

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2016-YL-017**

**YENİ 1,4,2,3-DİAZADİBORİN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Osman BURGAZ

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

AYDIN-2016

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

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Osman BURGAZ tarafından hazırlanan Yeni 1,4,2,3-Diazadiborin Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu başlıklı tez, 12/02/2016 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan :	Prof. Dr. Yüksel Şahin	Adnan Menderes Üni	
Üye :	Yrd. Doç. Dr. Muhittin Aygün	Ege Üniversitesi	
Üye :	Doç. Dr. Emrah Giziroğlu	Adnan Menderes Üni	

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

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

12/02/2016

Osman BURGAZ

ÖZET

YENİ 1,4,2,3-DİAZADİBORİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Osman BURGAZ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN

2016, 67 sayfa

Bor elementinin bazı anorganik yapıli bileşiklerinin araştırmalarının yapılmasına karşın organobor bileşikleri ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır. Fakat Diboran (4) bileşikleri uzun zamandan beri üzerinde pek çok çalışma yapılmış bir konudur. Bununla beraber hala güncelliğini yitirmemiş yeni alanlarda araştırılmaya devam edilmektedir. Literatüre bakıldığında altı üyeli diazadiborin gövdeleri konusunda çalışmalar oldukça sınırlıdır. Tez ile özellikle bu türlerin üzerinde çalışmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Borazinler, borun azot ile yaptığı halkalı yapıya sahip bileşiklerdir. Benzenin inorganik kimyada iki önemli analogu bulunmaktadır. Bunlar “inorganik benzen” olarak da adlandırılan borazin ve trimerik fosfazendir. Bu özelliğe sahip olması bu alandaki çalışmaları ilginç kılmaktadır. Diazadiborin gövdesine sahip izomerlerden şimdiye kadar sadece 1,2,3,6-izomeri sentezlenmiştir. Diazadiborin türevi olan 1,4,2,3-izomeri şimdiye kadar ise monosiklik olarak sentezlenmemiştir. Tez kapsamında yaptığımız çalışmalar ile birlikte, hedeflenen bileşikler farklı sübtütüentler kullanılarak ürün karışımı olmaksızın, tek bir ürün olarak elde edilebilmiştir. Öngörülen sentezlerin gerçekleşmesi ile birlikte literatüre pek çok yeni Diazadiborin bileşikleri kazandırılmıştır. Sonuç olarak, planlanan tüm sentezler inert atmosferde kinetik kontrollü olarak organolityum bileşikleri ile klorlu diboran türleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşikler NMR ve XRD tek kristal teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Diboran(4), Diazadiborin, Borazin, Trimerik fosfazen, İnorganik benzen.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL 1,4,2,3-DIAZABORINE DERIVATIVES

Osman BURGAZ

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN

2016, 67 pages

Although the research on inorganic structured compounds of boron has been done, studies on organoboron compound are limited. But diborane (4) compounds are widely studied subjects. However, they are still not outdated and continue to be investigated in new areas. When the literature is analyzed, studies on six-membered diazadiborine bodies are very limited. In this work, especially these bodies are studied and successful results are obtained. Borazines are cyclic compounds resulting from the bond between nitrogen and boron. Benzene has two major analogues in inorganic chemistry. These are "inorganic benzene" also known as borazine and trimeric phosphazene. This feature makes the research in this area interesting. Until now, only the 1,2,3,6-isomer, has been synthesized among diazadiborine bodies. A diazadiborine monocyclic, 1,4,2,3-isomer hasn't been synthesized until now. In our work, target compounds have been obtained as single product without a product mixture. As the envisaged synthesis is achieved literature has been enriched with regard to diazadiborine compounds. Consequently, all of the synthesis planned were done using organolithium compounds and chlorinated diborane species in a kinetically controlled manner in an inert atmosphere. Synthesized compounds are characterized by NMR and XRD single crystal techniques.

Key Words: Diborane (4), Diazadiborine, borazine, trimeric phosphazene, inorganic benzene.

ÖNSÖZ

Ülkemizde bu güne kadar bor elementinin bazı anorganik yapılı bileşiklerinin araştırmalarının yapılmasına karşın organobor bileşikleri ile 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 bileşiklerin ve hedef bileşikler için çeşitli bor bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle, tez konumun belirlenmesinden tezimin tamamlanmasına kadar her aşamasında bilgi, tecrübe, yardımlarıyla bana yön veren, beni destekleyen değerli hocam Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN'e çok teşekkür ederim. Her türlü konuda bilgisini, fikirlerini, deneysel çalışmalarında ki tecrübelerini aktarması ile bana yardımcı olan ve bana çok emek veren Dr. Erkan FIRINCI'ya ve Dr. Hakan Can SÖYLEYİCİ'ye, çok teşekkür ederim. Aynı zamanda Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU'na, Dr. Rukiye FIRINCI'ya ve Arş. Gör. Rukiye YAVAŞER'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı yürütebilmem öncelikle 112T888 Nolu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projesi ile destek ve burs sağlayan TÜBİTAK'a ve FEF15008 nolu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi BAP'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca NMR analizleri, X-Ray ve teorik hesaplamalar için yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Fırat ZİYANAK'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN'e ve ve Arş. Gör. Resul SEVİNCEK'e sonsuz teşekkür ederim. Sevgili arkadaşım Rıdvan AKSOY'a da teşekkürü bir borç bilirim.

Ve bugüne kadar hep yanımda olan, bana güvenerek arkamda olan, sahip olduğum en değerlikli varlıklarım annem ve babam Hatice-İbrahim BURGAZ'a, biricik kardeşim Fatma BURGAZ'a, tüm sıkıntılarında ve sevinçlerimde yanımda olan ve her zaman olacağını da bildiğim yol arkadaşım Sibel KALENDER'e ve geriye kalan ailemin her bir bireyine teker teker sonsuz teşekkür ederim.

Osman BURGAZ

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ.....	xi
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxi
1 . GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Diboranlar.....	3
2.2. Borazinler.....	11
2.2.1. Borazinin Yapısı ve Özellikleri.....	12
2.2.2. Borazin Sentezi.....	14
2.2.3. Poli ve Polimerik Borazinler.....	18
2.2.4. Borazinin Fizikokimyasal Özellikleri.....	19
2.2.5. Borazinin Spektroskopik Özellikleri.....	21
2.2.6. Borazin ve Borazin Bileşiklerinin Kullanıldığı Yerler.....	23
2.3. Azaborinler.....	24
2.3.1. İki BN Grubu İçeren Heterohalkalar.....	26
2.3.1.1. 1, 3-Diaza-2, 4-Diborinin.....	26
2.3.1.2. 2, 3-Diaza-1, 4-Diborinin.....	29
2.3.1.3. 1, 4-Diaza-2, 3-Diborinin.....	31
2.3.1.4. 1, 5-Diaza-2, 4-Diborinin.....	32

3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1. Materyal	34
3.2. Yöntem.....	34
3.3. Deneysel Çalışmalar.....	35
3.3.1. 2,3-Diduril-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 Diazadiborin (19) Sentezi	35
3.3.2. 2,3-Dimezitol-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 Diazadiborin (20) Sentezi	36
3.3.3. 2,3-Tris(trimetilsililmetilen)-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 Diazadiborin (21) Sentezi.....	37
3.3.4. 2,3-Diduril-1,4-bis(2,4-dimetil fenil)-1,4,2,3 Diazadiborin (22) Sentezi	38
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	40
4.1. 2,3-Diduril-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborinin 19'un NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması	41
4.2. 2,3-Dimezitol-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborinin 20'nin NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması	47
4.3. 2,3-Tris (trimetilsililmetilen) -1,4-bis (p-metilfenil) -1,4,2,3-diazadiborinin 21'in NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması	49
4.4. 2,3-Diduril-1,4-bis(2,4-dimetil fenil)-1,4,2,3 diazadiborinin 22'nin NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması	52
5. SONUÇ.....	55
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	67

KISALTMALAR DİZİNİ

Å	:Angstrom
Dur	:Duril
DFT	:Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Teory)
E.n.	:Erime Noktası
Et	:Etil
Et ₂ O	:Eter
Hz	:Hertz
i-Pr	:iso-propil
Me	:Metil
Mes	:Mezitol
mL	:Mililitre
MeOH	:Metanol
NMR	:Nükleer Rezonans Spektrometresi
o-	:Orto
m-	:Meta
p-	:Para
i-	:İpso
s-	:Singlet
d-	:Dublet
t	:Triplet
NMe ₂	:Dimetilamin
n-BuLi	: n-ButilLityum
OMe	:Metoksi
Ph	:Fenil

RT	:Oda Koşulları
t-Bu	:Tersiyer Butil
THF	:Tetra hidro furan
Π	:pi
MNDO	:Değiştirilmiş iki atomun örtüşmesi ihmal edilmiş
NBO	:Doğal bağ Orbital Analizi
NPA	:Doğal Popülasyon Analizi
SOMO	:Tek elektronla doldurulmuş son yörünge
UV	:Ultraviöle
BNCT	:Bor Nötron Yakalama Tedavisi
CoCp	:Basıncın ısı ile değişimi
NICS	:Çekirdekten Bağımsız Kimyasal Öteleme

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Tetraklorodiborun sentezi.....	4
Şekil 2.2. Tetraklorotetraboranın sentezi.....	4
Şekil 2.3. Tetraflordiboran sentezi	5
Şekil 2.4. $B_2(NMe_2)_4$ 'ün sentezi.....	5
Şekil 2.5. Bis (dimetilamino) klorboranın metalik sodyum ile $B_2(NMe_2)_4$ sentezi .	5
Şekil 2.6. Tetra(dialkilamino)diboran(4) türevlerinin sentezi.....	6
Şekil 2.7. Tetra(dialkilamino)diboran(4) bileşiklerinin lityumamid ile sentezi	6
Şekil 2.8. $X(Me_2N)B-B(NMe_2)X$ 'in sentezi	7
Şekil 2.9. $B_n(NMe_2)_{n+2}$ 'nin sentezi.....	7
Şekil 2.10. B_4tBu_4 ve $B_4tBu_4^-$ sentezi.....	8
Şekil 2.11. siklo- $B_n(NEt_2)_n$ 'nin sentezi	8
Şekil 2.12. Dihaloboranın sentezi.....	8
Şekil 2.13. 1,2-diklorodialkildiboranın sentezi.....	9
Şekil 2.14. $(OR)_2B-B(OR)_2$ 'nin sentezi	9
Şekil 2.15. $Cl(NMe_2)B-B(NMe_2)Cl$ 'un sentezi.....	10
Şekil 2.16. 1,2-diklor-1,2-didürlboran'ın sentezi	11
Şekil 2.17. Benzenle izoelektronik yapıdaki borazın.....	11
Şekil 2.18. Naftalin ve Bifenilin analogları.....	14
Şekil 2.19. Diboranların amonyakla ısıtılması sonucu borazın sentezi.....	14
Şekil 2.20. İndirgeme ile borazın sentezi.....	15
Şekil 2.21. Borazın sentezi için öngörülen mekanizma	15
Şekil 2.22. Sodyum bor hidrürün amonyum sülfat ile reaksiyonu sonucu borazın sentezi	16
Şekil 2.23. Primer amin tuzunun THF içerisinde reaksiyonu sonucu borazın sentezi	17

Şekil 2.24. 1,3,5-trimetil-2,4-dimetilborazinin HX ile reaksiyonu	18
Şekil 2.25. B-tris(dietilamino)-N-trietilborazinin etilamin reaksiyonu	18
Şekil 2.26. N-Li süstitüe borazinin, B-halojenoborazinler ile reaksiyonu	19
Şekil 2.27. Azaborin türevleri	25
Şekil 2.28. MNDO Borazin Türevlerinin Teorik Hesaplamaları	25
Şekil 2.29. 1,3-Diaza-2,4-diborinin sentezi	27
Şekil 2.30. 1, 3-Diaza-2, 4-diborinin türevleri.....	27
Şekil 2.31. 1,3-Diaza-2,4-diborinin analogları	28
Şekil 2.32. 1,3-Diaza-2,4-diborinin heterosiklik naftalin izomerleri	28
Şekil 2.33. 2,3-Diaza-1,4-Diborinin sentezi	29
Şekil 2.34. 2,3-Diaza-1,4-Diborinin türevlerinin sentezi	30
Şekil 2.35. 1,4-Diaza-2,3-Diborinin halkasının naftalin, fenantrasen ve antrasen analogu	31
Şekil 2.36. 1,4-Diaza-2,3-diborinin sentezi	32
Şekil 2.37. 1,5-Diaza-2,4-Diborinin sentezi	33
Şekil 3.1. 2,3-diduril-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin 19'un sentezi...	36
Şekil 3.2. 2,3-dimezitol-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin 20'nin sentezi	37
Şekil 3.3. 2,3-tris (trimetilsililmetilen)-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin 21'in sentezi	38
Şekil 3.4. 2,3-diduril-1,4-bis (2,4-dimetil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin 22'nin sentezi	39
Şekil 4.1. 19 No'lu Bileşiğin Oda Sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki 1H -NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.2. 19 No'lu Bileşiğin Oda Sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki ^{13}C -NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.3. 19 No'lu Bileşiğin Oda Sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki ^{11}B -NMR spektrumu.....	42

Şekil 4.4. Bileşik 19' un % 50 olasılıklı elipsoitlerle oluşturulmuş ortep çizimi, hidrojen atomları gösterilmemiştir.....	43
Şekil 4.5. B1-N1 ve B1 ⁱ -N1 ⁱ arasındaki σ -bağlarının doğal Bağ Orbitaleri ile görselleştirmeleri.....	45
Şekil 4.6. B1-N1 ve B1 ⁱ -N1 ⁱ arasındaki π -bağlarının doğal Bağ Orbitaleri ile görselleştirmeleri.....	45
Şekil 4.7. C18-C18 ⁱ anti-bağ orbitalerinin doğal bağ orbitaleri ile Görselleştirmeleri.....	46
Şekil 4.8. 2,3-Dimetilamin-1,4-bis (2,4-dimetil fenil)-1,4,2,3 diazadiborinin ortep çizimi	46
Şekil 4.9. 20 No'lu Bileşiğin Oda Sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu	47
Şekil 4.10. 20 No'lu Bileşiğin Oda Sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C-NMR spektrumu	48
Şekil 4.11. 20 No'lu Bileşiğin Oda Sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹¹ B-NMR Spektrumu.....	49
Şekil 4.12. 21 No'lu Bileşiğin Oda Sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹ H-NMR Spektrumu.....	49
Şekil 4.13. 21 No'lu Bileşiğin Oda Sıcaklığında C ₆ D ₆ içerisindeki ¹ H-NMR Spektrumu.....	50
Şekil 4.14. 21 No'lu Bileşiğin Oda Sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C-NMR Spektrumu.....	50
Şekil 4.15. 21 No'lu Bileşiğin Oda Sıcaklığında C ₆ D ₆ içerisindeki ¹³ C-NMR Spektrumu.....	51
Şekil 4.16. 21 No'lu Bileşiğin Oda Sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹¹ B-NMR Spektrumu.....	51
Şekil 4.17. 22 No'lu Bileşiğin Oda Sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹ H-NMR Spektrumu.....	52
Şekil 4.18. 22 No'lu Bileşiğin Oda Sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C-NMR Spektrumu.....	53

Şekil 4.19. 22 No'lu Bileşiğın Oda Sıcaklığında CDCl_3 içerisindeki ^{11}B -NMR Spektrumu 54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Borazinin 200°C’de verim üzerine basıncın etkisi.....	12
Çizelge 2.2. Borazın ve benzenin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması	13
Çizelge 2.3. Bazı simetrik süstitüe borazınların B-N bağının infreret absorbsiyonları	21
Çizelge 2.4. B-trikloroborazinin IR spektrumuna ait belli bazı önemli pik değerleri.....	22
Çizelge 2.5. Bazı borazınların tek protonlarının kimyasal kaymaları	22
Çizelge 2.6. Bazı süstitüe borazınlerdeki azot atomunun bağıl elektronegatifliği.	23
Çizelge 4.1. Bileşik 19 için seçilmiş geometrik parametreler	44
Çizelge 4.2. Bileşik 19 için kristolografik veriler	44

1. GİRİŞ

Bor, element olarak çok çeşitli bileşik yapma kapasitesine ve nötronları absorbe etme özelliğine sahip olup, bu nedenle endüstrinin vazgeçilmez girdilerinden bir tanesidir. Metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren doğal bileşiklerdir. Doğada yaklaşık 230'dan fazla bor minerali mevcut olup, bunların ticari öneme sahip olanları başlıca; borax, kolemanit, kernit, üleksit, pandemit, borasit, szaybelit ve hidroborasit'tir. Türkiye'de yaygın olarak bulunan bor mineralleri ise; sodyum bazlı borax, kalsiyum bazlı kolemanit ve sodyum-kalsiyum bazlı üleksit'dir. Bu mineraller, öncelikle fiziksel işleme tabi tutularak zenginleştirilir (konsantre bor) daha sonra rafine edilerek çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülmektedir. Bor bileşiklerinin yaygın kullanımları ve borun element olarak erken tanımlanmış olmasına karşın, bor kimyası çalışmaları nispeten kısıtlı bir alanda sürdürülmüştür. Bunun nedenleri; temel olarak bor bileşiklerinin hidroliz veya oksidasyona yönelik stabil olmayan nitelikleri ve malzemelerin birçoğunun kullanımındaki yapısal zorluklarıdır. Bor kimyasının başlangıcı olarak görülen ve Stock tarafından ünlü vakum tekniğini deneyi ile başlamıştır. Son otuz yılda beş ve altı üyeli heterosiklik bileşiklerin donör- akseptör (B-N) atom ilişkisine dayalı, bor içeren türevlerinin sentezi ile ilgili çalışmalara literatürde sıklıkla rastlanmaktadır. Azot atomunun ortaklanmamış elektron çifti bor atomunun boş p orbitaline yerleşmesi ile oluşan koordinasyon bileşikleri yüz yılı aşkın zamandır bilinmektedir (Frankland, 1862; Lewis, 1938).

Diboran (4) bileşikleri uzun zamandır üzerinde birçok çalışma yapılmış bir konudur. Bununla beraber hala güncelliğini yitirmemiş yeni alanlarda araştırılmaya devam edilmektedir. Beş üyeli heterohalkalı bor bileşikleri sahip oldukları kararlılıktan dolayı üzerinde pek çok çalışma yapılan bir konudur. Ancak bu alanda altı üyeli gövdeler konusunda çalışmalar oldukça sınırlıdır. Tez kapsamında özellikle bu türlerin üzerinde çalışmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Özellikle nükleofilik karakterde boranlar ve bor-metal kompleksleri güncel ve dikkat çeken konulardır.

Heterosiklik diazoborol (monobor) bileşikleri bor-karbon kimyasını oldukça zenginleştirmiş ve diğer alanlara da (karben kimyasından polimer sentezi, vs.) oldukça önemli katkılar sağlamıştır. Bor kimyası literatürü monoboran türevleri

bakımından oldukça zengin olmasına karşın heterosiklik diboranlar ve türevleri çok az yer almaktadır. Bunun en büyük sebebi diboran bileşiklerinin yüksek reaktiviteye sahip ve yan ürünler oluşturmaları kolay bileşikler olmalarıdır. Borazinler, borun azot ile yaptığı halkalı yapıya sahip bileşiklerdir. Organik kimyanın önemli halkalı bileşiklerinden birisi de, benzen halkasıdır. Benzenin inorganik kimyada iki önemli analogu bulunmaktadır. Bunlar “inorganik benzen” olarak da adlandırılan borazin ve trimerik fosfazendir. Bu özelliğe sahip olması bu alandaki çalışmaları ilginç kılmaktadır. Dibenzenmolibden veya dibenzenwolfram gibi kompleksler kimya literatüründe mevcuttur. Burada benzen 6 π elektronu ile ligand görevi görmektedir (Stock vd., 1932). Diazadiborinler ise benzen ile izoelektroniktirler. Diazadiborin gövdesine sahip izomerlerden şimdiye kadar sadece iki gövde izomerleri olan 1,2,3,6-izomeri (Siebert, vd., 1976) ve 1,4,2,3-diazadiborin gövdesine ait izomerler sentezlenmiştir. Fakat 1,4,2,3-diazadiborin gövdesine ait monosiklik moleküller henüz sentezlenmemiştir. 1,4,2,3-Diazadiborin yapısı teorik olarak literatürde hesaplanmış ve enerjisi -22.04 kcal/mol olarak bulunmuştur. Tezde amaç monosiklik olarak, 1,4,2,3-diazadiborin türevlerinin ve diboran (4) bileşiklerinin sentezi, spektroskopik yöntemlerle yapılarının aydınlatılması ve yeni 1,4,2,3-diazadiborin türevlerinin, diboran(4) bileşiklerinin ortaya konmasıdır.

Sentezlenen bileşiklerdeki bor atomunun sahip olduğu boş p orbitali yapıların elektrofilik ataklara çok açık olmasına ve havanın nemi ile bile reaksiyona girerek farklı bileşiklere dönüşmesine sebep olmaktadır. Bu sebeple stabil ürünler elde etmek için hem atmosfere kapalı çalışmalar yapmak hemde mümkün olduğunca moleküldeki bor atomununa ait boş p orbitalinin molekül içi elektronca donör atomlarla doyurulmasını sağlamak temel sentez koşulu olarak seçilmelidir. Hazırlanan bu tez kapsamında yapılan planlamalarda öncelikler bu yöntemle belirlenmiş ve konu ile ilgili literatürdeki boşlukların doldurulması amaçlanmıştır.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

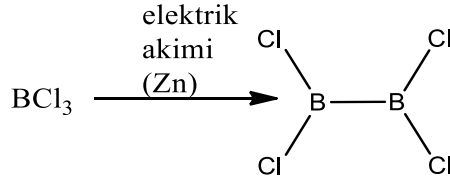
2.1. Diboranlar

Elektronca fakir olan bor atomları bağlarla ürünleri oluşturmaktadır (B_xR_{x+2}). Fakat ürün çeşitliliği bakımından karbon içeren bağlar literatürde daha fazladır. B-B bağı içeren moleküllerin ise iki önemli zorluğu vardır. Bu zorluklar B-B bağı içeren moleküllerin sentezi ve stabilitesidir. Bu zorluk bor atomunda bulunan boş p orbitalinden kaynaklanmaktadır ve bu özelliği ile nükleofillerin hedefi olmasını sağlamaktadır. Buna rağmen dialkilamino veya alkoksi gibi substitüentler içeren bor atomlarının π bağı yapabilme özelliklerinden dolayı nükleofilik ataklar olmaktadır. Boranların teorik hesaplamalarını yapan Tiznado vd., B_nH_{n+2} ($n=2-5$) sp^2 hibritleşmesi yaptığını, uzun zincirlere ve klasik olmayan molekül yapılarına sahip olabileceğini göstermişlerdir. Uzun zincirli boranların çoğu, yörüngelerindeki elektron eksikliğini gidermek için π bağı yapmak istemektedirler ve π bağı yaparak bu eksikliği gidermektedirler (Braunsweig, Dewhurst, 2013).

C-C bağları için sayısız gelişmiş metot vardır. Bu bağların bir molekül oluşturması 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 görülmektedir (Marder, Norman,1998).

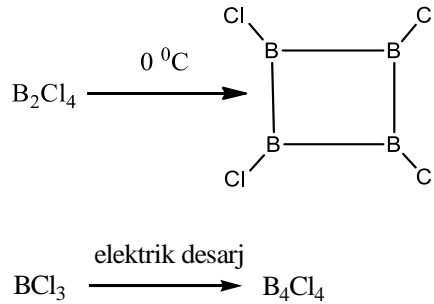
B-B bağı içeren sentez reaksiyonları ile ilgili çalışmalar yıllar önce başlamış ve organik kimyada diboranların önemi her geçen yıl artmaktadır (Marder, Norman,1998).

Stock 1925 yılında ilk kez B-B bağı içeren 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 BCl_3 ayrılmıştır (Wartik, Moore, Schlesinger, 1949).



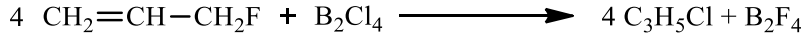
Şekil 2.1 Tetraklorodiborun sentezi.

Daha sonra Schlesinger ve çalışma arkadaşları, bu sentez üzerine çalışmış ve iki Hg elektrot arasındaki deşarj etkisi üzerinden $\text{BCl}_{3(g)}$ geçirilerek sentezi gerçekleştirmişlerdir. Sonrasında ise 0°C ' de tetraklorodiboranın'ın, B_4Cl_4 'e kendiliğinden dönüştüğü gözlemlenmiştir. B_4Cl_4 , klasik siklotetaboran veya klasik olmayan tetrahedron yapısında olabileceği öngörüsünü savunmuşlardır (Wartik, Moore, Schlesinger, 1949).



Şekil 2.2. Tetraklorotetaboranın sentezi.

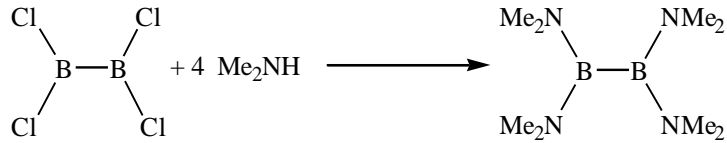
Wartik, Moore ve Schlesinger'in birbirinden bağımsız olarak yaptığı çalışmalarda, $\text{BCl}_{3(g)}$ metallere, metal boridlerle ve diğer indirgeme bileşiklerinin indirgenmesiyle B_2Cl_4 sentezinin, elektriksel deşarj yöntemine göre daha düşük verimle gerçekleştiği gösterilmiştir. B_2Br_4 ve B_2I_4 'ün sentezi de BBr_3 ve BI_3 'ün deşarj yöntemiyle gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, aynı yöntemle BF_3 'den, B_2F_4 'ün sentezi olmamıştır. Tetrahlodiboran olan B_2F_4 , allilflorürün tetraklorodiboranın'ın -80°C ' deki reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Ceroni vd., 1959).



Şekil 2.3. Tetraflordiboran sentezi.

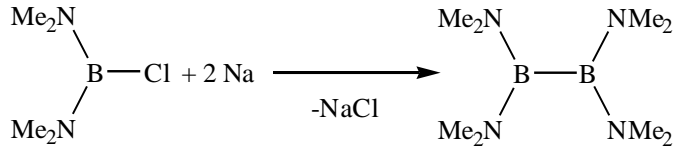
Tetrahalodiboran (4) bileşikleri ile ilgi yapılan çalışmalar da, bu bileşiklerin oda koşullarında kararlı olmadıkları görülmüştür. Bu nedenle 1950'li yıllardan sonra tetrahalodiboran (4) bileşikleri ile ilgili çalışmalar giderek azalmıştır.

Tetrahalodiboran (4) bileşikleri termal olarak kararsız yapılar olduğu için, sentez çalışmalarında kullanılabilecek kararlı diboran (4) bileşiklerinin elde edilebilmesine yönelik çalışmalar giderek artmaya başlamıştır. Bu çalışmalar sonucunda diboran bileşiklerine bağlı donör grupların yapıyı kararlı hale getirdiği görülmüştür. Örneğin tetra(dimetilamino)diboran(4) ($\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$) en az 200 °C' ye kadar, tetraalkoksidiboranlar ($\text{B}_2(\text{OR})_4$) ise 100 °C ve üzerinde termal olarak kararlıdır. (Brotherton vd., 1960). Tetraaminodiboranlar, başka reaktif diboran(4) türlerinin hazırlanması için oldukça önemli başlangıç bileşikleridir. İlk sentezlenen $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$, B_2Cl_4 'ün dimetilamin ile reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Urry vd., 1954).



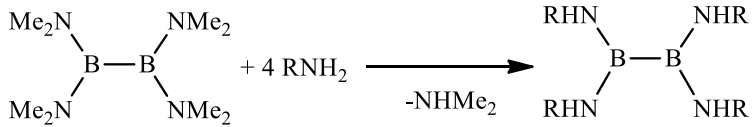
Şekil 2.4. $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ 'ün sentezi.

B_2Cl_4 'ün sentezinin zor ve reaksiyon veriminin düşük olması nedeniyle bu yöntem sentez açısından pek kullanışlı olmamıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda tetraaminodiboran, bis (dimetilamino) klorboran ile metalik sodyumun reaksiyonu ile % 80 verimle sentezlenmiş ve aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Brotherton vd., 1960). Bu yöntem ile birlikte $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ 'ün sentezi, B_2Cl_4 kullanılarak yapılan yöntemle göre kıyaslandığında daha yüksek verimle gerçekleştirilmiştir.



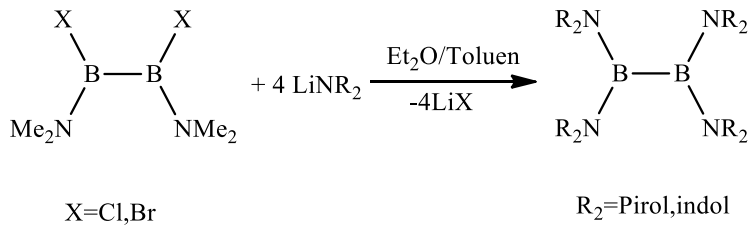
Şekil 2.5. Bis (dimetilamino) klorboranın metalik sodyum ile $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ sentezi.

Brotherton vd. (1960), $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ 'ün amin türevleriyle ligand değişim reaksiyonları vererek tetra(dialkilamino)diboran(4) türevlerini sentezlemişlerdir.



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

$\text{B}_2(\text{NMe}_2)\text{X}_2$ türevleri de, çeşitli lityumamidlerle reaksiyon vererek tetra(dialkilamino)diboran(4) bileşiklerinin sentezinde kullanılmaktadır (Nöth vd., 1999).



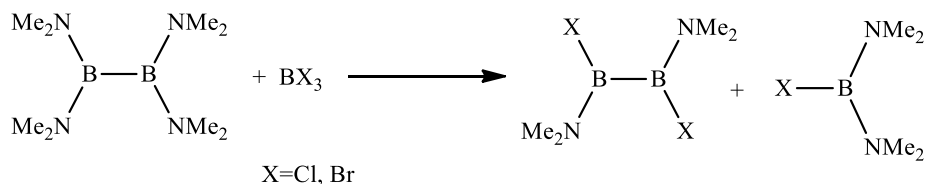
Şekil 2.7. Tetra (dialkilamino) diboran (4) bileşiklerinin lityumamid ile sentezi.

Diboran (4) bileşiklerinin sentezi için $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ önemli bir çıkış bileşiğidir. B_2Cl_4 , $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ 'den daha reaktif bir bileşik olmasına rağmen oda sıcaklığında ve üzerinde kararlı olmamasından dolayı kullanımı sentez açısından oldukça azdır.

$B_2(NMe_2)_4$ bileşiği argon veya azot atmosferinde $200\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kararlıdır. Ayrıca $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' de saf oksijen ile reaksiyona girmemektedir. Atmosferik koşullarda $195\text{-}208\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında değişime uğramadan destile edilerek tekrar kolaylıkla saflaştırılabilmektedir (Brotherton vd., 1960).

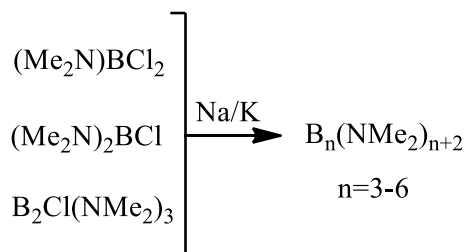
$B_2(NMe_2)_4$ 'ün BX_3 ($X = \text{Cl, Br}$) ile reaksiyonunda $B(NMe_2)_2X$ ve $X(Me_2N)B-B(NMe_2)X$ bileşikleri sentezlenmektedir.

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 bileşiğidir.



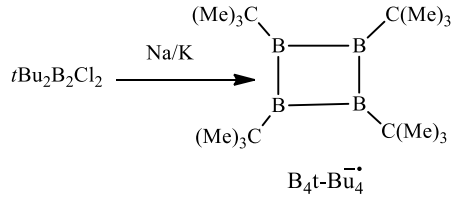
Şekil 2.8. $X(Me_2N)B-B(NMe_2)X$ 'in sentezi.

$B(NMe_2)_2X$ metalik indirgeme reaksiyonuyla tekrar $B_2(NMe_2)_4$ 'ün sentezlenmesi için kullanılan önemli bir monoboran türevidir (Nöth vd., 1962).



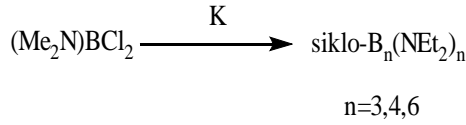
Şekil 2.9. $B_n(NMe_2)_{n+2}$ 'nin sentezi.

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



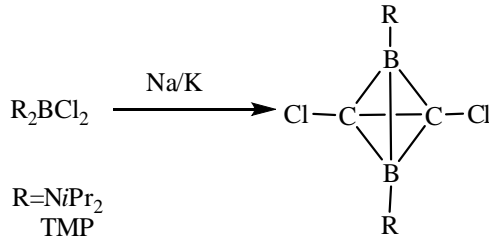
Şekil 2.10. B_4tBu_4 ve B_4tBu_4^- sentezi.

Baudler ve Siebert grubu haloboran ve dihaloboran(4) bileşiklerinin siklotriboran, tetraboran ve hegzaborana indirgenmesi için çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır.



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

Power ve Siebert (1999) daha önce elde edemedikleri diborat tuzunu sentezlemiştir. Dihaloboranın tersiyerfenilin ile indirgenmesi sonucu sentezlenmiştir.

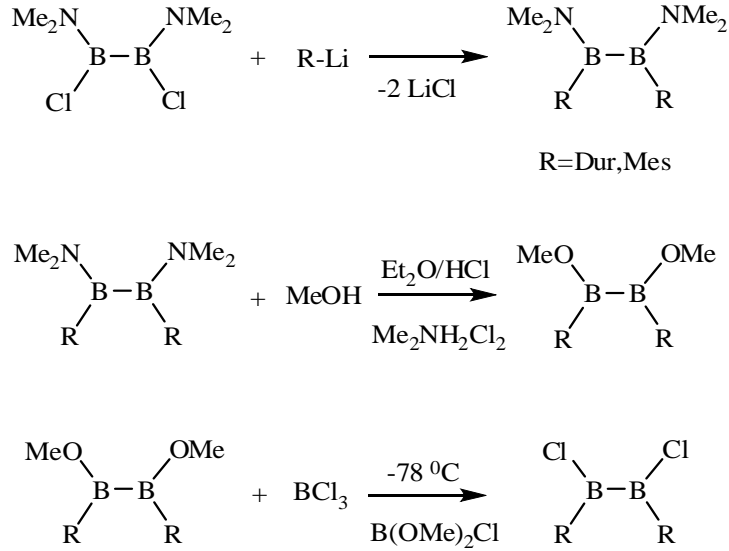


Şekil 2.12. Dihaloboranın sentezi.

1988 yılında, ilk diaril süstitüe diboran(4) bileşiği olan $(\text{Dur})(\text{NMe}_2)\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)(\text{Dur})$, $\text{Cl}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ ile durillityumun reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Hunold et al., 1988). Başka bir diarildiboran(4) bileşiği olan

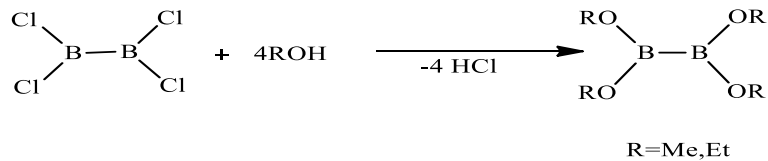
(Mes)(NMe₂)B-B(NMe₂)(Mes), benzer şekilde mezitillyumun Cl(Me₂N)B-B(NMe₂)Cl ile reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Homer vd., 1998)

Böylece R(Me₂N)B-B(NMe₂)R bileşiklerinden şekil 2.13'de gösterildiği gibi ClRB-BRCl bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmektedir.



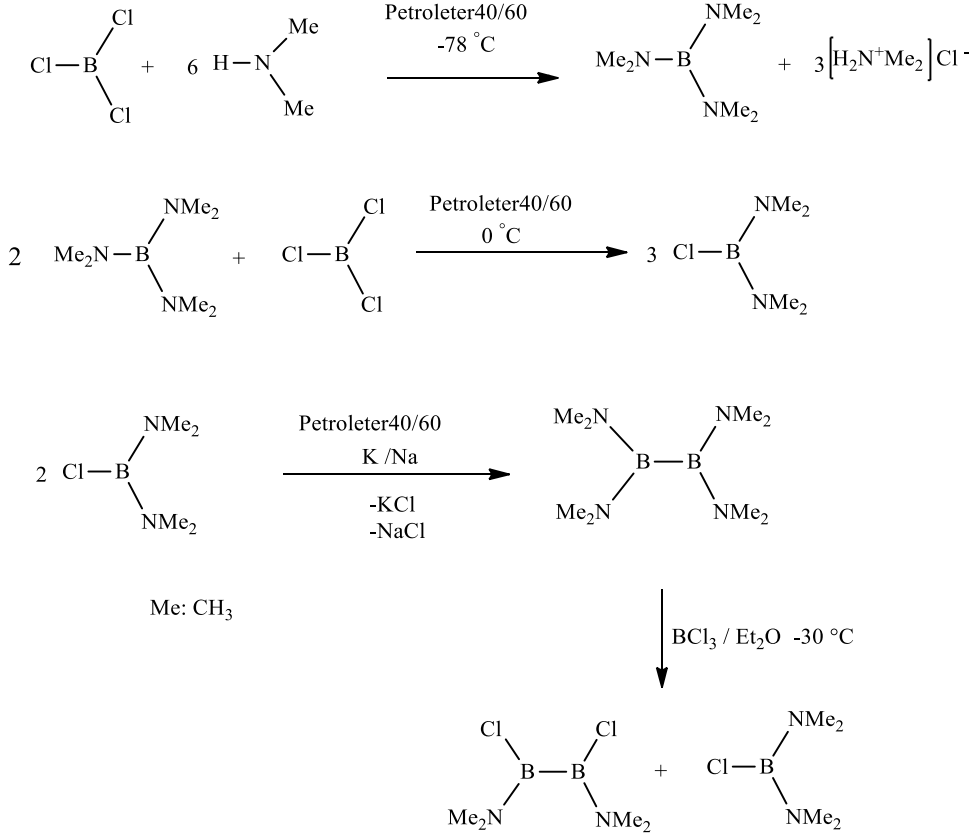
Şekil 2.13. 1,2-diklorodialkildiboranın sentezi.

B₂(OR)₄ genel formülüne sahip diboran (4) bileşikleri geçiş metallerinin olduğu kataliz tepkimelerinde kullanılan önemli reaktiflerdir. Bu reaktiflerin kullanıldığı ilk kataliz reaksiyonu, Pt(PPh₃)₄ metal kompleksi ile alkilerin diborasyon reaksiyonudur (Ishiyama vd., 1993). Tetraalkoksidiboran (4) bileşikleri, B₂(OMe)₄ ve B₂(OEt)₄, ilk olarak B₂Cl₄'ün -80 °C'de metanol ve etanolla reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Urry vd., 1954).



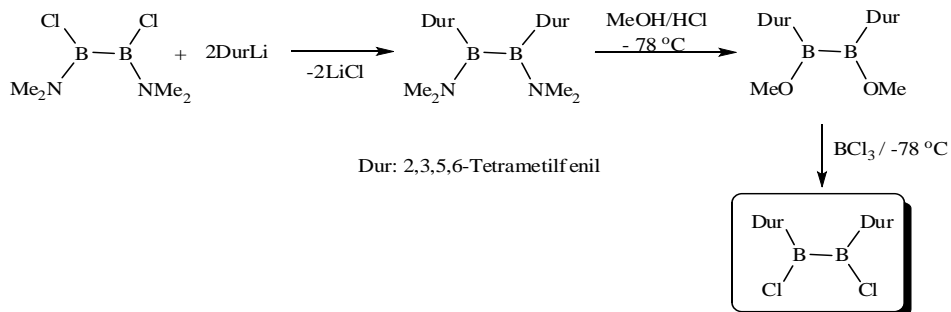
Şekil 2.14. (OR)₂B-B(OR)₂'nin sentezi.

Brotherton vd. (1960) tarafından sentezlenmiş olan $B_2(NMe_2)_4$, diboran bileşiklerinin sentezleri için öncü olmuştur. Nöth vd. (1962) yapmış olduğu bir çalışma ile tetrakisdimetilaminodiborandan, $BCl_3(g)$ geçirilmesi sonucu 1,2-dikloro-1,2-bisdimetilaminodiboran sentezini gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.15. $Cl(NMe_2)B-B(NMe_2)Cl$ 'un sentezi.

İlk kez Hunold vd. (1988) tarafından sentezlenmiş olan 1,2-dikloro-1,2-bisdimetilaminodiboranın, durillityum ile (DurLi) tepkimesi sonucu 1,2-bisdimetilamino-1,2-didurildiboran ve bunun da asitli ortamda metanol ile reaksiyonu sonucu 1,2-dimetoksi-1,2-didurildiboranın sentezini gerçekleştirmiştir. Dimetoksididurildiboranın, $BCl_3(g)$ ile klorlanması sonucu 1,2-dikloro-1,2-didurildiboran çıkış bileşiği sentezlenmiştir.

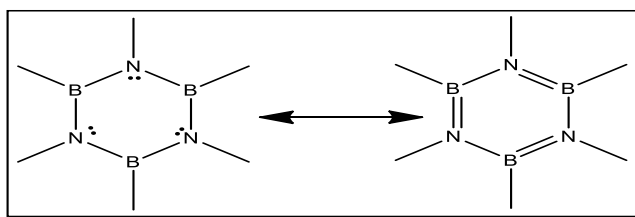


Şekil 2.16. 1,2-diklor-1,2-didurilboran'ın sentezi.

2.2. Borazinler

Borazinlerle ilgili ilk çalışmalar, Alfred Stock (1926) tarafından gerçekleştirilmiştir. Stock, boranlar, silanlar ve diğer buna benzer ametallik bileşikler ile ilgili ilk çalışmalarını yapmıştır. Hava ve neme karşı hassas bileşiklerin elde edilmesi için gerekli olan vakum tekniklerini kullanarak, ilk kez diboran ile amonyağı ısıtıp borazini sentezlemiştir.

Bor ve azot atomlarından oluşan heterosiklik bileşikler ana grup kimyasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Buna verilebilecek en klasik örnek benzen ile izoelektronik olan ve “anorganik benzen” olarak da adlandırılan Borazindir (Weber, 2001) (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Benzenle izoelektronik yapıdaki borazin.

Karbon-karbon ve bor-azot arasındaki izoelektronik yapıdan dolayı bor ve azottan oluşan heterosiklik bileşikler oldukça geniş bir alana yayılmışlardır. Dört, beş ve altı üyeli karbon, bor ve azot içeren heterosiklik bileşikler gerek elektrokimyasal, gerekse spektroskopik özellikleri bakımından oldukça önemlidirler. Bu alanda özellikle Alman kimyacı Lothar Weber tarafından oldukça çok sayıda çalışma

yapılmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bu tip bileşiklerin endüstriyel alanda kullanılabilirlikleri araştırılmaktadır (Weber, 2008).

Niberg, Bolz ve Stock tarafından yapılan çalışmalar ile birlikte sıcaklığın, borazinin verimini arttırdığını keşfetmişlerdir. Reaksiyon süresinin verime etkisi direkt olarak görülememiştir. Fakat katı elde edilen yan ürünün hidrojen çekmesinden dolayı reaksiyonun hızını ürünler yönüne kaydıracağı görülmüştür. Ayrıca Niberg ve Bolz, reaksiyon şartlarına bağlı olarak H_2B-NH_2 (Borazin reaksiyonunda ara ürün)'nin belirli bir miktarının $(BH-NH)_x$ dönüşümsüz olarak polimerleştiğini tespit etmişlerdir. Borazinin sentezi için diboran ve amonyağın yüksek sıcaklıkta hızlı bir şekilde ısıtılması sonucu sentezlenmiş fakat basıncın etkisi üzerinde hiç durulmamıştır. Sonraki yıllarda Stock, Pohland, Wiberg ve Bolz, borazinin sentez reaksiyonunu 1 atm' de gerçekleştirmişlerdir. Sonraki çalışmalarda ise Schleseniger ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları denemelerde, basıncın artması ile verimin de arttığını tespit etmişlerdir (Schleseniger vd., 1965).

Çizelge 2.1. Borazinin 200°C'de verim üzerine, basıncın etkisi.

Basınc (atm)	Verim (%)
1.8	27
4.1	33
4.8	38
11	41

Yapılan çalışmalarla amonyağın fazlasının verimi düşürdüğü anlaşılmıştır. Daha sonraki çalışmalar da, 1 atm'de 250°C civarlarında 1:2 mol oranında diboranın ve amonyağın hızlıca ısıtılması sonucu yaklaşık % 50 verimle borazin elde etmişlerdir.

2.2.1. Borazinin Yapısı ve Özellikleri

Borazin renksiz bir sıvıdır. Elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle tayin edilebilen, molekül formülü $B_3N_3H_6$ 'dır. Borazindeki tekli bağların uzunluğu 1,54 Å°, çift bağların uzunluğu 1,36 Å°dur. Dipol momenti ise 0,67 Debye'dir.

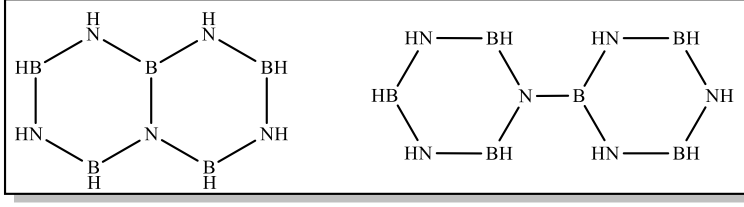
Borazin ve benzenin fiziksel sabitlerini karşılaştırdığımızda dikkat çeken bir benzerlik vardır (Greenwood vd., 2001).

Çizelge 2.2. Borazin ve benzenin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması.

ÖZELLİKLER	BORAZİN	BENZEN
Molekül Ağırlığı (g/mol)	80,5	78,1
Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	55	80
Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	-57	5,5
Kaynama Noktasında Sıvı Yoğunluğu (g/cm ³)	0,81	0,81
Erime Noktasında Sıvı Yoğunluğu (g/cm ³)	1,00	1,01
Yüzey gerilimi(dyn/cm)	31,1	31,0

Azotun serbest elektron çifti, B-N arasındaki bağ da ortaklaşa kullanılmakta ve böylece azot atomlarında bir pozitif yük, bor atomlarında ise negatif yük meydana gelmektedir. Fiziksel özellikleri birbirine çok yakın olan borazin ve benzenin kimyasal özellikleri birbirinden tamamen farklıdır. Örneğin; borazin HCl ile bor atomu üzerinden reaksiyona girerek bortrikloroborazini oluştururken, benzen HCl ile reaksiyon vermemektedir. Yine borazinin Br₂ ile reaksiyonu sonucu bortribromoborazin oluşmuş fakat benzen ise sadece monosüstitüe brombenzeni oluşturmaktadır. Her iki bileşikte halka atomlarının hepsi üzerinde delocalize olan π elektron yoğunluğu mevcuttur. Bor ve azot atomları arasındaki elektronegatiflik farktan dolayı borazindeki π elektron bulutu azot atomu üzerinde daha yoğundur. Bu kısmi lokalizasyon halkadaki π bağı zayıflatır ve elektronegatiflik farktan dolayı elektropozitif süstitüentlerin azot atomuna, elektronegatif süstitüentlerin ise bor atomuna saldırdığı görülmüştür (Huheey, 1978).

Oda sıcaklığında sıvı borazin uzun süre saklandığında herhangi bir sebep olmaksızın patladığı görülmüştür. 340 $^{\circ}\text{C}$ ' de ise halkalı bor-azot bileşiklerinin olduğu gözlenmiştir. Bu bileşikler ise naftalin ve bifenilin analoglarıdır (Şekil 2.18).



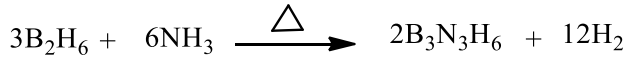
Şekil 2.18. Naftalin ve Bifenilin analogları.

Borazin oda koşullarında oksijen ile reaksiyon vermezken, suda bozunduğu tespit edilmiş ve B-trihidroksiborazinin ($B(OH)_3$) oluştuğu iddia edilmiştir. Fakat böyle bir bileşiğin izolasyonu ve karakterizasyonu gerçekleştirilememiştir.

2.2.2. Borazin Sentezi

Borazin sentezinde kondenzasyon reaksiyonunun kullanımı, bor hidrürün elde edilmesindeki zorluklardan dolayı başlangıçta pek fazla tercih edilmemiştir. Bununla beraber daha uygun hazırlama teknikleri geliştirilmeye başlanmıştır. Önce metal hidroboratlar borhidrür kaynağı olarak kullanılmış, daha sonraları NH_3 yerine NH_4Cl (amonyum klorür) kullanılmıştır. Reaksiyon ortamı olarak da kuru eter çözeltisi tercih edilmiştir (Schaeffer, Anderson, 1949).

Borazin, ilk olarak aşağıdaki reaksiyona göre Stock tarafından diboranın amonyak ile ısıtılması sonucu sentezlenmiştir.



Şekil 2.19. Diboranların amonyak ile ısıtılması sonucu borazin sentezi.

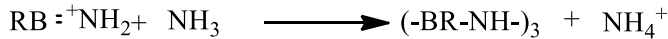
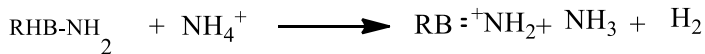
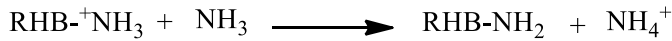
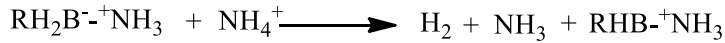
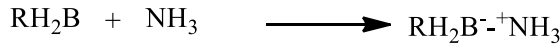
Bor triklorürün amonyakla olan reaksiyonu bor-azot kimyasının ilk çalışmasıdır. Rideal (1889) bor triklorürün anilinle reaksiyonundan beyaz bir madde elde etmiş ve kapalı formülünün $BCl_2C_6H_5$ olarak tespit etmiştir. 50 yıl sonra Jones ve Kinney bu çalışmada elde edilen beyaz katı ürünün trimerik yapıya sahip olduğunu savunmuşlardır (Jones, Kinney, 1939). Kinney ve arkadaşlarının bu çalışmaya ek olarak, bor triklorürün primer aromatik aminlerle reaksiyonundan bortrikloro-N-triarilborazinlerin oluştuğunu söylemişlerdir. Brown ve Laubengayer ise bor triklorür ve amonyum klorür ile olan daha önceki çalışmasından da elde edilen B-trikloroborazin, borazin kimyasının önemli bir bir çıkış maddesi olmuştur. Bu

yolla NH_4Cl , BCl_3 ile klorbenzenin reaksiyonu sonucu bortrikloroborazini elde etmişlerdir. Sentezlenen bu bileşik LiBH_4 veya NaBH_4 ile kolaylıkla indirgenerek borazin elde edilmiştir. Anolog reaksiyon olarak, BBr_3 kullanılarak B-tribromoborazin sentezlenmiştir. Bununla beraber BF_3 ve BI_3 bu tip bir reaksiyon vermediği gözlenmiştir. Brown ve Laubengayer tekniği kullanılarak, bor triflorürde B-F arasındaki bağ kuvvetinin uygun olduğu görülmüş fakat reaksiyon gerçekleşmemiştir (Brown, Laubengayer, 1955).



Şekil 2.20. İndirgeme ile borazin sentezi.

Yukarıdaki sentez reaksiyonlarında borazinin oluşma mekanizması daha henüz tam olarak belirlenememekle beraber aşağıdaki mekanizma öngörülmüştür.



Şekil 2.21. Borazin sentezi için öngörülen mekanizma.

Borazin reaksiyonlarına ait mekanizma çalışmaları son derece zordur. Borazin halkasında hem akseptör hem de donör atomlar olduğu için, borazine katılmalar hem bor hem de azot üzerinden olabilmektedir. Donör gruba sahip moleküller bor atomuna katılırken, akseptör gruba sahip moleküller azot atomuna katılmışlardır. Genelde borazinler su, alkol ve HX gibi maddeler ile 1/3 oranında katılma tepkimesi vermektedirler.

Elde edilen katılma ürünlerinin termal olarak bozdukları ve bu bozunmaların şu üç yoldan birisiyle gerçekleştiği savunulmaktadır.

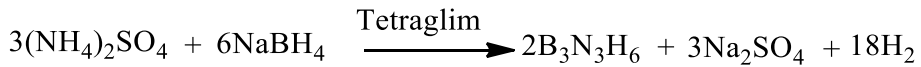
1. Borazin halka sistemi korunurken HX ayrılır. Bununla beraber katılma ve ayrılmanın stereokimyasal mekanizması farklı olduğu düşünülmüştür.
2. Borazine metanol ilave edilerek proliz edilirse borazin halkası korunur. Fakat B-H değişimiyle B-trimetoksi borazin elde edilmiştir.
3. H₂O ile proliz edilirse, borazin halkasının önemli ölçüde bozunduğu görülmüştür.

Brown ve Laubengayer tarafından gerçekleştirilen diğer bir metot da, bir cam borunun ortasına amonyum klorür konulmuş ve ısıtıldıktan sonra azot gazıyla beraber bortriklorür (BCl₃) gazı geçirilerek pyrex borunun soğuk kısımlarında beyaz kristaller halinde bortrikloroborazin elde edilmiştir (Brown, Laubengayer, 1955). Elde edilen bortrikloroborazinin erime noktası 84.5°C, molekül ağırlığı 183.9 g/mol'dur. Kuru benzen, sikloheksan, karbondisülfür, karbontetraklorür, kloroform, dietileter ve klorbenzende çözünen bu bileşik, piridin ve nitrobenzende çözünmediği gözlenmiştir.

Wideman ve Sneddon (1994) borazini daha önceki sentezlerden farklı olarak laboratuvar şartlarında daha yüksek verimle elde etmişlerdir. Bu sentezde iki farklı yol ve metaryal kullanılmıştır (Wideman, Sneddon, 1995).

I.Yöntem

İlk olarak sodyum bor hidrür (NaBH₄) ve amonyum sülfat (NH₄SO₄) tertraglym çözeltisi içerisinde kaynatılmış ve oluşan borazin, sıvı azot tuzaklarında tutulmuştur. Oluşan ürünün havada bozunmasını engellemek için azot atmosferi kullanılmıştır.

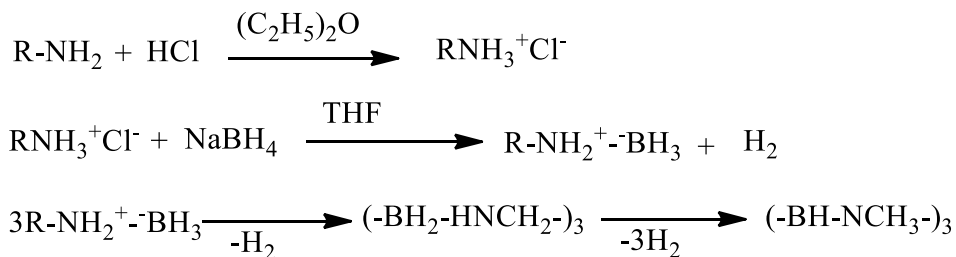


Şekil 2.22. Sodyum bor hidrürün amonyum sülfat ile reaksiyonu sonucu borazin sentezi.

II. Yöntem

Amonyak ve bor hidrürün reaksiyonu sonucu oluşan aminoboran (H_3NBH_3), sodyum bor hidrür (NaBH_4) ile tetraglym çözeltilisinde ve azot atmosferinde kaynatılarak borazin elde edilmiştir.

Diğer bir yöntemle ise bir primer amin tuzundan çıkılarak THF içerisinde, oda koşullarında belirli bir süre ısıtılarak öncelikle bir ara ürün olan organoboran bileşiği elde edilmiştir (Nöth, Beyler, 1960). Bu organoboran bileşiği daha sonra ortamdan alınmış ve önce $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, daha sonra $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılarak azot üzerinden süstitüe olmuş borazin sentezlenmiştir (Schaeffer, Anderson, 1949).



Şekil 2.23. Primer amin tuzunun THF içerisinde reaksiyonu sonucu borazin sentezi.

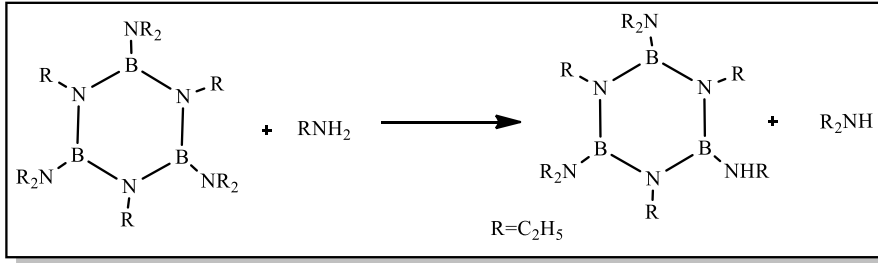
Borazinlerin hazırlanmasında en önemli problemlerden birisi asimetrik süstitüe borazinlerin sentezi ve onların reaksiyonlarıdır. Asimetrik süstitüe olmuş borazin türevleri oldukça azdır. 2,4-dibromoborazin uzun zamandır bilinmektedir. Asimetrik metillenmiş borazinlerin sentez denemeleri 1936-1938' li yıllarda gerçekleştirilmiş, ancak elde edilmeleri oldukça zor olmuştur (Wiberg, Bolz, 1940). Bor halojenürlerin organometaller vasıtasıyla organik gruplarla kısmi yer değiştirmeleri gerçekleştirilmiş, ancak verim çok düşük olmuştur. Azot üzerinde bulunan süstitüentlerin sterik etkisinden dolayı bor atomunun Grignard reaktifleriyle alkilenmesi asimetrik bileşiklere örnektir. Örneğin Grignard ile B-trikloro-N-trimetilborazinin, n-bütillityumla eşdeğer miktarda reaksiyonundan yüksek miktarda asimetrik ürün elde edilmiştir. Gutmann, Meller ve Schlegel, B-trikloro-N-trimetil borazinin n-BuMgX ile reaksiyonundan önemli ölçüde asimetrik ürün elde etmişlerdir (Gutmann vd., 1963). 1,3,5-trimetil -2,4-

dimetilborazinin hidrojen halojenürle olan reaksiyonu ilginç sonuçlar doğurmuş ve ürün olarak 1,3,5,2,4-pentametil-6-kloroborazin oluşmuştur.



Şekil 2.24. 1,3,5-trimetil-2,4-dimetilborazinin HX ile reaksiyonu.

Bu metodla B-mono ve halojen sübtitüe olmuş borazinin sentezleri gerçekleştirilmiştir (Gutmann vd., 1963). Yaygın olmayan bir başka asimetrik sübtitüe borazin eldesi ise, halkada B-H bağının bulunması ile gerçekleşmiştir. Bu da Brown- Laubengayer sentezi ile 2,4- disübtitüe anilin gibi geniş hacimli aminlerle olan reaksiyon sonucunda oluşmuştur. Asimetrik sübtitüe borazinin eldesinde, borazin halkasındaki geniş hacimli sübtitüentlerin olması gerektiği savunulmuştur. B-tris(dietilamino)-N-trietilborazin ve etil aminin reaksiyonu sonucu kantitatif ölçüde asimetrik bileşik elde edilmiştir.



Şekil 2.25. B-tris(dietilamino)-N-trietilborazinin etilamin reaksiyonu.

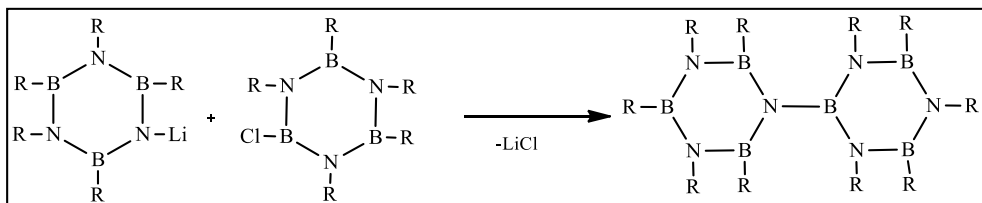
2.2.3. Poli ve Polimerik Borazinler

Stock'un borazin üzerindeki çalışmalarında, sıvı haldeki borazinin yüksek sıcaklıklarda dehidratasyonu ile $B_3N_3H_6$ ve $(BNH)_3$ arasındaki bileşiklerin polimerik madde oluşturma eğiliminde oldukları tespit edilmiştir. Daha sonraki yıllarda ise bu maddelerin kimyasal yapısı hakkında çalışmalar yapılmıştır (Stock, 1963).

Borazin halkalarının birbirlerine bağlanmasıyla, benzenin aynı tür yüksek homologları türünden olan bileşikler oluşturduğu tahmin edilmiştir. Bu yüzden borazinin, tıpkı benzenin benzenle birleşerek oluşturduğu bifenil ve naftalin gibi, çeşitli homologları elde edilmiştir.

Sonuç olarak B-trikloroborazinin Brown-Laubengayer sentezinde yan ürün olarak elde edildiği ve uçucu olmadığı savunulmuştur. Bunların polimerik borazinler olduğu tahmin edilmiştir. Geçmiş yıllarda polinükleotid borazinler hakkında çalışmalar yapılmıştır. İki ya da daha fazla borazinin birbiriyle direkt olarak kaynaşması veya bir köprüyle birbirlerine bağlanmasıyla oluşan maddelere polinükleotid borazinler denilmiştir (Brown, Laubengayer, 1955).

Laubengayer ve arkadaşları 340-440 °C aralığında gaz halindeki borazinin termik olarak bozunmasını araştırmışlar, Naftalin ve bifenilin analoglarını keşfetmişlerdir. Oda sıcaklığında uçucu olmayan fakat 90°C’ de uçucu olan naftalin ve bifenilin analoglarının, poliz ürünlerinin kütle spektrumu Şekil 2.18’ de gösterilen bileşiklerin amino grup türevleridir. (Laubengayer vd., 1961). Uçucu olmayan kalıntının IR spektrumu değerleri bunu destekler niteliktedir. Ayrıca uçucu olmayan kalıntının B-H ve N-H içeren bor nitrür bileşiği olduğu anlaşılmıştır. Polisiklik borazinlerin bifenil türleriyle yapılan çalışmalarda N-Li süstitüe borazinlerin, B-halojenoborazinler ile eliminasyon reaksiyonları sonucu yeni bir molekülün oluştuğu belirlenmiştir (Wagner, Bradford, 1962).



Şekil 2.26. N-Li süstitüe borazinin, B-halojenoborazinler ile reaksiyonu.

2.2.4. Borazinin Fizikokimyasal Özellikleri

Borazin bileşiklerinin fizikokimyasal araştırmalarının çoğu inorganik heterosiklik bileşiklerin elektronik ve molekül yapısının açıklanmasıyla ilgilidir. Lonsdale ve Toor yaptıkları çalışmalarda, % 40 1,3,5-tribrombenzen ile % 30'u benzen olan B-trikloroborazinin diyamanyetik anizotropisini bulmuşlardır (Lonsdale, Toor,

1959). Bunun sadece borazin için kullanılamayacağını, aynı zaman da aromatik karakterin bir ölçüsü olarak moleküler düzeyde diamanyetik anizotropisi olarak kullanabileceği ön görülmüştür. B-trimetil-N-trimetilborazin ve B-trifenilborazinin duyarlılık ölçüleri benzer benzen türevleriyle karşılaştırılmıştır. Organik katlarda elektrik iletkenliğinin mekanizması henüz anlaşılmasına rağmen borazin ve benzen arasındaki benzerlik tespit edilmiştir (Görgülü, 1997). Borazinlerin yapısı, elektron akseptörü olarak adlandırılmaktadır. Diğer moleküllerdeki π bağının, moleküller arası yük transfer kompleksleri oluşturacağı ifade edilmiştir. Champion ve arkadaşları B-trimetil-N-trimetil borazinin ve tetrasyanoetilenin, kloroformdaki 1:1 oranındaki çözeltisi ile UV' de geniş bir band bulmuşlardır ($2_{\max} = 2000-500$, $\chi_{\max} = 461$) (Görgülü, 1997). B-trimetil-N-trimetil borazin ile 2,3-disiyano-p-benzenin karışımından, bir yük transfer bandının $I_p = 8.6$ (iyonlaşma potansiyeli) deneysel olarak tayini daha önceki çalışmalarla uyum halinde olduğu saptanmış ve moleküller arası yük transfer kompleksleşmesinin oluşumu sonucunda gözlenen absorpsiyon değerleri belirtilmiştir. Akseptör özellik gösteren moleküller de, metil içeren borazinlerin reaksiyonları çalışılmıştır. Örneğin iyodun pikrik asit, p-benzen ve kloranilin ile reaksiyonu incelendiğinde yük transfer komplekslerinin varlığı gözlemlenmiştir. Yukarıda ifade edildiği gibi, aromatik sistemlerde mevcut olan yük transfer bandlarının olduğu ve UV' de spektral bölgede reaksiyon ürünlerine ait yeni bandlar görülmüştür (Foster, 1962).

Borazin halkasında ise, kısmi aromatiklik karakterden dolayı farklılıklar olacağı düşünülmüştür. Kekule rezonans yapıları, B-Cl bağlarının iyonik karakterini artırarak, klor atomları üzerindeki π elektronlarının dekolizasyonundaki azalmadan dolayı, quatropol rezonans titreşimlerinde bir azalmaya neden olmuştur. Analiz sonuçlarından borazin sistemlerinin aromatik karakter taşıdığı görülmüştür. Bor atomu üzerindeki π elektronlarının yoğunluğu 0.478, azot atomu üzerindeki n elektronlarının yoğunluğu ise 1.522 olarak bulunmuştur (Chalvet vd., 1964). Bu sonuçlar ile birlikte bor ve azot atomlarının elektronegatiflikleri incelenmiş ve elektronegatiflik farkından dolayı sigma elektronları kısmen bor atomlarından azot atomuna kayarken, π elektronları da azot atomundan bor atomları üzerine kaydığı belirtilmiştir.

2.2.5. Borazinin Spektroskopik Özellikleri

Borazindeki mevcut azot atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çifti, azot atomundan bor atomuna kayarak B-N arasında çift bağ oluşturduğu UV spektrumundan gözlenmiştir (Görgülü, 1997) ve benzen ile benzer şekilde olduğu görülmüştür. UV sonuçlarına bağlı olarak B-trimetilborazinde % 64 - 68 oranında çift bağ olduğu tespit edilmiştir (Lonsdale, Toor, 1959). B-trimetil-N-trifenilborazinin, aromatik süstitüentlerin ve B-N bağının π elektronları arasında karşılıklı geçişlerin olmadığı savunulmuştur. Bu da halkaların aynı düzlemde olmasına rağmen sterik etki ile açıklanabilmiştir (Ring, Koski, 1961). Borazin bileşiklerinden bortrikloroborazinin en yüksek oran ile (% 79) çift bağ karakteri içerdiği belirlenmiştir. Süstitüe olmamış borazinde ($B_3N_3H_6$) ise bu değer % 47 olarak bulunmuştur (Watanabe vd., 1960). Süstitüe borazinin aromatiklik karakterini tespit etmek ise oldukça zordur.

B-N bağının asimetric IR absorpsiyon bandı direkt olarak bağ derecesine bağlıdır. Çizelge 2.3’de aromatiklik derecesinin azalışına göre borazinin IR değerleri verilmiştir (Becher, Frick, 1958).

Çizelge 2.3. Bazı simetric süstitüe borazinin B-N bağının infreret absorpsiyonları.

B-süstitüe	N-süstitüe	BN (cm^{-1})
Fenil	Hidrojen	1472
Hidrojen	Hidrojen	1465
Klor	Hidrojen	1445
Fenil	Metil	1405
Hidrojen	Fenil	1401
Fenil	Fenil	139
Klor	Fenil	1373

N-metillenmesi azot atomunun elektron verici özelliğini artırır. Bu değerlerden B-trikloro-N-trimetilborazinin IR spektrumunda 1087 cm^{-1} de $N-CH_3$ ‘e ait pik, $915-980\text{ cm}^{-1}$ de B-Cl gerilme titreşimlerine ait bir duplet tespit edilmiştir (Watanabe

vd., 1960). B-trikloroborazinin IR spektrumuna ait belli bazı önemli pik değerleri Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Çizelge 2.4. B-trikloroborazinin IR Spektrumuna ait belli bazı önemli pik değerleri.

Absorbsiyon(cm ⁻¹)	Titreşimler
3442	N-H
1452(omuz)	B-N
1037(omuz)	N-H
744	B-Cl ve N-H
706	B-Cl ve N-H

Çeşitli borazinin proton manyetik rezonans spektrumları incelendiğinde N-H ve B-H protonlarına ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 2.5' de verilmiştir (Görgülü, 1997).

Çizelge 2.5. Bazı borazinin tek protonlarının kimyasal kaymaları.

Bileşikler	Kimyasal kayma(ppm)	
	B-H proton	N-H proton
N-trimetilborazin	-3.05	-
B-trikloroborazin	-	-3.93
Borazin	-3.07	-4.05

Borazin halkasındaki azotun elektronegatifliği, N-trietilborazindeki metil ve etilin kimyasal kaymalar arasındaki ilişkiden hesaplanmıştır. Buna Dailey-Shoolery formülü de denilmektedir.

$$E=0.695(T_{CH_3} - T_{CH_2}) + 1.71$$

Burada elektronegatiflik E, kimyasal kayma ise T ile gösterilmiştir. Teorik olarak elde edilen elektronegatiflik değerleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Bazı süstitüe borazinlerdeki azot atomunun bağıl elektronegatiflikleri.

Bileşikler	Elektronegatiflik (E)
$(-\text{BCl}-\text{NC}_2\text{H}_5-)_3$	3.46
$(-\text{BBr}-\text{NC}_2\text{H}_5-)_3$	3.56
$(-\text{BC}_6\text{H}_5-\text{NC}_2\text{H}_5-)_3$	3.24

Aynı zamanda bu değerler borazindeki B-N çift bağı karakterinin varlığını, B atomu üzerinde bulunan süstitüentlerin IR spektrumu ile desteklendiği ve $\text{Br} > \text{Cl} > \text{C}_6\text{H}_5$ göre süstitüentlerin etkisinin arttığı gözlemlenmiştir.

Aril borazinlerin kimyasal kaymalarının yüksek alanda olması dikkat çekici olmuştur. Becher ve Frick'in tespit ettiği temel UV değerleri, süstitüe borazinlerdeki gibi borazin halkasının aromatik gruba dikey düzlemde olduğu belirlenmiştir (Görgülü, 1997). Magnetik rezonans da bulunan proton değerleri teyit etmektedir. Çünkü aromatik halkanın sterik etkisi metil gruplarından elektron akışını engelleyip, tümüyle halka düzleminden dışarıya olduğu belirlenmiştir (Waugh, Fessenden, 1957). Borazinlerin elektron-spin rezonans spektrumları alınamamıştır (Görgülü, 1997).

2.2.6. Borazin ve Borazin Bileşiklerinin Kullanıldığı Yerler

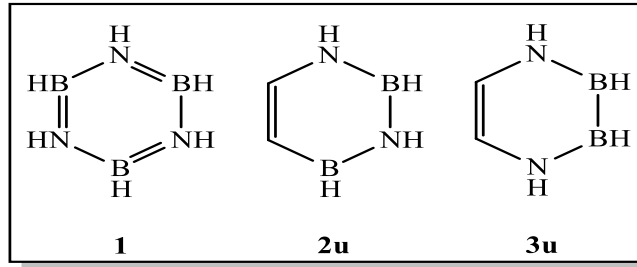
Borazinin prozinde bor nitrür bileşikleri oluşur. Bor nitrür(BN) karbon (C_2) molekülü ile izoelektroniktir. Bu nedenle katı haldeki bor nitrürün yapısı ile katı haldeki karbon arasında büyük benzerlikler vardır. Laboratuvar şartlarında bor nitrür grafit yapısındadır. Grafit de birbirini izleyen düzlemlerdeki karbon atomları çapraz konumdadırlar. Bor nitrürde ise, birbirini izleyen düzlemlerdeki bor atomları ile azot atomları aynı hizadadır. Grafitte olduğu gibi düzlemler arasında dik p orbitallerin olduğu ve buradaki bağların çok zayıf olduğu öngörülmektedir. Bu nedenle düzlemler birbirleri üzerinde kolaylıkla kayabilirler. Grafit yapısındaki BN renksiz ve kaygan bir maddedir. Makinelerin hareket eden parçaları arasındaki sürtünmeyi azaltmak amacıyla kaydırıcı olarak kullanılır. Grafit elektriği iyi

iletildiği halde bor nitrür yalıtıcıdır. Bu farklılığın nedeni; P orbitallerinin oluşturduğu değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığının bor nitrürde büyük olmasıdır. Yüksek basınç (60 kbar) altında ve yüksek sıcaklıkta (2000°C) grafit yapısındaki bor nitrür, elmas yapısına dönüşür. Yüzey merkezli küpten türetilen bu yapıdaki bor nitrür çok sert bir yapıdadır. Sertliği elmasinkine yakındır, bu nedenle aşındırıcı, zımpara ve taşlarla, kesici aletlerin yapımında kullanılır. Elmas kullanıldığında karbürlerin oluşmasının istenmediği hallerde aşındırıcı olarak bor nitrür kullanılır (Özkar vd., 1993).

Ayrıca çeşitli borazin bileşiklerinden çıkılarak elde edilen bor nitrür bileşikleri çeşitli seramik malzemeleri ve ateş tuğlası yapımı ile fiber optik üretiminde kullanılmaktadır (Kratzer, 1988). Özellikle seramik üretiminde bu bileşiklerden geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Ayrıca bor-azot bağlı bileşikler uzay teknolojisine de girmiştir. Bugün bilgisayar teknolojisinin bu kadar gelişmesi ve elektronik aletlerin oldukça küçülmesinde bor bileşiklerinin de katkısı vardır.

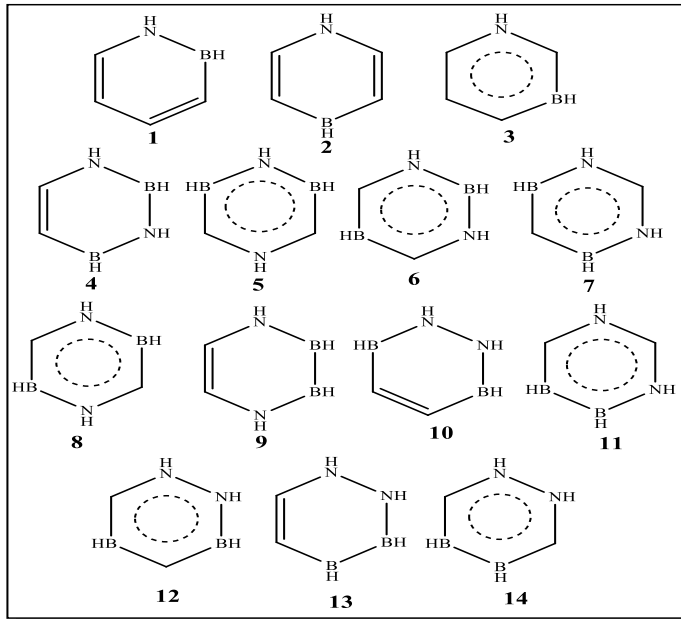
2.3. Azaborinler

Organoboran bileşikleri organik sentez, kataliz, fotoelektronik cihazlar, sensörler ve sondalar gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir. Azaborin moleküllerinin ve B-N içeren aromatik moleküllerin, π konjugasyonundan dolayı üzerinde çok sayıda araştırma yapılmıştır. C-C içeren aromatik moleküllerde C-C ile B-N yer değiştirdiğinde bu moleküllerin elektronik, fotokimyasal, lüminasans gibi ilginç kimyasal özelliklere sahip olduğu belirlenmiş ve özellikleri genellikle karbon analoglarından farklı olduğu bulunmuştur. Bu gözlem ile birlikte B-N içeren aromatik bileşikler hidrojen depolama materyallerinde, fotoelektronik materyallerde, sensörlerde ve biyolojik aktive gösteren moleküller gibi potansiyel uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte konjuge olmuş polisiklik azaborin moleküllerinin ve türevlerinin, C-C içeren aromatik ve heterosiklik aromatik moleküller ile kıyaslandığında oldukça az sayıda olduğu görülmektedir. Azaborin bileşiklerinin sentezi ve geçiş metal katalizörü olarak kullanılması genel olarak çok zordur ve uzun basamaklı reaksiyonlar ile elde edilmektedir. Bu nedenle B-N içeren aromatik bileşikler ile etkin ve basit sentetik yöntemlerin geliştirilmesi kimya açısından oldukça önemlidir (Wang vd., 2013).



Şekil 2.27. Azaborin türevleri.

Bor, karbon ve azot içerikli altı üyeli heterosiklik bileşikler benzen ve borazin ile yapısal olarak oldukça benzerlik göstermektedirler. Borazin **1** düzlemsel yapısı ve sahip olduğu 6 π elektronu ile anorganik benzen olarak nitelendirilmektedir (Stock vd., 1932). Diazadiborinler de 6 elektronlu ligand olarak benzen ve borazin ile izoelektroniktirler (Zoellner vd., 1991) (Şekil 2.27).



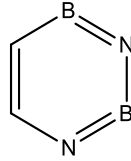
Şekil 2.28. MNDO Borazin Türevlerinin Teorik Hesaplamaları.

Benzenin inorganik kimyada iki önemli analogu bulunmaktadır. Bunlar “inorganik benzen” olarak da adlandırılan borazin ve trimerik fosfazendir. Borazinin planar bir yapıya ve benzen ile benzerlik gösteren fiziksel özelliklere sahip olması dolayısıyla, kimyasal özellik açısından çok az miktarda aromatik karakterlidir.

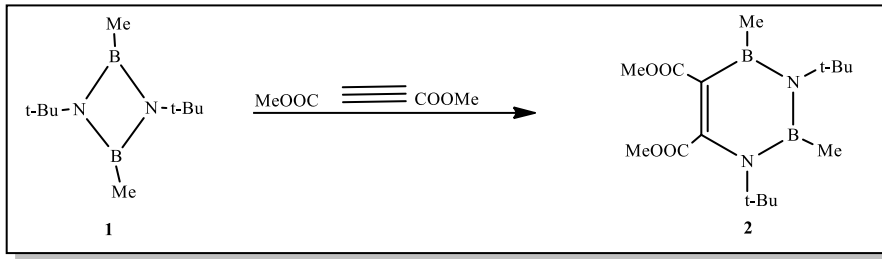
Benzen ile borazinin fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki bu farklılık, hem [HNBH] birimi hem de [HCCH] birimi içeren hibrit yapılarını ve her iki molekülün özelliklerinin bir karışımını ortaya koymaktadır. Şekil 2. 28' de görülen 1,2-azaborin, 1,3-azaborin ve 1,4-azaborin izomerleri için MNDO (modified neglect of diatomic overlap) hesaplamalarını yapmışlardır. Bu moleküllerden 1,3-izomerleri önemli bir delakolizasyon göstermiş olup, 1,2 ve 1,4- izomerleri heterosiklik dienler olarak ortaya konulmuş olup herhangi gibi bir delakolizasyon olmadığı belirtilmiştir. Bir [HCCH] ve iki [HNBH] birimlerini içeren siklik yapılar, genel olarak diazadiborinler($C_2H_6B_2N_2$) olarak isimlendirilmiştir. Bu formüle sahip yaklaşık 11 adet altı üyeli ve halkalı izomerler bulunmaktadır (Zoellner vd., 1991). Bu diazadiborin izomerlerinden 1,3,2,6 izomeri trikarbonilkrom kompleksi olarak sentezlenmiştir (Siebert vd., 1976). Ayrıca 1,4,2,3-diazadiborin gövdesine ait türlerde sentezlenmiş fakat monosiklik olarak sentezlenememiştir (Nöth vd., 1963).

2.3.1. İki BN Grubu İçeren Heterohalkalar

2.3.1.1. 1, 3-Diaza-2, 4-Diborinin

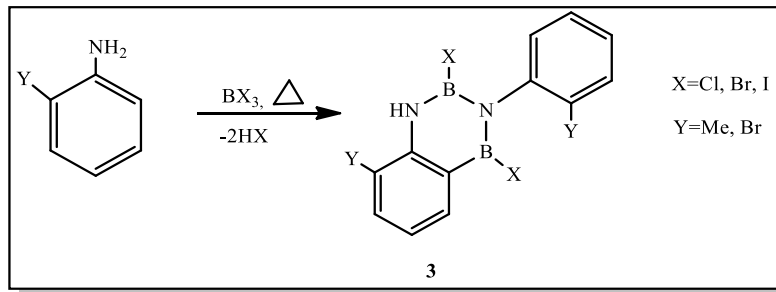


$C_2B_2N_2$ aromatik yapılarından 1,3-diaza-2,4-diborin yapılarının termodinamik olarak en stabil olduğu düşünülmektedir (Doerksen vd., 1998; Zoellner vd., 1991). Bu sonuç kesin olmamakla beraber bir kaç örneği bulunmaktadır. Benzen analogu (**2**) ilk kez Paetzold ve arkadaşları tarafından önerilmiş ve dimetilasetilenkarboksilatın, diazadiboretidinin (**1**) 4+2 siklodasyonu ile elde edilmiştir (Paetzold, 1988) (Şekil 2.29). 2-bütün yada difenil asetilen gibi daha az aktif dinükleofiller ile reaksiyon gözlemlenmemiştir. **2**'in kristal yapısı analiz edilmiş ve büyük t-Bu substitüentlerine bağlı olarak 7° 'den 29° 'ye yükselen dihedral açılar ile halkanın yüksek oranda büküldüğü gözlemlenmiştir. Böylece, bu yapıların B-N bağ uzunlukları normal aralıklarda olduğu ön görülmüştür. (1,447-1,460 Å).



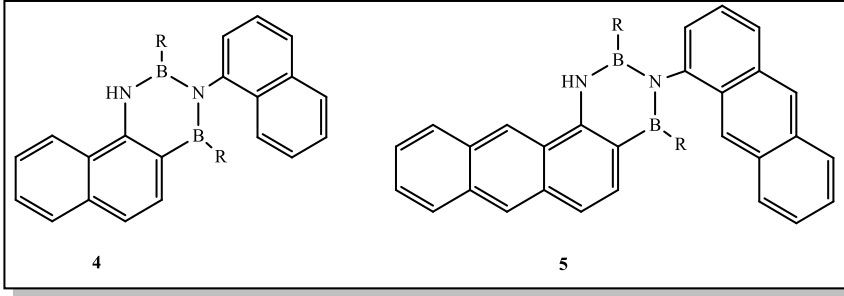
Şekil 2.29. 1,3-Diaza-2,4-diborinin sentezi.

Bu halka sisteminin daha da geliştirilmiş hali, Köster ve Iwasaki tarafından önerilmiş ve ilk olarak aromatik amin–boranların dimerleşmesiyle elde edilmiştir (Iwasaki vd., 1964) (Şekil 2.30).



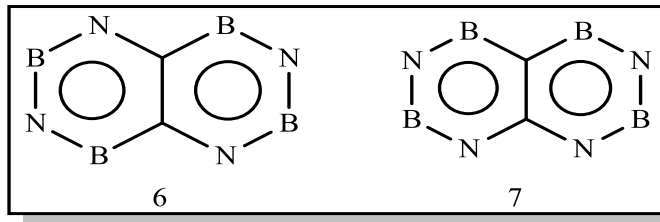
Şekil 2.30. 1, 3-Diaza-2, 4-diborinin türevleri.

Sonuçta oluşan B_2N_2 - naftalin (**3**), hidrolize duyarlı ve kuru havaya dayanıklı olup hiç bir şekilde süstitüe olmayan bu bileşik, termodinamik olarak en stabil olanıdır (Scheiner, 1997). Frange ve arkadaşları tarafından konu üzerindeki çalışmalar ilerlemiştir. Böylece benzo ve heteroaromatik halkalarında çeşitli süstitüentler bulunduran B_2N_2 - naftalinleri incelemiştir (Fritsch, 1977; Dewar, 1964). Daha sonra metil süstitüe **3**'ün kristal yapısı incelenmiş ve B-N bağ uzunluklarının kısa olduğu sonucuna varılmıştır (1.405, 1.454, 1.424) (Frange vd., 1991). Heteroaromatik halkadaki dihedral açılar da düşük oranda bükülme (maksimum 4,2 dihedral açı) olmasına rağmen **2**'den daha çok düzlemsel olduğu gözlenmiştir. Frange ve arkadaşları B_2N_2 - fenantrasenden (**4**), B_2N_2 - benz (α) antrasen (**5**) (Frange, 1973) oluşumunu kondenzasyon reaksiyonu ile sağlamıştır (Frange vd., 1974; 1986) (Şekil 2.31). Genel olarak karşılaşılmayan “dimerik” 1,3,2,4 halka sisteminin oluşumu (terimerik borazinlerin aksine), daha hafif haloboranlara karşı BBr_3 ve BI_3 kullanılması ile geliştirilmiştir (Frange vd., 1991).



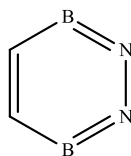
Şekil 2.31. 1,3-Diaza-2,4-diborinin analogları.

Heterosiklik yapıların (**3**) elektrofilik metal merkezlerine karşı reaktivitesi araştırılmış ve kompleksleşmenin daha çok atropizomer karışımı vererek halkalı homoaromatik C6 halkalarından oluştuğu bulunmuştur. Kompleksleşmiş halkadaki bağ uzunluklarının, kompleksleşmemiş türlere göre 0,025 Å uzadığı, fakat heteroaromatik halkadaki bağ uzunluklarının bu miktarın yarısından daha az arttığı görülmüştür (Frange vd., 2001). Bowser ve arkadaşları 1,3,2,4 halka sisteminin bir bisiklik varyantı olan **6**'nın C₆₀ kapalı formülüne sahip küresel fullerenlerin (buckminsterfullerene) C₁₂B₂₄N₂₄ analogları için bir senton olarak davranabileceğini önermiştir (George vd., 1992; Bowser vd., 1992) (Şekil 2.32). Fakat stokiyometrik olarak uyumlu ve bu fulleren ürününün sentezine ait bir çalışma henüz bulunmamaktadır. Son olarak bu heterosiklik naftalin izomerleri, B₄N₄-naftalinlerden olmamakla birlikte, buna yakın olan **7**'den düşük termodinamik stabiliteye sahiptir (Scheiner, 1997).

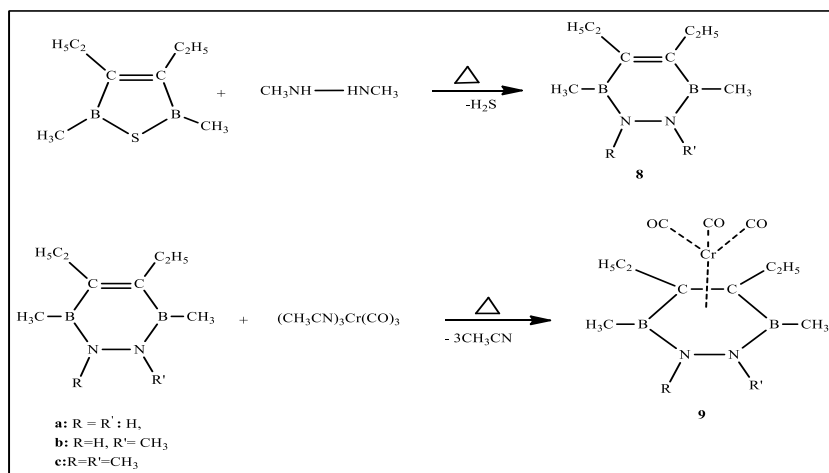


Şekil 2.32. 1,3-Diaza-2,4-diborinin heterosiklik naftalin izomerleri.

2.3.1.2. 2, 3-Diaza-1, 4-Diborinin

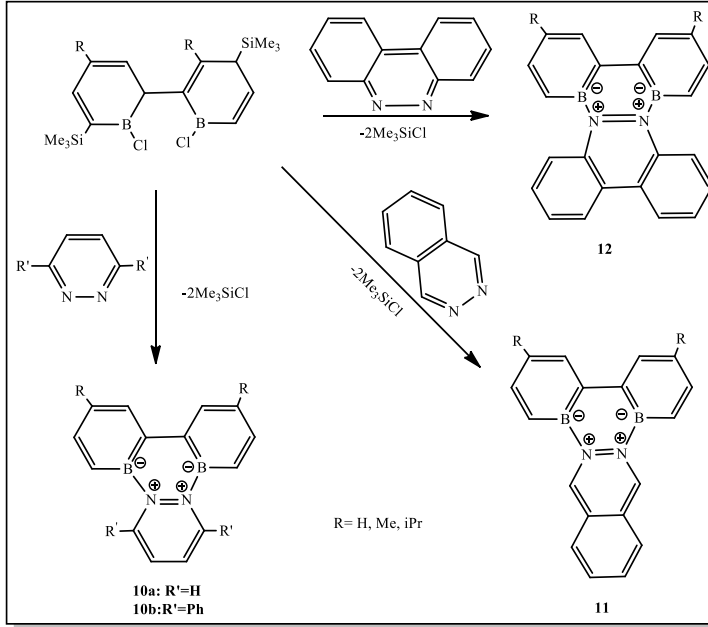


2,3-Diaza-1,4-Diborinin halka sistemi, iki BN birimi içeren benzenin izoelektronik analogu olan ilk örneğidir. Bu hetero halkanın 50 kcal/mol ile 1,3-diaza-2,4-diborin halkasından daha az kararlı olduğu gösterilmiştir (Doerksen vd., 1998; Zoellner vd., 1991). Süstitüe olmuş türev (**8**) Siebert tarafından, tiyodiborolenlerin hidrazinler ile havaya duyarlı çözücü içerisinde ve ısıtılmasıyla sentezlenmiştir (Siebert vd., 1976;1980) (Şekil 2.33). X-ışını analizi için uygun örnekler düşük sıcaklıkta izole edilmiş ve kısa B-N bağı (1,387 Å) gözlemlenmiştir. Bu B-N çift bağı delokolize sistemin göstergesi olan endosikliklik bağ uzunlukları ile düzlemsel bir yapı göstermiştir. Sentezlenen bu 2,3-Diaza-1,4-Diborinin (**8**) (MeCN)₃Cr (CO)₃ ile reaksiyonu sonucu η⁶- Cr (CO)₃ kompleksi (**9**) sentezlenmiş ve kristalografik olarak aydınlatılmıştır. **9a**'daki metal kompleksleşmesi B-N (1.41, 1.44 Å) bağ uzunluklarının artmasına neden olmuş ve ¹¹B NMR spektrumunda B atomunun, 33,9 (**8a**) ppm'den 22,8 (**9a**) ppm gibi yüksek alanda rezonansa geldiği görülmüştür. Bu iki sonuç da metal etkileşiminde π orbitallerinin katılması ile uyumlu olduğu belirtilmiştir.



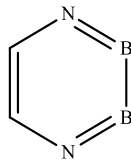
Şekil 2.33. 2,3-Diaza-1,4-Diborinin sentezi.

Bu halka sistemi ile polisiklik bileşikler ve B_2N_2 -trifenilen analogları (**10-12**) Piers ve arkadaşları tarafından önerilmiştir (Piers vd., 2003;2006) (Şekil 2.34). 2,2-diborabifenilinin, piridazin lewis bazları ile reaksiyonu sonucu oluşan polisiklik türlerin, tek elektron indirgemesiyle birlikte radikal anyonik türler sentezlenmiş ve bu türlerin her ikisinde tersinir olduğu gözlemlenmiştir. Her iki türev için $CoCp^*$ ile indirgendikten sonra kristalografik olarak karakterize edilmiştir. Ortalama olarak B-N bağ uzunluklarında nötral türlerden (**10a** B-N =1,458 Å) radikalik anyona (B-N =1,484 Å) gidildikçe tahmin edilen SOMO'nun B-N antibağlanma karakterine uygun olarak bir artış görülmüştür (Piers vd., 2006). **10a** ve **11** türevlerinden , sarı turuncu (**10a**)'dan yeşil emisyon (**11**)'e zayıf floresans özellik($\phi_f=0,02-0,08$) göstermektedir. Bu da tüm karbon tirifenilenlerin($\phi_f=0,07$) emisyonu ile uyumludur. **10b** ve **12** bileşiklerinin moleküller boyunca var olan konjügasyonu bozan protonlar ile alfadan bora sterik etkileşimlerden kaynaklanan büyük bükülmeler, floresans özellik göstermemektedir (Siebert vd., 1976;1980).

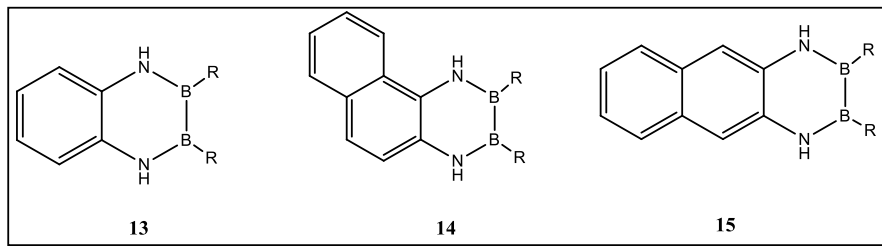


Şekil 2.34. 2,3-Diaza-1,4-Diborinin türevlerinin sentezi.

2.3.1.3. 1, 4-Diaza-2, 3-Diborinin



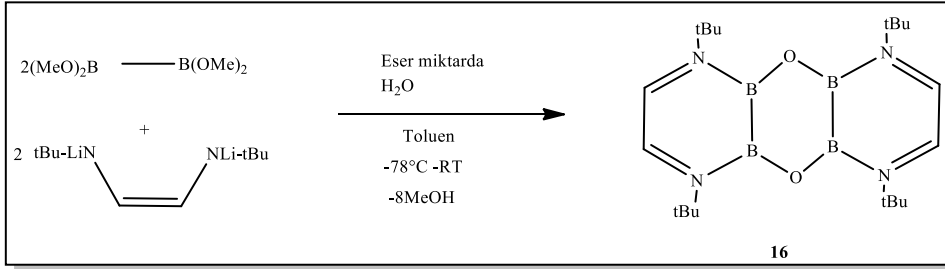
Hesaplamaların 1, 4-Diaza-2, 3-Diborinin halkasının, 2, 3-diaza-1, 4-diborinin halkasına göre yaklaşık 10kcal/mol daha kararlı olduğunu göstermesine rağmen bu sistemin sadece üç örneği olup ve aynı zamanda monosiklik türleri henüz sentezlenmemiştir (Doerksen vd., 1998; Zoellner vd., 1991). Bu halkaya dair çalışmaların hepsi Nöth ve çalışma arkadaşlarına aittir. Bu halkalardan naftalin analogu (**13**), fenantrasen analogu (**14**) ve antrasen analogu (**15**) bulunmaktadır. Bunlar dialkildiborabis(dimetilamid)'in uygun bir orto-diamino bileşiğinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşmuştur (Nöth vd., 1963) (Şekil 2.35).



Şekil 2.35. 1,4-Diaza-2,3-Diborinin halkasının naftalin, fenantrasen ve antrasen analogu.

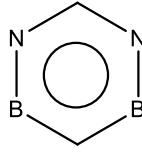
Daha sonra homoaromatik olarak **13**'ün $\text{Cr}(\text{CO})_3$ metal kompleksi ile gerçekleşen reaksiyonu, piklerin ^{11}B NMR'ında düşük alana kayması, ^1H NMR'ında ise aromatik protonların yüksek alana kayması ile kanıtlanmıştır (Nöth vd., 1978). Yakın zamanda Cowley, Marder ve Norman 1, 4-diaza-2, 3-diborinin heterohalkasının bir okso köprülü dimeri olan **16**'yı sentezlemişlerdir (Norman vd., 1997). Bu ürün $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ (tetrametoksidiboranın) Li_2 [dab] (dab=1,4-diterbütil-1,4-diazabütadien) ile reaksiyonu sonucu oluşmuş ve renksiz kristaller elde edilmiştir (Şekil 2.36). Burada dikkat çeken merkezi B_4O_2 halkasıdır. Sentezlenen heterohalka mokekülünün B-N, N-C ve C-C dış bağ uzunlukları sırasıyla yaklaşık olarak 1,429, 1,405 ve 1,338 Å'dur ve bu değerler tipik B-N içeren bileşikler ile

uygun aralıktadır. Ayrıca B-B bağ uzunluğu 1,683Å olarak bulunan altı üyeli aromatik halkalara dair tek kristal yapıdır. Bu moleküldeki (**16**) B-B bağ uzunluğu normal değerler (1,731 Å) ile karşılaştırıldığında, bu bağ uzunluğunun kısaldığı görülmüştür (Meller vd., 1997). $C_2B_2N_2$ halkası (**16**) düzlemseldir ve dihedral açısı 4,5 derecedir. Bu durum bu atomlar boyunca oluşan konjugasyona bağlanmaktadır.

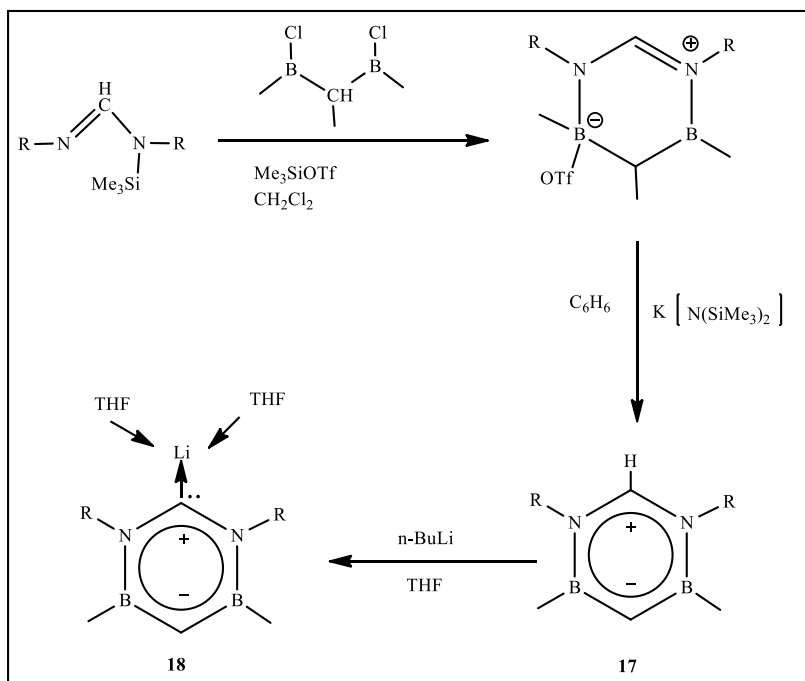


Şekil 2.36. 1,4-Diaza-2,3-diborinin sentezi.

2.3.1.4. 1, 5-Diaza-2, 4-Diborinin



1,5-Diaza-2,4-Diborinin halka sistemine dair tek örnek Roesler ve çalışma arkadaşları (2006) tarafından sentezlenmiştir (Roesler vd., 2006). 6 π elektron halkası ile **17**, trimetilsilil formamidinatın 1, 1-bis (metilkloroboril) etan ile trimetilsililtriflate varlığında kondenzasyon reaksiyonu sonucu iki aşamada sentezlenmiştir (Şekil 2.37). **17**'nin ve deprotonlanmış **18**'in kristalografik analizinden de anlaşıldığı üzere, halka atomlarının B-N bağ uzunluğu (ortalama olarak 1,498 Å) yüksek olmasına rağmen molekülün düzlemsel olduğunu ve π elektronlarının halkada tamamen delokalize olmak yerine heteroallil birimlerinde ($B_2C^+N_2C^+$) dağılmış olduğunu gözlenmiştir. Bu bağlanma daha önce MNDO teorik hesaplamaları (Zoellner vd., 1991) yapılmış ve bu hesaplamalara göre bir derece aromatik olduğu önerilmiştir (Roesler vd., 2008).



Şekil 2.37. 1,5-Diaza-2,4-Diborinin sentezi.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada bor kaynağı olarak bor triklorür gazı kullanılmıştır. Deneyleerde 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 çözüler, $CDCl_3$ ise CaH_2 ve metanol toz magnezyum metaliyle) kullanılmadan önce kurutulmuş ve argon atmosferinde saklanmıştır.

3.2. Yöntem

Bu tez kapsamındaki bütün bor ve metal organik 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. İhtiyaç duyulup da satın alınması mümkün olmayan çıkış bileşikleri literatürde mevcut yöntemlere göre laboratuarda sentezlenerek kullanılmıştır.

Tez kapsamındaki tüm denemeler kinetik kontrollü olarak $-78/-100$ °C aralığında alkol-sıvı azot ve alkol-kuru buz banyolarında yapılmıştır. Bu genel tanımlama dışında uygulanacak yöntemler hakkında detaylı bilgi konu ve amaç kısmında belirtilmiştir.

$B_2(NMe_2)_4$ (Brotherton vd., 1960), $Cl(Me_2N)B-B(NMe_2)Cl$ (Nöth vd., 1962), $Cl(Dur)B-B(Dur)Cl$ (Hunold vd., 1988), $(NMe_2)BCl_2$ (Şahin vd., 2011), Bis(p-metilfenil)-1,2-etilendiimin (Barnes vd., 1970), $Cl(SiMe_3)_2B-B(SiMe_3)(CH_2)_3Cl$ (Nöth vd., 1999), $Cl(Mez)B-B(Mez)Cl$ (Nöth vd., 1998) bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlenmiştir.

Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonunda 400 MHz NMR spektrometresi kullanılmıştır, kimyasal kaymaların δ - değerleri ppm olarak ölçülmüş ve standart

çözeltiler olarak da ^1H , ^{13}C için TMS, ^{11}B -NMR ölçümleri içinde $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Bileşiklerinin kristal yapıları X-ışınları kırınımı yöntemiyle tayin edilmiştir.

3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. 2,3-Diduril-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 Diazadiborin (19) Sentezi

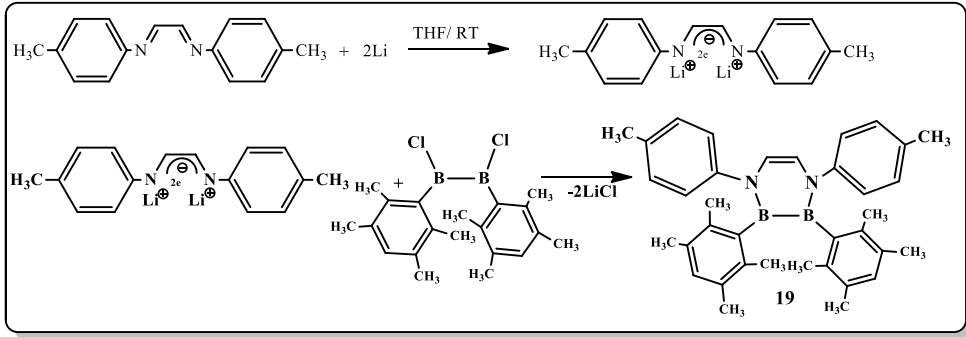
100 mL' lik musluklu bir balona aktif lityum (0.06 g, 0.0078 mol) alındı. Başka bir balona bis(p-metilfenil)-1,2-etilendiimin (0.92 g, 0.0039 mol) alındı ve tetrahidrofuranda çözüldü. Oda sıcaklığında balondaki aktif lityuma damlatıcıyla damla damla ilave edildi ve iki gün karıştırıldı. Daha sonra lityumun fazlası filtre ile süzüldü. Elde edilen dianyon $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye soğutuldu. Damlatıcıya (Dur)CIB-BCl(Dur) (1.37 g, 0.0038 mol) alındı ve bu sıcaklıkta dianyonun üzerine damla damla ilave verildi. Çözelti oda sıcaklığın gelene kadar bir gece karıştırıldı. Oluşan lityum klorürü uzaklaştırmak için tüm çözücü vakum altında çektilirdi. Balonda kalan madde hekzanla yıkandı ve filtre ile süzülerek lityum klorür uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün hekzanda kristallendirildi.

Verim %75 (1.44 g) (e.n $>225\text{ }^\circ\text{C}$)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.86 (s, 12H, *o*- CH_3 Dur); 1.95 (s, 12H, *m*- CH_3 Dur); 2.24 (s, 6H, *p*- CH_3 -Ph) ; 6.56 (s, 2H, C=CH); 6.57 (s, 2H, *p*-H, Dur); 6.92, 6.94, 6.96, 6.98 (*m*, 8H, Ph);

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 19.4 (4C, *m*- CH_3 Dur); 19.9 (4C, *o*- CH_3 Dur); 20.8 (2C, *p*- CH_3 , Ph); 121.3 (2C, C=C); 125.1 (2C, *m*-C, Ph); 128.7 (2C, *o*-C, Ph); 129.3 (2C, *p*-C, CH,Dur); 131.6, 133.7 (je,2C, *m*- and *o*-C, Dur), 134.9 (2C, *p*-C, CCH_3 , Ph), 144.3 (br., 2C, *i*-C, Dur); 146.5 (2C, *i*-C, Ph);

^{11}B -NMR (128 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 48



Şekil 3.1. 2,3-Diduril-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin 19'un sentezi.

3.3.2. 2,3-Dimezitol-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 Diazadiborin (20) Sentezi

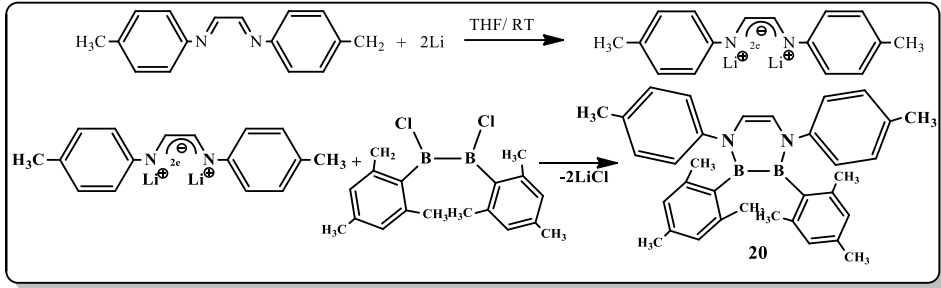
100 mL' lik musluklu bir balona aktif lityum (0.09 g, 0.013 mol) alındı. Başka bir balona bis(p-metilfenil)-1,2-etilendiimin (1.50 g, 0.0064 mol) alındı ve THF de çözüldü. Oda sıcaklığında balondaki aktif lityuma damlatıcıyla damla damla ilave edildi ve iki gün karıştırıldı. İki günün sonunda lityumun fazlası filtre ile süzülürdü. Elde edilen dianyon -30 °C' ye soğutuldu. Damlatıcıya (Mez)CIB-BCl(Mez) (2.10 g, 0.0065 mol) alındı ve bu sıcaklıkta dianyonun üzerine damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Oluşan lityum klorürü uzaklaştırmak için tüm çözücü vakum altında çektilirdi. Balonda kalan madde hekzanla yıkandı ve filtre ile süzülerek lityum klorür uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün dietilerde kristallendirildi.

Verim % 65 (2.05 g)(e.n >225 °C)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ = 2.04 (s, 12H, *o*-CH₃ Mes); 2.16 (s, 6H, *p*-CH₃-Mes) ; 2.30 (s, 6H, *p*-CH₃, Ph) ; 6.52 (s, 2H, *m*-H, Mes); 6.68 (s, 2H, C=CH); 7.00, 7.02, 7.06, 7.08 (8H, *m*-H, Ph).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT): δ = 20.8 (2C, *p*-CH₃,Ph); 21.0 (2C, *p*-CH₃, Mes); 22.3 (4C, *o*-CH₃,Mes); 121.6 (2C, C=C); 125.1, 128.7 (each 4C, *o*- or *m*-C, Ph); 126.5 (2C, *m*-C, Mes); 134.9, 135.1 (each 4C, *o*- or *p*-C, Mes); 138.0 (2C, *p*-C, Ph); 140.5 (br. 2C, *i*-C, Mes); 146.5 (2C, *i*-C, Ph).

¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl₃, RT): δ = 46



Şekil 3.2. 2,3-Dimezil-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin 20'nin sentezi.

3.3.3. 2,3-Tris(trimetilsilimetilen)-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 Diazadiborin (21) Sentezi

250 mL' lik musluklu bir balona aktif lityum (0.40 g, 0.057 mol) alındı. Başka bir balona bis(p-metilfenil)-1,2-etilendiimin (1.40 g, 0.0059 mol) alındı ve tetrahidrofuranda çözüldü. İki balon birleştirildikten sonra oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Bir günün sonunda lityumun fazlası filtre ile süzüldü. Elde edilen dianyon $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye soğutuldu. Damlatıcıya $\text{ClCH}_2(\text{SiMe}_3)$ B-B (SiMe_3) CH_2Cl $(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ (1.75 g, 0.0058 mol) alındı ve bu sıcaklıkta çözeltisinin üzerine damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Oluşan lityum klorürü uzaklaştırmak için tüm çözücü vakum altında çekirildi. Balonda kalan madde pentanla yıkandı ve filtre ile süzülerek lityum klorür uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün hekzan ve dietileter karışımında kahverengi katı elde edildi.

Verim %89 (2.72 g)(E.n $90\text{ }^{\circ}\text{C}$)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = -0.30$, (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0.11 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1.43 (d, $J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 2H, BCH); 1.86, (t, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1H, CH $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 2.39 (s, 6H, p- CH_3 , Ph); 6.09 (s, 2H, C=CH); 7.20 (d, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, o, m-H, 8H, Ph);

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = -3.0$ (3C, CH_3Si); 1.0 (6C, CH_3Si); 20.9 (2C, p- CH_3 , Ph); 24.7 (1C, CH); 29.2 (br, 2C, CB), 121.1 (2C, C=C); 124.9 (2C, m-C, Ph); 129.8 (2C, o-C, Ph); 135.2 (2C, p-C, Ph); 146.9 (2C, i-C, Ph).

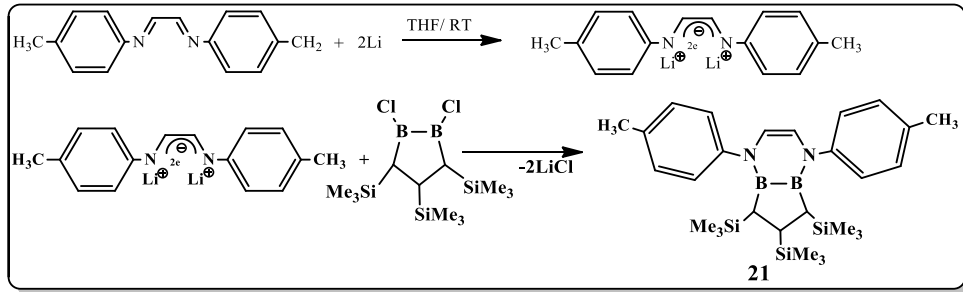
^{11}B -NMR (128 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 56$

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = -0.04$, (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0.28 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1.23 (d, $J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 2H, BCH); 1.70, (t, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1H, CH $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$);

2.09 (s, 6H, *p*-CH₃, Ph); 6.07 (s, 2H, C=CH); 6.94, 6.96, 7.21, 7.23 (d, J_{HH} = 8 Hz, *o*, *m*-H, 8H, Ph);

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, RT): δ = -2.9 (3C, CH₃Si); 1.4 (6C, CH₃Si); 20.9 (2C, *p*-CH₃, Ph); 23.0 (1C, CH); 30.0 (br, 2C, CB), 121.6 (2C, C=C); 125.3 (2C, *m*-C, Ph); 130.2 (2C, *o*-C, Ph); 135.5 (2C, *p*-C, Ph); 147.5 (2C, *i*-C, Ph).

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆, RT): δ = 56



Şekil 3.3. 2,3-Tris (trimetilsililmetilen)-1,4-bis(*p*-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin 21'in sentezi.

3.3.4. 2,3-Diduril-1,4-bis(2,4-dimetil fenil)-1,4,2,3 Diazadiborin (22) Sentezi

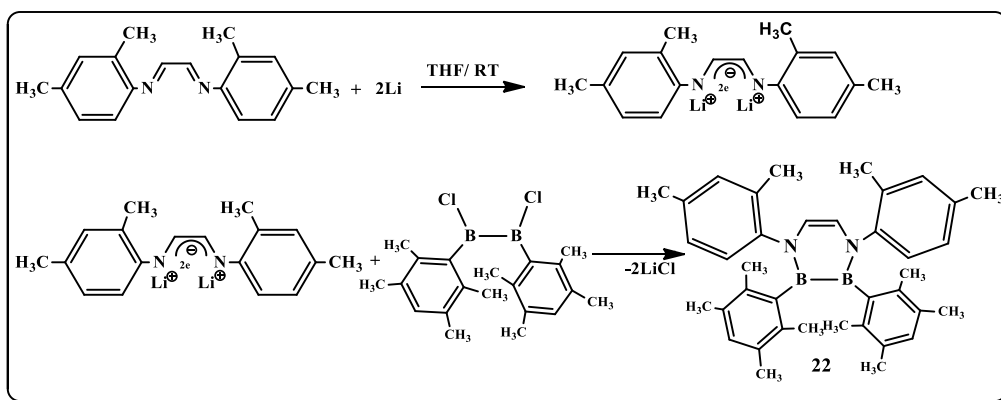
100 mL' lik musluklu bir balona aktif lityum (0.08 g, 0.0104 mol) alındı. Başka bir balona bis(2,4-dimetilfenil)-1,2-etilendiimin (1.02 g, 0.0043 mol) alındı ve tetrahidrofuranda çözüldü. Oda sıcaklığında balondaki aktif lityuma damlatıcıyla damla damla ilave edildi ve iki gün karıştırıldı. İki günün sonunda lityumun fazlası filtre ile süzüldü. Elde edilen dianyon -30 °C' ye soğutuldu. Damlatıcıya (Dur)CIB-BCl(Dur) (1.52 g, 0.0042 mol) alındı ve bu sıcaklıkta dianyonun üzerine damla damla ilave edildi. Oda koşullarına gelene dek bir gece karıştırıldı. Oluşan lityum klorürü uzaklaştırmak için tüm çözücü vakum altında çektilirdi. Balonda kalan madde pentanla yıkandı ve filtre ile süzülerek lityum klorür uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün pentanda beyaz katı olarak elde edildi. Verim %88 (2.10 g)(E.n >225 °C)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ = 1.80, 1.82, 1.90 (s, 12H, *m*-CH₃ Dur); 1.99, 2.05, 2.07 (s, 12H, *o*-CH₃ Dur); 2.21 (s, 6H, *p*-CH₃-Ph); 2.25, 2.32 (s, 6H, *o*-CH₃-

Ph); 6.27, 6.28 (d, 2H, C=CH); 6.55 (s, 2H, p-H, Dur); 6.67, 6.72, 6.77 (m, 4H, Ph); 6.90, 6.92 (o, 2H, Ph);

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 18.36, 18.53, 19.44, 19.46 (4C, *m*- CH_3 Dur); 19.47, 19.49, 20.46, 20.53 (4C, *o*- CH_3 Dur); 20.79 (2C, *p*- CH_3 , Ph); 21.04, 21.52 (2C, *m*- CH_3 , Ph); 120.86, 121.21 (2C, C=C); 126.18, 126.23, 126.72, 127.00 (4C, *m*-C, Ph); 129.13, 129.19, 131.24, 131.38 (2C, *o*-C, Ph); 131.58, 131.66 (2C, *p*-C, CH, Dur); 131.70, 132.03, 133.55, 133.77, 134.03, 134.20, 135.35, 135.40 (je, 8C, *m*- and *o*-C, Dur); 144.82 (br., 2C, *i*-C, Dur); 145.11 (2C, *i*-C, Ph);

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 46



Şekil 3.4. 2,3-Diduril-1,4-bis (2,4-dimetil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin 22'nin sentezi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

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

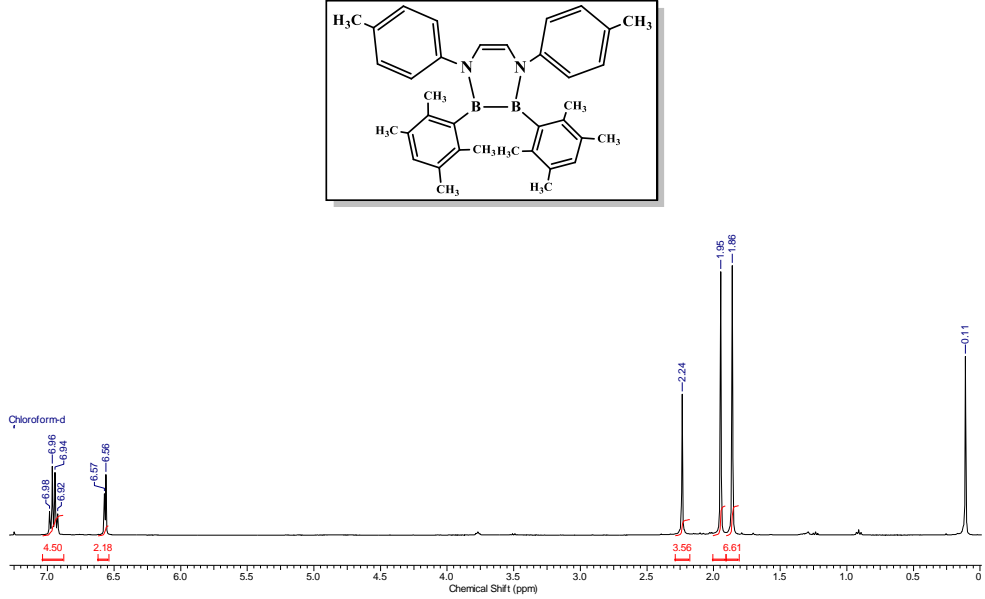
Borazinler, borun azot ile yaptığı halkalı yapıya sahip bileşiklerdir. Organik kimyanın önemli halkalı bileşiklerinden birisi de, benzen halkasıdır. Benzenin inorganik kimyada iki önemli analogu bulunmaktadır. Bunlar “inorganik benzen” olarak da adlandırılan borazin ve trimerik fosfazendir. Bu özelliğe sahip olması bu alandaki çalışmalarını ilginç kılmaktadır.

Diazadiborin gövdesine sahip izomerlerden şimdiye kadar sadece iki izomer olan 1,2,3,6-izomeri (NCH_3 , NH , BCH_3 , CC_2H_5) monosiklik olarak (W. Siebert vd., 1980) ve 1,4,2,3-izomeri ise dimer olarak sentezlenmiştir (Norman vd., 1997). Bu tez de yaptığımız çalışmalar ile birlikte, hedeflenen bileşikler farklı süstitüentler kullanılarak ürün karışımı olmaksızın, tek bir ürün olarak elde edilmiştir. Bu tez kapsamında diboranların heterosiklik gruplar taşıyan türleri ile anorganik benzen analogu olan diazadiborin türevlerinin sentezi ile ilgili çalışmalar yapılmış ve tamamlanmıştır. Azot atomlarına bağlı hacimli süstitüentler kullanılarak yapı stabil hale getirilmiştir.

Diboranlar; diborilalken ve alkanların eldesinde, çeşitli molekülleri ve polimerleri fonksiyonlandırmada, bor polihedrallerinin sentezinde ve BNCT türü sağlık uygulamalarında kullanılan moleküllerdir. Bu yapılar daha önce yalnız halde izole edilememiş yapılardır. Planlanan ve gerçekleştirilen çalışmalar ile birlikte literatüre ilk kez monosiklik diazadiborin türlerinin izolasyonu ve karakterizasyonu sağlanmış oldu. Bu bileşikler sentezlendikten sonra pek çok çalışma için öncü bileşikler olabilir. Bunlardan ilki ve en önemlisi yapıları elektron verilerek ligand potansiyeli taşıyıp taşımadığı incelenebilir.

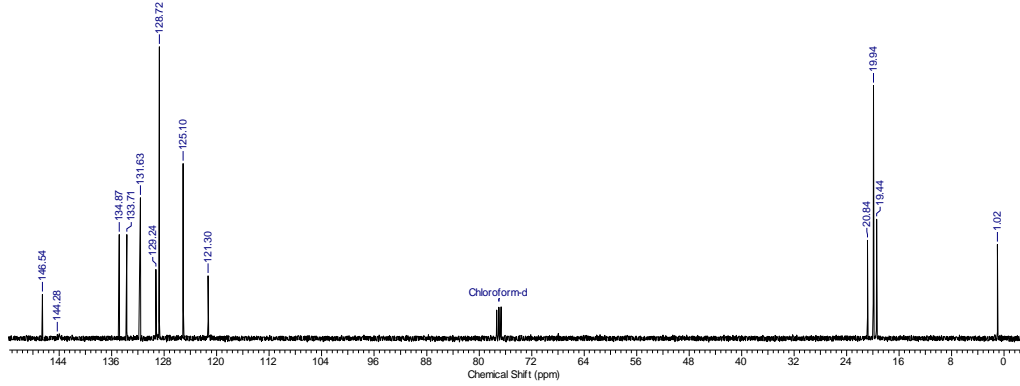
Sentezlenen bu bileşiklerin karakterizasyonu ^{11}B -, 1H -, ^{13}C -NMR-spektroskopisi ve X ışını kırınımı yöntemiyle yapılmıştır.

4.1. 2,3-Diduril-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborinin 19'un NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması



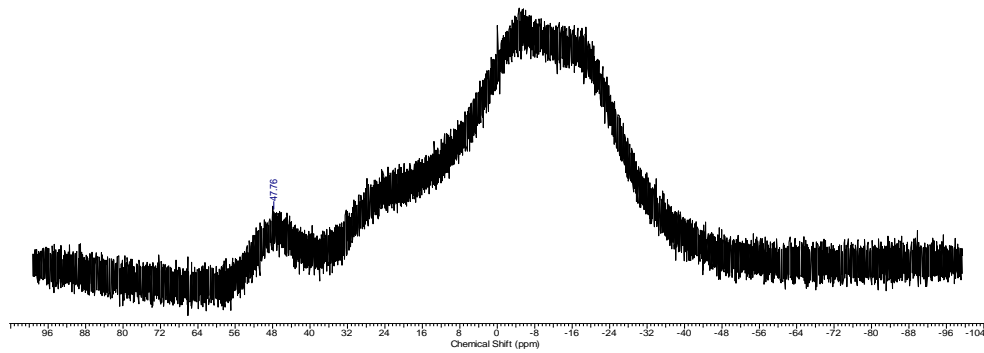
Şekil 4.1. Bileşik 19'un Oda Sıcaklığında CDCl₃ içerisindeki ¹H-NMR spektrumu.

Bileşik 19'un yapısı ¹H-, ¹³C-, ¹¹B-NMR spektrumları alınarak ve x-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak aydınlatıldı. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 1.86 ppm'de duril halkasının orta konumundaki metil protonlarının, 1.95 ppm'de ise meta konumundaki metil protonlarına ait pikler gözlenmiştir. Fenil halkasına bağlı para konumunda yer alan metil protonları 2.24 ppm'de rezonansa gelmiştir. 6.56 ppm'de gelen pikin -CH=CH- grubundaki eş değer karbonlardaki protonlara ait olduğu görülmektedir. 6.57 ppm'de gelen singlet ise duril halkasının para konumundaki protona aittir. Fenil halkasının meta konumundaki protonları 6.92 ve 6.94 ppm'de, orto konumundaki protonları ise 6.96 ve 6.98 ppm'de dublet dublet şeklinde rezonansa gelmiştir.



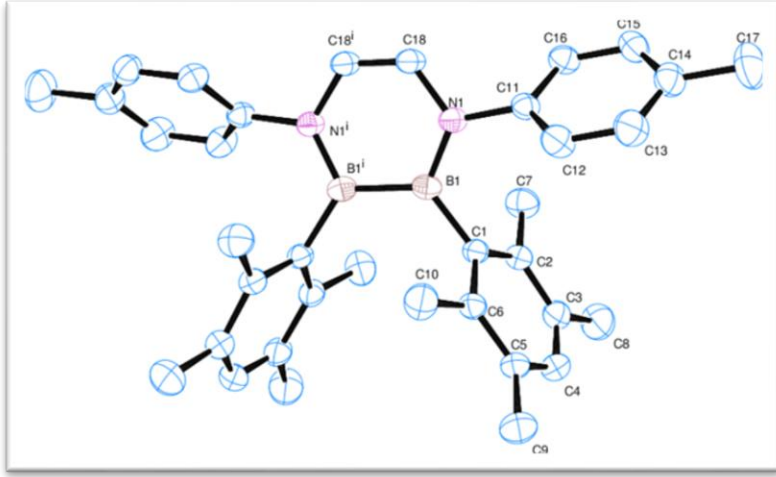
Şekil 4.2. Bileşik 19'un Oda Sıcaklığında CDCl_3 içerisindeki ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR spektrumundan yapıda oniki farklı karbon atomunun olduğu görülmektedir. 19.44 ve 19.94 ppm'deki pikler duril halkasının meta ve orto konumunda bulunan metil grublarına ait karbonların pikidir. Fenil halkasının para konumuna bağlı metil karbonuna ait pik 20.84 ppm'de gelmektedir. 121.3 ppm'deki pik $-\text{CH}=\text{CH}$ gruplarındaki karbon atomlarına aittir. Fenil halkasındaki meta, orto, para ve ipso konumundaki 4 farklı karbon atomları sırasıyla 125.10, 128.72, 134.87, 146.54 ppm'de rezonansa gelmiştir. Duril halkasındaki para, meta, orto ve ipso konumundaki 4 farklı karbon ise sırasıyla 128.72, 131.63, 133.71 ve 144.28 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir.



Şekil 4.3. Bileşik 19'un Oda Sıcaklığında CDCl_3 içerisindeki ^{11}B -NMR spektrumu.

^{11}B -NMR spektrumunda 47.76 ppm’ de görülen pik yapıda tek bor atomunun olduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer literatürdeki benzer diazadiborin ve diazadiborinan yapılarıyla (^{11}B -NMR δ : 35.2) benzerlik göstermektedir (Siebert vd., 1980).



Şekil 4.4. Bileşik 19’ un % 50 olasılıklı elipsoitlerle oluşturulmuş ortep çizimi, hidrojen atomları gösterilmemiştir.

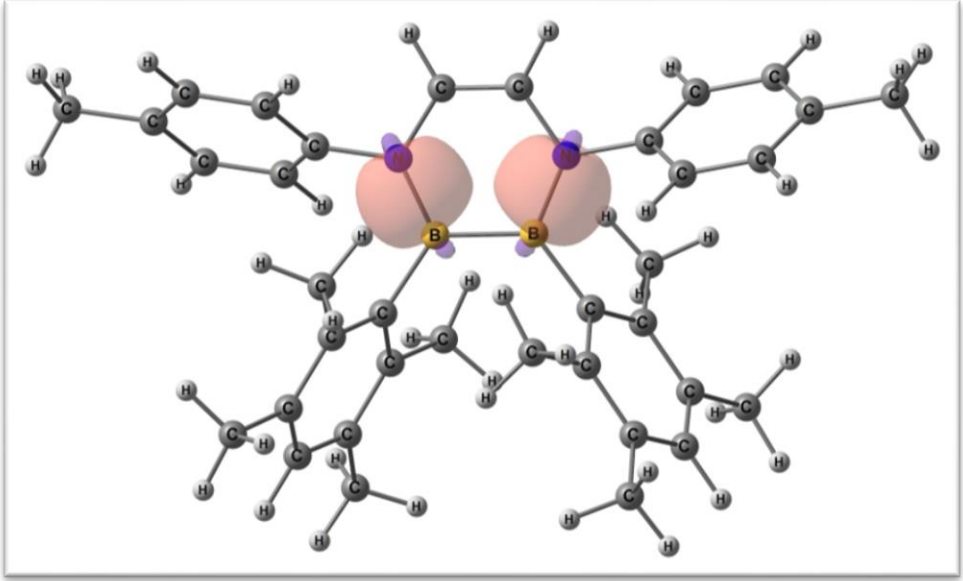
Bileşik **19** için seçilmiş geometrik parametreler ve kristalografik veriler çizelge Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’ de verilmiştir. Bileşik **19**’ un kristal yapısı incelendiğinde bor atomunun üçgen düzlem yapıda olduğu görülmektedir. Bağ açılarına bakıldığında N1-B1-B1^i 114.90° , B1-N1-C18 120.67° , $\text{C18}^i\text{-C18-N1}$ 124.23° olduğu görülmüş ve kanıtlanmıştır. B1-N1 bağ uzunluğu 1.423Å , N1-C18 bağ uzunluğu 1.406Å , B1-B1^i bağ uzunluğu 1.700Å ve C18-C18^i 1.322Å olarak gözlenmiştir. B1-B2 arasındaki bağ uzunluğu literatürde bulunan benzer yapıdaki diboran(4) bileşikleri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Angharad vd., 2005). Karbon atomları arasındaki tekli bağın uzunluğu $1.50, 1.60\text{Å}$ arasında, çift bağın uzunluğu ise $1.30, 1.40\text{Å}$ olduğu bilinmektedir. Bu bilgilerle karşılaştırıldığında C18-C18^i atomları arasındaki bağın uzunluğu 1.322Å ’dur. Bu değer karbon karbon bağının katlı bağ olduğunu kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.1. Bileşik 19 için seçilmiş geometrik parametreler.

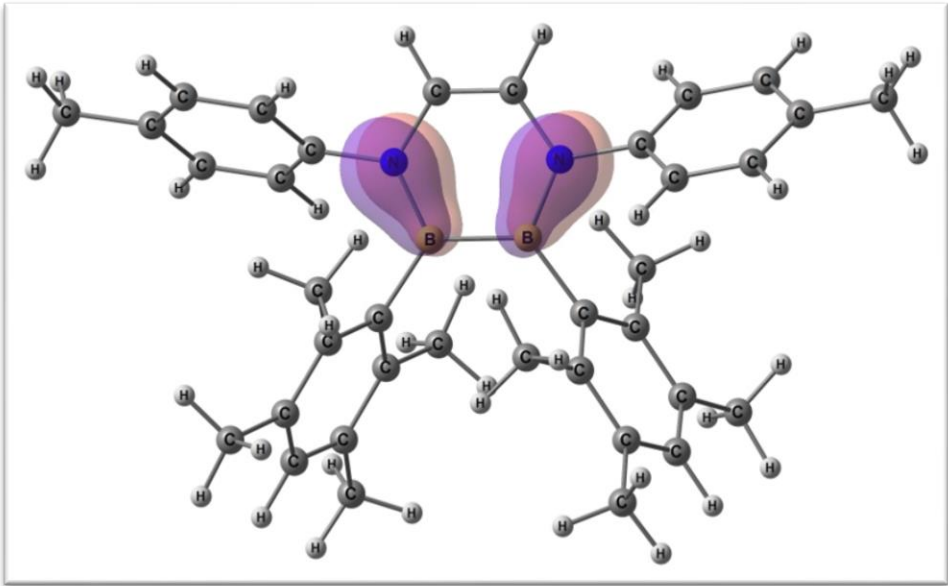
Bağ uzunluğu [Å]	
B1- B1 ⁱ	1.700(5)
B1-N1	1.423(3)
N1-C18	1.406(2)
C18- C18 ⁱ	1.322(4)
Bağ açısı [derece]	
N1-B1-B1 ⁱ	114.90(12)
B1-N1-C18	120.67(17)
C18 ⁱ -C18-N1	124.23(11)

Çizelge 4.2. bileşik 19 için kristolografik veriler.

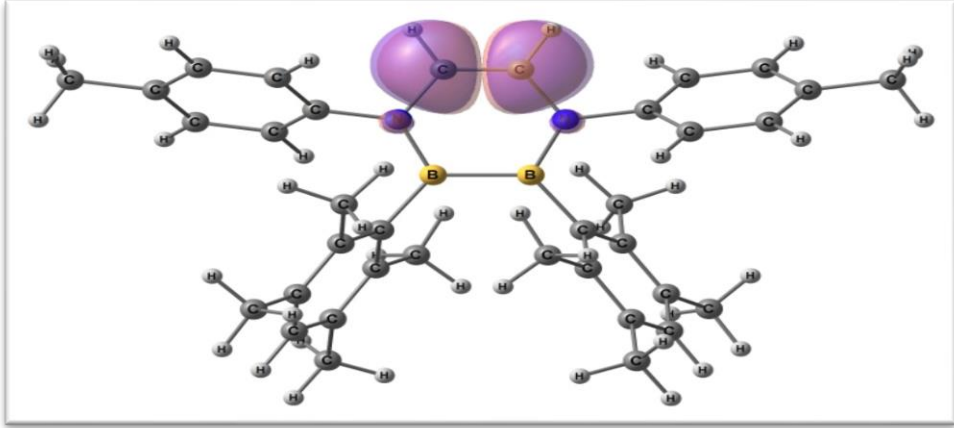
Kapalı formül	C ₃₆ H ₄₂ B ₂ N ₂
Kristal boyutu (mm ³)	0.37 x 0.24 x 0.18
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	Pbcn
Molekül ağırlığı	524.33
a(Å)	13.5051(8)
b(Å)	19.1579(12)
c(Å)	12.1184(9)
α(°)	90
β(°)	90
γ(°)	90
Hacim (Å ³)	3135.4(4)
Z	4
μ(mm ⁻¹)	0.063
F(000)	1128
θ aralığı (°)	3.02 to 26.37
Yansımalar	7420
Bağımsız	3195
Gözlenen ($I > 2\sigma(I)$)	1758
Yoğunluk (g cm ⁻³)	1.11
Parametre sayısı	210
R _{int}	0.026
R ₁ , wR ₂	0.0559, 0.1193
R ₁ , wR ₂ (tüm veriler)	0.1192, 0.1489
GOF	1.006
CCDC numarası	1014384



Şekil 4.5. B1-N1 ve B1ⁱ-N1ⁱ arasındaki σ -bağlarının doğal Bağ Orbitalleri ile görselleştirmeleri.

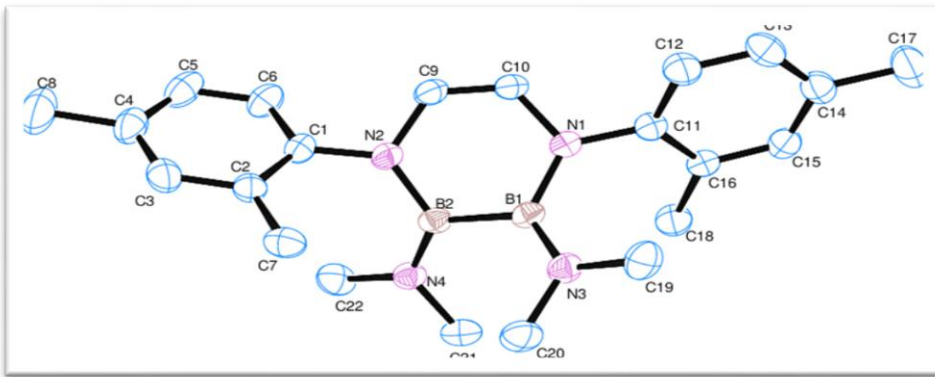


Şekil 4.6. B1-N1 ve B1ⁱ-N1ⁱ arasındaki π -bağlarının doğal Bağ Orbitalleri ile görselleştirmeleri.



Şekil 4.7. C18-C18ⁱ anti-bağ orbitallerinin doğal bağ orbitalleri ile görselleştirmeleri.

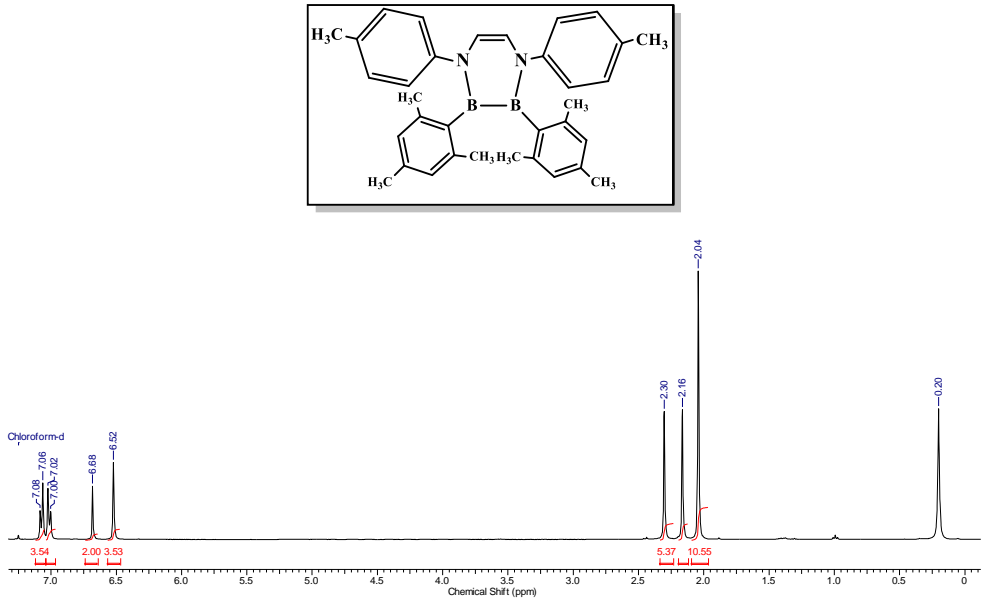
Şekil 4.4' de Bileşik **19**' un x-ray kristal yapısının NBO, NPA ve NICS analizleri yapılmıştır. NBO analizi sonuçlara göre, B1-N1 arasında bir çift bağın olduğu ve N1'in σ -bağına katkısı %79.17, B1'in ise %20.13, N atomunun $sp^{1.34}$ B atomunun ise $sp^{2.65}$ hibritleşmesi yaptığı öngörülmüştür (Şekil 4.5). B1-N1 arasındaki bağların π -bağına katkıları ise N- %86.31 B- %13.69 olarak hesaplanmış ve bu bağların sadece p-orbitallerinden oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.6). Bu B-N bağları arasındaki σ - veya π -bağları gibi güçlü etkileşimler ile C18-C18ⁱ arasındaki anti bağ orbitallerinin enerjileri 24.18 kcal/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.7).



Şekil 4.8. 2,3-Dimetilamin-1,4-bis (2,4-dimetil fenil)-1,4,2,3 diazadiborinin ortep çizimi (Uyanık, 2013).

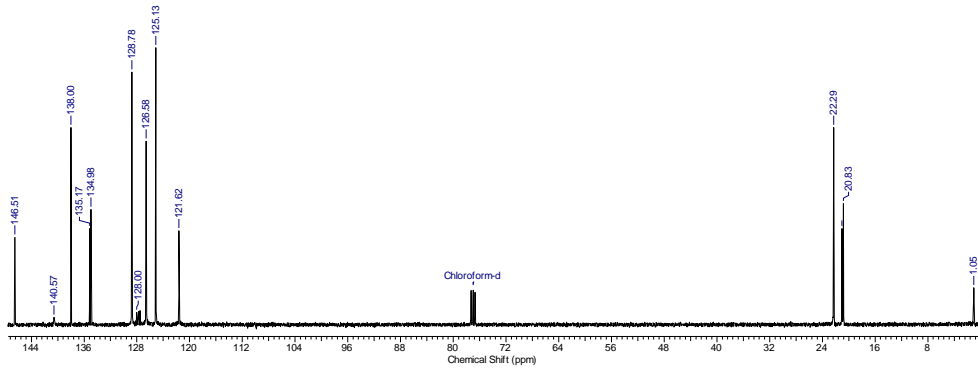
Şekil 4.4 ve Şekil 4.8'deki iki molekülün kristal yapılarının NPA analizleri karşılaştırıldığında; X-ray analizlerinden de anlaşıldığı üzere, aminoboran bileşiklerindeki B-B σ bağ uzunlukları ile tipiktir. Altılı halkadaki B-N bağ uzunlukları ise sırasıyla 1.423 ve 1.465 Å 'dur. Bileşik 19'un B-N bağ uzunlukları borazine oranla kısa olduğu, Şekil 4.1.8'deki bileşiğin ise borazine oranla daha uzun olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.8'deki molekülün N1 ve B1 bağları sadece p-orbitalerinden oluştuğu belirlenmiştir. NPA analizlerine göre dimetilamin gruplarının önemli elektron transferi nedeniyle bor ve diğer atomlar arasında gerçekleştiği açıklanmıştır. B-N bağ uzunlukları ayrıntılı olarak bakılacak olursa, eksosiklik bağ uzunlukları (B1–N3, 1.409 Å; B2–N4, 1.411 Å), endosiklik bağ uzunluklarından (B1–N1, 1.461 Å; B2–N2, 1.465 Å) daha kısadır. Bu bağ uzunlukları ile eksosiklik bağların B=N arasında çift bağ karakterli olduğu, endosiklik bağların ise B-N arasında tek bağlı olduğu görülmektedir (Uyanık, 2013).

4.2. 2,3-Dimezitol-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborinin 20'nin NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması



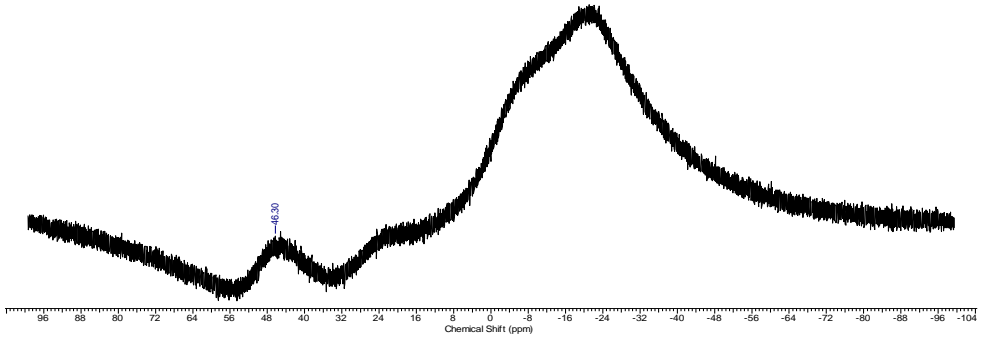
Şekil 4.9. Bileşik 20'nin Oda Sıcaklığında CDCl₃ içerisindeki ¹H-NMR spektrumu.

Bileşik **20**' nin yapısı ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -NMR spektrumları alınarak aydınlatıldı. ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde 2.04 ppm' de mezitil halkasının orta konumundaki metil protonlarının, 2.16 ppm'de ise para konumundaki metil protonlarının piki olduğu görülmektedir. Fenil halkasına bağlı para konumunda yer alan metil protonları 2.30 ppm'de gelmiştir. 6.68 ppm' de gelen pikin -CH=CH- grubundaki eş değer karbonlardaki protonlara ait olduğu görülmektedir. 6.52 ppm'de gelen singlet ise mezitil halkasının meta konumundaki protonlara aittir. Fenil halkasının meta konumundaki protonlar 7.00 ve 7.02 ppm' de, orto konumundaki protonlar ise 7.06 ve 7.08 ppm'de dublet dublet şeklinde rezonansa gelmektedir.



Şekil 4.10. Bileşik **20**'nin Oda Sıcaklığında CDCl_3 içerisindeki ^{13}C -NMR spektrumu.

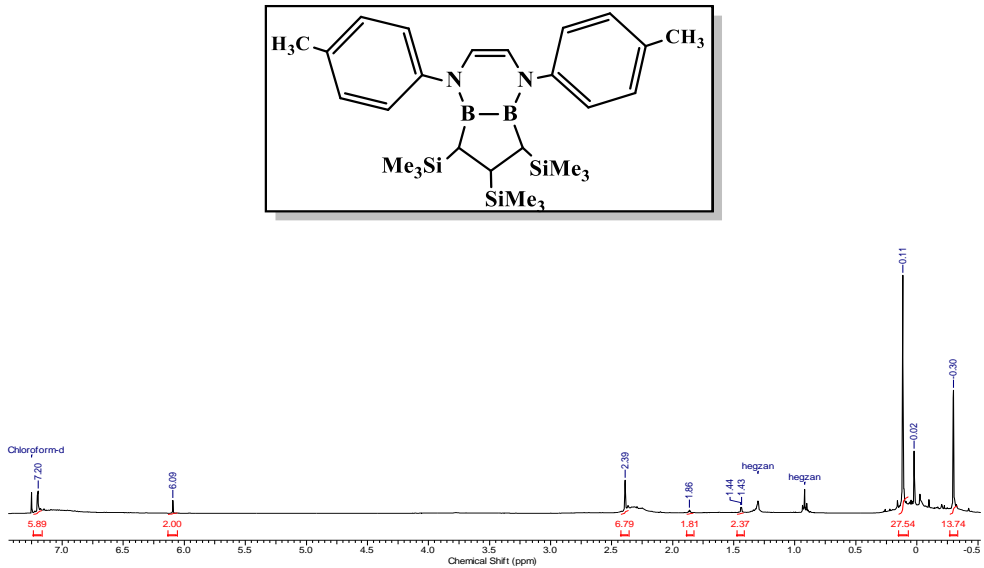
^{13}C -NMR spektrumunda yapıda oniki farklı karbon atomunun olduğu görülmektedir. 20.83 ve 22.29 ppm' deki pikler mezitil halkasının orto ve para konumunda bulunan metil karbonlarının pikidir. Fenil halkasının para konumuna bağlı metil karbonuna ait pik 21.05 ppm'de gelmiştir. 121.62 ppm' deki pik -CH=CH- gruplarındaki iki karbon atomuna aittir. Fenil halkasındaki meta, orto, para ve ipso konumundaki 4 farklı karbon sırasıyla 125.13, 126.58, 128.00, 146.51 ppm' de rezonansa gelmektedir. Mezitil halkasındaki meta, orto, para ve ipso konumundaki 4 farklı karbon sırasıyla 128.78, 134.98, 138.00 ve 140.57 ppm'de rezonansa gelmiştir.



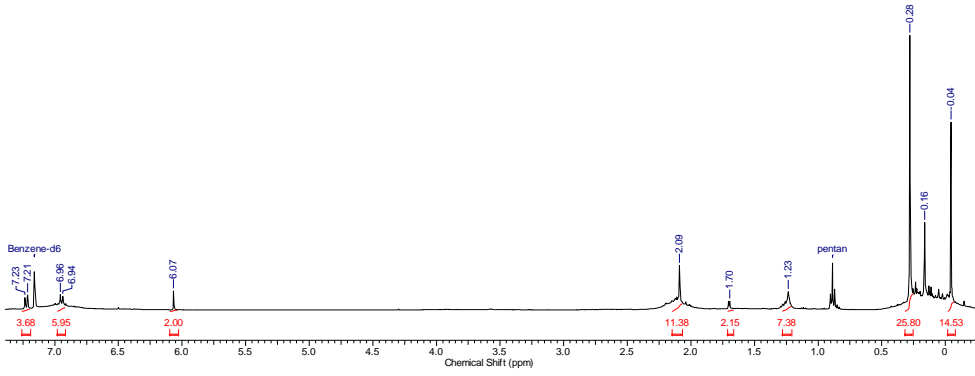
Şekil 4.11. Bileşik 20'nin Oda Sıcaklığında CDCl_3 içerisindeki ^{11}B -NMR Spektrumu.

^{11}B -NMR spektrumunda 46.30 ppm' de görülen pik yapıda tek bor atomunun olduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer literatürdeki benzer diazodiborin ve diborinan yapılarıyla (^{11}B -NMR δ : 35.2) benzerlik göstermektedir (W. Siebert, vd. 1980).

4.3. 2,3-Tris (trimetilsilimetilen) -1,4-bis (p-metilfenil) -1,4,2,3-diazadiborinin 21'in NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması

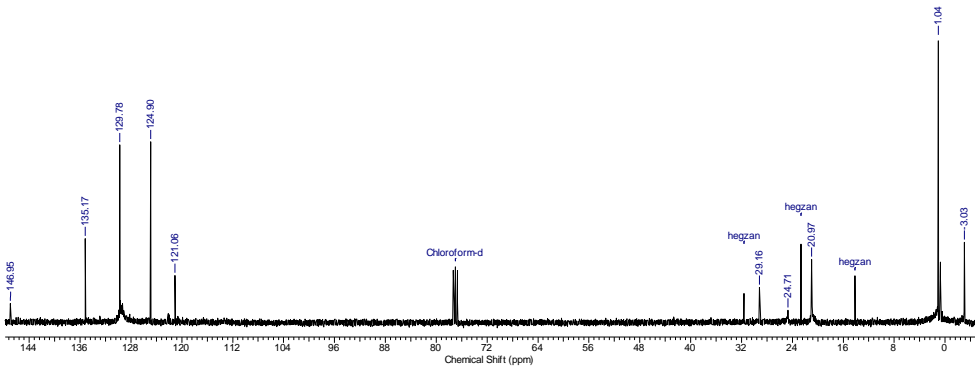


Şekil 4.12. Bileşik 21'in Oda Sıcaklığında CDCl_3 içerisindeki ^1H -NMR Spektrumu.

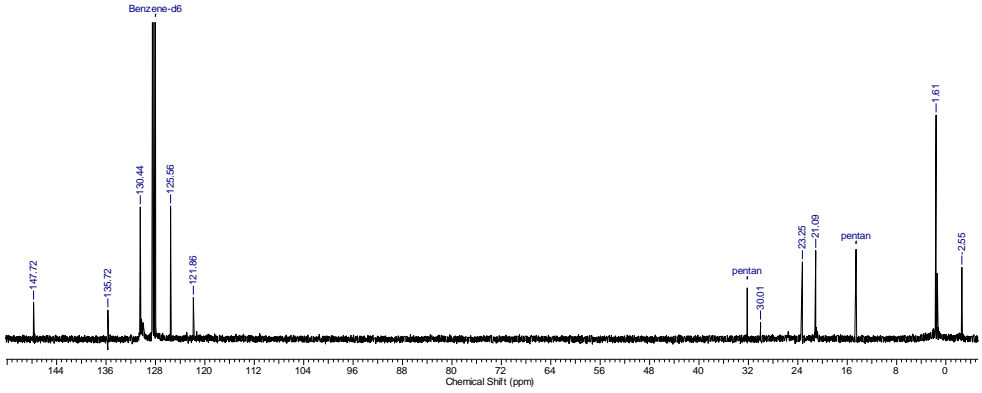


Şekil 4.13. Bileşik 21'in Oda Sıcaklığında C_6D_6 içerisindeki 1H -NMR Spektrumu.

Bileşik **21**' nin yapısı hem $CDCl_3$ hemde C_6D_6 içerisinde 1H -, ^{13}C -, ^{11}B -NMR spektrumları alınarak aydınlatıldı. 1H -NMR spektrumu incelendiğinde, -0.30 ppm' de $Si(Me)_3$ grubuna ait metil protonlarının (9H), 0.11 ppm' de ise $Si(Me)_3$ grubuna ait olan metil protonlarının (18H) piki olduğu görülmektedir. 1.43 ppm' de bor atomuna bağlı ve 1.86 ppm' de ise trimetilsilil gurublarının metilen protonlarının pikleri gözlemlenmiştir. Fenil halkasının para konumunda yer alan metil protonları 2.39 ppm' de rezonansa gelmiştir. 6.09 ppm' de gelen pikin $-CH=CH-$ grubundaki eş değer karbonlardaki protonlara ait olduğu görülmektedir. Fenil halkasının meta konumundaki ve orto konumundaki protonlar 7.20 ppm' de dublet dublet şeklinde rezonansa gelmektedir.

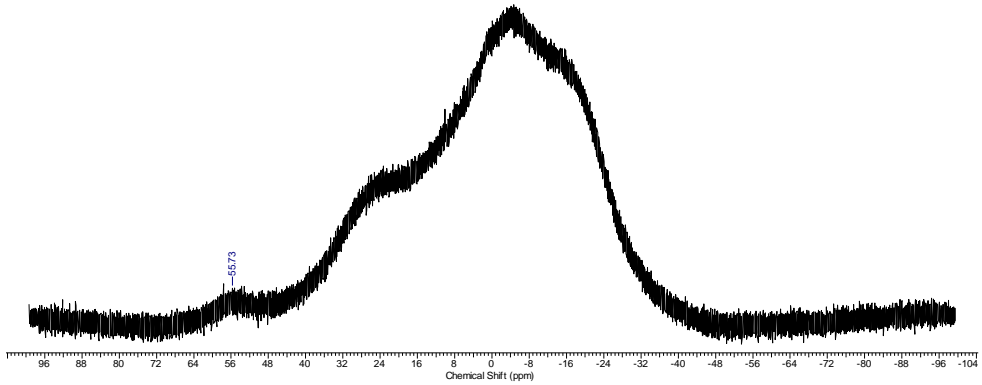


Şekil 4.14. Bileşik 21'in Oda Sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki ^{13}C -NMR Spektrumu.



Şekil 4.15. Bileşik 21'in Oda Sıcaklığında C_6D_6 içerisindeki ^{13}C -NMR Spektrumu.

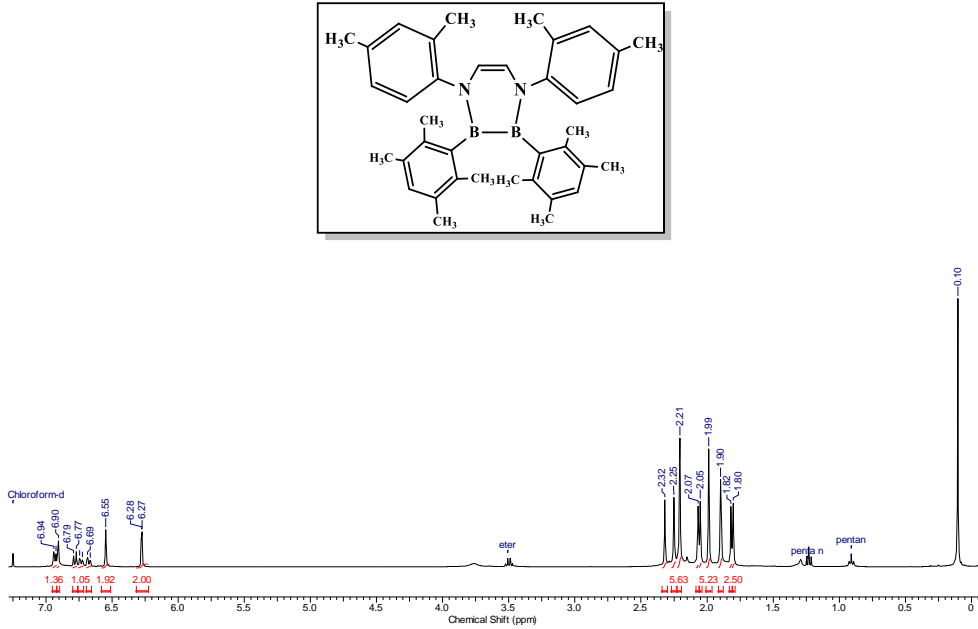
^{13}C -NMR spektrumunda yapıda on farklı karbon atomunun olduğu görülmektedir. -3.0 ppm'de trimetilsilil gurubunda yer alan üç karbon ile 1.0 ppm'de yine trimetilsilil grubuna ait altı karbonların pikleri görülmektedir. Fenil halkasının para konumuna bağlı metil karbonuna ait pik 20.9 ppm'de rezonansa gelmektedir. Ttrimetilsilil grubunun bağlı olduğu tek karbon 24.7 ppm'de ve bor atomuna bağlı olan iki karbon ise 29.2 ppm'de rezonansa gelmiştir. 121.1 ppm' deki pik –CH=CH gruplarındaki karbon atomlarına aittir. Fenil halkasındaki meta, orto, para ve ipso konumunda yer alan 4 farklı karbon atomu sırasıyla 124.9, 129.8, 135.2, 146.9 ppm' de rezonansa gelmektedir.



Şekil 4.16. Bileşik 21'in Oda Sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki ^{11}B -NMR Spektrumu.

^{11}B -NMR spektrumunda 56 ppm' de görülen pik yapıda tek bor atomunun olduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer literatürdeki benzer diazadiborin ve diborolan yapılarıyla (^{11}B -NMR δ : 54) benzerlik göstermektedir (Berndt vd., 2004).

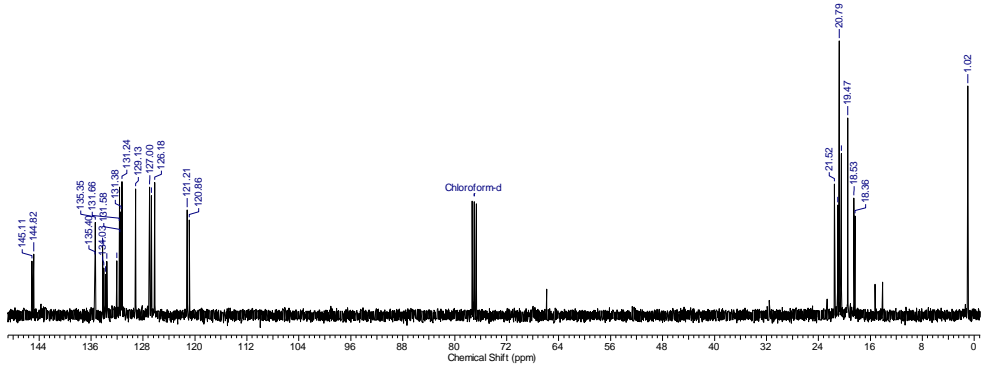
4.4. 2,3-Diduril-1,4-bis(2,4-dimetil fenil)-1,4,2,3 diazadiborinin 22'nin NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması



Şekil 4.17. Bileşik 22'nin Oda Sıcaklığında CDCl_3 içerisindeki ^1H -NMR Spektrumu.

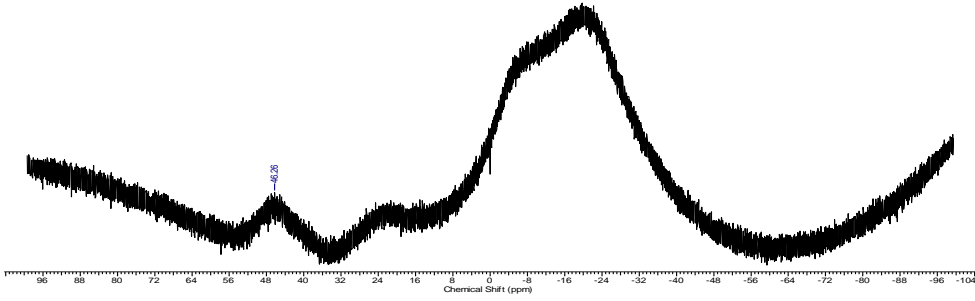
Bileşik 22' nin yapısı ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -NMR spektrumları alınarak aydınlatıldı. NMR spektrumlarından da anlaşıldığı üzere molekülde simetri yoktur. ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde 1.80, 1.82, 1.90 ppm' de duril halkasının meta konumundaki metil protonlarına, 1.99, 2.05 ve 2.07 ppm'de ise orto konumundaki metil protonlarına ait olduğu gözlenmiştir. Fenil halkasına bağlı para konumunda yer alan metil protonlarının 2.21 ppm'de ve orto konumunda ki metil protonlarının ise 2.25, 2.32 ppm'de gelmektedir. 6.27 ve 6.28 ppm' de ayrı ayrı gelen piklerin $-\text{CH}=\text{CH}-$ grubunda yer alan karbonlardaki protonlara aittir. 6.55 ppm'de gelen singlet ise duril halkasının para protonuna aittir. Fenil halkasının meta protonları

6.62, 6.72 ve 6.77 ppm' de, orto konumundaki protonları ise 6.90 ve 6.92 ppm'de dublet dublet şeklinde rezonansa gelmektedir.



Şekil 4.18. Bileşik 22'nin Oda Sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki ^{13}C -NMR Spektrumu.

^{13}C -NMR spektrumunda yapıda ayrı ayrı otuzüç farklı karbon atomunun olduğu ve bazı karbon atomlarının da üst üste geldiği görülmektedir. 18.36, 18.53, 19.44 ve 19.46 ppm' deki pikler duril halkasına bağlı meta konumunda bulunan metil karbonlarına, 19.47, 19.49, 20.46 ve 20.53 ppm de orto metil karbonlarına aittir. Fenil halkasının para konumuna bağlı metil karbonuna ait pik 20.79 ppm'de, meta konumundaki ise 21.04 ve 21.52 ppm de rezonansa gelmiştir. 120.86 ve 121.21 ppm' deki iki ayrı pik $-CH=CH$ gruplarındaki karbon atomlarına aittir. Fenil halkasındaki meta karbonları sırasıyla 126.18, 126.23, 126.72, 127.00 ppm de, orto karbonları ise 129.13, 129.19, 131.24, 131.38 ppm de ve ipso karbonları ise 145.11 ppm de gelmiştir. Duril halkasının iki para karbonu 131.58, 131.66 ppm de, meta ve orto karbonları sırasıyla, 131.70, 132.03, 133.55, 133.77, 134.03, 134.20, 135.35, 135.40 ppm de gözlenmiştir. Ayrıca duril halkasının ipso konumundaki 2 karbonu 144.82 ppm' de rezonansa gelmektedir.



Şekil 4.19. Bileşik 22'nin Oda Sıcaklığında CDCl_3 içerisindeki ^{11}B -NMR Spektrumu.

^{11}B -NMR spektrumunda 46.00 ppm' de görülen pik yapıda tek bor atomunun olduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer literatürdeki benzer diazodiborin ve diborinan yapılarıyla (^{11}B -NMR δ : 46.0) benzerlik göstermektedir (Berndt vd., 2004). Böylece bileşik 22'nin yapısı aydınlatılmıştır.

5. SONUÇ

Bu tez ile 2,3-diduril-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin **19**, 2,3-dimezitol-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin **20**, 2,3-tris(trimetilsililmetilen)-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin **21**, 2,3-diduril-1,4-bis(2,4-dimetil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin **22** bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu ilk kez monosiklik olarak gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen bileşiklerin oksijen ve neme karşı çok hassas olmalarından dolayı tüm deneysel çalışmalar kuru argon atmosferi altında Schlenk tekniği kullanılarak yapılmıştır. Yeni bileşiklerin karakterizasyonu ^1H , ^{13}C ve ^{11}B Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) ile yapılmıştır. Ayrıca **19** numaralı bileşiğin kristal yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle tayin edilmiştir.

2,3-diduril-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin **19**'un sentezi bis(p-metilfenil)-1,2-etilendiiminin reaksiyonu sonucu ortaya çıkmıştır. Sentezlenen bu ürün spektroskopik(NMR ve X-Ray) açıdan incelendiğinde yapının bileşik **19** olduğu belirlenmiştir. 1,4,2,3 diazadiborin gövdesinin diğer gövdelere oranla 10kcal/mol gibi küçük bir enerjiyle daha kararlı olduğu belirlenmişken, monosiklik olarak ilk sentezi gerçekleştirilmiştir. Borazin (anorganik benzen) halkasındaki B-N bağ uzunları (1.44 \AA) ile karşılaştırıldığında, bileşik **19**'un B-N bağ uzunlukları 1.42 \AA olarak belirlenmiştir. X-ray kristal yapısının NBO, NICS ve NPA analizleri yapılmış ve bu sonuçlara göre, B1-N1 arasında bir çift bağın olduğu ve N1'in σ -bağına katkısı %79.17, B1'in ise %20.13, N atomunun $sp^{1.34}$ B atomunun ise $sp^{2.65}$ hibritleşmesi yaptığı öngörülmüştür. B1-N1 arasındaki bağların π -bağına katkıları ise N- %86.31 B- %13.69 olarak hesaplanmış ve bu bağların sadece p-orbitallerinden oluştuğu görülmüştür. Diazadiborin halkasının aromatikliğini incelemek üzere bu halka için Çekirdek Bağımsız Kimyasal Öteleme (NICS) indisi hesaplanmıştır. Bu indis halka merkezindeki manyetik perdelemenin negatif işaretli hali olarak tanımlanır. NISC(0) ve NICS(1) değerleri, halka merkezinde ve merkeze dik eksen üzerinde halka merkezinden 1 \AA uzaklıktaki NICS değerleridir. Başka bir NICS aromatiklik indisi olan NICSzz değerleri ise manyetik perdeleme tensörünün zz bileşenini betimlemektedir. (NOT: Burada manyetik perdeleme tensörünü şöyle tanımlamak gerekir. İlgili bölgede her doğrultuda manyetik perdelemenin değeri farklıdır. Sadece x, y, z eksenlerinde değil, x-y ekseninin arasındaki eksen boyunca da, x-z eksenini arasındaki eksen

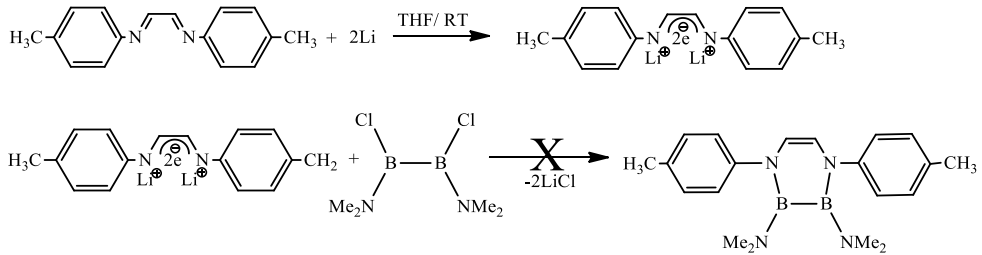
boyunca manyetik perdeleme farklı değerler alabilmektedir. Bu sebeple manyetik perdeleme **tensor** ile ifade edilmiş ve z eksenini boyuncaki değeri de z-bileşeni ile değil zz bileşeni ile ifade edilmiştir). NICS değerlerinin negatif olması, halkanın aromatik olduğunu, pozitif olması da anti-aromatik olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada hesaplanan NICS değerleri şöyledir: Bileşik **19** ve Şekil 4.8.(Uyanık, 2013) moleküllerin sırasıyla NICS(0) -1.1262, -1.3424, NICS(0)zz 5.2047, 12.6500, NICS(1) -2.3251, -1.4532 ve NICS(1)zz -8.3093, -0.6962 olarak hesaplanmıştır. Benzen halkasının NICS değerleri ile karşılaştırıldığında bu çalışmadaki diazadiborin halkalarının benzene göre %10 aromatiklik gösterdiği belirlenmiştir. Bu verilere göre ise herhangi bir π - delokalizasyonunun olmadığı sonucu çıkmaktadır.

2,3-tris(trimetilsililmetilen)-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin **21'** in sentezi gerçekleştirilmiş ve ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -NMR spektrumları alınarak yapı aydınlatılmıştır. Böyle bir gövde ilk kez sentezlenmiş ve bu bileşik bisiklik olarak adlandırılmaktadır.

2,3-dimezitol-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin **20**, 2,3-diduril-1,4-bis(2,4-dimetil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin **22** bileşiklerinin sentezlerinde ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -NMR spektrumları ile belirlenmiştir.

2,3-diduril-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin spektroskopik olarak açıklandıktan sonra ligand potansiyeli taşıyabileceği vurgulanmış ve bu sentezlenen bileşik ile ilgili üç çalışma yapılmıştır. 2,3-diduril-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin, THF içerisinde aktif lityum ile 2 gün boyunca karıştırıldı. Anyonun ^{11}B NMR alındı fakat molekülün indirgenmediği görüldü. Diğer bir çalışmada ise 2,3-diduril-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin bileşiğinden bir miktar alındı ve üzerine $\text{Mo}(\text{CO})_6$ metal kompleksi konuldu. Yağ banyosunda düzenli sıcaklık artışı sağlanarak yaklaşık 90 °C de erime sağlandı. Oda koşullarına gelindiğinde ise hegzan verilerek başta turuncu olan renk yeşil olarak gözlemlendi. Bu bileşiğin ^{11}B NMR alındı ve böyle bir kompleksin oluşmadığı belirlenmiştir. 2,3-diduril-1,4-bis(p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborin bileşiği ile $\text{Mo}(\text{CO})_6$ metal kompleksi aynı balona alındı ve UV spektrofotometre ile ışınıldı. Yine ^{11}B NMR alındı ve reaksiyonun oluşmadığı görüldü.

Bu tez kapsamında hacimli gruplar taşıyan diamin bileşiklerinin iminyum tuzları üzerinden diboranlarla reaksiyonu sonucu oluşan yapılar izole edilmiş ve literatüre kazandırılmıştır. Sentezde hacimli diamin bileşiklerinin kullanılmasının sebebi, bu grupların sterik engeli artırarak reaksiyonun tek ürüne yönelmesini sağlayacağına düşünülmesidir. Doğal olarak reaksiyonlarda sterik engelin artması aktif merkezlere saldırıyı azaltacağından tek ürüne ya da daha az ürünler yönünde reaksiyonun yürütmesine neden olacağı düşünülmüş ve gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında, bu tez kapsamında ilk kez monosiklik olarak sentezlenen 1,4,2,3-Diazadiborin türevlerinin ligand potansiyeli taşımalarından dolayı geçiş metalleri ile reaksiyonları incelenmiş ve hedeflenen ürünler gerçekleştirilememiştir.



2,3-Dimetilamin-1,4-bis (p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborinin reaksiyonu

Bileşik 19, 20 ve 21'in sentezi farklı diboranlar ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Fakat 1,2-diklor-1,2-bis(dimetilamin)diboranın bis(p-metilfenil)-1,2-etilendiimin ile reaksiyonu 6-7 deneme sonucunda NMR verilerine göre sentezlenememiş ve 2,3-Dimetilamin-1,4-bis (p-metil fenil)-1,4,2,3 diazadiborinin oluşmamıştır. Şekil 4.1.8 de ise 1,2-diklor-1,2-bis(dimetilamin)diboranın, bis(1,4-dimetilfenil)-1,2-etilendiimin ile reaksiyonu sonucu 2,3-Dimetilamin-1,4-bis (2,4-dimetil fenil)-1,4,2,3 diazadiborinin sentezlenmiş ve kristali mevcuttur(Uyanık, 2013). Kullanılan diboran bileşiği aynı olmasına rağmen moleküllerden biri oluşmamıştır. Bunun nedeni, bis(p-metilfenil)-1,2-etilendiimin de azot üzerindeki elektron çiftlerinden dolayı elektron yoğunluğu fazladır. Dianyonun fenil halkasının orto konumu boş olmasından dolayı azot atomu elektronca zengin olup, yine elektronca zengin ve elektron yoğunluğu azot atomundan bor atomuna doğru olan 1,2-diklor-1,2-bis(dimetilamin)diboranın verilmesi sonucu halka kapanması gerçekleşmemiştir.

Fakat bis(1,4-dimetilfenil)-1,2-etilendiimin de ise orto konumda yer alan metil protonları ile azot atomu üzerindeki elektron çiftleri etkileşime girerek, oluşan dianyonu kısmen korumaktadır. Böylece dianyonda azot üzerindeki elektron yoğunluğu kısmen azaltılmaktadır. Elektronca zengin olan 1,2-diklor-1,2-bis(dimetilamin)diboranın bu dianyon üzerine verilmesi sonucu da halka kapanması gerçekleşmiştir(Uyanık, 2013)

KAYNAKLAR

- Abouhamza, B., Ali, M.A., Allaoud, S., Blacque, O., Karim, A., Frange, B. 2001. Two atropisomers of tricarbonyl[h6-7-chloro-3-(3'-chloro-2'-methylphenyl)-2, 4, 8-trimethyl 1, 2, 3, 4-tetrahydro-2, 4-dibora-1, 3-diazanaphthalene]chromium (0). **Acta Cryst**, C57: 796.
- Allaoud, S., Frange, B. 1986. Heterocycles related to 2,4-dibora 1,3-diazarobenzene. **Phosphorus and Sulfur**, 28: 129.
- Allaoud, S., Karim, A., Mortreux, A., Petit, F., Frange, B. 1989. Synthesis and characterization of diboradiazaronaphthalenetricarbonylchromium complexes. **J. Organomet. Chem**, 379: 89.
- Angharad Baber R., Jonathan P. H., Charmant, Alistair J. R., Cook, N.E., Mairi F., Norman N.C., Orpen G.A., Christopher A., John M. 2005. Primary amido substituted diborane (4) compounds and imidodiborate (4) anions. **Dalton Trans**, 2: 3137-3139.
- Barnes, K.R., Kliegman, M.J. 1970. Reaction of Glyoxal with Aromatic Primary Amines. **J. Org. Chem**, 35: 9.
- Bauer, S.H. 1938. The Structures of the Hydrides of Boron. IV. B_2NH_7 and $B_3N_3H_6$. The Structure of Dimethylamine. **J. Am. Chem. Soc**, 60: 524.
- Becher, H.J., Frick, S. 1958. Darstellung und infrarot spektroskopische Untersuchung phenylsubstituierter Borazolderivate. **Z.Anorg. allg. Chem**, 83: 295.
- Bowser, J.R., Jelski, D.A., George, T.F. 1992. Stability and Structure of $C_{12}B_{24}N_{24}$: A Hybrid Analog of Buckminsterfullerene. **Inorg. Chem**, 31: 154.
- 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.

- Brothertoan, R.J., McCloskey, A.L., Petterson, L.L., Steinberg, H. 1960. Tetra-(amino)-diborons. **J. Am. Chem. Soc.**, 82: 6241-6245.
- Brown, C.A., Laubengayer, A.W. 1955. B-Trichloroborazole. **J. Am. Chem. Soc.**, 77: 3699-3700.
- Carmalt, C.J., Clegg, W., Cowley, A.H., Lawlor, F.J., Marder, T.B., Norman, N.C., Rice, C.R., Sandoval, O.J., Scott, A.J. 1997. Isolation and structural characterisation of novel compounds containing B₄O₂ rings. **Polyhedron**, 16: 2325.
- 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.
- Chalvet, O., Daudel, R. 1964. LCAO-MO Calculations on Boron Compounds II. Borazines. **Advances in Chemistry**, 42: 251.
- Dewar, M. J. S. 1964. Heteroaromatic Boron Compounds. **Pog. Boron Chem**, 1: 235.
- Doreksen, R.J., Thakkar, A.J. 1998. Structures, vibrational frequencies and polarizabilities of diazaborinines, triazadiborinines, azaboroles and oxazaboroles. **J. Phys. Chem. A**, 102: 4679.
- Emslie, D.J.H., Piers, W.E., Parvez, M. 2003. 2,2'-Diborabiphenyl; A Lewis Acid Analogue of 2,2'-Bipyridine. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 42: 1251-1255.
- Foster, T.D., Krahulic, K.E., Tuononen, H.M., McDonald, R., Parvez, M., Roesler, R. 2006. A σ -Donor with a Planar Six- π -Electron B₂N₂C₂ Framework: Anionic N-Heterocyclic Carbene or Heterocyclic Terphenyl Anion. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 45: 6356.
- Foster, R. 1962. π -charge-transfer complexes of hexamethylborazole. **Nature**, 195: 490 – 491.

- Frankland E. 1862. Ueber eine neue Reihe organischer Verbindungen, welche Bor enthalten. **Liebigs Ann**, 124: 129- 157.
- Frange, 1973. B. Bull. Preparation et etude des N-tri- α -naphtyl borazines (α - $C_{10}H_7NBR$)₃(R = Cl, CH₃, H) et des heterocycles derives de l' α -naphtyl-3 dibora-2,4 diazaro-1,3 phenanthrene (α - $C_{10}H_7NBR$)₂(R = Cl, CH₃, H). **Soc. Chim**, 2165.
- Fritsch, A.J. 1977. Chemistry of Heterocyclic Compounds: Special Topics in Heterocyclic Chemistry, 30: 318.
- Gotze, R., Nöth, H. 1978. Tricarbonylchromkomplexe von benzodiazaborolen, phenylboranen und verwandten verbindungen. **J. Organomet. Chem**, 145: 151.
- Görgülü, A.O. 1997. Borazin ve bazı borazin türevlerinin sentezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- Gutmann, V., Meller, A., Schlegel, R. 1963. B,B'-Bis(borazyl) und B,B'-Polyborazylenderivate. **Mh. Chem**, 94: 1071.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. 2001. Chemistry of the Elements, Butterworth Heinemann Publish., Second Edition, Oxford, Chap. 6.
- Huheey, J. E. 1978. "Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity" Harper and Row Publishers 2nd Edition, 701-706.
- Harshberger, W., Lee, G., Porterand, R.F., Bauer, S. H. 1969. Structure of borazine. **Inorg. Chem**, 8: 1683.
- Homer, H., Nöth, H., Knizek, J., Ponikwar, 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.

- Jaska, C.A., Emslie, D.J.H., Bosdet, M.J.D., Piers, W.E., Sorensen, T.S., Parvez, M. 2006. Triphenylene Analogues with B₂N₂C₂ Cores: Synthesis, Structure, Redox Behavior, and Photophysical Properties. **J. Am. Chem. Soc.**, 128: 10885.
- Jones, R.G., Kinney, C.R. 1939. Organoboron-nitrogen Compounds. I. The Reaction of Boron Chloride with Aniline. **J. Am. Chem. Soc.**, 61: 1378–1381.
- Kar, T., Elmore, D.E., Scheiner, S. 1997. BN-Naphthalene and Carbon-Containing Derivatives. **J. Mol. Struct.(Theochem)**, 392: 65.
- Kausamo, A., Tuononen, H.M., Krahulic, K.E., Roesler, R. 2008. N-Heterocyclic Carbenes with Inorganic Backbones: Electronic Structures and Ligand Properties. **Inorg. Chem.**, 47: 1145.
- Köster, R., Iwasaki, K. 1964. Boron Compounds VI. New Compounds with Boron-Nitrogen Bonds. **Adv. Chem. Ser.**, 42: 157.
- Laubengayer, A.W., Moews, P.C., Jr., Porter, R.F., 1961. The Condensation of Borazine to Polycyclic Boron-Nitrogen Frameworks by Pyrolytic Dehydrogenation. **J. Am. Chem. Soc.**, 83: 1337-1342.
- Lewis G.N., Franklin Inst J. 1938. Acids and Bases. **National Academy of Sciences**, 226-293.
- Lonsdale, K., Toor, E.W. 1959. Diamagnetic anisotropy of symm. C₆H₃Br₃, C₆H₃Cl₃ and of B-B₃N₃H₃Cl₃. **Acta Cryst**, 12: 1048.
- Lu, J.S., Ko, B.S., Walters, R.N., Kang, Y., Sauriol, F., Wang, S. 2013. Formation of Azaborines by Photoelimination of B,N-Heterocyclic Compounds. **Angew. Chem**, 125: 4642-4646.
- Marder, T.B., Norman, N.C. 1998. Unsupported boron-carbon σ -coordination to platinum as an isolable snapshot of σ -bond activationtop. **Journal of Catalysis**, 5: 63-73.

- Maringgele, W., Noltemeyer, M., Meller, A. 1997. Bis (diorganylamino) dihalodiboroxanes as Building Blocks for Boron Heterocycles. **Organometallics**, 16: 2276.
- Massey, S. T., Zoellner, R. W. 1991. MNDO Calculations on Borazine Derivatives. **Inorg. Chem**, 30: 1063-1066.
- Mooney, E.F., 1962. Some observations on the proton magnetic resonance of N-methyl and N-ethylborazoles. **Spectrochimica Acta**, 18: 1355.
- Nöth, H., Beyer, H. 1960. Preparation and properties of mono-substituted triethylamine-boranes. **Chem. Ber**, 93: 928.
- Nöth, H., Dorochoy, A.W., Fritz, P., Pfab, F. 1962. Beiträge zur Chemie des Bors. XVI. Dialkylamino-chloro-borane. **Z. Anorg. Allg. Chem**, 92: 318-293.
- Nöth, H., Fritz, P. 1963. Zur Kenntnis der Symmetrischen dialkyl-Dibor-bis-dimetilamit. **Z. Anorg. Allg. Chem**, 324: 129.
- Nöth, H., Knizek, J., Ponikwar, W. 1999. A Boron–Boron Double Bond in the Dianions of Tetra(amino)diborates. **Eur. J. Inorg. Chem**, 1931-1937.
- Niedenzu, K., Dawson, J.W., 1965. Boron-Nitrogen Compounds, Springer-Verlag, Berlin, Chap. 3.
- Ishiyama, T., Matsuda, N., Miyaura, N., Suzuki A. 1993. Platinum(0)-Catalyzed Diboration of Alkynes. **J. Am. Chem. Soc**, 115: 11018-11019.
- Özkar, S., Tunalı, N., 1993, Anorganik Kimya, Ankara.
- Paciorek, K.J.L., Kratzer, R.H., 1988. Boron nitride preceramic polymer studies **Ceram. Eng. Sci. Proc**, 9: 993-1000.
- Präsang, C., Sahin, Y., Hofmann, M., Geiseler, G., Massa, W., Berndt, A. 2004. Syntheses and Reactions of a Stable 1,2-Dichloro-1,2-diborolane and Aromatic Tetraboranes. **Eur. J. Inorg. Chem**, 3063-3073.

- Ring, M.A., Koski, W.S. 1961. B11 Quadrupole Coupling Constants in Trimethoxyboroxine and N-Trimethylborazole. **J. Chem. Phys.**, 35: 381.
- Rizzo, A., Frange, B. 1974. Preparation et etude des N-tri- α -naphtyl borazines (α -C₁₀H₇NBR)₃ (R = Cl, CH₃, H) et des heterocycles derives de l' α -naphtyl-3-dibora-2,4 diazaro-1,-phenanthrene (α -C₁₀H₇NBR)₂ (R = Cl, CH₃, H). **J. Organomet. Chem.**, 76: 1.
- Schaeffer, G.W., Anderson, E.R., 1949. The Preparation of Trimethylamineborine, N-Trimethylborazole and N-Dimethylaminoborine. **J. Am. Chem. Soc.**, 71: 2143.
- Schreyer, P., Paetzold, P., Boese, R. 1988. Reaktionen der Diazadiboretidine Cyclobutadien-homologen. **Chem. Ber.**, 121: 195.
- Siebert, W., Weis, N., Pritzkow H. 1999. Syntheses, Structures, and Coordination of Diborylbipyridines and Bipyridinediborates. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 3: 393-398.
- Sibert, W., Full, R., Schmidt, H., Von Seyerl, J., Halstenberg, M., Huttner, G. 1980. Strukturen des 4,5-diethyl-3,6-dimethyl-1,2-diaza-3,6-diborins und des entsprechenden tricarbonylchrom-komplexes. **J. Organomet. Chem.**, 191: 15.
- Sibert, W., Full, R. 1976. 1,2-Diaza-3,6-dibora-4-cyclohexene) tricarbonylchromium. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 15: 45.
- Stock, A., Wiebel, R. 1932. Die Konstitution des B₃N₃H₆. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, 203: 228.
- Stock, A. 1963. Hydrides of Boron and Silicon, Cornell Uni. Press Ithaca N.Y.
- Thozet, A., Allaoud, S., Zair, T., Karim, A., Frange, B. 1991. Synthèse d'heterocycles bore-azote-carbone Structure cristallographique du diméthyl-2,4 o-tolyl-3 méthyl-8 dibora-2,4 diazaro-1,3 naphthalène. **J. Organomet. Chem.**, 406: 269.

- 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.
- Uyanık, S. 2013. Boranların Karboksilik Asit Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
- Wagner, R.I., Bradford, J.L. 1962. Preparation of Some Unsymmetrically Substituted Borazines. **Inorg. Chem.**, 1: 93–98.
- Wartik T., Moore R., Schlesinger H. I. 1949. Derivatives of diborine. **J. Am. Chem. Soc.**, 71: 3265-3266.
- Watanabe, H., Narisada, M., Nakagawa, T., Kubo, M. 1960. Infrared absorptions of borazole derivatives. **Spectrochimica Acta**, 16: 78.
- Watanabe, H., Ito, K., Kubo, M. 1960. The Diamagnetic Anisotropy of a Borazole Ring. **J. Am. Chem. Soc.**, 82: 3294–3297.
- Waugh, J.S., Fessenden, R.W. 1957. Nuclear resonance spectra of hydrocarbons : the free electron model. **J. Am. Chem. Soc.**, 79: 846.
- Weber, L. 2008. Recent Developments In The Chemistry Of 1,3,2-Diazaborolines-(2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles). **Coord. Chem. Rev.**, 252: 1–31.
- Weber, L. 2001. The Chemistry Of 1,3,2-Diazaborolines (2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles). **Coord. Chem. Rev.**, 215: 39–77.
- Wideman, T., Sneddon, L.G. 1995. Convenient Procedures for the Laboratory Preparation of Borazine. **Inorg. Chem.**, 34: 1002-1003.
- Wiberg, E. 1948. Das anorganische Benzol $B_3N_3H_3$ und seine Methylhomologen. **Naturwissenschaften**, 35: 182.
- Wiberg, E., Bolz, A. 1940. Das "Anorganische Benzol" $B_3N_3H_3$. **Ibid**, 73: 209.

Xia, X., Jelski, D.A., Bowser, J.R., George, T.F. 1992. MNDO Study of Boron-Nitrogen Analogues of Buckminsterfullerene. **J. Am. Chem. Soc.**, 114: 6493.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Osman BURGAZ

Doğum Yeri Ve Tarihi :Milas/21.07.1991

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Kafkas Üniversitesi, FEF, Kimya Bölümü, 2009-2010
Adnan Menderes Üniversitesi, FEF, Kimya Bölümü, 2010-2013

Pedagojik Formasyon : Adnan Menderes Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, 2013-2016

Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013-2016

Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

A) Makaleler

- H. Can Söyleyici, Sultan Uyanık, Resul Sevinçek, Erkan Fırıncı, Banu Bursalı, Osman Burgaz, Mühittin Aygün, Yüksel Şahin. Synthesis and structures of monocyclic 1,4-diaza-2,3-diborane species, Inorganic Chemistry Communications. 61(2015)214–216.

İLETİŞİM

E-Posta Adresi : osmanbrgz091@gmail.com

Tarih :12/02/2016