonu sonucu durilmetilenboran oluşmaktadır (Şahin, 2000) .



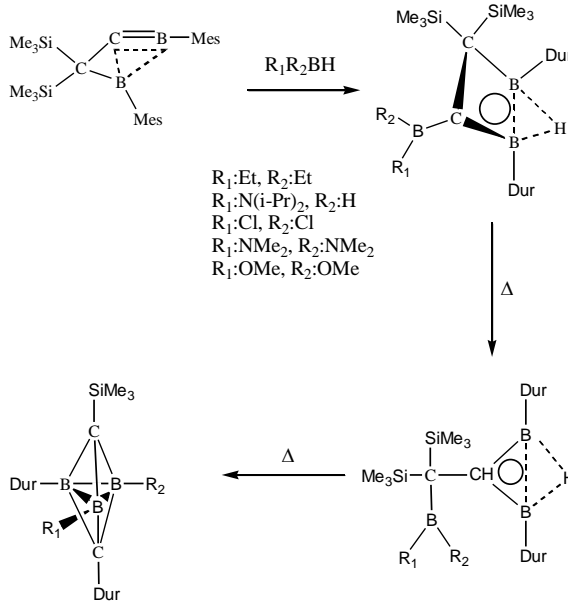
Şekil 2.32. Metoksiborilmetilenboran sentezi

Boriranilidenboran klorodimetoksiboran ile 0 °C' de pentan içerisinde durilmetilenborana dönüşmüş ve yapısı ¹H-, ¹³C- ve ¹¹B-NMR teknikleri kullanılarak yapısı aydınlatılmıştır (Şahin, 2000) .



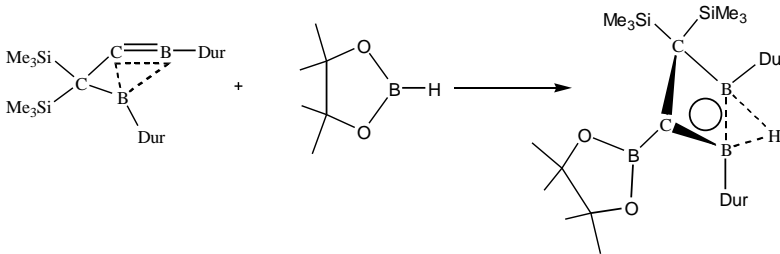
Şekil 2.33. Klorometoksümetilenboran sentezi

Boriranilidenborana çeşitli dialkilboranların ilavesi sonucu disüstitüeboril-1,2-diboretan oluşmaktadır. Oluşmuş disüstitüeboril-1,2-diboretan sıcaklık uygulanması halinde ilk olarak diborirana ardından trimetilsilan ayrılmasıyla dikarbapentaboran (5)'e dönüşmektedir (Steiner, 1995) . Bu reaksiyon dikarbapentaboran (5) gibi bileşiklerin sentezlenmesi için yeni bir yol açmıştır. Pentagonal yapıda bulunan iki bor atomuna bağlı süstitüeller bu reaksiyonun devamı için önemli nitelik taşımaktadır (Happel, 1999) .



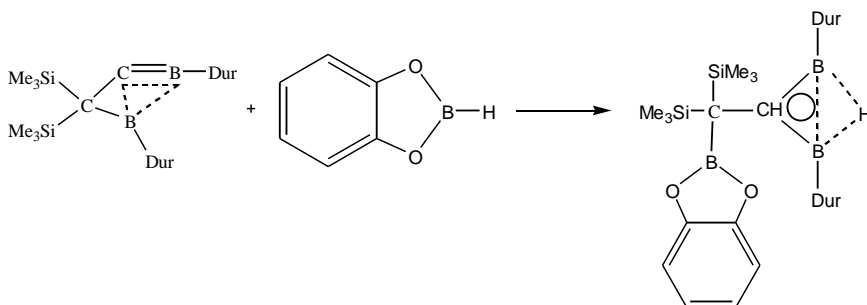
Şekil 2.34. Dikarbapentaboran (5) sentezi

Tucker (1992) boriranilidenboranı pentan içerisinde pinakolboran ile reaksiyona sokması sonucunda pinakolboril-1,2-diboretan sentezlemiştir. ^{13}C -, 1H - ve ^{11}B -NMR spektrumları ile yapı aydınlatılmıştır (Happel, 1999).



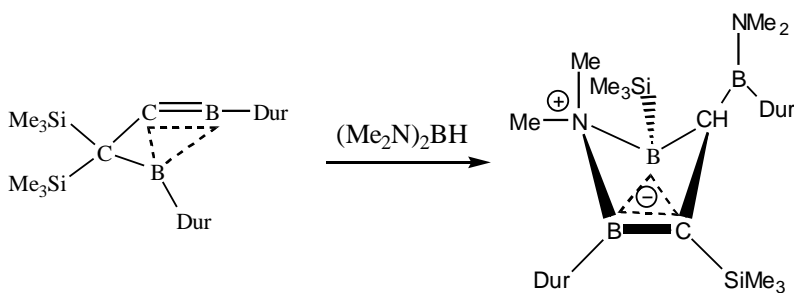
Şekil 2.35. Pinakolboril-1,2-diboretan sentezi

Boriranilidenboran pentan içerisinde 1, 3, 2-benzodioxaborol (katoşolboran) ile reaksiyona sokulması sonucunda katoşolborildiboriran oluşmaktadır. ^{13}C -, ^1H - ve ^{11}B -NMR spektrumları ile yapı aydınlatılmıştır (Happel, 1999) .



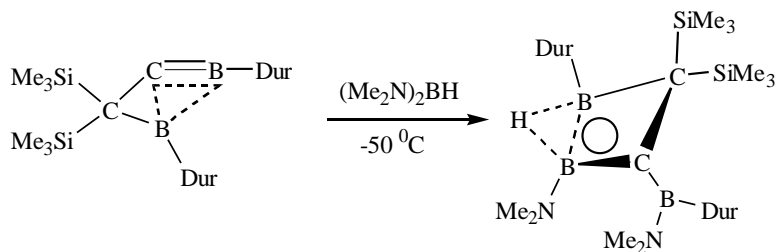
Şekil 2.36. 1, 3, 2-Benzodioxaboroldiboriran sentezi

Boriranilidenboranın bis (dimetilamino)-boran ile pentan içerisinde oluşturduğu bileşiğin yapısı X-Ray ile aydınlatılmıştır (Happel, 1999) .



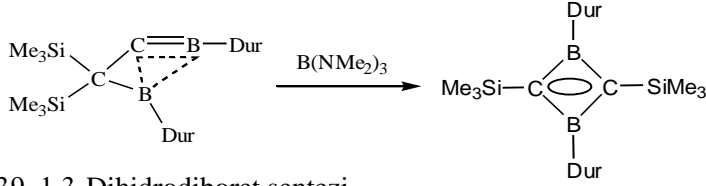
Şekil 2.37. Bishomodiboriranid sentezi

Boriranilidenboran bis (dimetilamino) boran $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kloroform içerisinde 1,2-diboretan'a dönüşmüştür (Happel, 1999) .



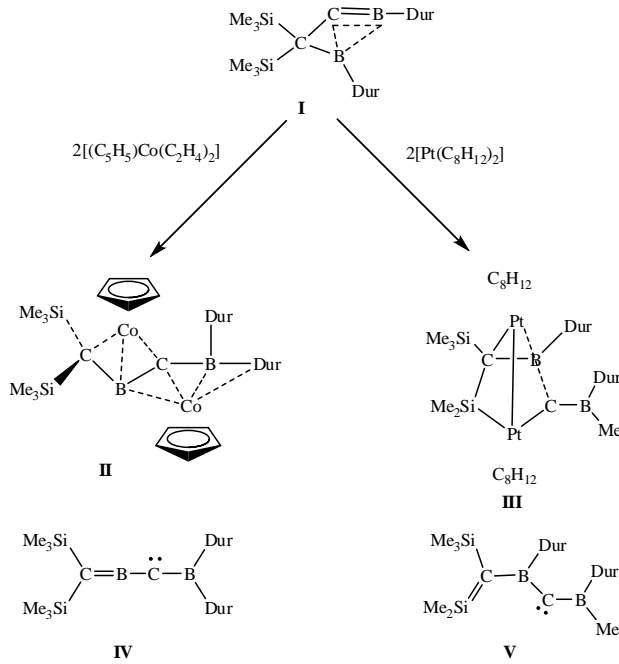
Şekil 2.38. 1,2-Diboretan Sentezi

Boriranilidenboran tris (dimetilaamino) boran ile 68 °C’ de 6 saat hekzan içinde reaksiyonu sonucu 1,3-dihidrodiboret oluşmaktadır (Happel, 1999) .



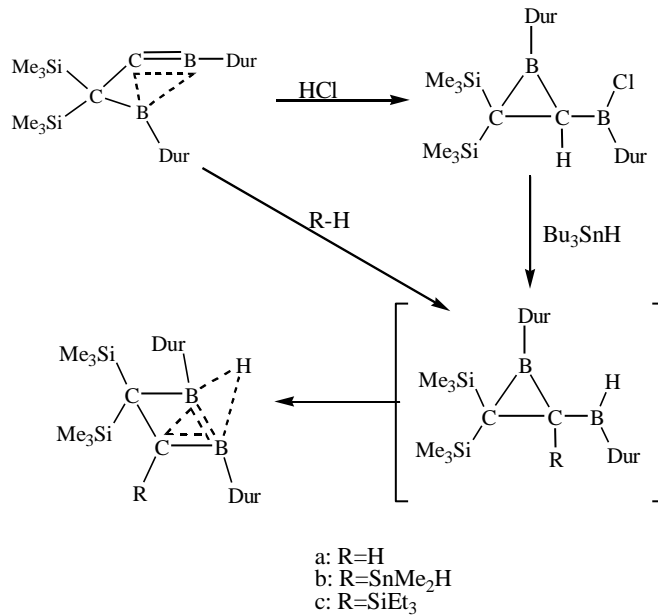
Şekil 2.39. 1,3-Dihidrodiboret sentezi

Boriranilidenboran **I** ekuvalent miktarda $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ hekzan içerisinde % 46 verim ile **II** no’lu bileşik sentezlenmiştir (Jonas, Krüger, 1980). Bileşik **I**’e ekuvalent miktarda ilave edilen toluen içerisinde oda sıcaklığında $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ eklenmesi ile de beklenmeyen % 63 verimle kırmızı-turuncu renkli kristale sahip **III** no’lu bileşik sentezlenmiştir. **II** no’lu bileşiğin oluşumu sırasında bir duril grubu bir bor atomuna göç ederken, **III** no’lu bileşiğin oluşumu sırasında ise silil grubuna bağlı metil grubu bor atomuna göç etmektedir. Bu iki bileşiğin yanı sıra oluşan **IV** ve **V** no’lu bileşikler ise ilk kez sentezlenmiş olan karmaşık yapılı kararlı diborilkarbenlerdir (Gunale vd., 1995) .



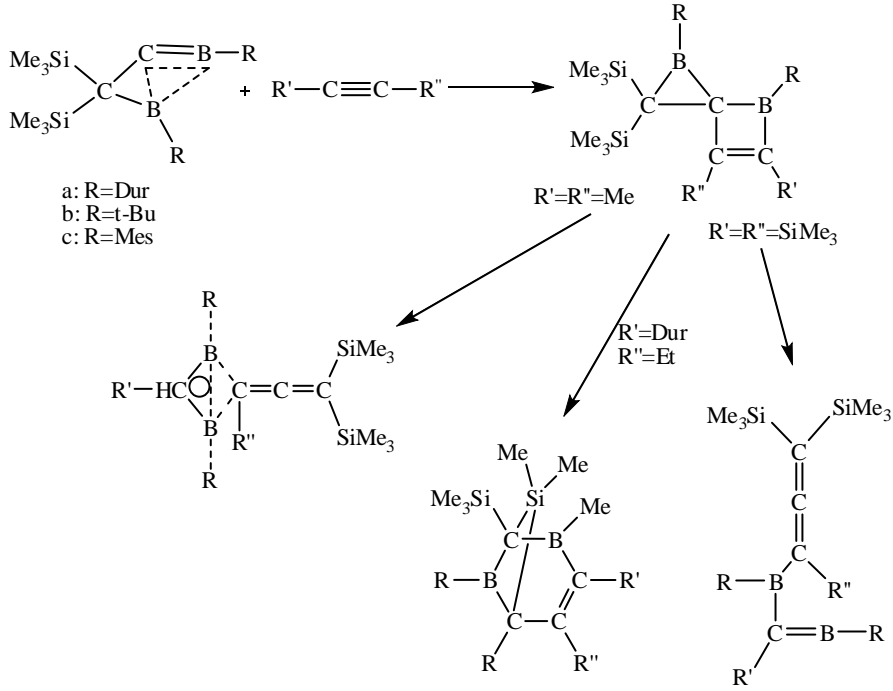
Şekil 2.40. Boriranilidenboran’ ın kobalt ve platin kompleksleriyle oluşturduğu sentez reaksiyonu

Boriranilidenborana HCl ilavesi ile borilborinan sentezlenmiştir. Balzereit ve Steiner'in yapmış olduğu çalışmalar ile klasik olmayan H-köprülü 1,2-diboretan ara ürün olarak oluşmuş ve son ürün olarak borilborinan sentezlenmiştir (Schweikart, 1995) .



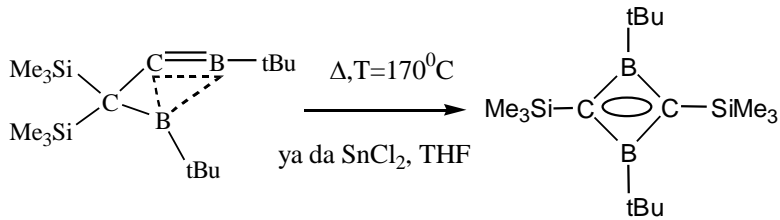
Şekil 2.41. Borilborinan sentezi

Boriranilidenboran asetilen ile uygun koşullar altında (oda sıcaklığı) moleküler içi değişmesi sonucunda 1,4-diborasipiro[2.3]hek-5-en oluşmaktadır. Metilenboranın ve asetilenin farklı süstitüentler içermesi oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonlarda farklılıklar göstermiştir (Stamatis, 1993; Menzel,1994). Bu sebeple oluşan 1,4-diborasipiro[2.3]hek-5-en allen köprülü metilenboran, borilmetilenboran ve 6-sila-2,7-diborabisiklo[3.1.1]hept-3-en oluşturmuştur (Balzereit, 1994) .



Şekil 2.42. Metilenboran, borilmetilenboran ve 6-sila-2,7-diborabisiklo[3.1.1]hept-3-en'in sentezi

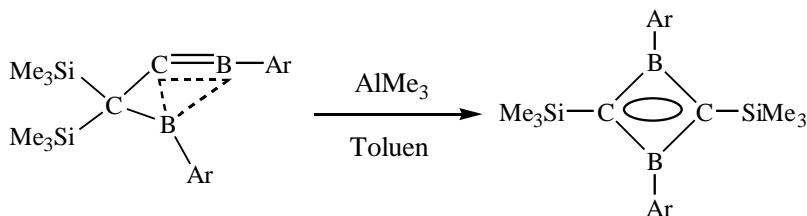
Boriranilidenboran termik izomeri olan 1,3-dihidro-1,3-diboret' e 170 °C ' de dönüşmektedir ve trifenilfosfin kullanıldığında bu reaksiyon %50 verimle gerçekleşmektedir, kantitatif miktarda ilave edilen THF içerisinde SnCl₂ ise de reaksiyon sonucunda tamamen 1,3-dihidro-1,3-diboret'e dönüşmektedir (Wehrmann, 1985; Stamatis, 1993) .



Şekil 2.43. Boriranilidenborana SnCl₂ ilavesi ile diboret dönüşümü

Boriranilidenborana toluen içerisinde ekuvalent miktarda eklenen trimetilalüminyum ile 1,3-dihidro-1,3-diboret'e dönüşüm olmaktadır. Sübstitüentlere göre dönüşme süreleri farklılık göstermektedir.

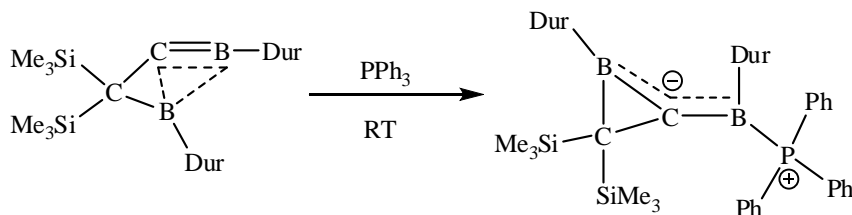
Boriranilidenboran mezitil grubuna sahip olduğunda 14, duril grubuna sahip olduğunda 18 günde diboret yapısına dönüşmektedir (Stamatis, 1993) .



Ar: Mes, Dur

Şekil 2.44. Boriranilidenborana AlMe_3 ilavesi ile diboret dönüşümü

Boriranilidenborana Höfner (1991) yapmış olduğu çalışma ile PPh_3 eklenmesi ile pentan içerisinde oda koşullarında şekil 2.44'de ki bileşiğe dönüştüğünü NMR verileri ile kanıtlamış, Stamatis ise X-ışını kırınımı yöntemi ile yapıyı açıklığa kavuşturmuştur. *t*Bu grubu bağlı olan boriranilidenboran PPh_3 %50 verimle 1,3-dihidro-1,3-diboret'e dönüşürken, duril grubu bağlı olduğunda şekil 2.45 de ki oluşan bileşiğe dönüşmüştür.



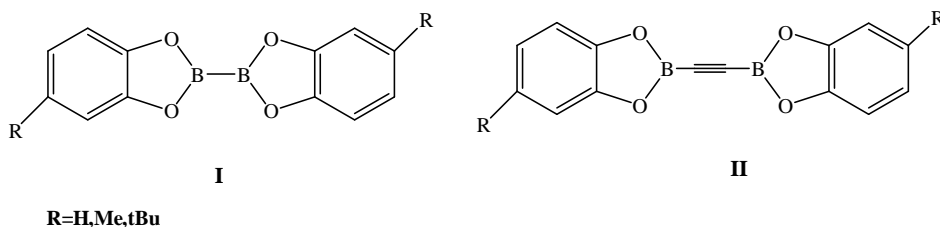
Şekil 2.45. Boriranilidenboranın PPh_3 eklenmesi ile dönüşümü

2.3. Hekzaboriletan, Tetraboriletan, Tetraboriletan

Platinyum katalizörlüğünde asetilenin diborasyon reaksiyonları Suzuki ve Miyaura (1993) tarafından araştırılmıştır (Ishiyama vd., 1993) . Mekanistik çalışmalar ortaya çıkardı ki ilk adım diboran (4) 'lerin platinyum katalizörlüğünde oksidatif katılma reaksiyonu ile asetilenin π bağlarının Pt-B sigma bağlarına katılmasıyla gerçekleşmektedir (Ishiyama vd., 1996) . Sonraki adım indirgeme eliminasyonu ile 1,2-diboriletanın türevlerini oluşturmaktır. Kataşol sübstitüentli diboran (4) ,

havaya stabil kolay sentezlenebilen ve kullanılabilen bir bileşiktir. Yüksek reaktiviteye sahip tetraklorodiboran (4) (B_2Cl_4) eklendiğinde, katalizör olmadan, asetilen veya asetilen türevleriyle (Z)-1,2-bis (dikloroboril) eten oluşmaktadır. Diğer bir reaksiyon ise $(CH_2)_2(BCl_2)_2$ 'nin B_2Cl_4 ile tetrakis (dikloroboril) etan'ın çok iyi verimle oluşmasıdır (Frankhauser vd., 1993) . Son zamanlarda ise tetraboriletan için önerilen diğer bir reaksiyon ise bis(dietilboril)asetilenin hidroborasyon ile yeniden düzenlenip karboran oluşturmasıdır (Wrackmeyer vd., 1998) .

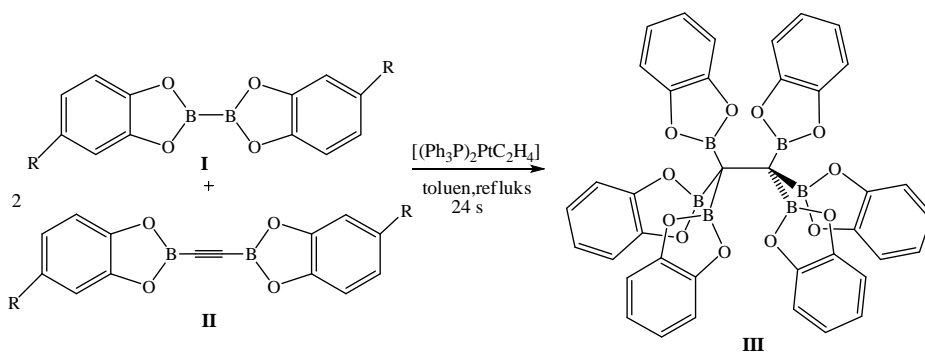
Tetraboriletanlar yeni heterosiklikler, karboranlar ve fonksiyonel etenler için oldukça işlevsel yapı oluşturmaktadır. Sentezlenen ilk örnek B_2F_4 'ün karbon ile düşük verimle oluşturduğu gaz-faz reaksiyonudur. Siebert vd. (1999) yapmış olduğu çalışmada katoşol süstitüentli diboran (4)'ün (**I**) diborilasetilen (**II**) ile Pt katalizörlüğünde havaya stabil tetraboriletan, tetraboril ve hekzaboriletan sentezlenmiştir.



Şekil 2.46. Katoşoldiboran (4) ve katoşoldiborilasetilen

2.3.1. Hekzaboriletan

Diborilasetilen ve diboran (4)'ün çift diborantasyonu ile bis (trifenilfosfin) platinyum katalizörlüğünde toluen içerisinde geri soğutucu altında kaynatma sonucu %71 verimle hekzaboriletan (**III**) sentezlenmiştir. Daha öncelerden alkinlerin platinyum katalizörü varlığında çift diborantasyonu ile ilgili çalışma olmamıştır ve teorik olarak hesaplama yapıldığında bu formda bir yapı oluşamayacağı açıklanmıştır (Cui vd., 1997) . Bu yapının oluşmasının tek sebebi olarak katoşol gruplarının düzlemsel biçimde durması olarak açıklanmaktadır.

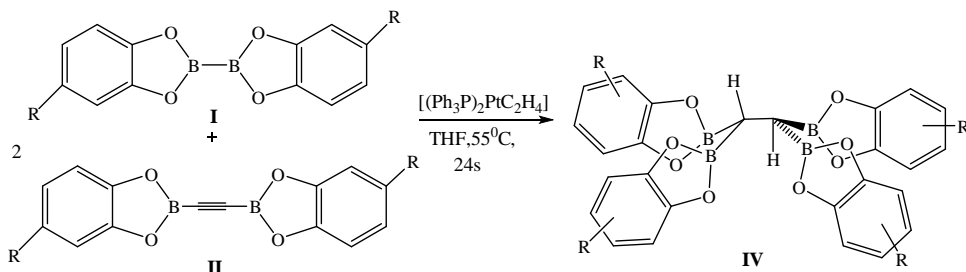


Şekil 2.47. Hekzaboriletan sentezi

2.3.2. Tetraboriletan

Sürpriz bir şekilde $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ya da $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ katalizörlüğünde 55°C , tetraboriletan (**IV**) sentezlenmiştir (Maderna, 1997). Yapı spektroskopik yöntemlerle açıklanmıştır.

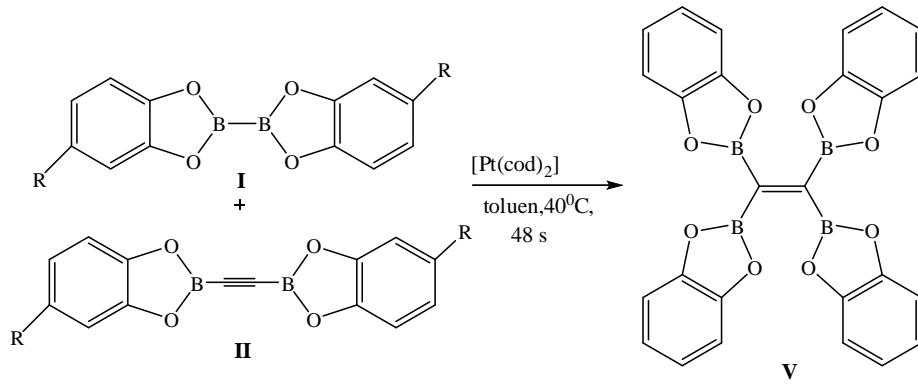
Bu deneme gövdelerinde hidrojen atomu içeren etan türlerinin yapısını aydınlatmak için yapılmıştır.



Şekil 2.48. Tetraboriletan sentezi

2.3.3. Tetraboriletan

Tetraboriletan sentezine benzer bir şekilde tetraboriletan **V** sentezlenmiştir. Daha önceden yapılan çalışmalarda amaçlanan bileşik **V**' in yapısı aydınlatılamamıştı. Ancak **I** ve **II** bileşikleri üzerine toluen içerisinde ilave edilen $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ katalizörü sayesinde 40°C ' de % 70 verim ile sentezlenmiştir. Renksiz kristale sahip ve 160°C ' de yüksek vakumla süblimleşmektedir. Uygulanan spektroskopik yöntemler ile yapının doğruluğu kanıtlanmıştır (Siebert vd., 1999).



Şekil 2.49. Tetraborileten sentezi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada bor kaynağı olarak bor triklorür gazı kullanılmıştır. Deneylede kullanılan n-pentan, dietil eter, hekzan, dötero-kloroform, dötero-benzen, bor triklorür, metalik lityum, metalik sodyum, metalik potasyum, dimetilamin, n-butillityum, duren, brom ve diğer kimyasallar Merk, Fluka, Sigma-Aldrich firmalarından satın alınmıştır. Çözücülerin tamamı (eter, pentan, toluen, thf, hekzan $K_{2.8}Na_{1.6}$ -alaşımı, klorlu çözümler P_2O_5 , $CDCl_3$ ise CaH_2 ve metanol toz magnezyum metaliyle) kullanılmadan önce kurutulmuş ve argon atmosferinde saklanmıştır.

Tez kapsamında; aminoboranlar ve trimetilsililboranlar gibi bor elektrofillerinin sentezleri sağlanarak projemizde belirttiğimiz hedef bileşiklerine ulaşmak için satın alınması mümkün olmayan, gerekli öncül bileşiklerinin sentezleri literatürlerine uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2. Yöntem

Tez kapsamındaki bütün organobor bileşiklerin sentezi havaya ve neme kapalı ortamda Schlenk tekniğiyle gerçekleştirilmiştir. Koruyucu gaz olarak argon gazı kullanılmıştır. Cam aletler kullanımdan önce yüksek vakum sistemi üzerinden (sıvı azot soğutmalı) yağlı vakum pompasına bağlanarak tepkime kaplarındaki hava ve nem ısıtılarak uzaklaştırılmış ve de soğuduktan sonra argon gazı ile doldurularak kullanılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin hava ve neme karşı aşırı duyarlı olmaları nedeniyle spektroskopik ölçümlerde özel aparatlar gerekmektedir. Kütle spektrometresi (MS) ve elementel analiz yöntemleri organobor bileşiklerin yapılarının aydınlatılması için çok gerekli değildir, havaya stabil ve bileşiklerin yapılarının karmaşıklığına göre gerektiğinde başvurulmaktadır. NMR-spektrometresi organobor bileşiklerin yapılarının aydınlatılması için zorunludur. Döteryumlu çözücülerini laboratuvarımıza kurularak ve argon atmosferi altında NMR-numunelerini hazırlayıp ilgili yerlerden alığımız randevular sonucu ölçümler alınabilmiştir. Tek kristal oluşumuyla X-ray alımına gitmekteyiz ki, bu proje

çerçevesinde bazı yapıların yurtdışında argon atmosferinde X-ray' lerinin alınması için çalışmalarımız sürmektedir.

$B_2(NMe_2)_4$ (Brotherton vd., 1960) , $Cl(Me_2N)B-B(NMe_2)Cl$ (Nöth vd., 1962) , $Cl(Dur)B-B(Dur)Cl$ (Hunold vd., 1988) , $(OMe)_2B-B(OMe)_2$ (Berdnt vd., 1980) , $(NMe_2)BCl_2$ (Şahin vd., 2011) , 1,1-diborilalken (Hunold vd., 1988) , boriranilidenboran (Brandsma vd., 1981) , tetraborilalken (Şahin vd., 2003) bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlenmiştir.

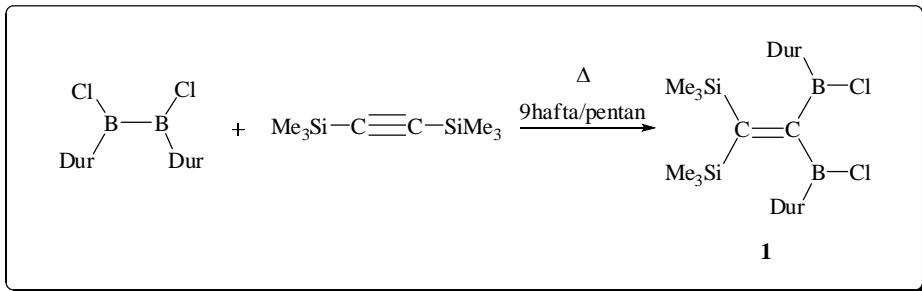
Elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda 400 MHz'lik NMR-şpektrometresi kullanıldı ve kimyasal kaymalar (δ -değerleri) ppm olarak ölçülmüştür. Bu ölçümlerde standart olarak ^{13}C , 1H -NMR için TMS, ^{11}B -NMR ölçümleri içinde BF_3Et_2O kullanılmıştır.

3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. 1,1-Diborilalken 1 Sentezi

Yüksek vakum altında ısıtılmış ardından içi argon gazı ile doldurulmuş 500 ml' lik musluklu bir balon içerisine, 1,2-dikloro-1,2-didurildiboran 27.56 g (0.077 mol) alındı ve 200 ml pentan ile çözüldü. % 10 fazlası olmak koşulu ile bistrimetilsililasetilen 16.0 g (0.094 mol) eklendi. Karışım pentanın kaynama sıcaklığında yaklaşık 9 hafta refluks edildi ardından süzülerek katı ham ürün filtre üzerinde kaldı. Asetilenin fazlasını uzaklaştırmak için az miktar pentanla yıkandı. %70 verimle beyaz toz katı elde edildi. Alınan $^1\text{H-NMR}^1$ spektrumu ile de saf olduğu görüldü.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT) : $\delta = 0.35$ (9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ; 1.86, 2.10 (6H, o- CH_3 , p- CH_3 -Dur) ; 6,97 (1H, Dur)



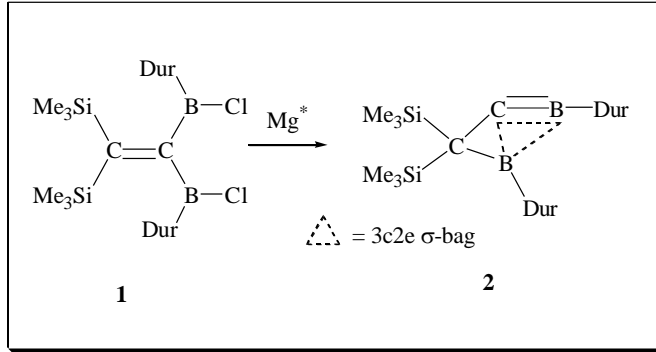
Şekil 3.1. 1,1-Diborilalken sentezi

¹ $^1\text{H-NMR}$ 'ı Ek 1.'de verilmiştir.

3.3.2. Boriranilidenboran 2 Sentezi

500 ml'lik balona 1,1-diborilalken 28.16 g (0.05 mol) alındı, üzerine aktif hale getirilmiş bogdanovic magnezyumu 9.26 g (0.38 mol) eklendi ve 150 ml Et₂O verilerek yaklaşık 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Tüm uçucular yüksek vakum altında tamamen çektirildi ve geri kalan kısma pentan verilerek oluşan MgCl₂ tuzu musluklu filtre ile uzaklaştırıldı. Süzütünün yüksek vakum altında çektirilmesi sonucunda havaya çok hassas olan boriranilidenboran % 76 verimle sentezlendi ve ¹H-NMR² spektroskopisi ile saf olduğu anlaşıldı.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT) : δ = 0.14 (9H, Si(CH₃)₃) ; 2.10,2.11 (6H, o-CH₃, p-CH₃-Dur) ; 6,89 (1H, Dur)



Şekil 3.2. Boriranilidenboran sentezi

² ¹H-NMR'ı Ek 2.'de verilmiştir.

3.3.3. 1,3-Dihidro-1,3-diboret 3 Sentezi

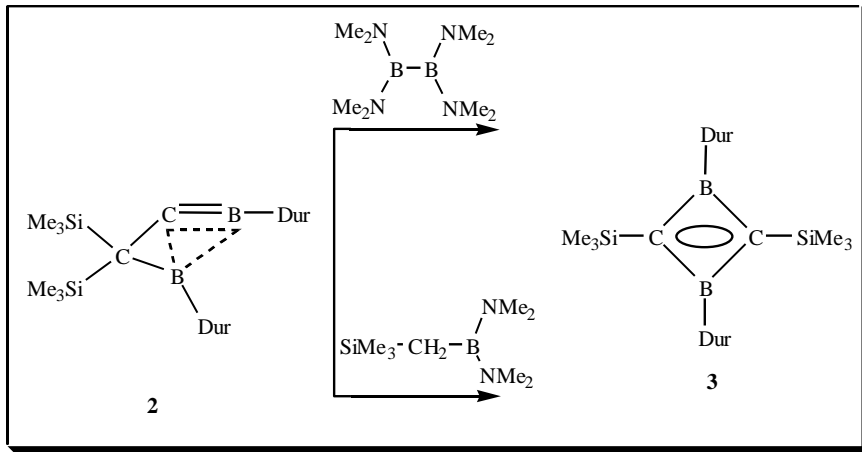
100 ml'lik musluklu balon alındı ve içerisine bileşik **2** 0,56 g ($1,22 \times 10^{-3}$ mol) alındı ve hekzan ile çözüldü. Damlatıcıya alınan tetrakisdimetilaminoboran 0.24 g ($1,22 \times 10^{-3}$ mol) oda koşullarında damla damla eklendi. Koyu kırmızı olan renk damlatmadan önce ve damlatmadan sonra değişmedi. Bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı ve $+4$ °C'de kristale bırakıldı. Renksiz iğne kristal oldu.

100 ml'lik balona bileşik **2** 0.9 g (1.963×10^{-3} mol) alındı, çözücü olarak kullanılan hekzan ilave edilip çözünmesi sağlandı. Buzlu su ile soğutulan çözelti üzerine damlatıcıya alınan trimetilsililmethylbisdimetilaminoboran 0.365 g (1.963×10^{-3} mol) damla damla eklendi. Koyu kırmızı olan renk ilave sonrası değişmedi. -30 °C'de kristallenmeye bırakıldı. Renksiz iğne kristaller oluştu.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT) : $\delta = 0.17$ (9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ; 2.30, 2.26 (6H, o- CH_3 , p- CH_3 -Dur) ; 7.03 (1H, Dur)

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT) : $\delta = 138.2$, 133.08, 132.9 (C,o-,m-,p-Dur) ; 20.03,20.1 (C,o-,m- CH_3) ; 81.86 (C,CB₂) ; 0.61 (C,SiMe₃)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , RT): $\delta = 42$



Şekil 3.3. 1,3-Dihidro-1,3-diboret sentezi

3.3.4. 1- { 1'- bis (trimetilsilil) trimetilkalay metil } -3-bis (dimetilamino) azonyum-2,4-bis (duril) -2,4-diboretan-3-id 4 Sentezi

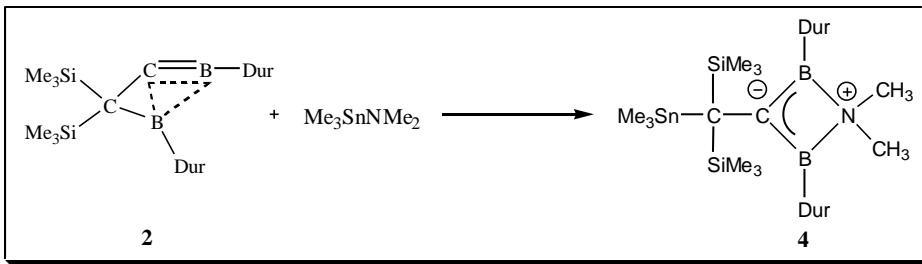
100 ml'lik balona bileşik 2 1.77 g (5.51×10^{-3} mol) alındı ve pentanda çözüldü. Damlatıcıya aynı çözücü içerisinde trimetilkalaydimetilamin 1.35 g (5.51×10^{-3} mol) alındı, etil alkol-sıvı azot karışımıyla -30 °C'ye soğutulan balona damla damla eklendi. Oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Koyu kırmızı renkli çözelti oda sıcaklığında bir gün daha karıştırıldıktan sonra -30 °C' ye konuldu. Renksiz kristaller oldu.

e.n. = 199 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , RT) : δ = 0.29 (9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ; 0.31 (9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ; 1.95 (3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; 2.18, 2.46 (12H, o-,m-Dur(CH_3)) ; 6.92 (1H, Dur)

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , RT) : δ = -0.74 (C, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ; 1.38 (C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ; 4.42 (C, $(\text{SiMe}_3)_2(\text{SnMe}_3)\text{C}$) ; 20.17, 23.63 (C, CH_3 , o-,m-Dur) ; 45.94 (C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; 131.39,133.66,135.73 (C, o-,m- ve p-Dur)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , RT) : δ = 43

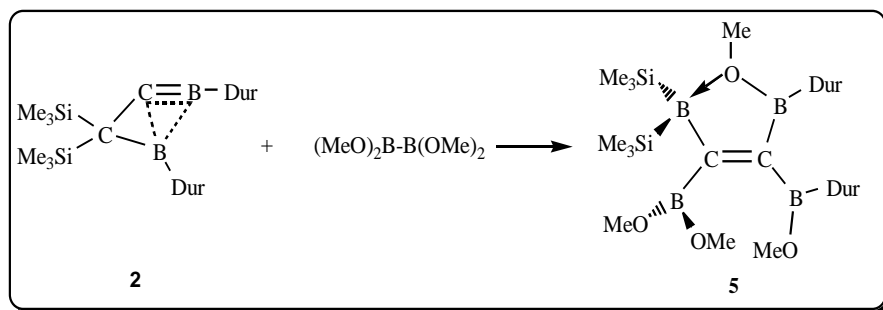


Şekil 3.4. 1- { 1'- bis (trimetilsilil) trimetilkalay metil } -3-bis (dimetilamino) azonyum-2,4-bis (duril) -2,4-diboretan-3-id sentezi

3.3.5. Tetraborilalken 5 Sentezi

100 ml' lik bir balona bileşik **2** 1,79 g ($3,9 \times 10^{-3}$ mol) alındı ve pentanda çözüldü. Damlatıcıya % 20 fazlası olacak miktarda tetrametoksidiboran 0.56 g ($3,9 \times 10^{-3}$ mol) alınarak oda sıcaklığında damla damla eklendi (Brotherton vd., 1960). Bir gece oda sıcaklığında karıştırılan çözelti yüksek vakum altında çektirilerek sarımsı beyaz katı elde edildi ve ham ürün 3:1 oranında pentan: eter karışımında kristallendirildi. Kristallenme sonucu saf tetraborilalken³ elde edildi.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ = 0.07 (18H, Si(CH₃)₃); 1.79,1.82,1.94,2.00, (6H, o-CH₃, m-CH₃-Dur); 3.53 (3H, CH₃OBDur); 3.61 (6H, (CH₃O)₂B); 3.93 (3H,CH₃OB); 6.54, 6.67 (1H, Dur)



Şekil 3.5. Tetraborilalken sentezi

³ ¹H-NMR'ı Ek 3.'de verilmiştir.

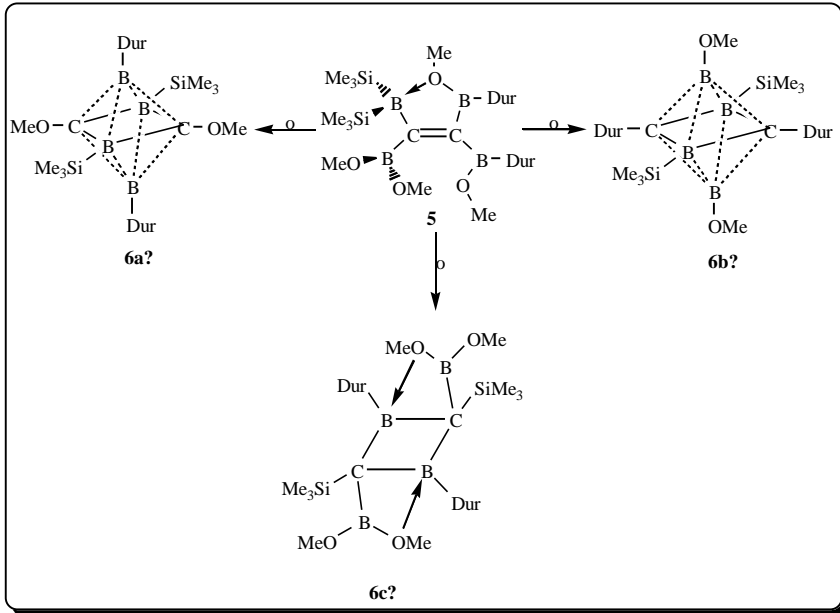
3.3.6. Tetraborilalken Dönüşüm Ürünü 6 Eldesi

Çözücü olarak kullanılan Et₂O, K/Na alaşımı içerisinde 3 gün refluks edilerek nemden tamamen uzaklaştırıldı. 100 ml'lik musluklu bir balona bileşik 5 1.2 g (1.98x10⁻³ mol) alındı. Üzerine Et₂O eklendi ve iki gün oda sıcaklığında karıştırıldı. NMR spektroskopisi ile ölçümler yapılarak olası yapılar belirlendi ancak single kristal elde edilemedi.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, RT): δ = 0.53 (9H, Si(CH₃)₃) ; 1.91, 2.05 (12H, o-,m-Dur(CH₃)) ; 3.5, 3.21 (6H, OCH₃) ; 6.51 (1H, Dur)

¹³C-NMR (400 MHz, C₆D₆, RT): δ = 1.37 (C, Si(Me₃)₂); 19.3, 19.56, 19.72, 20.67 (CH₃,o-,m-Dur); 42.16 (C, C(SiMe₃)); 51.87, 53.36 (C, OMe); 130.93, 131.96, 132.5, 133.05, 140.68 (C, Dur)

¹¹B-NMR (CDCl₃, RT) : δ = 36; 46



Şekil 3.6. Tetraborilalken dönüşüm ürünü için önerilen yapılar

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

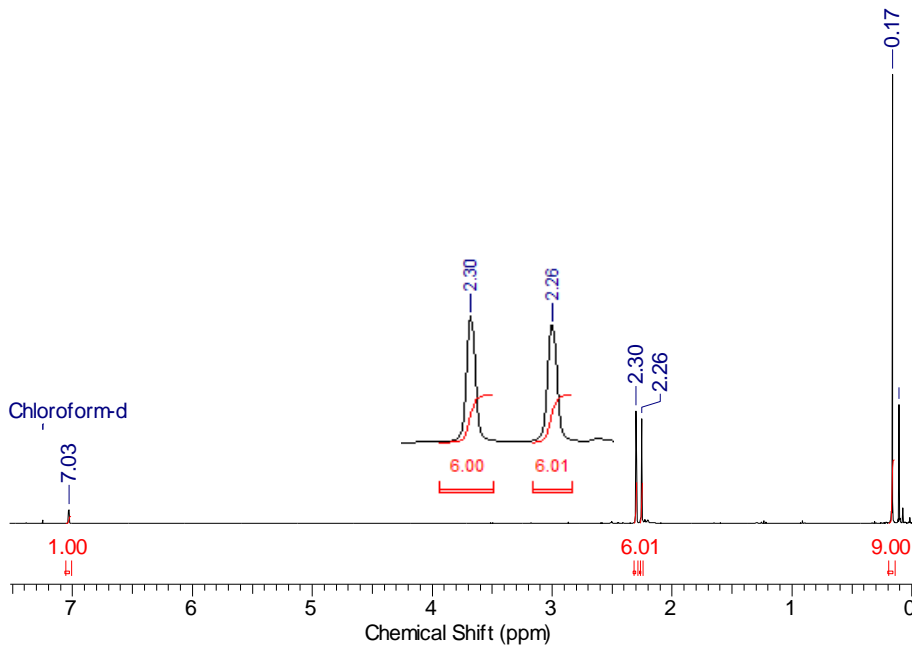
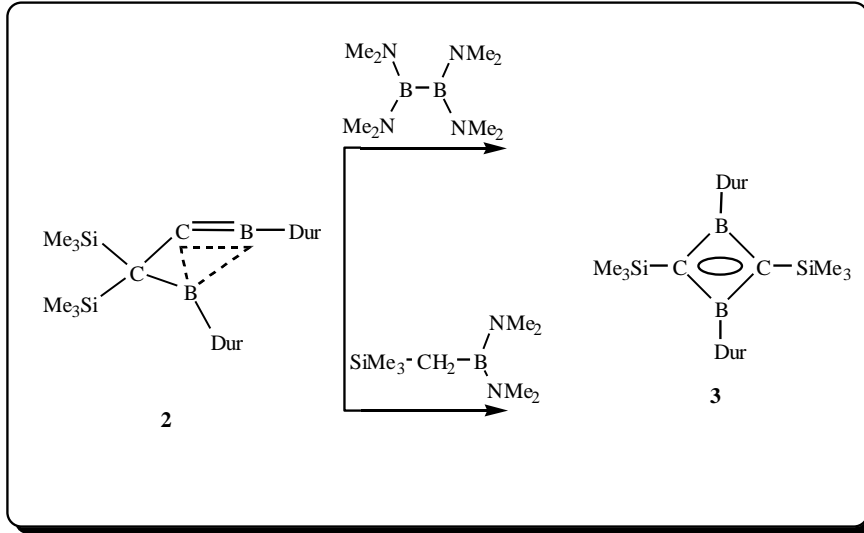
Yeni tetraborilalken sentezi ve karakterizasyonu konulu tez kapsamında 1,1-diborilalken, boriranilidenboran ardından tetraborilalken bileşikleri ve bu bileşiklerin çıkış bileşikleriyle birlikte sentezlenmiştir. Peşi sıra sentezlenmiş olan bu bileşikler literatürde bulunmaktadır ve uygun olarak sentezlenmiş, elde edilmiştir. Son basamakta oluşan tetraborilalken dönüşüm ürünü bir polihedraldir. Karboranlar, bor ve karbon atomlarından oluşan kafes yapısında bor polihedralleridir. Karboranlar yapılarında en az iki karbon atomu bulunduran ve de çoğu kararlı olan borpolihedralleridir. Bunun yanında son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda bor polihedrallerinin bir karbon atomu ile kararlı olabileceği tespit edilmiştir.

Bor polihedralleri endüstriyel anlamda çok sayıda uygulama alanı olan bir bileşik sınıfıdır. Yaklaşık otuz yıllık keşiflerinden bu tarafa hızlı bir gelişme göstermiştir. Örneğin C_2B_{10} -Karboran türevi tümör tedavisi için BNCT-yönteminin temelini oluşturan bir çıkış bileşiğidir. Kafes yapı poliboranlar enerjide sektöründe nano küreler gibi H_2 -gazının kafes yapılarında habis edilerek depolanması ve birlikte yanarak petrol yakıtlarına göre yüksek bir enerji vermesi (% 40 daha fazla) uzay ve deniz altı gemilerinde kullanılmasına neden olmuştur. Çimento ve seramik sektöründe katkı maddesi olarak kullanılması yüksek ısılara karşı dayanıklılığı artırmıştır. Askeri malzemelerde patentli olarak kullanıldığı bilinmektedir.

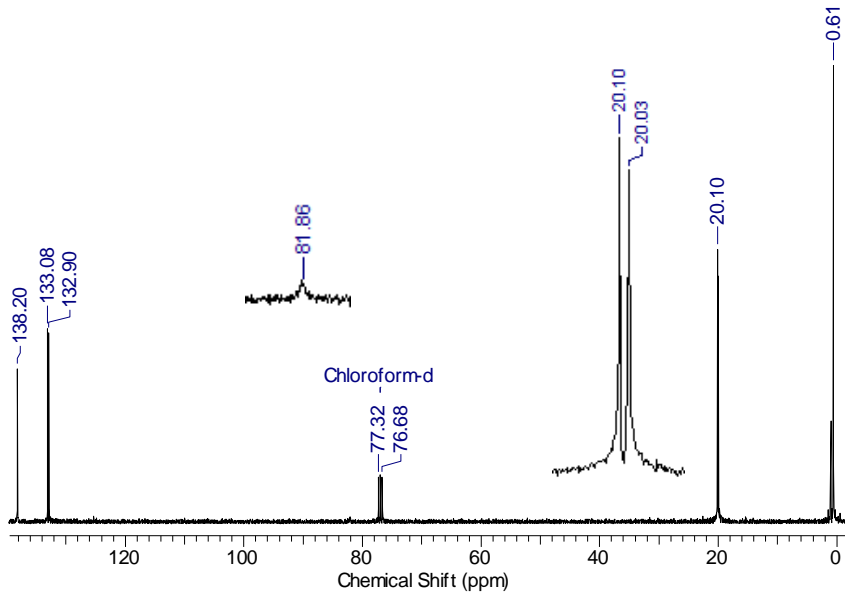
Bununla birlikte elde edilmiş boriranilidenboranın tetrakisdimetilaminoboran ve dimetilaminotrimetilkalay ile reaksiyonu sonucu diboret ve diboretan bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen bu bileşiklerin karakterizasyonu ^{11}B -, 1H -, ^{13}C -NMR-spektroskopisi ve X-ışını kırınımı yöntemiyle yapılmıştır.

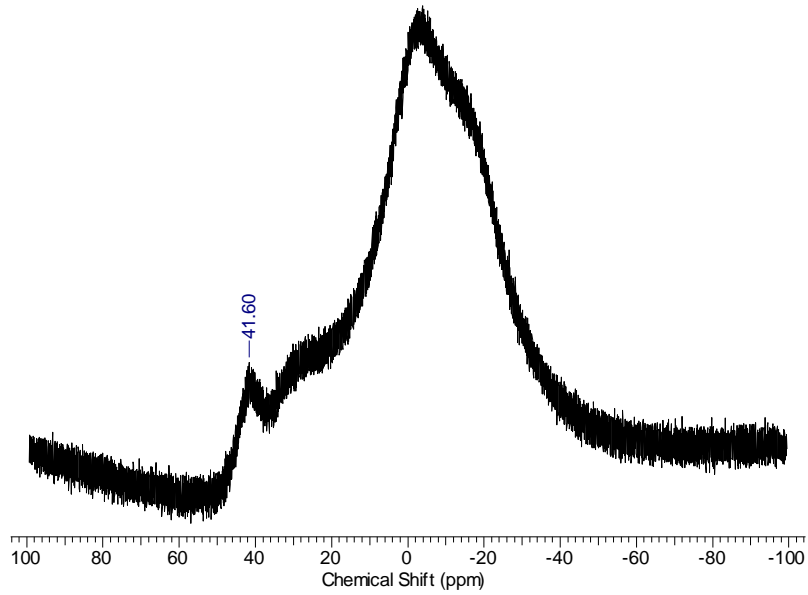
4.1. Bileşik 3' ün NMR ve X-Işını Kırınımı Spektroskopisi İle Yapısının Aydınlatılması



Şekil 4.1. Bileşik 3' ün oda koşullarında CDCl₃ içerisindeki ¹H-NMR spektrumu



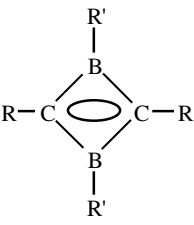
Şekil 4.2. Bileşik 3' ün oda koşullarında CDCl_3 içerisindeki ^{13}C - NMR spektrumu



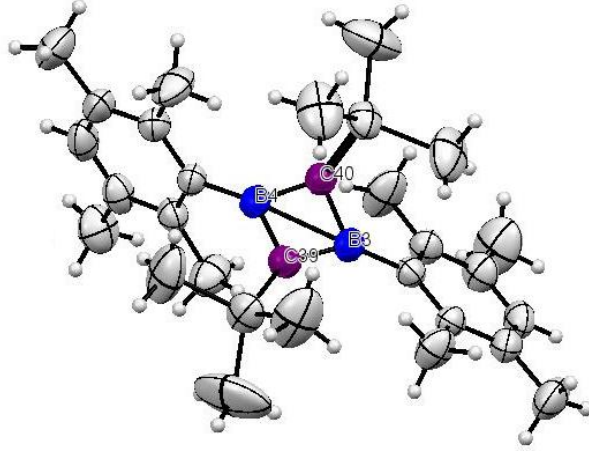
Şekil 4.3. Bileşik 3' ün oda koşullarında CDCl_3 içerisindeki ^{11}B -NMR spektrumu

Bileşik 3' ün yapısı ^1H , ^{13}C - ve ^{11}B -NMR spektrumları alınarak yapısı aydınlatıldı. ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; duril grubuna bağlı orto ve meta gruplarındaki metil protonları içerdiği 6'şar proton ile 2.26, 2.36 ppm' de rezonansa geldiği görülmektedir. SiMe_3 grubundaki metillerin protonları ise içerdiği dokuz proton ise 0.17 ppm' de gelmiştir. Duril grupları simetriye sahip olduğu ve içerdiği protonlar eş olduğu için 7.03 ppm' de rezonansa gelmiştir. ^{13}C -NMR spektrumunda ise duril grubunun orto, meta ve para karbonları 132.90, 133.08, 138.20 ppm'de pik göstermiştir. Duril grubuna bağlı orto ve meta konumlarındaki metil karbonları simetriye oluşturduğu için orto ve meta konumlarındaki farklı gelecek 20.03 ve 20.10 ppm'de rezonansa gelmiştir. SiMe_3 grubundaki metillerin karbonları ise 0.61 ppm'de pik vermiştir. ^{11}B -NMR spektrumunda ise 42 ppm'de görülen pik yapıya uygun olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.1. Çeşitli 1,3-Dihidro-1,3-diboretlerin karakteristik ^{13}C - ve ^{11}B -NMR verileri

		C (ppm)	B (ppm)
	R: tBu, R': NMe ₂	81.5	45
	R: Et, R': tBu	126.2	40
	R: Siklopropil., R': Dur	156.0	37

Literatürde bulunan süstitüentleri farklı 1,3-dihidro-1,3-diboret türleri oldukça fazladır. Elde edilen süstitüentleri duril ve SiMe_3 olan bileşikte ^{13}C -NMR' ında 81.86 ppm' de, ^{11}B -NMR' ında 42 ppm' de bir pik gözlenmiştir. Literatürde bulunan Wehrmann ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada süstitüentleri tBu ve $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ olan 1,3-dihidro-1,3-diboret'de ^{13}C -NMR' ında 81.5 ppm' de ^{11}B -NMR' ında 45 ppm'de ki pikleri belirtilmiştir. Pilz (1990) yılında yapmış olduğu farklı süstitüentli 1,3-dihidro-1,3-diboret çalışmasında spesifik olan karbon ve bor değerleri çizelge 4.1.1.' deki gibidir.



Şekil 4.4. Bileşik 3' ün ORTEP diyagramı

Bileşik 3 için seçilmiş parametreler çizelge 4.1.2.' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Bileşik 3 için seçilmiş geometrik parametreler

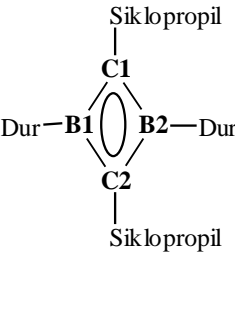
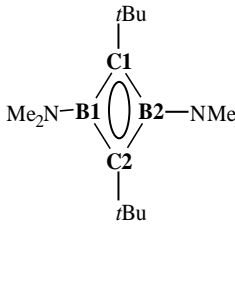
Bağ Uzunlukları [Å]			
B4-C39	1.518	B3-C39	1.509
B4-C40	1.494	B3-C40	1.530
B3-B4	2.086	C39-C40	1.821
Bağ Açısı [derece]			
B3-C39-B4	87.1	C39-B3-C40	73.6
B3-C40-B4	87.2	C39-B4-C40	74.4

Çizelge 4.3. Bileşik 3 için kristolografik veriler özeti

Kapalı formül	$C_{36}H_{68}B_4N_4Si_2$
Kristal sistem	monoklinik
Molekül ağırlığı	458.48
Uzay grubu	P21/n
a/ Å	8.8459 (10)
b/ Å	17.9091 (18)
c/ Å	20.5218 (15)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	101.262 (9)
$\gamma/^\circ$	90
V(Å ³)	3188.5(6)
Z	4
Kristal Boyutu	$0.4895 \times 0.3329 \times 0.3074$
R	R1: 0.3261 wR2: 0.4297

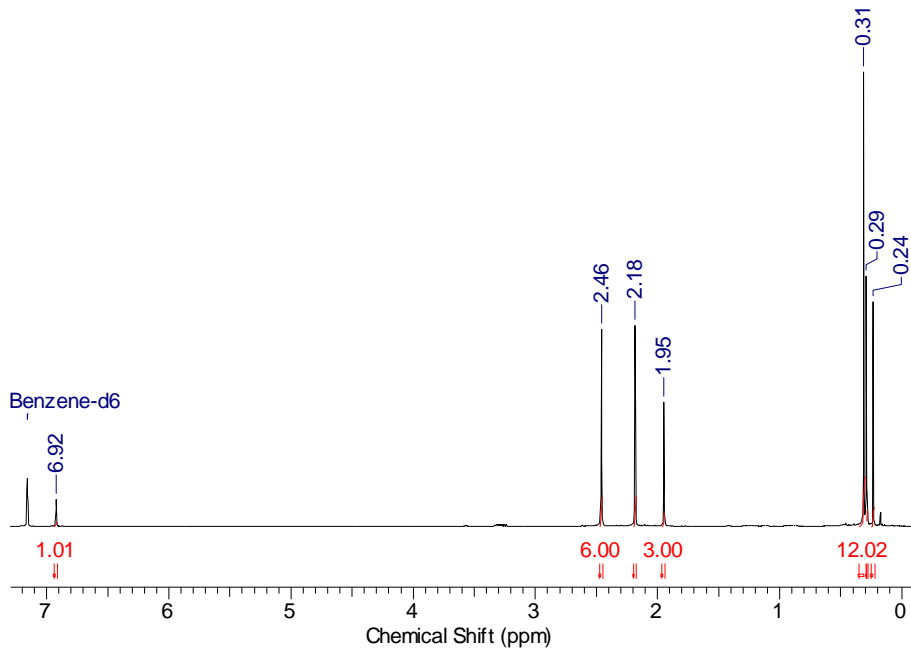
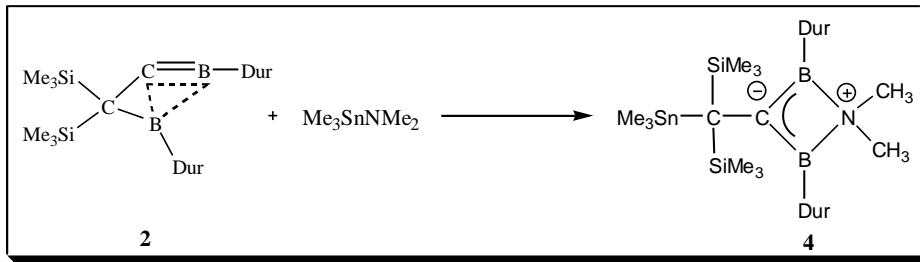
3 no'lu bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmış ve Şekil 4.1.4.' de ORTEP diyagramı verilmiştir. Literatürde bulunan süstitüentleri farklı 1,3-dihidro-1,3-diboretlerin kristolografik verileri çizelge 4.1.4' te verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi bileşik 3 ile bağ açıları ve uzunluk değerleri iyi bir şekilde örtüşmektedir.

Çizelge 4.4. Farklı süstitüentli 1,3-dihidro-1,3-diboret türlerinin kristolografik verileri

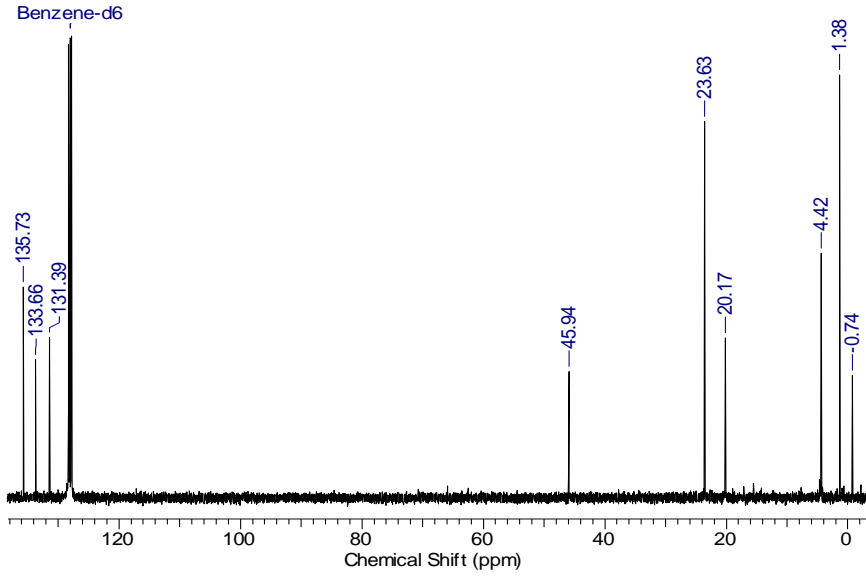
	Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açısı ($^{\circ}$)	
	B1-C1	1.516	B1-C1-B2	89.4
C1-B2	1.504	C1-B1-C2	81.1	
B1-C2	1.517	B1-C2-B2	89.2	
C2-B2	1.509	C1-B2-C2	81.2	
C1-C2	1.966			
B1-B2	2.124			
	Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açısı ($^{\circ}$)	
	B1-C1	1.501	B1-C1-B2	91.8
C1-B2	1.503	C1-B1-C2	91.6	
B1-C2	1.505	B1-C2-B2	74.2	
C2-B2	1.506	C1-B2-C2	74.2	
C1-C2	1.814			
B1-B2	2.160			

Süstitüenleri siklopropil ve duril grubu olan 1,3-dihidro-1,3-diboret' te B-B ve C-C arası bağ uzunluğu 2.124-1.966 Å, *t*Bu ve NMe₂ grupları içeren 1,3-dihidro-1,3-diboret'te B-B ve C-C arası bağ uzunluğu 2.160-1.814 Å' dur. Bileşik 3' ün B-B ve C-C arası bağ uzunluğu 2.099-1.828 Å'dur. Sayısal değerler gösteriyor ki literatürde bulunan farklı süstitüntler içeren 1,3-dihidro-1,3-diboret türleri ile bileşik 3' ün kristolografik verileri birbirleri ile örtüşmektedir (Berndt, 1984; Pilz, 1990) .

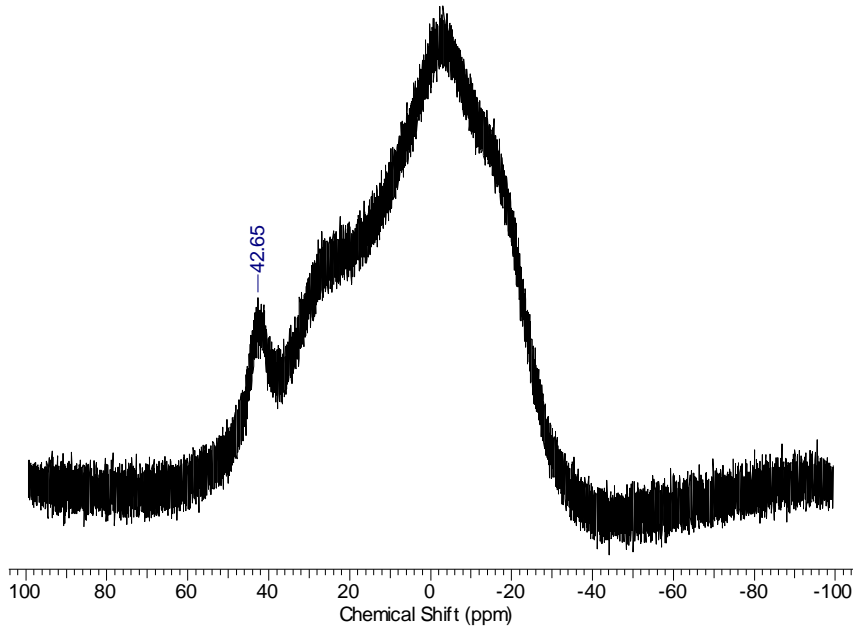
4.2. Bileşik 4' ün NMR Spektroskopisi İle Yapısının Aydınlatılması



Şekil 4.5. Bileşik 4' ün oda sıcaklığında C_6D_6 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

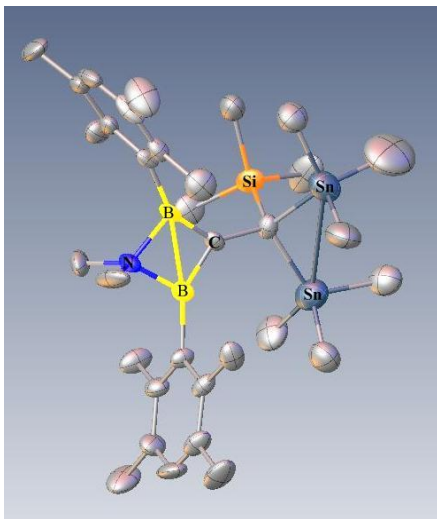


Şekil 4.6. Bileşik 4' ün oda koşullarında C_6D_6 içerisindeki ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.7. Bileşik 4' ün oda koşullarında C_6D_6 içerisindeki ^{11}B -NMR spektrumu

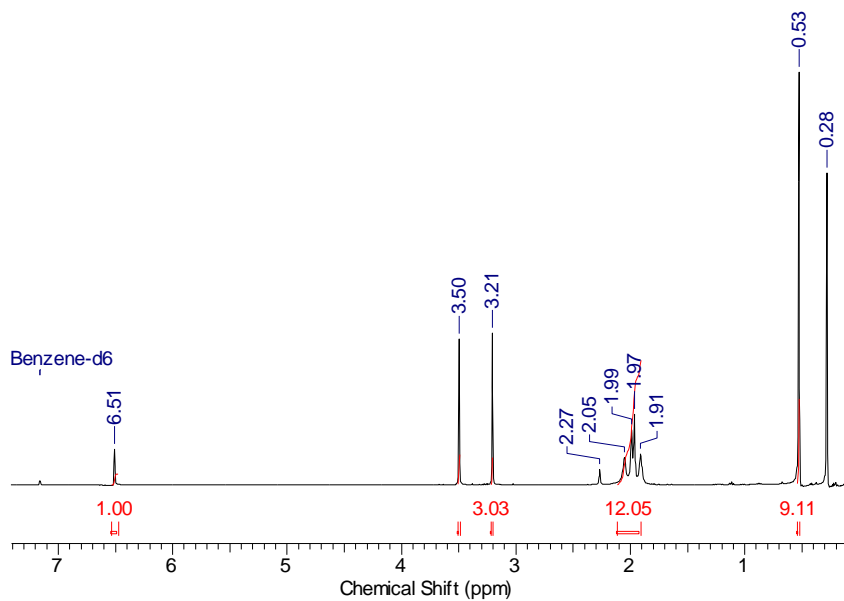
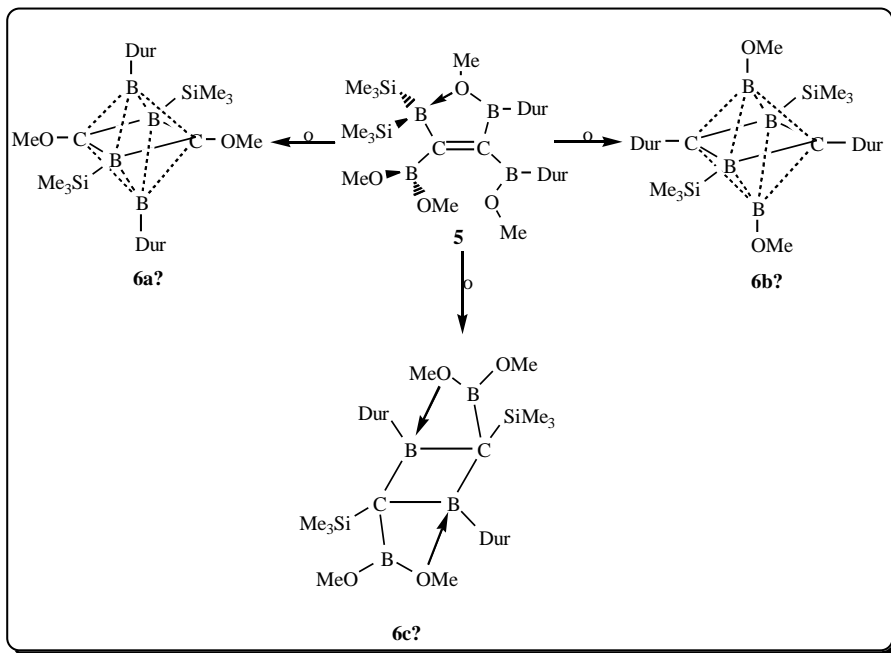
Bileşik 4' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; duril grubuna bağlı orto ve meta gruplarındaki metil protonları içerdiği altışar proton ile 2.18, 2.46 ppm' de rezonansa geldiği görülmektedir. SiMe_3 grubundaki metillerin protonları ise içerdiği dokuz proton ile 0.31 ppm' de gelmiştir. Aynı zamanda SnMe_3 grubunun içerdiği metil gruplarının protonları 0.29 ppm'de gelmektedir. Duril grupları simetriye sahip olduğu için ve içerdiği protonlar eş olduğu için 6.92 ppm' de rezonansa gelmiştir. Yapıda bulunan amine bağlı iki adet metil gruplarının içerdiği 3 proton ise 1.95 ppm' de gelmektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise duril grubunun orto, meta ve para karbonları 131.99, 133.66, 135.73 ppm' de pik göstermiştir. Duril grubuna bağlı orto ve meta konumlarındaki metil karbonları simetriye oluşturduğu için orto ve meta konumlarındaki farklı gelerek 20.17 ve 23.63 ppm' de rezonansa gelmiştir. SiMe_3 , SnMe_3 gruplarındaki metillerin karbonları ise 0.74 ve 1.38 ppm' de pik vermiştir. İki adet SiMe_3 ve bir adet SnMe_3 gruplarının bağlı bulunduğu karbon 4.42 ppm' de gelmiştir. Yapıda amine bağlı bulunan metillerin karbonları ise 45.94 ppm' de gelmektedir. $^{11}\text{B-NMR}$ spektrumunda ise 43 ppm'de görülen pik ise literatürdekilerde karşılaştırıldığında uygun olduğunu göstermiştir (Berndt, 2003).



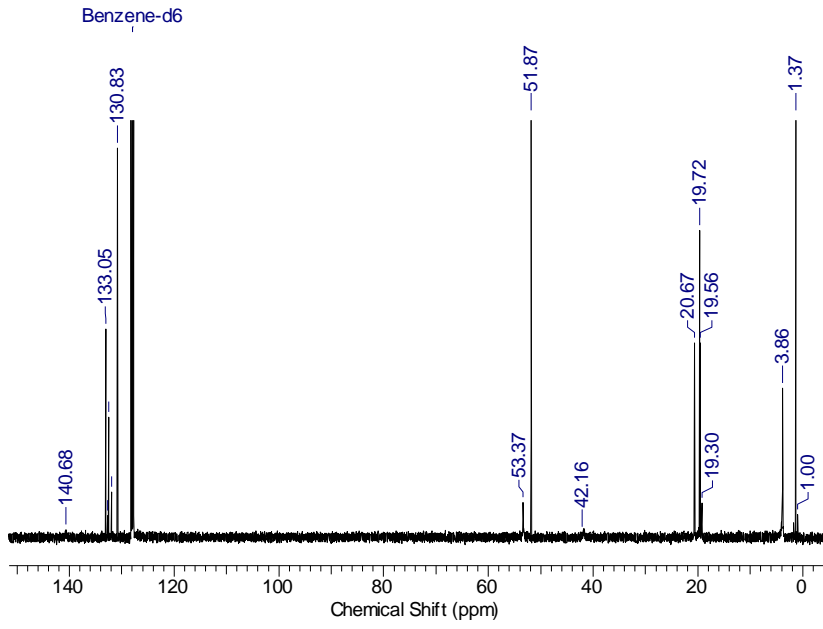
Şekil 4.8. Bileşik 4'ün ORTEP (?) diyagramı

+25 $^{\circ}\text{C}$, 0 $^{\circ}\text{C}$ ve -30 $^{\circ}\text{C}$ 'lerde yürütülmüş reaksiyon sonucunda NMR verileri reaksiyon eşitliğindeki yapıyı gösterirken, üç deneme sonucunda elde edilen tek kristaller, X-ışını kırınımı yöntemi ile şekil 4.2.4.' teki yapı ortaya çıkmıştır.

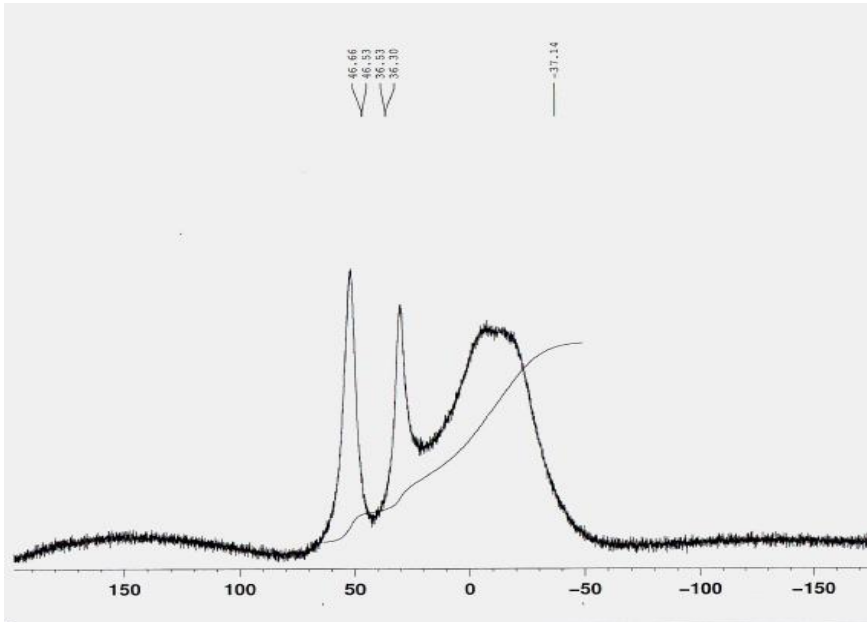
4.3. Bileşik 6' nın NMR Spektroskopisi İle Yapısının Aydınlatılması



Şekil 4.9. Bileşik 6' nın oda koşullarında C₆D₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.10. Bileşik 6' nin oda koşullarında C_6D_6 içerisindeki ^{13}C -NMR spektrumu



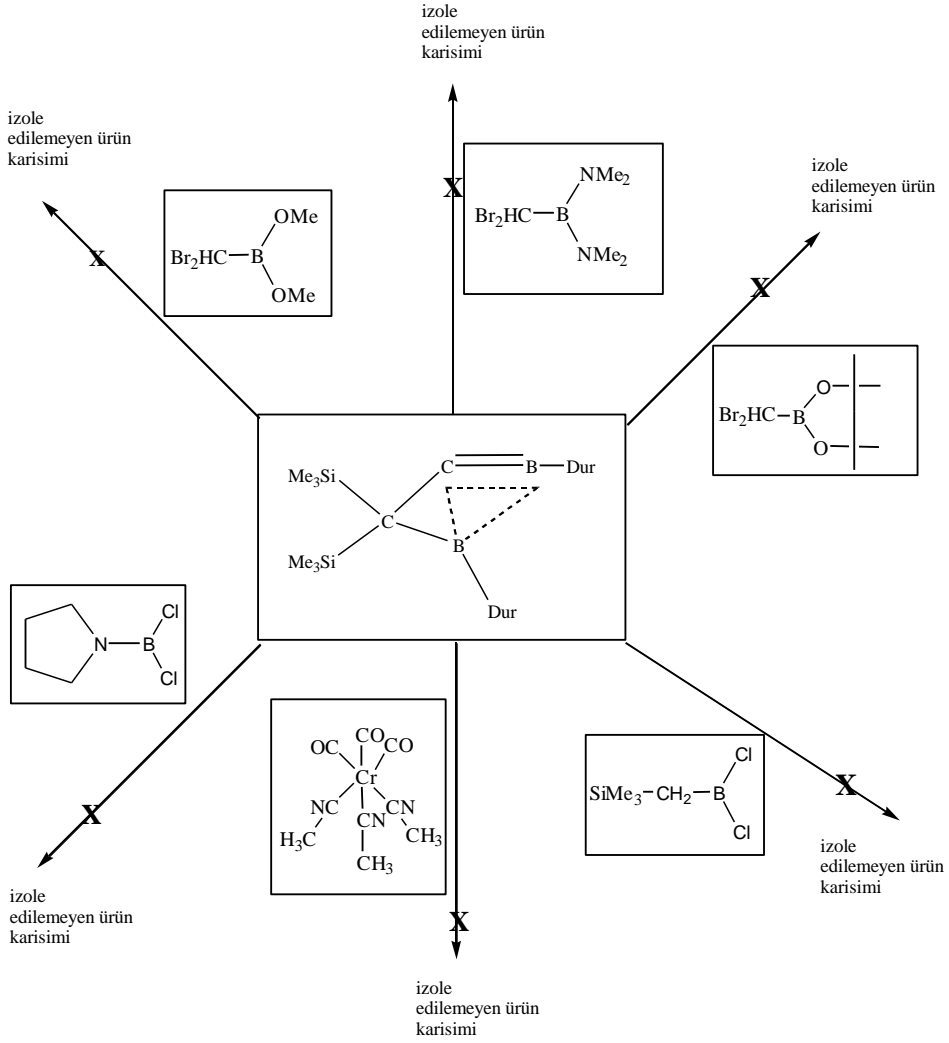
Şekil 4.11. Bileşik 6' nin oda koşullarında C_6D_6 içerisindeki ^{11}B -NMR spektrumu

Tetraborilalken dönüşüm ürünün ^1H , ^{13}C , ^{11}B NMR ölçümleri alınarak olası yapıları şekil 3.6.' da gösterilmiştir. ^1H NMR spektrumunda 0.53 ppm'de gelen SiMe_3 grubuna ait metil protonlarının pik değeridir. 1.91-2.05 ppm' de ki yarılarak gelen pikler ise duril grubuna bağlı orto ve meta konumlarından bağlı metillerin proton pikleridir. 6.51 ppm' de gelen pik ise duril grubunun sahip olduğu protonlardır. 3.21 ve 3.5 ppm'de ki pikler ise yapının içermiş olduğu metoksi grubunun proton pikleridir. ^1H NMR spektrumunda 3.21 ve 3.50 ppm' de ki iki farklı metoksi grubundan gelen pikler olması 6a ve 6b yapılarının olma olasılıklarını düşürmektedir. Bu iki yapının sahip olduğu simetriden dolayı metoksi grubuna ait protonlar tek gelmeliydi. Ancak yapıların geometrik duruşlarının ve yönelimlerinin de birbirlerinden farklı olabileceği düşünülürse metoksi gruplarına ait protonların iki ayrı ppm'de gelebilmesi söz konusudur. Özellikle 3.21 ve 3.50 ppm' de gelen metoksi pikleri baz alınıp ^1H NMR incelendiğinde bir başka yapı olarak 6c önerilmektedir.

^{13}C NMR spektrumunda ise; 3.86 ppm' de SiMe_3 grubuna ait karbon, 19.30; 19.56; 19.72; 20.67 ppm' de duril grubuna bağlı metil grubuna ait karbonlar, 51.87; 53.37 ppm' de metoksi grubuna ait karbonlar, 130.83; 131.96; 132.5; 133.05 ve 140.68 ppm' de gelen duril grubuna ait karbonlar; 41.6 ppm' de ise bir karbon pikleri vardır. 140.68 ppm' de gelen duril grubuna ait karbon pikinin yayvan ve oldukça gözükmeyecek şekilde gelmesi duril grubunun bor atomuna bağlı olduğunu göstermektedir ki 41.60 ppm' de gelen pikte literatürde olan benzer yapılar incelenerek üç bora bağlı bir karbon olduğunu göstermektedir. ^{13}C NMR spektrumu göze alındığında 6a, 6b ve 6c yapıları bu spektrumla uyushmaktadır.

^{11}B NMR spektrumunda; 46 ve 36 ppm' de gelen pikler literatür incelenmesi sonucunda daha çok 6c yapısına uyum sağladığı gözlenmiştir. Şahin, 2000 yılında ki çalışmasında 46 ppm' de gelen bir borun duril ve metoksi gruplarına bağlı olduğunu; 32 ppm' de gelen borun dimetoksi grubu bağlı olduğunu ispatlamıştır.

4.4. Bileşik 2 ile Denenen Çeşitli Reaksiyonlar



Şekil 4.12. Bileşik 2 ile denenen çeşitli reaksiyonlar

Bileşik 2 şekil 4.4.1.' de görülen altı farklı bileşik ile reaksiyona sokulmuş ancak bir sonuç alınamamıştır. Tüm koşulları değiştirmek suretiyle birçok kez denenen reaksiyonlar sonuçsuz kalmıştır.

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında 1,3-dihidro-1,3-diboret **3**, 1- {1'-bis (trimetilsilil) trimetilkalaymetil} - 3 -bis (dimetilamino) azonyum-2,4-bis (duril) -2,4-diboretan-3-id **4**, tetraborilalken dönüşüm ürünü **6** bileşikleri ilk kez sentezlenip, karakterizasyonu spektroskopik olarak gerçekleştirilmiştir.

Çıkış maddeleri olarak kullanılan **1**, **2** ve **5** no' lu bileşikler literatüre uygun olarak sentezlenmiş ve ölçülen $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile saf olduğu belirlenmiştir (Brandsma vd., 1981; Hunold vd., 1988; Wieczorek vd., 1990).

Bileşik **2** ile tetrakisdimetilaminoboran reaksiyonu sonucunda bir katılma ürünü beklenirken, bir dönüşüm ürünü ortaya çıkmıştır. Bu dönüşüm ürününün yapılan spektroskopik (NMR ve X-Ray) analizleri sonucu bileşik **3** olduğu belirlenmiştir. Bileşik **2** ile **3**'ün enerji farklarının 7.5 kcal/mol gibi küçük bir enerji bariyerine sahip olmasından dolayı dönüşüm ürününe gitmiştir. Benzer dönüşüm ürünlerine literatürde karşılanmasına rağmen, bir diboran bileşiği ile dönüşüm ilk kez bu tez çerçevesinde ortaya konmuştur.

İkinci bileşik olarak $\text{SiMe}_3\text{CH}_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ 'nin bileşik **2** ile reaksiyonu sonucu tetrakisdimetilaminoboran ile verdiği sonucun birebir aynı geldiği spektroskopik verilerle görülmüştür. Son olarak alınan X-ışınları kırınımı yöntemiyle de yapı açıklığa kavuşturulmuştur ve literatüre kazandırılmıştır.

Ayrıca bu tez kapsamında $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ ile bileşik **2**' nin katılma reaksiyonu sonucu bileşik **4** sentezlenmiştir. Bileşik **4**' ün yapısı ^1H , ^{13}C , $^{11}\text{B-NMR}$ spektrumları ile aydınlatılmıştır. Şahin ve çalışma arkadaşlarının 2003 yılında yapmış olduğu bir çalışmada farklı çıkış maddeleri kullanılarak diboretan türevi sentezlemişlerdir. Bu çalışmada bulunmayan kristal yapısı, tez kapsamında elde edilmiş bulunmaktadır.

Bu tez çerçevesinde tetraborilalken dönüşüm ürünü **6** sentezlenmiş olup, polar çözücüler içerisinde büyük olasılıkla polihedral yapıya dönüştüğü NMR teknikleriyle belirlenmiş olup, tam olarak yapının karakterize edilebilmesi için X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlenmesi zorunludur. Fakat şuana kadar yapılan kristallendirme çalışmalarında tek kristal elde edilmesi sonuçsuz kalmıştır.

Bileşik 2 beş farklı monoboran ve bir adet krom kompleks bileşigi ile reaksiyona sokulup diboret veya diboretan türevi sentezlenmesi hedeflenmiş, ancak sonuç olarak izole edilemeyen ürün karışımı elde edilmiştir.

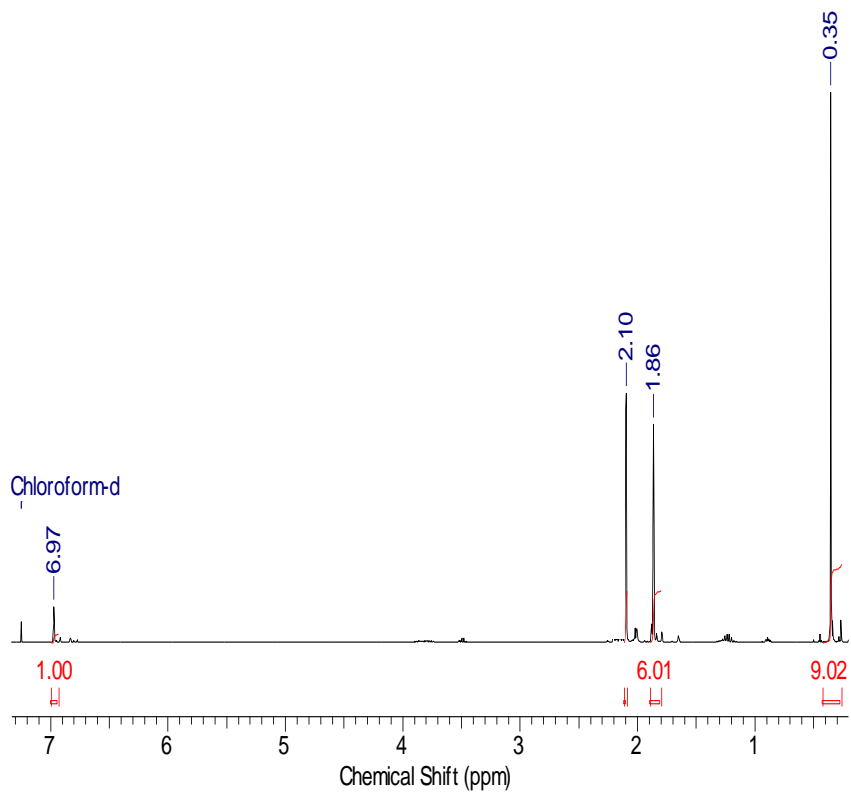
KAYNAKÇA

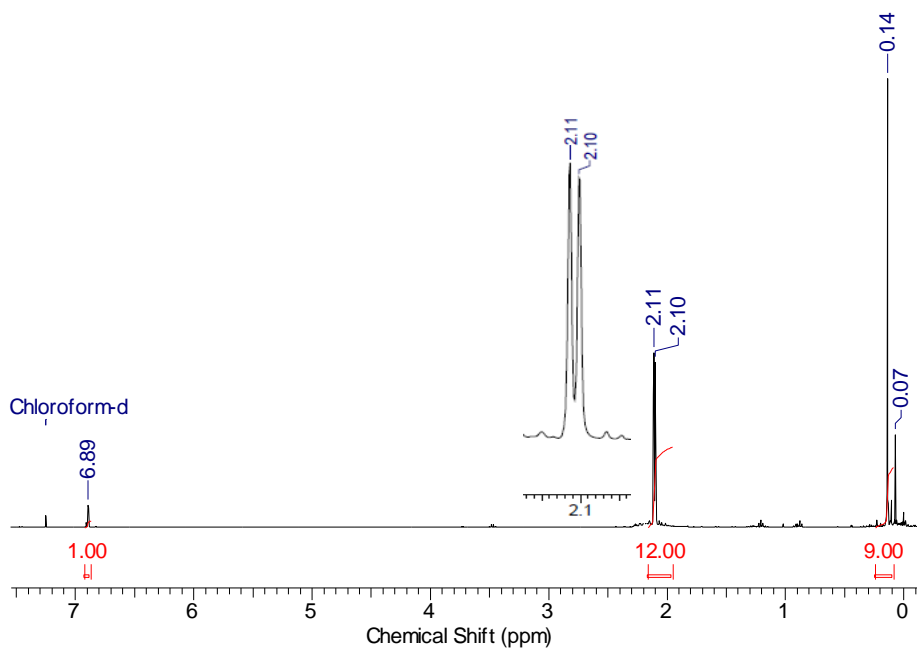
- Allwohn, J. 1991. Kristallstrukturuntersuchungen an Systemen mit Bor-Kohlenstoff-Mehrachbindungen und kleinen Ringen mit Bor. Philipps-Universität Marburg, D. Thesis, Deutschland.
- Balzereit, C. 1994. Ein 1,3-Diboratabenzol und Reaktionen von Methylenboranen mit Alkinen. Philipps-Universität Marburg, D. Thesis, Deutschland.
- Berndt, A., Klusik, H. 1982. The radical anion from tetra-*t*-butyltetraborane(4), a new route to $t\text{-Bu}_4\text{B}_4$. **J. Organomet. Chem.**, 234: 17-19.
- Berndt, A., Gunale, A., Pritzkow, H., Siebert, W., Steiner, D. 1995. Dicobalt and Diplatinum Complexes of Diborylcarbenes. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 10: 34.
- Berndt, A., Sahin, Y., Ziegler, A., Happel, T., Meyer, H., Bayer, M., Pritzkow, H., Massa, W., Hofmann, M. 2003. Two-electron homoaromatics with heteroatom bridges. **Journal of Organometallic Chemistry**, 680: 244-256.
- Brandsma, L., Verkruijse, H.D. 1981. Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes; A Laboratory Manual. **Elsevier**, 55: 10-12.
- Braunschweig, H., Dewhurst, D.R. 2013. Single, double, triple bonds and chains: The formation of electron-precise B-B bonds. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 52: 3574-3583.
- Brotherton, R.J., McCloskey, A.L., Petterson, L.L., Steinberg, H. 1960. Tetra-(amino)-diborons. **J. Am. Chem. Soc.**, 82: 6241-6245.
- 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 The Behavior of the Diboron Tetrahalides toward Unsaturated Organic Compounds. **J. Am. Chem. Soc.**, 81: 6368-6371.
- Cui, Q., Musaev, D.G., Morokuma, K. 1997. Molecular Orbital Study of the Mechanism of Platinum(0)-Catalyzed Alkene and Alkyne Diboration Reactions. **Organometallics**, 16: 1355-1357.

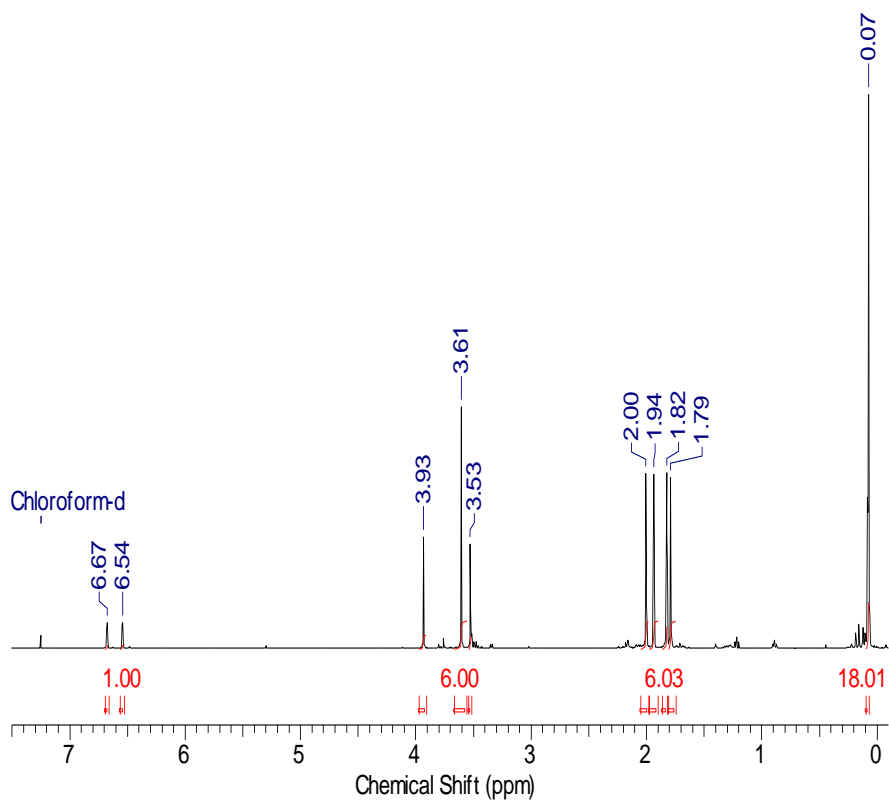
- Frankhauser, P., Kuhlmann, F., Krämer, A., Pritzkow, H., Siebert, W. 1993. Darstellung und Reaktionen von 1,1,2,2-Tetraborylethan-Derivaten. **Chem. Ber.**, 126: 1291-1297.
- Happel, T. 1999. Synthese und Reaktion zwitterinischer Bicyclen mit Diboryloxonium-Kation und Boratiran-Anion sowie einrd Bishomodiboriranids. Philipps-Universität Marburg, D. Thesis, Deutschland.
- Homer, H., Nöth, H., Knizek, J., Ponikwar, W., Schwenk-Kircher, H. 1998. Synthesis and Structures of Dimesityldiboranes (4). **Eur. J. Inorg. Chem.**, 678: 1519-1527.
- Ishiyama, T., Matsuda, N., Miyaura, N., Suzuki, A. 1993. Platinum (0) -Catalyzed Diboration of Alkynes. **J. Am. Chem. Soc.**, 115: 11018-11019.
- Ishiyama, T., Matsuda, N., Murata, M., Ozawa, F., Suzuki, A., Miyaura, N. 1996. Platinum(0)-Catalyzed Diboration of Alkynes with Tetrakis (alkoxo) diborons: An Efficient and Convenient Approach to cis-Bis (boryl) alkenes. **Organometallics**, 15: 713.
- Jonas, K., Kruger, C. 1980. Alkali Metal-Transition Metal π -Complexes. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 19: 520-537.
- Maderna, A. 1997. Donor-stabilized trisalkynylboranes crystal structure of $H_5C_5N-B(CCH)_3$ and electronic structure of $B(CCH)_3$. University of Heidelberg, Ph. D. Thesis, Deutschland.
- Marder, T.B., Normani, N.C. 1998. Unsupported boron-carbon σ -coordination to platinum as an isolable snapshot of σ -bond activationtop. **Journal of Catalysis**, 5: 63-73.
- Menzel, M. 1994. Synthesen und reaktionen von Allenylborylmethylen boranen und eines 2,4-Diborabicyclo [1.1.1] pentans. Philipps-Universität Marburg, D. Thesis, Deutschland.
- Nöth, H., Dorochoy, A.W., Fritz, P., Pfab, F. 1962. Beiträge zur Chemie des Bors. XVI. Dialkylamino-chloro-borane. **Z. Annorg. Allg. Chem.**, 92: 318-293.

- Osorio, E., Olson, K., Tiznado, W., Boldyrev A. 2012. Analysis of Why Boron Avoids sp^2 Hybridization and Classical Structures in the B_nH_{n+2} Series A., Chemistry. **A European Journal**, 18: 9677-9681.
- Pilz, M. 1990. Synthesen und Reaktionen von Verbindungen mit Bor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen. Philipps-Universität Marburg, D. Thesis, Deutschland.
- Sahin, Y. 2000. Synthese und Reaktionen von Triborabicyclohexanen, ein Dianion eines Tetraborylalkens und nichtorthogonale 1,3-Diborataallene. Philipps-Universität Marburg, D. Thesis, Deutschland.
- Schweikart, D. 1995. Synthesen und Reaktionen nichtklassischer Dibororane und C-H-Insertion eines Diborylcarbens. Philipps-Universität Marburg, D. Thesis, Deutschland.
- Siebert, W., Weis, N., Pritzkow H. 1998. Syntheses, Structures, and Coordination of Diborylbipyridines and Bipyridinediborates. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 3: 393-398.
- Siebert, W., Bluhm, M., Maderna, A., Pritzkow, H., Bethke, S., Gleiter, R. 1999. Synthesis of Tetraborylethenes and 1,1,1',1'-Tetra- and Hexaborylethanes; Electronic Interactions in Tetraborylethenes and 1,1,1',1'-Tetraborylethanes and HF-SCF Calculations. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 10: 1693-1700.
- Stamatis, N. 1993. Reaktionen nichtklassischer methylenborane unter Erhalt der C=B Doppelbindung. Philipps-Universität Marburg, D. Thesis, Deutschland.
- Steiner, D. 1995. Synthese und Reaktionen nichtklassischer 1, 2-Diboretan und Allene mit niedrigen Rotationsbarrieren. University of Marburg, D. Thesis, Deutschland.
- Tucker, C.E., Davidson, J., Knochel, P. 1992. Mild and stereoselective hydroborations of functionalized alkynes and alkenes using pinacolborane. **J. Org. Chem.**, 57: 3482.
- Urry, G., Wartik, T., Schlesinger, B. 1954. The preparation and some of the properties of diboron tetrachloride B_2Cl_4 . **J. Am. Chem. Soc.**, 76: 5293-5398.

- Wartik T., Moore R., Schlesinger H.I. 1949. Derivatives of diborine. **J. Am. Chem. Soc.**, 71: 3265-3266.
- Wehrmann, R., Pues, C., Klusik, H., Berndt, A. 1984. 1,3-Dihydro-1,3-diborete und ihre Radikalanionen. **Angew. Chem.**, 96: 372-374.
- Wieczorek, C., Allwohn, J., Schimith-Lukasch, G., Hunold, R., Masa, W., Berndt, A. 1990. Structure of a Non-classically Bridged Methyleneborane in the Crystal. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 29: 398-399.
- Wrackmeyer, B., Schanz, H.J., Hofmann, M., Schleyer, P.R. 1998. A New Carborane Cage: Hexacarba-arachno-dodecaborane (12). **Angew. Chem.**, 37: 1245-1247.

EKLEREk 1. 1,1-Diborilalken ^1H -NMR spektrumu

Ek 2. Boriranilidenboran ^1H -NMR spektrumu

Ek 3. Tetraborilalken ^1H -NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Banu BURSALI

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmit/ 14.11.1988

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi, FEF, Kimya Bölümü,2007-2011

Yüksek Lisans : Adnan Menderes Üniversitesi, FEF, Kimya Bölümü,2011-2013

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a)Makaleler

-SCI

b)Bildiriler

-Uluslararası

-Ulusal

c)Katıldığı Projeler

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

İLETİŞİM

E-posta Adresi : banubursali@gmail.com

Tarih : 06.12.2013