

T.C.

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR TÜREVİ KİMYASALLARLA ÇEŞİTLİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ
VE UYGULAMALARI**

Salih PAŞA

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

EYLÜL 2014

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Salih PAŞA tarafından yapılan “*Bor Türevi Kimyasallarla Çeşitli Bileşiklerin Sentezi ve Uygulamaları*” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ahmet GÜL
Üye : Prof. Dr. Hamdi TEMEL (Danışman)
Üye : Doç. Dr. Akın BAYSAL
Üye : Doç. Dr. Murat AYDEMİR
Üye : Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 17/09/2014

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

...../...../.....

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmanın ortaya çıkmasında desteğini esirgemeyen, deneyim ve eşsiz bilgilerinden yararlandığım tez danışmanım ve her yוניyle örnek akademisyen, bilim adamı Prof. Dr. Hamdi TEMEL'e şukranlarımı sunarım.

Tezimin biyolojik uygulamalarının yapılmasında bilgi ve tecrübelerini bizimle paylaşan değerli bir bilim insanı Prof. Dr. Fikrettin şAHİN'e ve çalışma arkadaşları Selami DEMİRCİ ve Ayşegül DOĞAN'a, antioksidan aktivite çalışmalarına yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Mehmet BOĞA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Fiziksel ve katalitik çalışmalarım sırasında desteklerini gördüğüm Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK ve Doç. Dr. Murat AYDEMİR'e ve grup arkadaşları Duygu, Özge, Uğur ve Cezmi'ye yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü yükü omuzlayan doktora arkadaşlarım Metin ATLAN, Mustafa Abdullah YILMAZ ve NEDİM GÜRLER'e, lisans kimya ğrencilerimizden Eylem ÖZYAKIşIR'a, yüksek lisans arkadaşlarımızdan Ömer ERDOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel ve uygulama basamağında her türlü analiz ve karakterizasyonun yapılmasında imkânlarından faydalandığım Dicle Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi(DÜBTAM)'ne teşekkürlerimi iletirim.

Hayatım boyunca maddi manevi desteğini gördüğüm değerli aileme de saygılarımı sunar teşekkür ederim.

Doktora tezimi 14-EZF-14 nolu proje ile destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (DÜBAP)'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IX
ABSTRACT	X
ÇİZELGE LİSTESİ	XI
ŞEKİL LİSTESİ	XIII
KISALTMA VE SİMGELER	XXI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Bor	1
1.2. Bor Nitrürün (BN) Uygulamaları	3
1.3. Bor Kafesleri (Bor Klastırları).....	4
1.4. Bor Elementinin ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları	5
1.5. Borun Basit Hidrürleri	5
1.5.1. Boranlar	5
1.5.2. Hidroborasyon	6
1.6. Hidrojen Depolamasında Bor	7
1.7. Bor Trihalojenürler	8
1.8. Bor Oksijen Bileşikleri	8
1.9. Borun Azotla Bileşikleri	9
1.10. Metal Boritler	10
1.11. Boronik Asitler	12
1.11.1. Yapı ve Bağlanma	12
1.11.2. Fiziksel Özellikleri ve Kullanımı	12
1.11.3. Güvenlik tanımlamaları	13
1.11.4. Asidik karakter	13
1.11.5. Suda Kompleksleşme Dengesi ve Boronat Anyonunun Yapısı.....	14

1.12. Bor İçeren Bileşiklerin Kimyası	15
1.12.1. Bor-Azot Bağları ve Sentezdeki Uygulamaları.....	15
1.12.1. Hidroborasyon ve Asimetrik Sentezde Borun Orijini	15
1.12.2. Boronik Asit ve Dioller Arasında Kovalent Etkileşimler	15
1.13. Magnezyum dibor Süperiletkenleri.....	17
1.14. Kanser Tedavisinde Bor Bileşikleri	18
1.15. Borun Besinlerle Etkileşimi ve Terapötik(Tedavi Edici) Kullanımı	19
1.16. Besinlerde Bor Kaynakları.....	19
1.17. Metabolizma	20
1.18. Biyolojik Fonksiyonlar	20
1.19. Yokluk Belirtileri ve Semptomları.....	21
1.20. Besin Etkileşimleri.....	22
1.21. Hormon Etkileşimleri.....	23
1.22. Borun Klinik Uygulamaları	23
1.22.1. Eklem İltihabı.....	23
1.22.2. Toksikoloji	24
1.22.3. Dozaj.....	24
1.23. Antioksidanlar.....	25
1.24. Boyaya Duyarlı Güneş Hücreleri (DSSC: Dye-Sensitized Solar Cell).....	27
1.24.1. DSSC'lerin Tarihsel Gelişimi	27
1.24.2. DSSC'lerin Yapısı	28
1.24.3. Boya İle Duyarlı Hale Getirilmiş Güneş Gözelerinde (DSSC) Kullanılan Boyalar.....	31
1.23.4. DSSC'nin Avantajları	31
1.24.5. DSSC'lerin Dezavantajları;.....	32
1.25. Hidrojenasyon	32
1.25.1. Transfer Hidrojenasyon	32

1.25.2. Transfer Hidrojenasyonda Hidrojen Kaynakları	34
1.25.3. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Katalizör Aktive Edicileri	35
1.25.4. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Substratlar	35
1.25.5. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Katalizörler	35
1.25.6. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Ligandlar	36
1.25.7. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Ligandların Özellikleri	36
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	39
3. MATERYAL VE METOT	55
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	55
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	55
3.3. Bor Türevi Bileşiklerin Sentezi	57
3.3.1. (5E,9E)-16-fenil-7,8-dihidro dibenzo[d,l][1,3,7,10,2]dioksa diaza boro siklo tridesine Bileşiğinin Sentezi (L ¹ -B ¹)	57
L ¹ sentezi: 2,2'-(1e,1'e)-(etan-1,2-diilbis(azan-1-il-1-yilidene)) bileşiğinin sentezi	57
3.3.2. ((5E,9E)-16-(4-metoksi-3-metilfenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l][1,3, 7,10,2] dioksa diaza boro siklotridesin Bileşiğinin Sentezi (L ¹ -B ²)	58
3.3.3. (5E,9E)-16-(4-metoksifenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l] [1,3,7,10,2] dioksa diaza boro siklotridesin Bileşiğinin Sentezi (L ¹ -B ³).....	59
3.3.4. (5E,9E)-16-(6-metoksinaftalen-2-il)-7,8-dihidro dibenzo[d,l][1,3,7, 10,2] dioksa diaza bora siklotridesin Bileşiğinin Sentezi (L ¹ -B ⁴).....	60
3.3.5. (5E,9E)-16-(4-metil-3-nitrofenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l] [1,3,7,10, 2] dioksa diaza bora siklotridesin Bileşiğinin Sentezi (L ¹ -B ⁵).....	61
3.3.6. 2,2'-(propan-1,3-diilbis(azan-1-il-1-yiliden)) bis(methan-1-il-1-yiliden) diphenol Bileşiğinin Sentezi (L ²).....	62
3.3.7. 17-fenil-8,9-dihidro-7H-ibenzo[d,m] [1,3,7,11,2] dioksa diaza bora siklotetradecin Bileşiğinin Sentezi (L ² -B ¹).....	62
3.3.8. 17-(4-metoksi fenil)-8,9-dihidro-7H-dibenzo[d,m] [1,3,7,11,2] dioksa diaza bora siklotetradecin Bileşiğinin Sentezi (L ² -B ²)	63
3.3.9. (S,Z)-1-((1-hidroksi bütan-2-ilimino)metil)naftalen-2-ol Bileşiğinin Sentezi (L ³)	64
3.3.10. (S,Z)-5-etil-2-fenil-4,5-dihidro nafto[2,3-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik	

Bileşiminin Sentezi (L ³ -B ¹).....	65
3.3.11. (S)-3-etil-6-(6-metoksi naftalen-2-il)-3,4-dihidro nafto [1,2-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik Bileşiminin Sentezi (L ³ -B ²)	66
3.3.12. 1-((S,E)-5-etil-4,5-dihidro nafto[2,3-h] [1,3,6,2]diokso azaboronik-2-il)-4-((S,Z)- 5-etil-4,5-dihidro nafto [2,3-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik-2-il) benzene Bileşiminin Sentezi (L ³ -B ³).....	67
3.3.13. (S,Z)-5-etil-2-(4-metil-3-nitrofenil)-4,5-dihidro nafto [2,3-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik Bileşiminin Sentezi (L ³ -B ⁴).....	68
3.3.14. Sodyum Bor Hidrür ile Dietilen Glikol Dimetil Eterden Kiral Kristallerin Sentezi [C ₆ H ₁₄ NaO ₃ ⁺ , H ₄ B ⁻] (B ¹)	69
3.3.15. 3,5-Lutidin ve NaBH ₄ Reaksiyonundan [C ₁₄ H ₂₂ BN ₂ Na] Tek Kristallerinin Sentezi (B ²)	69
3.3.16. 2-fenilbenzo[d][1,3,2]dioksaborol-4-ol Bileşiminin Sentezi (B ³)	70
3.3.17. 2-(6-metoksi naftalen-2-il)benzo[d] [1,3,2] dioksaborol-4-ol Bileşiminin Sentezi (B ⁴)	71
3.3.18. (5S)-5-(4-hidroksi fenil)-11-fenil-6,10,12-trioksa-11-boratri siklo [7.3.3.0 ² ,7] trideka-1(13),2(7),8-trien-3-on Bileşiminin Sentezi (B ⁵).....	72
3.3.19. 3-((4-(hidrazin karbonil) fenilimino)metil) fenil boronik asit Bileşiminin Sentezi (B ⁶).....	72
3.3.20. 3-((2,6-dimetoksifenil imino) metil) fenil boronik asit Bileşiminin Sentezi (B ⁷)	73
3.3.21. 3-((4-asetilfenil imino) metil) fenil boronik asit Bileşiminin Sentezi (B ⁸).....	74
3.3.22. 3-((2,6-dimetoksifenilimino)metil)-4-florofenilboronik asit Bileşiminin Sentezi (B ⁹).....	75
3.3.23. 3-((4-asetil fenil imino) metil)-4-floro fenil boronik asit Bileşiminin Sentezi (B ¹⁰).....	75
3.3.24. 3-((4-asetilfenil imino) metil)-4-metoksi fenil boronik asit Bileşiminin Sentezi (B ¹¹).....	76
3.4. Antimikrobiyal ve Antikanser deneyleri.....	77

3.5.	Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu (MİK) Tayini	77
3.5.	Antikanser Etkinlik Değerlendirmesi	78
3.6.	Antioksidan Tayin Yöntemleri	79
3.6.1.	β -Karoten-Linoleik Asit Yöntemi (Toplam Antioksidan Aktivite Tayini)	79
3.6.2.	DPPH (1,1-Difenil-2-Pikrilhidrazil) Serbest Radikal Giderim Yöntemi.....	80
3.6.3.	ABTS Katyon Radikali Giderim Aktivitesi.....	80
3.6.4.	CUPRAC Yöntemi	81
3.7.	Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonu	81
3.8.	Boyaya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Hazırlanması (DSSC).....	82
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	85
4.1.	<i>(5E,9E)-16-fenil-7,8-dihidro dibenzo[d,l] [1,3,7,10,2] dioksa diaza bora siklo tridesin</i> Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L^1-B^1).....	85
4.2.	<i>((5E,9E)-16-(4-metoksi-3-metil fenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l] [1,3, 7,10,2] dioksa diaza boro siklotridesin</i> Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L^1-B^2).....	90
4.3.	<i>(5E, 9E)-16-(4-metoksi fenil)-7,8-dihidro dibenzo [d,l] [1,3,7,10,2] dioksa diaza boro siklotridesin</i> Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L^1-B^3)	97
4.4.	<i>(5E,9E)-16-(6-metoksi naftalen-2-il)-7,8-dihidro dibenzo [d,l] [1,3,7,10,2] dioksa diaza boro siklotridesin</i> Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L^1-B^4).....	103
4.5.	<i>(5E,9E)-16-(4-metil-3-nitrofenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l][1,3,7,10,2] dioksa diaza boro siklotridesin</i> Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L^1-B^5).....	109
4.6.	<i>17-fenil-8,9-dihidro-7H-ibenzo[d,m] [1,3,7,11,2] dioksa diaza bora siklotetra desin</i> Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L^2-B^1).....	114
4.7.	<i>17-(4-metoksi fenil)-8,9-dihidro-7H-dibenzo[d,m][1,3,7,11,2]dioksa diaza bora siklotetradecin</i> Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L^2-B^2).....	120
4.8.	<i>(S,Z)-1-((1-hidroksi bütan-2-ilimino)metil)naftalen-2-ol</i> Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L^3)	126
4.9.	<i>(S,Z)-5-etil-2-fenil-4,5-dihidro naphtho[2,3-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik</i>	

	Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (L ³ -B ¹).....	128
4.10.	(S)-3-etil-6-(6-metoksinaftalen-2-il)-3,4-dihidro nafto[1,2-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (L ³ -B ²)	133
4.11.	<i>1-((S,E)-5-etil-4,5-dihidro nafto[2,3-h][1,3,6,2]diokso azaboronik-2-il)-4- ((S,Z)-5-etil-4,5-dihidro naphtho[2,3-h] [1,3,6,2]diokso aza boronik-2-il) benzen</i> Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (L ³ -B ³).....	138
4.12.	(S,Z)-5-etil-2-(4-metil-3-nitrofenil)-4,5-dihidro naphtho [2,3-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (L ³ -B ⁴)	144
4.13.	Sodyum Bor Hidrür ile Dietilen Glikol Dimetil Eterden Kiral Kristallerinin Bulgu ve Sonuçları [C ₆ H ₁₄ NaO ₃ ⁺ , H ₄ B ⁻] (B ¹)	150
4.14.	3,5-Lutidin ve NaBH ₄ Reaksiyonundan [C ₁₄ H ₂₂ BN ₂ Na] Tek Kristallerinin Bulgu ve Sonuçları (B ²)	150
4.15.	2-fenilbenzo[d][1,3,2]dioksaborol-4-ol Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (B ³).....	151
4.16.	2-(6-metoksi naftalen-2-il)benzo[d] [1,3,2]dioksa borol-4-ol Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (B ⁴).....	154
4.17.	(5S)-5-(4-hidroksifenil)-11-fenil-6,10,12-trioksa-11-boratri siklo [7.3.1.0 ² ,7] trideka-1(13),2(7),8-trien-3-on Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (B ⁵).....	159
4.18.	3-((4-(hidrazin karbonil)fenilimino)metil)fenil boronik asit Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (B ⁶).....	165
4.19.	3-((2,6-dimetoksifenilimino)metil)fenilboronik asit Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (B ⁷).....	170
4.20.	3-((4-asetilfenilimino)metil)fenilboronik asit Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (B ⁸).....	175
4.21.	3-((2,6-dimetoksi fenil imino)metil)-4-florofenil boronik asit Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (B ⁹).....	180
4.22.	3-((4-asetilfenilimino) metil)-4-florofenil boronik asit Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (B ¹⁰)	184

4.23.	3-((4-asetilfenil imino) metil)-4-metoksi fenil boronik asit Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (B ¹¹)	189
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	197
5.1.	Prostat Kanseri Hücrelerine Karşı Hücre Canlılığı Sonuçları	197
5.2.	Antimikrobiyal Çalışma Sonuçları	199
5.3.	Antioksidan Çalışma Sonuçları	200
5.4.	Transfer Hidrojenasyon Sonuçları.....	202
5.4.	B ¹ Kristallerinin Kiral İndirgemedede Kullanılması	216
5.5.	Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu (DSSC)	218
6.	KAYNAKLAR.....	223
	ÖZGEÇMİŞ	230

ÖZET

Bor minerali ve onun türevleri olan bileşikler; tarımdan sanayiye, tıptan ilaç ve kozmetik sanayisine, enerjiden iletişim araçlarına kadar çeşitli endüstri dallarında farklı malzeme ve ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Böyle birçok alanda kullanılabilir olmasından dolayı günümüzde büyük önem taşımaktadır. Özellikle kanser üzerine yapılan araştırmalardan bor nötron yakalama tedavisi (BNCT), bor ve bor türevi bileşiklerin önemli bir yönünü ortaya koymaktadır. Kısacası bor çalışmaları insanlığın ihtiyaçları için geleceğe ışık tutabilecektir.

Bu tez çalışmasında N, O donör atomlarını içeren 2,2'-(1E,1'E)-(etan-1,2-diilbis(azan-1-il-1-yiliden))bis(methan-1-il-1-yiliden)diphenol ve 2,2'-(propan-1,3-diilbis(azan-1-il-1-yiliden))bis(methan-1-il-1-yiliden)diphenol ligandlarıyla boronik türevi maddeler etkileştirilerek yeni türden bor kompleksleri elde edilmiştir. Sentez basamağında elde edilen tüm bileşikler ¹H & ¹³C NMR, LC-MS-IT-TOF, LC-MS/MS, TGA/DTA, UV-Vis., Elementel Analiz, XRD, SEM, FTIR gibi spektroskopik cihazlar kullanılarak karakterize edilmiştir.

Deneysel basamakta öncelikli olarak ligandların sentezleri gerçekleştirildi. Bu ligandlar ile fenil boronik asitin farklı fonksiyonel gruba sahip formları ile reflaks sistemi kullanılarak borlu bileşikleri elde edildi. Bu kompleksler transfer hidrojenasyonda kullanılarak moleküllerin katalitik etkinliği araştırıldı.

Ayrıca NaBH₄'ün dietilen glikol dimetil eter ve 3,5-lutidin ile tek kristal çalışmaları yapıldı. Bu kristallerden NaBH₄:diglim kristalleri asetofenonun kiral indirgenmesinde kullanıldı. NaBH₄:3,5-lutidin kristallerinin ise X-ışınları ile yapısı aydınlatılarak bor içerikli piridin türevi ile oluşturduğu yeni bileşik araştırmaya eklendi.

Aldehit grubu içeren boronik asit türevleri ile amin grubu içeren aromatik bileşikler etkileştirilerek yeni türden bor içeren imin(C=N) ligandları elde edildi. Bu boronik Schiff bazı ligandları antikanser ve antimikrobiyal amaçlı kullanıldı. Prostat kanser hücreleri üzerine yapılan çalışmalarda sağlıklı hücrelerin canlı kalarak, kanserli hücrelerin canlılığının düştüğü görüldü.

Ayrıca 2,2-difenil-1-pikril hidrazil (DPPH) standardına karşı antioksidan özelliği çalışıldı. Fiziksel uygulamada ise boyaya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) elde edilmesinde kullanıldı. Güneş hücresi olarak kullanılabilme verimleri ölçüldü.

Yapılan tüm uygulamalar, bor türevi olan bu bileşiklerin ilgi çekici bir şekilde birçok disiplinde önemli bir yere sahip olduğunu göstermiştir.

ABSTRACT

Boron and its derivatives have been using in various fields such as agriculture, medicine, pharmaceutical and cosmetic industry, energy and communication tools to get suitable materials for human life. Due to the fact that being usable in many areas it has comprised a great importance. Especially, the cancer treatment activities which one of them was newly developed is Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) has the most significant aspect of using the boron and its different derivatives. Briefly the boron studies may enlighten the future for human demand.

In the present thesis, N and O donor atoms bearing ligands such as *2,2'-(1E,1'E)-(ethane-1,2-diylbis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methane-1-yl-1-ylidene)diphenol* and *2,2'-(propane-1,3-diylbis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methane-1-yl-1-ylidene)diphenol* were treated with various phenyl boronic acid derivatives to synthesize novel boron complexes. All of the boron compounds which were synthesized during the experimental step were characterized by ^1H & ^{13}C NMR, LC-MS-IT-TOF, LC- MS/MS, TGA/DTA, UV-Vis., Elemental Analysis, XRD, SEM, FTIR.

Firstly, the synthesis of ligands which will be employed with boronic compounds was done. The reflux system was used for the reaction between these ligands and substituted aryl boronic acids. Obtained these boron complexes were applied for the transfer hydrogenation reactions to determine the catalytic approaches.

The single crystal producing experiments with NaBH_4 and diethylene glycol dimethyl ether was also studied. The crystals of NaBH_4 :Diglyme were utilized for the reduction of acetophenone to chiral alcohols. NaBH_4 :3,5-Lutidine crystal which is one of the pyridine derivative was also identified by X-ray diffraction.

Furthermore, aldehyde group bearing phenyl boronic acids were reacted with aromatic amines to get boron containing imine ($\text{C}=\text{N}$) ligands. These kind of boronic ligands were used for anticancer and antimicrobial purposes. Prostate cancer cells were treated with boronic compounds and it was seen that the cancer cells decreased while the most of healthy cells are still viable. The antioxidant features were also searched according to standard of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). Dye sensitized solar cells (DSSC) were fabricated to determine the physical properties of boronic ligands.

As a conclusion, the results showed that the obtained boron derivative compounds can significantly occupy an important role in many research disciplines.

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 1 1	Bor trihalojenürlerin özellikleri	2
Çizelge 4. 1	L ¹ -B ¹ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	88
Çizelge 4. 2	L ¹ -B ² Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	94
Çizelge 4. 3	L ¹ -B ³ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	100
Çizelge 4. 4	L ¹ -B ⁴ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	106
Çizelge 4. 5	L ¹ -B ⁵ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	112
Çizelge 4. 6	L ² -B ¹ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	117
Çizelge 4. 7	L ² -B ² Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	123
Çizelge 4. 8	L ³ -B ¹ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	130
Çizelge 4. 9	L ³ -B ² Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	135
Çizelge 4. 10	L ³ -B ³ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	141
Çizelge 4. 11	L ³ -B ⁴ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	147
Çizelge 4. 12	C ₂₈ H ₄₄ B ₂ N ₄ Na ₂ kristaline ilişkin parametreler	151
Çizelge 4. 13	B ⁴ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	157
Çizelge 4. 14	B ⁵ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	162
Çizelge 4. 15	B ⁶ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	167
Çizelge 4. 16	B ⁷ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	172
Çizelge 4. 17	B ⁹ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	182
Çizelge 4. 18	B ¹¹ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri	192
Çizelge 5. 1	Disk Difüzyon Metodu Kullanılarak Test Edilen Maddelerin Zone Çapları	199
Çizelge 5. 2	Katalizör L ¹ -B ¹ Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon	204
Çizelge 5. 3	Katalizör L ¹ -B ² Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon	205
Çizelge 5. 4	Katalizör L ¹ -B ³ Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon	206
Çizelge 5. 5	Katalizör L ¹ -B ⁴ Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon	207
Çizelge 5. 6	Katalizör L ¹ -B ⁵ Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon	208

Çizelge 5. 7	Katalizör L^2-B^1 Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon	209
Çizelge 5. 8	Katalizör L^2-B^2 Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon	210
Çizelge 5. 9	Katalizör L^3-B^1 Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon	211
Çizelge 5. 10	Katalizör L^3-B^2 Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon	212
Çizelge 5. 11	Katalizör L^3-B^3 Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon	213
Çizelge 5. 12	Katalizör L^3-B^4 Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon	214
Çizelge 5. 13	Katalizör B^5 Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon	215

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1. 1	B ₁₂ ikozahedral yapısı	1
Şekil 1. 2	Diboran Yapısı	2
Şekil 1. 3	Bor kafesleri	4
Şekil 1. 4	Hekzagonal BN katmanlarının yapısı	10
Şekil 1. 5	AlB ₂ yapısı	11
Şekil 1. 6	CB ₆ yapısı	11
Şekil 1. 7	X-ışını kristalografisi ile analiz edilen boronik asit türevleri	12
Şekil 1. 8	Boroksin Yapısı	13
Şekil 1. 9	Boronik asitin sudaki iyonlaşma dengeleri	14
Şekil 1. 10	1959’da boronat anyonunun sp ³ ’e karşı sp ²	16
Şekil 1. 11	Boronat Esteri Oluşumu; Bazık Sulu Ortamda Geri Dönüşümlü (A), Aprotik Çözücü İçerisinde Geri Dönüşümsüz (B)	16
Şekil 1. 12	Halkalı boronat esteri oluşumu ile sağlanan Lewis bazlığı	17
Şekil 1. 13	Molekül içi N→B etkileşimi ile bir diole ihtiyaç bırakmadan bor	17
Şekil 1. 14	DSSC’de enerji akışının şematik gösterimi	27
Şekil 1. 15	DSSC’lerin genel yapısı	29
Şekil 1. 16	Çoklu bağların transfer hidrojenasyonla indirgenmesi, Katalizör:	32
Şekil 1. 17	Ketonların “Meerwein-Ponndorf-Verlay (MPV)” yöntemi ile ikincil	33
Şekil 1. 18	Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) mekanizması	33
Şekil 1. 19	2-propanolün hidrojen kaynağı olarak kullanımı	34
Şekil 1. 20	Formik asitin hidrojen kaynağı olarak kullanımı	35
Şekil 1. 21	Metal-ligand bifonksiyonel katalizi yoluyla Ru-	36
Şekil 3. 1	2,2'-(1 <i>e</i> ,1' <i>e</i>)-(etan-1,2-diilbis(azan-1-il-1-yilidene)) bileşiğinin sentezi	57
Şekil 3. 2	(5 <i>E</i> ,9 <i>E</i>)-16-fenil-7,8-dihidro dibenzo[<i>d,l</i>][1,3,7,10,2]dioksa diaza boro	57
Şekil 3. 3	((5 <i>E</i> ,9 <i>E</i>)-16-(4-metoksi-3-metilfenil)-7,8-dihidro dibenzo[<i>d,l</i>][1,3, 7,10,2]	58

Şekil 3. 4	<i>(5E,9E)-16-(4-metoksifenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l] [1,3,7,10,2]</i>	59
Şekil 3. 5	<i>(5E,9E)-16-(6-metoksinaftalen-2-il)-7,8-dihidro dibenzo[d,l] [1,3,7, 10,2]</i>	60
Şekil 3. 6	<i>(5E,9E)-16-(4-metil-3-nitrofenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l] [1,3,7,10,</i>	61
Şekil 3. 7	<i>2,2'-(propan-1,3-diilbis(azan-1-il-1-yiliden)) bis(methan-1-il-1-yiliden) diphenol</i>	62
Şekil 3. 8	<i>17-fenil-8,9-dihidro-7H-ibenzo[d,m] [1,3,7,11,2] dioksa diaza bora</i>	62
Şekil 3. 9	<i>17-(4-metoksi fenil)-8,9-dihidro-7H-dibenzo[d,m] [1,3,7,11,2] dioksa</i>	63
Şekil 3. 10	<i>(S,Z)-1-((1-hidroksi bütan-2-ilimino)metil)naftalen-2-ol Bileşiğinin</i>	64
Şekil 3. 11	<i>(S,Z)-5-etil-2-fenil-4,5-dihidro nafto[2,3-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik Bileşiğinin</i>	65
Şekil 3. 12	<i>(S)-3-etil-6-(6-metoksi naftalen-2-il)-3,4-dihidro nafto [1,2-h] [1,3,6,2] diokso aza</i>	66
Şekil 3. 13	<i>1-((S,E)-5-etil-4,5-dihidro nafto[2,3-h] [1,3,6,2]diokso azaboronik-2-il)-</i>	67
Şekil 3. 14	<i>(S,Z)-5-etil-2-(4-metil-3-nitrofenil)-4,5-dihidro nafto [2,3-h] [1,3,6,2] diokso aza</i>	68
Şekil 3. 15	Sodyum Bor Hidrür ile Dietilen Glikol Dimetil Eterden Kiral Kristallerin	69
Şekil 3. 16	3,5-Lutidin ve NaBH ₄ Reaksiyonundan [C ₁₄ H ₂₂ BN ₂ Na] Tek Kristallerinin	69
Şekil 3. 17	<i>2-fenilbenzo[d][1,3,2]dioksaborol-4-ol Bileşiğinin Sentezi</i>	70
Şekil 3. 18	<i>2-(6-metoksi naftalen-2-il)benzo[d] [1,3,2] dioksaborol-4-ol Bileşiğinin</i>	71
Şekil 3. 19	<i>(5S)-5-(4-hidroksi fenil)-11-fenil-6,10,12-trioksa-11-boratri siklo [7.3.3.0^{2,7}]</i>	72
Şekil 3. 20	<i>3-((4-(hidrazin karbonil) fenilimino)metil) fenil boronik asit Bileşiğinin Sentezi</i>	72
Şekil 3. 21	<i>3-((2,6-dimetoksifenil imino) metil) fenil boronik asit Bileşiğinin Sentezi</i>	73
Şekil 3. 22	<i>3-((4-asetilfenil imino) metil) fenil boronik asit Bileşiğinin Sentezi</i>	74
Şekil 3. 23	<i>3-((2,6-dimetoksifenilimino)metil)-4-florofenilboronik asit Bileşiğinin</i>	75
Şekil 3. 24	<i>3-((4-asetilfenil imino) metil)-4-floro fenil boronik asit Bileşiğinin Sentezi</i>	75
Şekil 3. 25	<i>3-((4-asetilfenil imino) metil)-4-metoksifenil boronik asit Bileşiğinin</i>	76
Şekil 3. 26	Ketonların transfer hidrojenasyonla indirgenmesi	82
Şekil 3. 27	Borlu Bileşiklerden Hazırlanan Güneş Hücreleri (DSSC)	83
Şekil 3. 28	Güneş Simülatörü ile DSSC'lerin Ölçümlerinin Yapılışı	83

Şekil 4. 1	L^1-B^1 bileşiğinin 1H NMR spektrumu	85
Şekil 4. 2	L^1-B^1 bileşiğinin kütle spektrumu	86
Şekil 4. 3	L^1-B^1 Bileşiğinin IR spektrumu	87
Şekil 4. 4	L^1-B^1 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	87
Şekil 4. 5	L^1-B^1 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	88
Şekil 4. 6	L^1-B^1 Bileşiğinin XRD kırınım deseni	89
Şekil 4. 7	L^1-B^1 ligandının TGA, DTA ve DSC termogramı	90
Şekil 4. 8	L^1-B^2 bileşiğinin 1H NMR spektrumu	91
Şekil 4. 9	L^1-B^2 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu	92
Şekil 4. 10	L^1-B^2 bileşiğinin kütle spektrumu	92
Şekil 4. 11	L^1-B^2 Bileşiğinin IR spektrumu	93
Şekil 4. 12	L^1-B^2 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu	94
Şekil 4. 13	L^1-B^2 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	95
Şekil 4. 14	L^1-B^2 Bileşiğinin XRD kırınım deseni	96
Şekil 4. 15	L^1-B^2 bileşiğinin TGA, DTA ve DTG termogramı	97
Şekil 4. 16	L^1-B^3 Bileşiğinin 1H NMR spektrumu	98
Şekil 4. 17	L^1-B^3 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	98
Şekil 4. 18	L^1-B^3 Bileşiğinin IR spektrumu	99
Şekil 4. 19	L^1-B^3 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	100
Şekil 4. 20	L^1-B^3 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	101
Şekil 4. 21	L^1-B^3 Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	102
Şekil 4. 22	L^1-B^3 bileşiğinin TGA, DTA ve DSC termogramı	103
Şekil 4. 23	L^1-B^4 bileşiğinin 1H NMR spektrumu	104
Şekil 4. 24	L^1-B^4 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	104
Şekil 4. 25	L^1-B^4 Bileşiğinin IR Spektrumu	105
Şekil 4. 26	L^1-B^4 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	106
Şekil 4. 27	L^1-B^4 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	107

Şekil 4. 28	L^1-B^4 bileşiğinin TGA, DTA ve DTG termogramı	108
Şekil 4. 29	L^1-B^4 Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	108
Şekil 4. 30	L^1-B^5 bileşiğinin 1H NMR Spektrumu	109
Şekil 4. 31	L^1-B^5 Ligandının Kütle Spektrumu	110
Şekil 4. 32	L^1-B^5 Bileşiğinin IR spektrumu	111
Şekil 4. 33	L^1-B^5 BileşiğininUV-Vis Spektrumu	111
Şekil 4. 34	L^1-B^5 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	112
Şekil 4. 35	L^1-B^5 bileşiğinin TGA, DTA ve DSC termogramı	113
Şekil 4. 36	L^1-B^5 Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	114
Şekil 4. 37	L^2-B^1 ligandının 1H NMR spektrumu	115
Şekil 4. 38	L^2-B^1 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	115
Şekil 4. 39	L^2-B^1 Bileşiğinin IR spektrumu	116
Şekil 4. 40	L^2-B^1 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	117
Şekil 4. 41	L^2-B^1 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	118
Şekil 4. 42	L^2-B^1 ligandının TGA, DTA ve DTG termogramı	119
Şekil 4. 43	L^2-B^1 Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	120
Şekil 4. 44	L^2-B^2 Bileşiğinin 1H NMR Spektrumu	121
Şekil 4. 45	L^2-B^2 Ligandının Kütle Spektrumu	121
Şekil 4. 46	L^2-B^2 Bileşiğinin IR Spektrumu	122
Şekil 4. 47	L^2-B^2 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	123
Şekil 4. 48	L^2-B^2 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	124
Şekil 4. 49	L^2-B^2 Bileşiğinin TGA, DTA ve DTG Termogramı	125
Şekil 4. 50	L^2-B^2 Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	125
Şekil 4. 51	L^3 Bileşiğinkütle Spektrumu	127
Şekil 4. 52	L^3 Bileşiğinkütle FTIR Spektrumu	127
Şekil 4. 54	L^3-B^1 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	128
Şekil 4. 55	L^3-B^1 Bileşiğinin IR Spektrumu	129

Şekil 4. 56	L^3-B^1 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	130
Şekil 4. 57	L^3-B^1 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	131
Şekil 4. 58	L^3-B^1 bileşiğinin TGA, DTA ve DTG termogramı	132
Şekil 4. 59	L^3-B^1 Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	133
Şekil 4. 60	L^3-B^2 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	134
Şekil 4. 61	L^3-B^2 Bileşiğinin IR Spektrumu	134
Şekil 4. 62	L^3-B^2 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	135
Şekil 4. 63	L^3-B^2 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	136
Şekil 4. 64	L^3-B^2 Bileşiğinin TGA, DTA ve DTG	137
Şekil 4. 65	L^3-B^2 Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	138
Şekil 4. 66	L^3-B^3 Bileşiğinin 1H NMR Spektrumu	139
Şekil 4. 67	L^3-B^3 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	139
Şekil 4. 68	L^3-B^3 Bileşiğinin IR spektrumu	140
Şekil 4. 69	L^3-B^3 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	141
Şekil 4. 70	L^3-B^3 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	142
Şekil 4. 71	L^3-B^3 Bileşiğinin TGA, DTA ve DTG Termogramı	143
Şekil 4. 72	L^3-B^3 Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	144
Şekil 4. 73	L^3-B^4 Ligandının 1H NMR Spektrumu	145
Şekil 4. 74	L^3-B^4 Ligandının Kütle Spektrumu	145
Şekil 4. 75	L^3-B^4 Bileşiğinin IR spektrumu	146
Şekil 4. 76	L^3-B^4 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	147
Şekil 4. 77	L^3-B^4 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	148
Şekil 4. 78	L^3-B^4 bileşiğinin TGA, DTA ve DSC Termogramı	149
Şekil 4. 79	L^3-B^4 Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	149
Şekil 4. 80	B^3 Bileşiğinin FTIR Spektrumu	152
Şekil 4. 81	B^3 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	153
Şekil 4. 82	B^3 Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	154

Şekil 4. 83	B ⁴ bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	155
Şekil 4. 84	B ⁴ bileşiğinin kütle spektrumu	155
Şekil 4. 85	B ⁴ Bileşiğinin IR Spektrumu	156
Şekil 4. 86	B ⁴ Bileşiğinin UV-Vis spektrumu	156
Şekil 4. 87	B ⁴ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	158
Şekil 4. 88	B ⁴ bileşiğinin TGA, DTA ve DTG Termogramı	158
Şekil 4. 89	B ⁴ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	159
Şekil 4. 90	B ⁵ Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	160
Şekil 4. 91	B ⁵ Bileşiğinin Kütle Spektrumu	160
Şekil 4. 92	B ⁵ Bileşiğinin IR Spektrumu	161
Şekil 4. 93	B ⁵ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	162
Şekil 4. 94	B ⁵ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	163
Şekil 4. 95	B ⁵ bileşiğinin TGA, DTA ve DSC Termogramı	164
Şekil 4. 96	B ⁵ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	164
Şekil 4. 97	B ⁶ Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	165
Şekil 4. 98	B ⁶ Bileşiğinin Kütle Spektrumu	166
Şekil 4. 99	B ⁶ Bileşiğinin IR spektrumu	166
Şekil 4. 100	B ⁶ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	167
Şekil 4. 101	B ⁶ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	168
Şekil 4. 102	B ⁶ bileşiğinin TGA, DTA ve DTG Termogramı	169
Şekil 4. 103	B ⁶ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	169
Şekil 4. 104	B ⁷ Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	170
Şekil 4. 105	B ⁷ Bileşiğinin Kütle Spektrumu	171
Şekil 4. 106	B ⁷ Bileşiğinin IR spektrumu	171
Şekil 4. 107	B ⁷ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	172
Şekil 4. 108	B ⁷ Bileşiğinin TGA, DTA Ve DTG Termogramı	173
Şekil 4. 109	B ⁷ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	174

Şekil 4. 110	B ⁷ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	174
Şekil 4. 111	B ⁸ Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	175
Şekil 4. 112	B ⁸ Bileşiğinin Kütle Spektrumu	176
Şekil 4. 113	B ⁸ Bileşiğinin IR Spektrumu	177
Şekil 4. 114	B ⁸ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	177
Şekil 4. 115	B ⁸ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	178
Şekil 4. 116	B ⁸ bileşiğinin TGA, DTA ve DSC Termogramı	179
Şekil 4. 117	B ⁸ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	179
Şekil 4. 118	B ⁹ Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	180
Şekil 4. 119	B ⁹ Bileşiğinin Kütle Spektrumu	181
Şekil 4. 120	B ⁹ Bileşiğinin IR Spektrumu	181
Şekil 4. 121	B ⁹ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	182
Şekil 4. 122	B ⁹ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	183
Şekil 4. 123	B ⁹ bileşiğinin TGA ve DTA Termogramı	184
Şekil 4. 124	B ¹⁰ Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	185
Şekil 4. 125	B ¹⁰ Bileşiğinin Kütle Spektrumu	185
Şekil 4. 126	B ¹⁰ Bileşiğinin IR Spektrumu	186
Şekil 4. 127	B ¹⁰ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	187
Şekil 4. 128	B ¹⁰ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	188
Şekil 4. 129	B ¹⁰ Bileşiğinin TGA, DTA ve DTG Termogramı	188
Şekil 4. 130	B ¹⁰ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	189
Şekil 4. 131	B ¹¹ Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	190
Şekil 4. 132	B ¹¹ Bileşiğinin ¹³ C NMR Spektrumu	190
Şekil 4. 133	B ¹¹ Bileşiğinin Kütle Spektrumu	191
Şekil 4. 135	B ¹¹ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	192
Şekil 4. 134	B ¹⁰ Bileşiğinin IR spektrumu	191
Şekil 4. 136	B ¹¹ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları	193

Şekil 4. 137	B ¹¹ Bileşiğinin TGA, DTA Ve DTG Termogramı	194
Şekil 4. 138	B ¹¹ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni	195
Şekil 5. 1	B ⁸ Kodlu Bileşiğin Prostat Kanseri Hücreleri Üzerine Canlılık Yüzdeleri	197
Şekil 5. 2	B ¹⁰ Kodlu Bileşiğin Prostat Kanseri Hücreleri Üzerine Canlılık	198
Şekil 5. 3	CUPRAC Yöntemiyle Antioksidan Aktiviteleri	200
Şekil 5. 4	Beta Karoten Renk Açılım Yöntemi ile Antioksidan Sonuçları	201
Şekil 5. 5	DPPH Serbest Radikal Giderim Aktivitesi Yöntemi ile Antioksidan	201
Şekil 5. 6	ABTS Katyon Radikal Giderim Aktivitesi Yöntemi ile Antioksidan	202
Şekil 5. 7	Asetofenonun İndirgenme Kromatogramı	216
Şekil 5. 8	İndirgeme Prosesinin Polarimetrik Okuması	217
Şekil 5. 9	İndirgeme Prosesinin Polarimetrik Okuması	217
Şekil 5. 10	Güneş hücresinde maksimum gücün elde edildiği noktaların gösterimi	218
Şekil 5. 11	B ⁵ Akım-Gerilim Grafiği	219
Şekil 5. 12	B ⁶ Akım-Gerilim Grafiği	219
Şekil 5. 13	B ⁷ Akım-Gerilim Grafiği	220
Şekil 5. 14	B ⁸ Akım-Gerilim Grafiği	220
Şekil 5. 15	B ¹⁰ Akım-Gerilim Grafiği	221
Şekil 5. 16	B ¹¹ Akım-Gerilim Grafiği	221

KISALTMA VE SİMGELER

ABTS	:2, 2'-azino-bis (3-etilbenzthiazoline)-6-sulphonic asit
BHT	:Bütillenmişhidroksi Toluen
BNCT	:Boron Neutron Capture Therapy
DPPH	:2,2-difenil-1-picrylhydrazyl
DSC	:Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
DSSC	:Dye Sensitized Solar Cell
DTA	:Differential Thermal Analysis
FT-IR	:Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC	:Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)
<i>i</i> -PrOH	:İzopropil Alkol
LC MS	:Liquid Chromatography Mass Spectra
LC MS IT-TOF	:Liquid Chromatography Mass Spectra Ion Trap Time of Flight
NMR	:Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer Manyetik Rezonans)
SEM	:Scanning Electron Microscope
TGA	:Thermal Gravimetric Analysis
TOC	: α -Tocopherol
UV-Vis	:Ultra Violet Visible
XRD	:X-ray Diffraction
E.N.	:Erime Noktası
°C	:Santigrat Derece
Å	:Angström
α	:Alfa
β	:Beta
γ	:Gama
λ	:Dalga boyu
π	:Pi
μ	:Mikro
g	:Gram

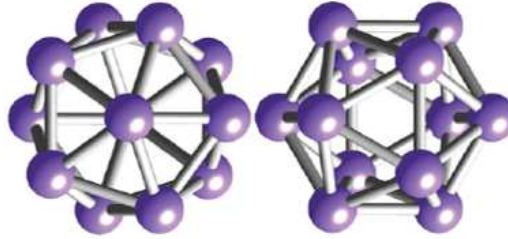
1.GİRİŞ

1.1. Bor

Grup 13 elementlerinden ametal olan tek elementtir. Bor doğal olarak boraks bileşiği, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ve *kernit* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olarak bulunur. Borun kimyasal özellikleri grup içerisindeki elementlerden farklılık gösterir. Bununla birlikte bor, silisyumla belirgin bir diagonal ilişkiye sahiptir.

- Grup elementlerinden bor ve silisyum oksijen ile B_2O_3 ve SiO_2 şeklinde asidik oksit oluşturur, alüminyum ise amfoterik oksit oluşturur.
- Bor ve silisyum çok sayıda polimerik oksit yapılar ve camlar oluşturur.
- Bor ve silisyum yanıcı gaz hidrürler oluşturur.

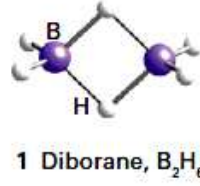
Grup 13 elementleri $ns^2 np^1$ değerlik elektron konfigürasyonuna sahiptir. Bu konfigürasyon tüm elementlerin bileşiklerinde içerisinde $+3$ oksidasyon basamağında olmasını önerir. Bor çeşitli allotroplar şeklinde bulunur. Amorf bor kahverengi tozdur ancak sert ve dayanıklı olan kristal yapıları bor ise parlak siyah kristaller şeklindedir. Kristal yapıları olan 3 katı faz yapı bloğu olarak 20 yüzlü ikozahedral B_{12} içerirler. (Şekil 1.1) (Atkins 2009)



Şekil 1. 1 B_{12} ikozahedral yapısı

Bu ikozahedral birim bor kimyasında tekrar eden bir motiftir. İkozahedral birim diğer grup 13 elementlerinin bazı metal içi bileşiklerinde Al_5CuLi_3 , RbGa_7 ve K_3Ga_{13} olarak bulunur. Bor inerttir ve normal koşullar altında rahatlıkla bölünen bor sadece flor gazı ve nitrik asit tarafından aşındırılır. Borun ikili hidrojen bileşikleri boran olarak adlandırılır. En basit üyesi diborandır (B_2H_6).

1.GİRİŞ



Şekil 1. 2 Diboran Yapısı

Elektron eksikliği olan ve yapısı genellikle 2c,2e(2 merkezli, 2 elektronlu) ve 3c,2e(3 merkezli, 2 elektronlu) bağları ile tanımlanır. Köprü 3c, 2e bağları boran kimyasında tekrarlanan bir konudur. Tüm bor hidrürleri karakteristik yeşil alevle yanar ve birçoğu hava ile temasında patlayıcı bir şekilde tutuşur. Alkali metal tetra hidrür boranatlar (NaBH₄ ve LiBH₄) laboratuvarında çoğu bor-hidrojen bileşikleri için prekürsör olarak ve genel indirgeyici ajanlar olarak çok kullanışlıdır. Bor trihalojenürler BX₃ üçgen düzlem molekülleri içerirler. Gruptaki diğer elementlerin halojenürlerinden farklı olarak gaz, sıvı ve katı hallerde monomeriktirler. BF₃ ve BCl₃ gaz, BBr₃ uçucu sıvı, BI₃ katıdır. (Çizelge 1.1) (Atkins 2009)

Çizelge 1 1 Bor trihalojenürlerin özellikleri

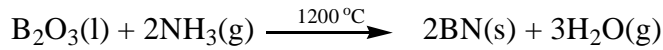
	BF ₃	BCl ₃	BBr ₃	BI ₃
Erime Noktası / °C	-127	-107	-46	50
Kaynama Noktası / °C	-100	13	91	210
Bağ Açıları / pm	130	175	187	210
ΔG / (kJ mol⁻¹)	-1112	-339	-232	+21

Uçuculuktaki bu eğilim moleküldeki elektron sayılarıyla dağılma kuvvetlerinin gücündeki artışla tutarlıdır. Bor trihalojenürler eksik oktete sahip olup Lewis asitidirler. Lewis asit sırası BF₃ < BCl₃ ≤ BBr₃ ve bağlı halojenürlerin elektronegatiflik sırasıyla ters orantılıdır. Elektron eksikliği halojen atomları ve bor atomları arasında oluşan (X→B) π bağlarıyla kısmen giderilir. Halojen atomları tarafından bor atomu üzerindeki boş p orbitallerine elektron verilmesiyle kısmi doluluk artırılır. Lewis asidindeki bu eğilim daha küçük ve hafif olan halojenlerin kullanılıp X-B π bağlarının daha etkin bir şekilde oluşmasıyla engellenir. F-B bağı en güçlü tekli bağlardan biri olarak bilinir. Borun en önemli oksiti B₂O₃'tür ve borik asitin dehidrasyonu ile hazırlanır.



Oksitlerin cam formu kısmi olarak sıralı trigonal BO_3 birimlerinin ağ örgüsünden oluşur. Kristal B_2O_3 , sıralı bir BO_3 birimi ağlarının oksijen üzerinden katılmasıyla meydana gelir. Metal oksitler erimiş B_2O_3 'te çözünür ve renkli camlar oluşturur. Bor oksit ve silika, borosilicat camların temel bileşenleridir. Kuvvetli B-O bağlarından dolayı cam düşük termal esnekliğe sahiptir. Bu yüzden laboratuvar gereçlerinde ısıya dirençli malzemeler olarak kullanılır. (Atkins 2009)

B-N bağlarını içeren birçok moleküler bileşikler vardır ve bunların çoğu karbon bileşiklerine benzerdir. BN ve CC içeren bileşiklerin arasındaki benzerlikler bu birimlerin izoelektronik olmasıyla açıklanabilir. B ve N nin en basit bileşikleri BN dir. Bu bileşik boroksitle birlikte bir azot bileşiğinin ısıtılmasıyla kolaylıkla sentezlenir.



BN yapılarında biri grafitte olduğu gibi atomların düzlem tabakalarından oluşur. BN'ün bazı fiziksel özellikleri grafitle benzerdir. Örneğin grafit ve BN'ün herikisi de kayganlık hissi verir ve mekanikte sürtünme önleyici olarak kullanılır. Bununla birlikte BN beyaz ve iletken olmayan katıdır. Tabakalı BN'den farklı olarak B ve N'nin en iyi bilinen doymamış bileşiği borazindir ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$). Borazin, benzenle izoelektroniktir. Kaynama noktası 55°C olan renksiz sıvıdır.

1.2. Bor Nitrürün (BN) Uygulamaları

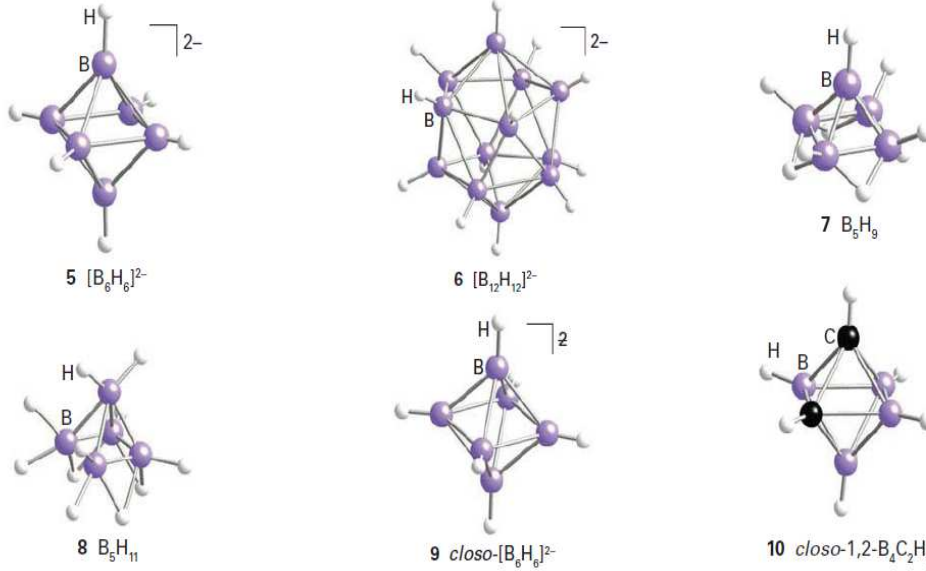
Hegzagonal BN, havacılık ve uzay sanayinin ihtiyaçları doğrultusunda ilk olarak geliştirilmiştir. Oksijen ortamında karardır ve 900°C 'nin aşağısındaki buhardan etkilenmez. İyi bir termal yalıtkanlıdır. Düşük termal esnekliğe sahiptir ve termal şoka karşı dirençlidir. BN'nin bu uygulamaları sanayide yüksek sıcaklıklı potaların yapılmasına olanak sağlamıştır. BN'ün tozu, termal yalıtkan ve kalıp bırakma yapımında kullanılır. BN, nanotüpleri yüksek vakum altında tungsten yüzeyinde azot ve borun biriktirilmesiyle oluşturulur. Bu nanotüpler, karbon nanotüplerin yandığı koşullarda yüksek sıcaklığa dayanıklı olarak kullanışlı olabilir. BN tozlarının parlaklık ve yumuşaklığından dolayı kozmetikte ve kişisel bakım ürünlerinde çok geniş bir uygulama alanı sağlar. Toksik olarak bilinen bir özelliği yoktur. Ayrıca birçok üründe

1.GİRİŞ

%10 civarında bulunmaktadır. Örneğin, tırnak ve dudak boyası parlaticısı ve kırışıklık gidericisi olarak formülasyonlara eklenir. Işık yansıtıcı özelliği ile ışığın saçılmasına ve kırışıklıkların daha az görünmesine olanak tanır. (Atkins 2009)

1.3. Bor Kafesleri (Bor Klastırları)

En basit hidrürlere ek olarak bor, hidrojen bileşikleri gibi anyonik ve nötral Polimerik kafesli çeşitli seriler oluşturur. Bor hidrürlerin onikiye kadar Bor atomu ile bileşikleri oluşabilir ve bunlar closo, nido ve arachno gibi üç sınıfa ayrılır. $[B_nH_n]^{2-}$ formülüyle bor hidrürler closo yapısına sahiptir adını ise Yunanca kafes anlamına gelen kelimedenden alır. Anyonların bu serileri n değerinin 5 ile 12 olduğu yapılarıyla bilinir. Örnekler: $[B_5H_5]^{2-}$ trigonal-bipiramidal iyon, $[B_6H_6]^{2-}$ oktahedral iyon, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ikozahedral iyon.



Şekil 1. 3 Bor kafesleri

Bor kafesleri, B_nH_{n+4} formülüne sahip olduğunda nido yapı olarak adlandırılır. İsmi ise Latince yuva anlamına gelen kelimedenden kaynaklanmaktadır. B_nH_{n+6} formülüne sahip kafesler arachno yapısıdır ve adını yunanca örümcek anlamına gelen kelimedenden alır.

Bor metaloboran olarak adlandırılan metal içeren kafesleri de oluşturur. Bazı durumlarda metal hidrojen köprüleri üzerinden Bor hidrür iyonuna bağlanır. En genel metal, metaloboranların genellikle güçlü grupları direkt M-B bağlarına sahiptir (Atkins 2009).

Polihedral boranlar ve borhidrürlerle yakın ilişkili yapılar karboranlardır. B ve C atomlarının herikisinde bulunduğu kafeslerin geniş bir ailesidir. Nötral olan $B_4C_2H_6$ nötral karboran $[B_6H_6]^{-2}$ nin benzeri bir yapıdır.

1.4. Bor Elementinin ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Borun temel kullanımı borosilikat camlardadır. Boraks, birçok eviçi kullanıma sahiptir. Örneğin su yumuşatıcısı, temizleyici ve pestisit olarak kullanımı bunlardan bazılarıdır. Borik asit, antiseptik olarak kullanılır. Amorf kahverengi bor, havai fişeklerde parlak yeşil renk vermesi için kullanılır. Bor bitkiler için temel bir mikro besindir. Hafif güçlü bor lifleri spor ekipmanlarında ve uzay sanayisinde kompozit materyaller olarak kullanılır. Borun birçok bileşiği elmasın sertliğine yaklaşık oranda sert olan materyallerdir. Kübik BN yüksek basınçta sentezlenir ki bu onu çok pahalı yapar. Renyum diborit, üretimi sırasında yüksek basınca ihtiyaç duymaz ve dolayısıyla sentezi ucuzdur. Fakat renyum pahalı bir metaldir. “Hetero elmas” olarak bilinen bazen de BCN olarak etiketlenen yapı elmas ve BN’ün patlayıcı şok sentezi ile oluşur. Bu bileşikler elmasın yerine bıçakların ve araç gereçlerin kesiminde kullanılır. Sodyum perborat $NaBO_3$ çamaşır ürünlerinin parlatılmasında temizleyici materyal ve diş beyazlatıcısı olarak kullanılır. Sodyum perborat, tekstillere karşı klor içeren parlatıcılardan daha az zarar vericidir ve genellikle TAED olarak kısaltılan tetraasetiletlen daimin gibi bir aktifleştirici ile karıştırıldığında düşük sıcaklıklarda da kullanılır. Boranlar roket yakıtı olarak da kullanılabilir fakat güvenli olarak saklanması zordur. Boranlar amonyumboran ($NH_3:BH_3$) kompleksleri olarak H depolayıcı materyaller şeklinde de incelenirler (Atkins 2009).

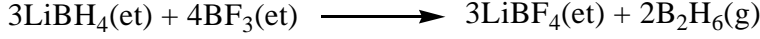
1.5. Borun Basit Hidrürleri

1.5.1. Boranlar

Borun en basit hidrür bileşiği B_2H_6 şeklinde olan gaz halindeki diboranlardır. Daha yüksek boranlar B_5H_9 olarak sıvı halde bulunabilirler. Katılar ise $B_{10}H_{14}$ formundadırlar. Boranlar bir Lewis bazı tarafından bölünürler. Diboran bir hidrür ve bor halojenürün metatezi ile sentezlenebilirler daha yüksek boranlar ise diboranların kısmi pirolizi ile hazırlanır. Tüm borhidrürler yanıcıdır bazen patlayıcıdır ve çoğu hidrolize

1.GİRİŞ

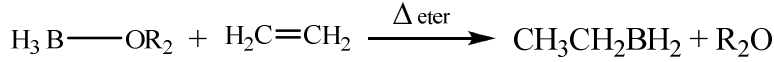
duyarlıdır. B₂H₆ bor halojenürün eter içerisinde ya LiAlH₄ ya da LiBH₄ ile metatez sonucu laboratuvarında hazırlanabilir.



Hem LiBH₄ hem de LiAlH₄, LiH gibi hidrojen transferi için iyi birer ayıraçlardır. Fakat genellikle LiH ve NaH tercih edilir çünkü bunlar eter içerisinde çözünürlüğe sahiptir. Sentezler havanın olmadığı ortamlarda gerçekleşir. Çünkü diboranlar hava ile temas halinde tutuşurlar. Diboranlar oda sıcaklığında çok yavaş bir şekilde bozunurlar. Bozunma sonucu B₁₀H₁₄ içeren, çözünmeyen ve uçucu olmayan sarı katılarla yüksek bor hidrürleri oluşturur.

1.5.2. Hidroborasyon

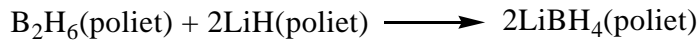
Sentetik kimyacıların reaksiyon repertuarlarının önemli bir bileşende çoklu bağlara HB nin katılması olan hidroborasyondur.



Bir organik kimyacının bakış açısıyla hidroborasyonun birinci ürünündeki C-B bağı, C-H bağı veya C-OH bağlarının stereospesifik oluşumunda bir geçiş basamağındadır. Bu reaksiyon çok geniş bir çeşitlilikte organoboranların hazırlanması için uygun bir metoddur.

1.5.1. Tetrahidroborat İyonu

Diboranlar alkali metal hidrürleriyle BH₄ – tetrahidroborat içeren tuzları oluşturmak üzere reaksiyona girer. Diboran ve LiH'ün su ve havaya karşı duyarlılığından dolayı sentezler kısa zincirli polieter gibi susuz çözücülerde ve havasız ortamlarda yapılmalıdır.



Biz bunu Lewis asidi olan BH₃ ün kuvvetli Lewis bazı olan H⁻ reaksiyonu olarak görebiliriz. BH₄⁻ iyonu CH₄ ve NH₄⁺ ile izoelektroniktir. Bunun 3 türü merkez

atomunun elektronegatifliğinin artması olarak kimyasal özelliklerden aşağıdaki varyasyonu gösterir.

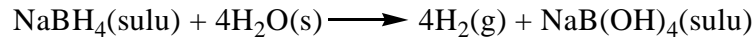
	BH_4^-	CH_4	NH_4^+
Karakter:	hidridik	-	protik

Burada, protik Bronsted asit karakterini niteler, CH_4 ise sulu çözeltide geçerli koşullar altında ne asidik ne de baziktir. Alkali metal tetrahidroboratlar ticari ayıraçlarda ve laboratuvarında çok kullanışlıdır. Bunlar genel indirgemelerde H kaynağı olarak çoğu H-B bileşiklerinin prekürsoru olarak kullanılır. Bu reaksiyonların çoğu polar susuz çözücüler içinde gerçekleştirilir. Örneğin NaBH_4 , tetrahidrofuran THF içerisinde aldehit ve ketonların alkollere indirgenmesinde kullanılır.

1.6.Hidrojen Depolamasında Bor

Hidrojen yakıtı hücreleri C temelli yakıtlara alternatif olarak görülür ve motorlu araçlar ile cep telefonu teknolojisinde uygulamalı alanları araştırılmaya başlanmıştır. Etkin bir yapı hücresi etkin bir H kaynağına gereksinim duyar ve çoğu metodoloji H depolaması için geliştirilmektedir. Bunlar yüksek basınç ve gözenekli materyallerin kullanımını gerektirir. Fakat diğerleri su ile reaksiyondan veya kimyasal bileşiklerin ısıtılmasıyla H üretmeleri üzerine odaklanmıştır. Bor ve amonyum hidrürler bu son kategoride yer alır. Etkin bileşikler yüksek yüzdelikte H içeriğine sahiptir. LiBH_4 , NaBH_4 , LiAlH_4 ve AlH_3 için yaklaşık % kütle değerleri sırasıyla 18, 11, 11 ve 10' dur.

Sodyum tetrahidroborat NaBH_4 su ile ekzotermik bir reaksiyonla H_2 gazı açığa çıkarır.



Reaksiyon yakıt hücresi veya motor için Ni ve Pt katalizörlüğünde hızlıca Hidrojen üretir. NaBH_4 suda kütlece % 30 olarak kullanılır. Yakıt bu şekilde atmosferik basınç altında uçucu ve yanıcı olmayan bir sıvıdır. Hiçbir yan reaksiyon veya uçucu yan ürün ortaya çıkmaz. Borat ürünü tekrar kullanılabilir.

Amonyum boran, $\text{BH}_3:\text{NH}_3$, kütlece % 21'lik hidrojen içeriğiyle hidrojen üretimi için incelenmektedir. 1950'li yıllarda roket yakıtı olarak incelenmiş fakat çalışmalar yasaklanmıştır. Amonyum boran, 500 °C'de ısıtıldığı zaman hidrojen salınımı yaparak bozunur. Kalıntı ise kolaylıkla geri dönüşüme kazandırılmayan

1.GİRİŞ

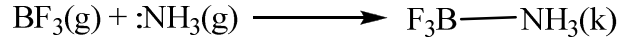
BN'dür. Son yapılan çalışmalarda magnezyum borhidrürün ($Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3$) amonyak kompleksinin potansiyel hidrojen depolayıcı olduğu bulunmuştur. Kompleks kütlece %16 hidrojen içerir. Bu kompleksin çözeltisi Rutenyum katalizörü üzerine gönderildiğinde ortaya çıkar. Kompleks, 150 °C'de bozunmaya başlar, 205 °C'de maksimum hidrojen salınımını gerçekleştirir. Bu özellikleriyle hidrojen depolayıcı materyal olarak amonyum boranla yarışma halindedir.

1.7. Bor Trihalojenürler

BI_3 dışında tüm bor trihalojenürler elementler arasında direkt reaksiyonla hazırlanabilir. Bununla birlikte BF_3 için tercih edilen metot H_2SO_4 içerisinde CaF_2 ile B_2O_3 ün reaksiyonudur. Bu reaksiyon CaF_2 ile H_2SO_4 ün reaksiyonundan oluşan HF üzerinden yürür ve kalsiyum sülfatın kararlılığı şu şekilde ifade edilebilir:



Tüm borhalojenürler uygun bazlarıyla basit Lewis komplekslerini oluştururlar. Reaksiyonu ise şu şekildedir:

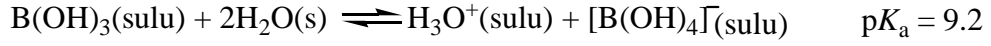


Bununla birlikte borklorürler, bromürler ve iyodürler ; su alkol ve hatta aminler gibi ılımlı proton kaynakları sayesinde protolize duyarlıdırlar. Metatez reaksiyonlarıyla birlikte denel kimyada çok kullanışlıdır. Örneğin BCl_3 'ün hidrolizi borik asiti oluşturur ($B(OH)_3$).

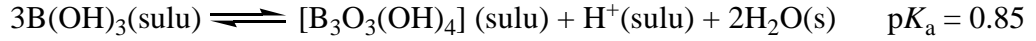


1.8. Bor Oksijen Bileşikleri

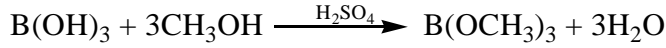
Borik asit sulu çözeltide çok zayıf Bronsted asitidir. Bununla birlikte denge, sonraki p-bloğu oksoasitlerin basit Bronsted asiti proton transfer reaksiyonlarından çok daha komplikedir. Borik asit aslında zayıf bir Lewis asitidir. Gerçek proton kaynağı olan H_2O , $H_2OB(OH)_3$ ile kompleksini oluşturur.



Birçok hafif p-bloğu elementlerinde olduğu gibi, kondensasyon sonucu su kaybıyla anyonların polimerleşme eğilimi vardır. Bu yüzden derişik nötral veya bazik çözeltilerde şu şekilde denge reaksiyonu vardır:



Bu reaksiyonla ürün olarak polinükleer anyonlar oluşur. Borik asitin alkolle sülfürik asit varlığında reaksiyonuyla B(OR)_3 şeklinde basit borat esterleri oluşur.



Borat esterleri bor trihalojenürlerden daha zayıf Lewis asitidir. Çünkü oksijen atomu BF_3 'te F atomunda olduğu gibi moleküller arası π donör atomu olarak davranır. Elektron yoğunluğunu bor atomunun p orbitaline verir. Bu yüzden Lewis asitliği olarak incelendiğinde oksijen atomu bor üzerine π donör olarak flor atomundan çok daha etkindir. 1,2-dioller şelat etki ile güçlü bir şekilde borat esterleri oluşturma eğilimindedirler. Bu sayede halkalı borat esterleri oluştururlar.

Bor oksit, B_2O_3 , asidiktir ve borik asitin dehidrasyonu ile hazırlanır.



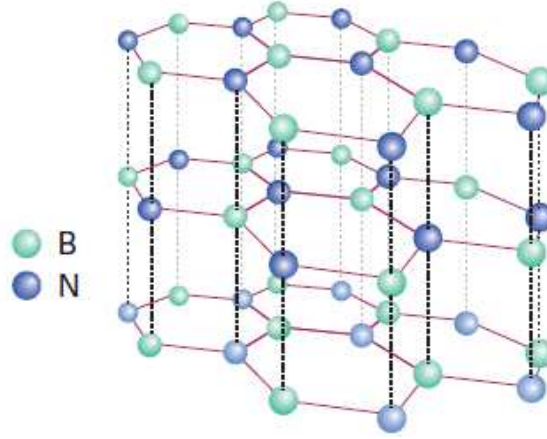
Metal boratların veya erimiş B_2O_3 'lerin hızlı soğutulmasıyla genellikle bor camlar oluşur. Bu camların az bir teknolojik öneminin olmasına rağmen silika ile sodyum boratın birleşmesinden borosilikat camlar oluşur (Pyrex gibi). Borosilikat camlar termal şoka karşı dirençlidir ve direkt ısı kaynağına veya alev üzerine tutulabilir.

1.9. Borun Azotla Bileşikleri

BN'ün termodinamik olarak kararlı fazları grafitte olduğu gibi atomların düzlemsel tabaklarını içerirler. Bor ve azot atomlarının birbirini izlediği düzlem

1.GİRİŞ

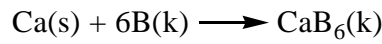
tabakalar kenarları paylaşan hekzagonal yapılardan oluşmuştur. B-N uzunluğu 145 pm'dir. Bu ise 333 pm olan grafitteki C-C bağ uzunluğundan çok daha kısadır. BN ve grafit arasındaki fark, BN'de komşu tabakaların atomlarının bağlanması ile oluşur. B ve N atomları başarılı bir şekilde üst üste istiflenmiştir. Grafitte ise hekzagonal halkalar çakışmayacak şekilde düzenlenmiştir. (Atkins 2009)



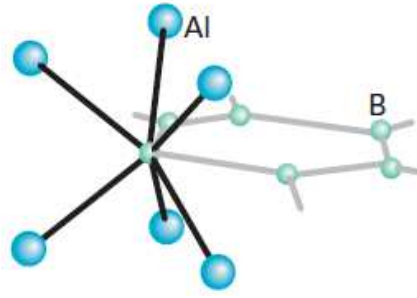
Şekil 1. 4 Hekzagonal BN katmanlarının yapısı

1.10. Metal Boritler

Elementel bor ve bir metalin yüksek sıcaklıktaki direkt reaksiyonu ile kullanışlı birçok metal boritler oluşur. Ca ve diğer bazı elektropozitif metallerin bor ile reaksiyonu sonucu MB_6 bileşiminin bir fazı oluşur.

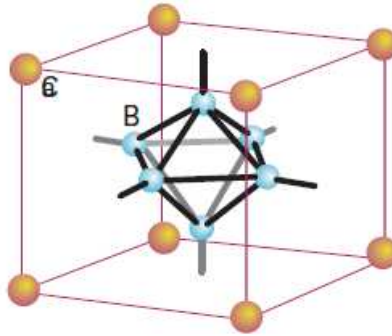


Metal boritler çok geniş bir bileşim olarak bulunurlar. Bor atomu sayısız türde yapılar oluşturabilir. Bunlar izole bor atomlarını içeren zincirler, kafesler ve düzlemlerdir. En basit metal boritler izole B^{-3} iyonlarını içeren metalce zengin bileşiklerdir. Bu bileşiklerin en genel örnekleri M_2B formülüne sahiptir. Buradaki M düşük oksidasyon basamağındaki ortada veya sondaki (Mn'dan Ni'e) 3d metallerinden biri olabilir. Metal boritlerin bir önemli sınıfı ise MB_2 bileşimine sahip burkulmuş hekzagonal ağları veya düzlemleri içerirler.



Şekil 1. 5 AlB₂ yapısı

Bu bileşikler ilk d metalleri (Sc'dan Mn'a) ve magnezyum, aliminyum ve uranyumu içeren elektropozitif metallere oluşur. Tipik olarak MB₆ ve MB₁₂ yapısındaki borca zengin boritler M'nin bir elektropozitif metal olması durumunda daha ilgi çekici bir yapıya sahiptir. Bor atomları, oyukların birbirine bağlanmasında birleştirici bir ağ olarak davranır. MB₆ bileşiklerinde (Na, K, Ca, Sr, Ba ve f bloğu metalleri gibi elektropozitif metalleri ile oluşan) B₆ oktahedreleri kübik bir örgü oluşturmak için dikey uzantılarına bağlanırlar.



Şekil 1. 6 CB₆ yapısı

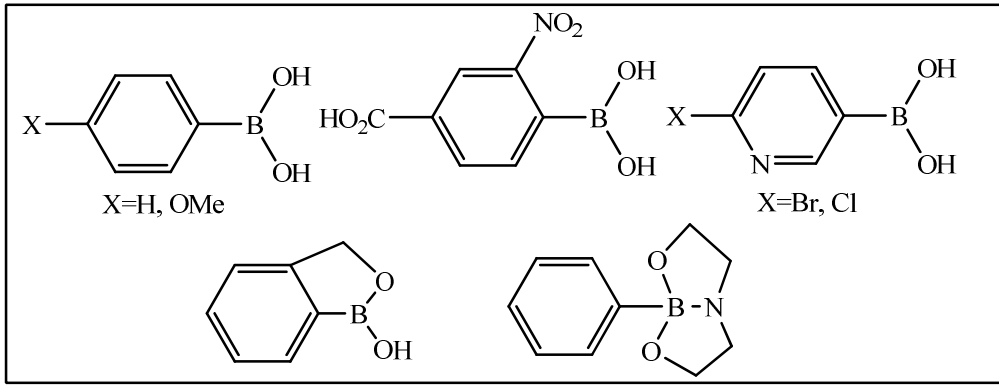
B₆ kümeleri etkileştikleri katyonlara bağlı olarak -1, -2 ve -3 yüklerini taşırlar. MB₁₂ bileşiklerinde bor atomunun ağırları daha yakın ikozahedron yapılardan ziyade küboktahedral yapılara bağlı bir temeldedir. Bu tip bileşikler f bloğu elementleri gibi daha ağır elektropozitif metallere oluşurlar (Atkins 2009).

1.GİRİŞ

1.11. Boronik Asitler

1.11.1. Yapı ve Bağlanma

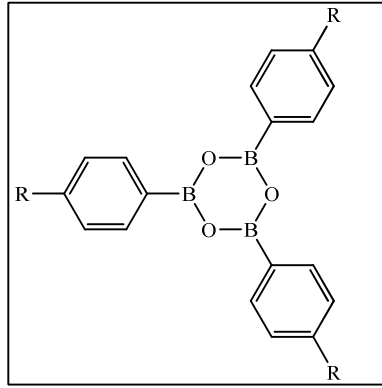
Fenil boronik asitin X-ışını kristal yapısı 1977 yılında Rettig ve Trotter tarafından rapor edilmiştir. Kristaller ortorombiktir ve her asimetric birim farklı iki molekül içerir. Bunlar bir çift O-H...O hidrojen bağlarıyla bağlıdır. CBO₂ düzlemi benzen halkasıyla aynı düzlemedir. C-B bağ açısı bağımsız iki PhB(OH)₂ molekülü için 6.6° ve 21.4°'dir. p- metoksi fenil boronik asit 4-karboksi-2-nitrofenil boronik asit gibi diğer aril boronik asitlerin X-ışını kristalografik analizleri diğerleriyle uyumludur. Son yıllarda heterosiklik boronik asitlerin (2-bromo ve 2-kloro-5-piridil boronik asit) yapıları rapor edilmiştir. (Hall 2005)



Şekil 1. 7 X-ışını kristalografisi ile analiz edilen boronik asit türevleri

1.11.2. Fiziksel Özellikleri ve Kullanımı

Beyaz kristal katı olarak bulunan birçok boronik asit, özel tedbirler gerekmeksizin açık havada kullanılabilir. Ortam koşullarında boronik asitler kimyasal olarak karardır ve çok uzun bir süre için raf ömrü gösterebilirler. Yüksek sıcaklıklarda bile borik ve borinik asitlere bozunma eğilimi göstermezler. Atmosferik oksidasyon ve oto-oksidasyonu minimize etmek için inert atmosfer altında saklanmalıdır. Dehidrasyona uğradığı zaman ister su tutucu ayraçlarla isterse de yüksek vakumlu evaporasyonla olsun boronik asitler halkalı veya lineer oligomerik anhidrürleri oluştururlar. (trimerik boroksinler gibi)



Şekil 1. 8 Boroksin Yapısı

En çok kullanıldığı reaksiyonlar Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonlarıdır. Havaya maruz bırakılan kuru boronik asit örnekleri hızlıca bozunma eğilimindedir ve boronik anhidrürler oto-oksidasyon prosesinin başlatıcıları olarak tahmin edilmektedir. Bu yüzden boronik asitlerin genellikle biraz nemli bir halde saklanması daha uygun olacaktır. Ticari olarak satılan az bir miktar su içeriğinden dolayı uzun süreli korunmasını sağlar. Kolay dehidrasyona uğramalarından dolayı boronik asitlerin erime noktaları çok da güvenli değildir. Boronik asitlerin Lewis asitliği ve hidroksil gruplarının hidrojen bağı yapabilme özellikleri bu bileşiklere polar karakter kazandırmaktadır. Boronik asit tarafının polaritesine rağmen bora süstitüe hidrofobik gruplardan dolayı birçok boronik asit amfifiliktir. Birçok boronik asitin kısmi çözünürlüğü nötral sularda ve polar organik çözücüler içerisinde iyidir. (Hall, 2005)

1.11.3. Güvenlik tanımlamaları

Tıptaki uygulamalarından hareketle çoğu boronik asitlerin diğer organik bileşiklere kıyaslandığında belli bir toksisitesi yoktur. Sudaki az bir miktar çözünürlüğü düşük seviyeli toksisite gösterir ama bu da böbrekler tarafından büyük oranda atılır. Yağda çözünebilir daha büyük boronik asitler orta derecede toksiktir. Boronik asitlerin çevreye karşı bir tehdit oluşturucu yönü de yoktur.

1.11.4. Asidik karakter

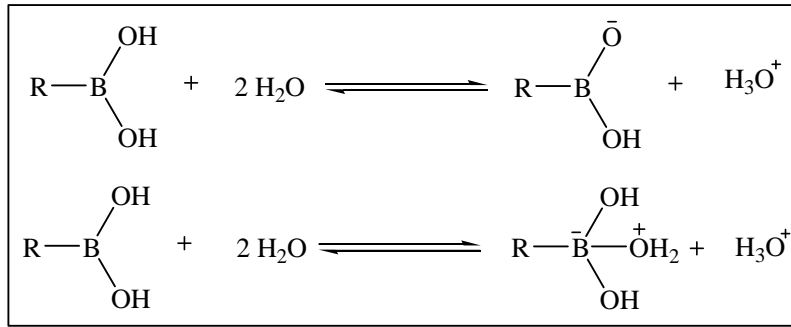
Değerlik elektronu eksikliğinden dolayı boronik asitler boş p orbitaline sahiptir. Bu karakteristik özellik onları ılımlı bir organik Lewis asiti yapar ki bu da bazik moleküllere koordinasyonunu sağlar koordinasyonla karbon konfigürasyonu gibi

1.GİRİŞ

tetrahedral bir yapıyla sonuçlanır. İki hidroksil grubunun olmasına rağmen çoğu boronik asitin asitlik karakteri Bronsted asiti gibi değildir. Anyonik bir liganda koordine olduğu zaman oluşan negatif yük bor atomu üzerinde gösterilmesine rağmen aslında üç hetero atom üzerine yayılmıştır.

1.11.5. Suda Kompleksleşme Dengesi ve Boronat Anyonunun Yapısı

Suda boronik asitlerin asitlik karakterleri 1900'lü yılların başından beri bilinmesine rağmen boronat anyonunun (konjuge baz) yapısı 1959 yılına kadar aydınlatılmamıştı. Lorand ve Edward boronik asitlerin sulu ortamda anyonik tetrahedral türlerinin oluşacağını göstermiştir. Bu şekilde suyu iyonlaştıracağını dolaylı proton transferiyle hidronyum iyonlarının oluşacağını öne sürmüşler ve bu proton transferinin çoğu boronik asitlerin asitlik karakterini belirlediğini rapor etmişlerdir. Bu yüzden çoğu boronik asit en iyi ve kararlı hidroksi boronat anyonunu oluşturabilen elektrofilik bor atomuna sahiptir. Boronik asitin sudaki asidik karakteri 1930'lu yıllarda elektrokimyasal metotlar kullanılarak ölçülmüştür. Fenil boronik asitin pKa değeri 8.8'dir. Boronik asit borik asitten biraz daha fazla asidik karaktere sahiptir. (borik asit pKa=9.2) Aril, alkil gruplarına sahip farklı tür boronik asitlerin asitlik değerleri de farklıdır. Hacimli grupların olmasında dolayı tetrahedral boronat iyonunun oluşumundan sterik olarak engellenmesi dolayısıyla asitlik kuvveti de azalacaktır. Örneğin o-metil boronik asit p- izomerinden daha az asitlik karaktere sahiptir. (2-metil boronik asit: pKa=9.7; p-metil boronik asit: pKa=9.3). (Hall 2005)



Şekil 1. 9 Boronik asitin sudaki iyonlaşma dengeleri

1.12. Bor İçeren Bileşiklerin Kimyası

1.12.1. Bor-Azot Bağları ve Sentezdeki Uygulamaları

Farmasötik sanayide enantiyomerik olarak saf bileşiklere olan gereksinimin artmasından dolayı son yıllarda asimetrik senteze olan ilgi büyük oranda artmaktadır. Bu tür bileşiklerin sentezi çeşitli metodolojilerin kullanılmasıyla başarılmaktadır.

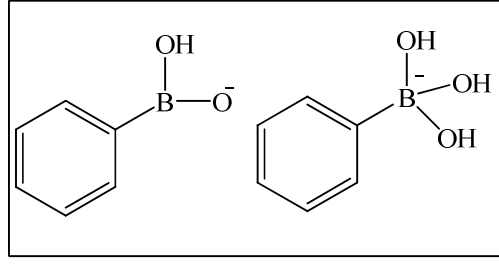
1.12.1. Hidroborasyon ve Asimetrik Sentezde Borun Orijini

Asimetrik sentezde elektron noksanlığı olan bor türlerinin uygulamalarına artan bir ilgi oluşmaktadır. Bor temelli sentezlerin çoğalması Helber C. Brown ve arkadaşları tarafından çekirdek bir çalışma olarak yayınlanan 1956'lı yıllara dayanır. Bu çalışmasından ötürü Herbert C. Brown daha sonra Nobel ödülünü almıştır. Bu çalışmada olefinlerin yeni bir teknikle trialkilboranlara karşılık gelen alkollere dönüşümü araştırılmıştır.(Kelly 2008)

1.12.2. Boronik Asit ve Dioller Arasında Kovalent Etkileşimler

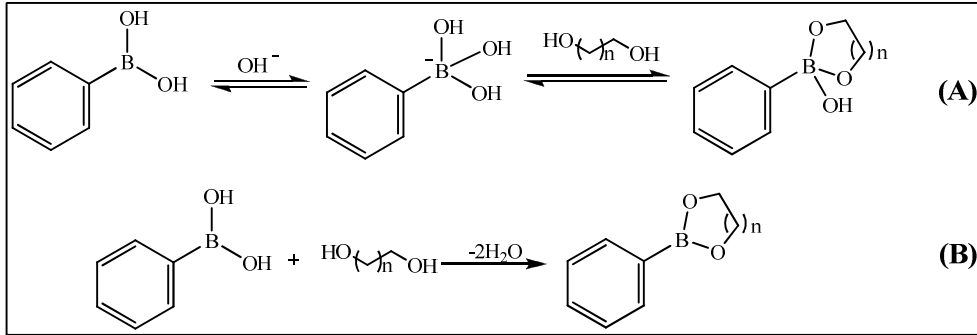
Fenil boronik asit ilk olarak 1860'ta Frankland tarafından etil boronik asitin sentezinin rapor edilmesinden 20 yıl sonra, 1880'de Michealis ve Becker tarafından sentezlenmiştir. Michealis ve Becker bor triklorür ve difenil civanın etkileştirilerek dikloro fenil boronatın oluşması ve daha sonra bu bileşiğin hidroliz ve kristallendirilmesi ile boronik asiti oluşturması şeklinde yayınlamışlardır. Bu strateji 1909 yılında Grignard ayıraçları ve trialkil boratlar üzerinden boronik asitin klasik bir yöntemle sentezinin yayınlanmasından sonra düzeltilmiştir. Fenil boronik asit ve diollerin ilk bileşikleri bundan hemen sonra ortaya çıkmamıştır. 1954'te Kuivila ve arkadaşları tarafından farklı türden dioller ve fenil boronik asit karışımının solvasyonu rapor edilmiştir. Bu ise halkalı boronat esterlerinin oluşumunu öneren sakkaritler ve polioller içerir. Lorand ve Edward tarafından farklı sakkaritler ve fenil boronik asit arasındaki bağlanma etkileşimleri potansiyometrik bir inceleme ile rapor edilerek çalışma genişletilmiştir. Bu bilim adamları fenil boronik asit anyonun tetrahedral geometrisini yapıdaki ihtilaflara rağmen ilk olarak önermişlerdir.

1.GİRİŞ



Şekil 1. 10 1959'da boronat anyonunun sp^3 'e karşı sp^2 incelenmesinin ilk şekli

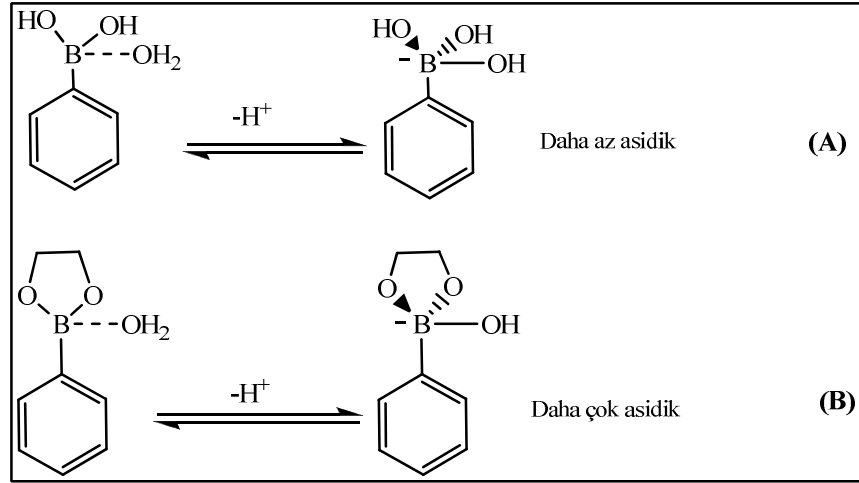
Bugün boronik asitlerin susuz veya bazik sulu ortamda diollerle hızlı ve geri dönüşümlü olarak reaksiyona girerek halkalı boronat esterlerini oluşturduğu bilinmektedir. Ayrıca boronik asitlerin dikarboksilik asitler gibi ve α -hidroksi karboksilik asitler gibi nükleofillere karşı iyi bir bağlanma ilgisinin olduğu da rapor edilmiştir. En çok bilinen etkileşimler cis-1,2 veya 1,3- diollerle olan etkileşimlerdir. Bunlara da 5 veya 6 üyeli boronat ester halkalarını oluştururlar.



Şekil 1. 11 Boronat Esteri Oluşumu; Bazik Sulu Ortamda Geri Dönüşümlü (A), Aprotik Çözücü İçerisinde Geri Dönüşümsüz (B)

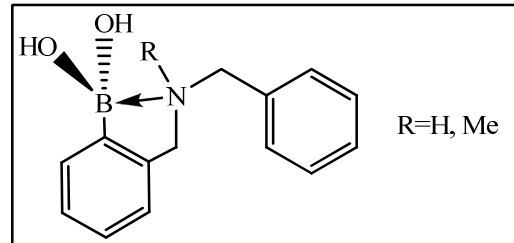
Halkalı boronatin oluşumunun bor merkezindeki hibritleşme üzerine çok geniş bir etkisi vardır. Serbest boronik asit üçgen düzlem yapılıdır ve sp^2 hibritleşmesi yapmış bir geometridedir. Boronik asit bir diolle etkileştiği zaman bağ açısı 120° 'den yaklaşık 113° 'ye azalır. Bu da sp^3 hibritleşme sistemindeki ideal bağ açısı olan 109° 'ye daha yakındır. Diollerin bağlanması ile bor merkezindeki hibritleşme türü sp^2 den tetrahedral geometri olan sp^3 e değişir. Diollerin katılması aynı zamanda bor atomunun Lewis asitliğini de değiştirir. Asitlikteki bu değişim kompleksleşme sırasındaki O-B-O bağ açılarının etkileşmesi olarak açıklanır. Diol kondensasyonu üzerine bor merkezi

çevresindeki geometrinin kontrol edilmesi, su gibi nükleofilik bir grubun katılmasına da yardım eder. (Kelly 2008)



Şekil 1. 12 Halkalı boronat esteri oluşumu ile sağlanan Lewis bazlığı (B)'de bor merkezi daha asidik hale getiriliyor

Boronik asitin sp^3 hibritleşmesinin oluşumu Wulff ve arkadaşları tarafından 1982 yılında rapor edilmiştir. Bu bilim adamları bor atomunun tetrahedral bir konformasyonla uygun bir amine $N \rightarrow B$ koordine kovalent bağla bağlandığını göstermişlerdir.



Şekil 1. 13 Molekül içi $N \rightarrow B$ etkileşimi ile bir diole ihtiyacı bırakmadan bor atomunun tetrahedral düzenlenmesi

1.13. Magnezyum dibor Süperiletkenleri

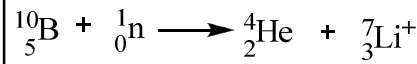
Magnezyum diborit MgB_2 50 yılı aşkın bir süredir laboratuvar çalışmalarında bilinen ucuz bir bileşiktir. Bu basit bileşiğin 2001 yılında süperiletken bir yapıya sahip olduğu bulundu. Jun Akimitsu ve çalışma arkadaşları şans eseri olarak MgB_2 'nin soğutulduğunda elektrik direncini kaybettiğini keşfettiler. Bu sırada yüksek sıcaklıkta süper iletkenlerin performansını arttırmada kullanılan materyalleri karakterize

1.GİRİŞ

ediyorlardı. Bu buluş dünyada süper iletkenler üzerine yapılan araştırmalara büyük bir ivme kazandırdı. Hacimli materyallerde MgB₂'nin geçiş sıcaklığı 38 K'dir. Sadece çok daha komplike kuprat yapılarla bu değer aşılmıştır. Birçok ölçümlerin ilki, MgB₂ kullanarak şişeden toz halde alınıp kullanma ile yapılmıştır. Yüksek kalitede MgB₂ basınç altında yaklaşık 950°C'de Mg tozlarıyla borun birlikte ısıtılmasıyla sentezlenebilir. İnce filmler, kablolar ve şeritler bu sayede oluşturulmuştur. Bunların süperiletken magnetlerde, mikrodalga haberleşmede ve enerji uygulamalarında potansiyel bir kullanımı olmuştur. Magnezyum diborit, magnezyum atomlarının birbirini izleyen katmanlarla grafit düzleminde olduğu gibi bor atomları ile birleşerek kendi basit yapısını oluşturur. Magnezyum atomu 2 değerlik elektronunu bor atomunun ağına verir. Borun iletkenlik bantlarına verilen elektron sayısının değişimi geçiş sıcaklığını etkileyebilir. Bileşiğin geçiş sıcaklığı magnezyum atomlarının alüminyum atomları ile yer değiştirmesi durumunda düşer. Bakır atomlarının katkılanmasıyla artar. MgB₂'nin geçiş sıcaklığı teorik olarak tahmin edilenden daha yüksek olup yaklaşık olarak 15 K'dir. Bu fark kafes içerisindeki titreşimle açıklanmaktadır. Bu ise 2 elektron çiftinin Cooper çiftinin oluşmasına izin verir. Materyal içerisinde dirençsiz olarak yer değiştirmesine neden olur.

1.14. Kanser Tedavisinde Bor Bileşikleri

Beyin tümörleri için radyoterapinin umut verici yeni bir şekli düşük enerjili nötronlarla bor bileşiklerinin ışınlanmasını içerir. Bor nötron yakalama terapisi (BNCT) bir hastaya ¹⁰B etiketli bor bileşiğinin enjekte edilmesini ve bunların tercihli olarak tümör hücrelerine bağlanmasından ibarettir. Nötronlar ışınlandığı zaman ¹⁰B nükleer fisyon tepkimesi üzerinden yürür. Helyum çekirdeği (bir alfa parçacığı) ve ⁷Li⁺ çekirdeği oluşur ve yaklaşık olarak 2.4 MeV'luk bir enerji salınır.



Bu uygulama için en çok umut verici bileşikler polihedral borhidrürlerdir (Na₂B₁₂H₁₁SH ve Na₂B₁₂H₁₂). Fakat bu ilerlemeyi sınırlayan faktör tümör hücreleriyle etkileşen bor miktarıdır. Bor-karbon(B-C) nano-parçacıklarındaki son gelişmeler bir

buluş olabilir. Bu nano-parçacıklar hastanın kendi tümörlü hücreleriyle etkileştirilir ve hastaya sonra tekrar enjekte edilir. Bunlar tümörlü hücrelere giderek nano-parçacıkları dağıtırlar. Nano-parçacıklar hücre kazanımını arttıran peptitlerle de kaplanabilmektedir. Bu şekilde floresan bir boyayla etiketlenmiş nano-parçacıkların vücut içinde takip edilmesine de olanak tanır. (Azab ve ark. 2006; Kankaanranta ve ark. 2012; Nakamura, 2009)

1.15. Borun Besinlerle Etkileşimi ve Terapötik(Tedavi Edici) Kullanımı

Bor meyvelerde, sebzelerde ve fındıkta yüksek miktarda bulunan eser bir mineraldir. İnsanoğlu için tümünden temel bir besin olarak gösterilmemesine rağmen gelişen olaylar bor eksikliğinin ve gereksiniminin biyolojik etkilere yol açtığını gösterir. Bor mineral metabolizmasını, beyin fonksiyonunu ve performansını seçilen hormonun seviyelerini etkileyen bir element olarak gösterilmektedir. Mineral metabolizmasına ve kemik oluşumu ile ilgili hormonlara etkisinden dolayı bor gereksinimi osteoporozu engellemesiyle önemli bir element olarak değerlendirilir. Epidemilojik bulgular diyetle uygun bor kullanımını önermektedir. Bu da eklem iltihabını önleyici bir unsurdur. Sınırlı klinik gözlemler bu koşullardaki bor etkileşimi için olası bir rolü destekler. (Kelly 1997)

1.16. Besinlerde Bor Kaynakları

Bitkilerdeki bor miktarının, toprakta borun varlığına bağlı olmasından dolayı elde edilen mahsül bitkinin yetiştiği ortama da bağlı olmaktadır. Bu da bor içeriğinin çeşitli oranlarda olması ile açıklanabilir. Genelde yüksek derecede çökelmeye maruz kalan topraklar az seviyede bor içerir. Bitki gelişimi ise bordan yoksun olarak sonuçlanır. Yapraklı sebzeler, narenciye dışındaki meyveler, fındık, su bitkileri gibi bitkilerin merkezindeki gıdalar bor için en iyi kaynaklar olarak değerlendirilir. Şarap da diyetle önemli bir miktarda bor katan bir içecek olarak tüketilmektedir. Bunların çoklukla olduğu bir diyet günde 2-6 mg bor sağlar. Günlük bor alımı çeşitli değişkenlere bağlıdır. Sudaki borun konsantrasyonu coğrafik kaynağa göre değişiklik gösterir. Bazı bölgelerde su ve su temelli içeceklerdeki bor en yüksek oranda bor alımına destek olabilir. Besin seçimi günlük bor alımını önemli derecede etkiler. Meyveler, sebzeler, yumru kökler; tahıllardan ve hayvansal dokulardan daha çok

1.GİRİŞ

derişimde bor içerir. Bor birçok kişisel bakım ürünlerinin önemli bir içeriği ve besin koruyucu olarak da kullanılmaktadır. Avustralya (Sidney)'de son yapılan bir çalışmada 20 ve 53 yaşındaki erkek ve bayanlardaki diyetlerde bor alımı 7 günlük bir periyotta değerlendirildi. Erkek ve bayanlardaki ortalama bor alımı sırasıyla 2.28 mg/gün ve 2.16 mg/gün olarak bulunmuştur.

1.17. Metabolizma

Besinlerdeki bor sodyum borat ve borik asit sindirim sisteminde iyi bir şekilde emilir. Bu bileşikler mukoz membranlar ve yaralı ciltlerden de emilir. Bununla birlikte ciltle direkt temastan vücuda alınmaz. Hayvanların yumuşak dokularında düşük dozlu borlu beslenmeleriyle hiçbir bor birikimi görülmemiştir. Bununla birlikte akut zehirlenme vakalarında beyinde ve karaciğer dokularında borik asit miktarı 2000 ppm gibi yüksek bir değerde rapor edilmiştir. Birkaç gün içerisinde yüksek bir miktarda bor tüketimi kandaki bor miktarını yüksek derecede artırır. Doku dengesi, borun fazlasının üre ile atılmasıyla sağlanır. İnsanlarda üre içerisindeki bor miktarı, bor destekli beslenmelerle her zaman artar. Bulgular, kemikte bor birikimini destekler. Bununla birlikte bor diyetinin bırakılması kemiklerdeki bor seviyesinin hızla düşmesine sebep olur. Hayvanlarda borik asitin yarı ömrü yaklaşık bir gün olarak tahmin edilmektedir.

1.18. Biyolojik Fonksiyonlar

Borun canlı sistemlerde bir proton aktarıcısı olarak dolaylı bir şekilde katkı sağladığı düşünülmektedir. Bu hücre zarı yapısına ve fonksiyonuna bir etki yapar. Bitkiler için borun mutlak olarak temel bir element olduğunun belgelenmesine rağmen hem hayvanlar hem de insanlar için tümenden temel bir element olduğu henüz gösterilmemiştir. Bu düşünceyle birlikte bor gereksiniminin hayvanların psikolojik fonksiyonları üzerine net bir etkisinin olduğu da gösterilmektedir. Deney hayvanları bor ile desteklendiğinde cevaplarında (davranışlarında) yüksek derecede değişiklik gösterir. Borun hayvan modelinde yaşam süresi üzerine bir etkisinin olduğu gösterilmektedir. Bununla birlikte yöntem henüz belirli değildir. Bor diyetinde hem aşırısında hem de yokluğunda Drosophila'nın ortalama yaşam süresinde % 69'luk bir azalma görülmüştür. Düşük seviyedeki bor diyetinde ise yaşam süresi % 9.5 artmıştır. Beyin elektropsikolojisi ve bilişsel performans, 3 sağlıklı yaşlı erkek ve kadın çalışmasında

borun diyet manipülasyonuna karşılık belirlenmiştir. (Yaklaşık olarak 3.25 mg bora karşı 0.25- 2000 kcal/gün)Düşük bor alanı alfa bandında güçle orantılı olarak almıştır. Delta bandında güçlü orantılı bir şekilde artış görülmüştür. Sağ sol simetrisinde ve beyin dalga uyumundaki diğer değişiklikler beyin fonksiyonunda bir etki gösterdiği çeşitli yönleriyle kaydedilmiştir. Yüksek derişimde bor alımıyla karşılaştırıldığında düşük diyet bor, belirgin bir şekilde daha zayıf performansla sonuçlanmıştır. El becerileri, el göz koordinasyonu, dikkat, algı, kodlama, kısa süreli bellek ve uzun süreli bellek gibi işlevlerde zayıflık görülmüştür. Bu çalışmalardan elde edilen bilgiler insan beyin fonksiyonları üzerine bilişsel performans ve atiklik (uyanıklık) gibi işlevlerde rol oynayabileceğini gösterir. Diyet bor yokluğu, kanda hemoglobin konsantrasyonunu arttırır. Bor mineral metabolizmasını da etkiler. İnsan hormonları üzerine de etkisi olduğu gösterilmektedir. Bor içeren ilk besin çalışması 119 gün boyunca 0.25 mg ve daha sonra 48 gün boyunca 3 mg kadınlara verilerek beslenmeleri sağlanmıştır. Bor desteği; kalsiyumu, toplam plazma konsantrasyonunu ve magnezyum ve kalsiyumun idrar boşaltımını azaltmıştır. *17 betaestradiol* ve testesteronun serum konsantrasyonunu arttırmıştır. Batı diyetinde atletik sporlarda idrar mineralleri ve kan üzerine bor gereksiniminin etkileri belirlenmek istenmiştir. Bulgular bor gereksiniminin mineral seviyeleri üzerine ılımlı etkisini olduğunu önermiştir.(Kelly 1997; Penland 1994)

1.19. Yokluk Belirtileri ve Semptomları

Özellikle insanlarda bor eksikliği üzerine bilgiler çok sınırlıdır. Bor alımı yetersiz olduğunda vücudun stresli bir durumda olduğu düşünülür ve gereksiniminin artmasına neden olur. İnsanlar ve hayvanların diyetleri manipüle edildiğinde kalsiyum, magnezyum, vitamin D ve metiyonin gibi besinlerde fonksiyonel eksikliklere neden olarak büyük sayıda diyet bor tepkileri ortaya çıkar. 21 gün bor yokluğunda insanlarda belirlenebilir bir etki ortaya çıktığı bulgularla gösterilmiştir. Bor eksikliği diyetinden dolayı değiştirilen parametreler bor desteği yapıldığında aniden 8 gün boyunca artar. Bor yokluğu için patogonomik bir durum söz konusu değilken, kan üre azotu ve keratinin bor tüketim sırasında yükseldiği tespit edilmiştir.

1.GİRİŞ

1.20. Besin Etkileşimleri

Vitamin D: Diyet borun, D₃ vitamini eksikliğinde mineral metabolizmasındaki karışıklığı hafiflettiği yönünde önemli bulgular vardır. 26 günün sonunda civcivlerin yetersiz D vitaminiyle beslenmeleri, besin tüketimini ve plazma kalsiyum konsantrasyonunu azalttığı; plazmada glikoz konsantrasyonunu beta-hidroksibütirat, trigliserit, kolesterol triiyodotironin ve alkalın fosfataz aktivitesini arttırdığı görülmüştür. Gerekli bor, civcivlerin yeterli vitamin D ile beslenmesiyle plazma glikoz ve trigliseritten konsantrasyona döner. Yüksek değerlerde kalsiyum, magnezyum ve fosfor, D vitamininden yoksun vitaminle beslenen farelerde uygulanan diyetin gerekli bor içermesi durumunda gözlenmektedir.

Kalsiyum: Bor gerekliliğinin kalsiyum metabolizması üzerine olumlu bir etkisi vardır. Günde 3 mg bor gereksinimi düşük magnezyum diyeti uygulayan 7 kadında ve uygun magnezyum diyeti uygulayan 5 kadında mineral metabolizmasını çeşitli endekslerle etkilemiştir. Kadınlar 119 gün boyunca günde 0.25 mg bor içeren dönüşümün diyeti yapmışlardır. Bor gereksinimi idrarda magnezyum ve kalsiyum oluşumunu belirgin bir şekilde azaltmıştır. Diyet magnezyumun düşük olduğu durumlarda depresyon daha çok görülmüştür.

Bakır: Olası bulgular bor gereksiniminin insanlarda hem bakır hem de bakıra bağlı enzimlerin serum seviyelerini arttırdığı görülmüştür. Günlük 3 mg bor gereksinimi 45 yaş üstü 5 erkeğe ve 0.23 mg düşük bor diyetiyle beslenen 5 kadına 63 gün boyunca uygulanması yüksek oranda eritrosit, süperoksit dismutaz, serum enzimatik, serüloplazmin ve plazma bakır ile sonuçlanmıştır. Daha sonraki çalışmada aynı değişkenler doyum miktarındaki bor ile beslenme sırasındaki düşük bor diyetiyle beslenenlerle aynı oranda yüksek bulunmuştur.

Magnezyum: Magnezyum yoksunluğunun şiddetli miktarda olması tipik bor eksikliğine neden olur. Magnezyum ve bor arasında önemli bir etkileşimin olduğuna işaret eder. Bor ve magnezyumun birlikte eksikliği hayvan kemiklerinde zararlı değişimlere neden olur. Bununla birlikte gerekli bor plazmada, magnezyum konsantrasyonunu ve gelişimini artırır. Bor gereksiniminin serum magnezyum konsantrasyonunu arttırdığı bayanlarda yapılan çalışmalarda görülmüştür. Serum magnezyum konsantrasyonu bor katkılı diyetlerle beslenen hareketsiz yaşayan bayanlarda, borla beslenen atletik bayanlardan daha fazla olduğu görülmüştür. Bu

buluşun egzersiz sırasında terleme ve idrar ile bor kaybının arttığına göstermesi ile açıklanabilir.

1.21. Hormon Etkileşimleri

Farelerde gerekli diyet bor temel olarak plazma insülinini plazmapiruvat konsantrasyonunun ve keratinkinaz aktivitesini azaltır. Plazma tiroksin (T4) konsantrasyonunu artırır. Bor gereksinimi aynı zamanda plazma aspartat transaminaz aktivitesini düşürür. Hayvan deneylerinde bor desteği D vitamini eksikliği sonucu oluşan plazmada alkalik fosfatazın yükselmesini dengeler. NIELSEN D vitamini yanı sıra steroid hormonlarının da sentezi için bor gerekebileceğini hipotezinde söylemiştir. Çünkü D vitamini testosteron ve 17 beta-estradiol gibi steroid hormonlarının biyosentezinde bu yapılar birden çok hidroksilasyon görülür. Borun bu hidroksil gruplarıyla Lewis asiti gibi davranarak kompleks oluşturabilmesinden ötürü steroid yapılarına hidroksil grupların katılmasını kolaylaştıracağını öngörmüştür. Borun belirtilmemiş bir şekilde hormonları hızlı inaktivasyondan koruyabileceği de önerilmektedir. Diyet borun 0.25 mg dan 3.25 mg'a artan bir alımı 17 beta-estradiolün plazmada % 50'den daha fazla artmasına yol açacağı rapor edilmiştir.

1.22. Borun Klinik Uygulamaları

Osteoporoz bor seviyesinin kemiğin hem fonksiyonel hem de bileşimsel özelliklerine etkisi yönünde önemli bulgular vardır. Deney hayvanlarında histolojik bulgular bor desteğinin gelişim plaklarının olgunlaşmasını arttırdığı önermiştir. Bor uzun kemiklerin gelişen ve kireçlenen bölgelerinde de en yüksek konsantrasyondadır. İnsan çalışmaları bor yoksunluğunun kalsiyum metabolizması ile ilişkili olarak zararlı kemik oluşumuna ve desteğine neden olabileceği vurgulanmıştır. Bor ve magnezyum optimal kalsiyum metabolizması için gereklidir ve bu gereklilik yaşlı kadın ve erkeklerde kemik kaybını önler. (Kelly 1997; Penland 1994)

1.22.1. Eklem İltihabı

Besinlerde bor eksikliği bazı durumlarda eklem iltihabına neden olan bir faktör olarak rapor edilmiştir. Dünya üzerinde bor alımının rutin olarak günlük 1 mg veya daha az olması durumunda eklem iltihabı oranlarının % 20 ile % 70 olduğu tahmin edilmektedir. Halbuki bor alımının günlük 3 ile 10 mg olması durumundan eklem

1.GİRİŞ

iltihabı vakaları % 0-10 arasındadır. Analitik bulgular eklem iltihabı olan kişilerde uyluk başlarında, kemiklerde ve sinoviyal sıvılarda bor konsantrasyonunun sağlıklı kişilerle karşılaştırıldığında düşük oranda olduğu görülür. Bor desteği alan hastaların kemiklerinin de bor ile desteklenmemiş hastaların kemiklerine oranla daha zor kesildiği de gözlemlenmektedir.

1.22.2. Toksikoloji

Bor tüm organizmalar için potansiyel olarak toksik olmasına rağmen borik asit ve boraks olarak gıda koruyucu ve pestisit amaçlı kullanılır. Hayvanlar hızlı boşaltım yeteneklerinden dolayı boru genellikle biriktirmezler. İnsanlarda doğrulanmış zehirlenme vakaları az olmakla birlikte, böcek öldürücü ve borat içeren ev ürünlerinin kazayla yenmesi sonucu görülmüştür. Yanıkların çok miktarda borik asitle etkileştirilmesi sonucu da böyle bir durum söz konusudur. Antiseptik içeren borik asitlerin yanlış kullanımı yeni doğumlarda ve bebeklerde hala en genel toksik kazalardan biridir. Borik asidin yaralı bir ciltten hızlıca emiliminden dolayı yaygın yaralanmalarda kullanılmamalıdır. Hayvanlarda düşük seviyede bor maruzu gelişimi azalttığı görülmektedir. Gelişimi azalttığı, deri bozukluklarına neden olduğu ve erkeklerde üreme sistemi fonksiyonunun baskılanmasına neden olduğu görülmektedir. İnsanlara damardan verilen 100 mg bor veya ağızdan verilen 270 mg borik asidin hiçbir olumsuzluğa ve toksik işaretlere neden olmadığı görülmüştür. Bor okside havadan maruz kalma ve hidrasyon ürünü olan borik aside de maruz kalmada solunum ve göz tahrişlerine neden olduğu rapor edilmektedir. Akut bor zehirlenmelerinin genel belirtileri kusma ve mavi-yeşil renkteki ishaldir. Diğer semptomları akut maruziyetle karın ağrısı, deri ve mukoz membranlarında kaşıntı, merkezi sinir sisteminde depresyon ya da uyarılma, sarılık ve anormal karaciğer fonksiyonlarıdır. İdrarda riboflavin boşaltımı da akut borik asit yenmesi sonucu ortaya çıktığı rapor edilmektedir. N-asetilsistein bor boşaltımını artırma kabiliyetinden dolayı zehirlenme durumlarında tercih edilen bir müdahaledir.

1.22.3. Dozaj

Düzenli psikolojik fonksiyonlar ve osteoporozun önlenmesi için optimum doz günlük 3-6 mg arasındadır. Borun en iyi alınmasının meyveler, sebzeler ve fındıklardaki

bolluğuyla bir diyetle olmasıyla diyet yapan kişilerin günlük 3 mg elementel bor içeren bu hususları dikkate alması gerekmektedir. Eklem iltihabı olan kişiler günde 3 kez 3 mg bir dozla bor alarak 2-4 aylık deneme periyoduyla uyguladığı görülmüştür. (Kelly 1997; Penland 1994)

1.23. Antioksidanlar

İnsan organizmasında radikallerin yüksek seviyede olması sonucu hücre ve doku tahribatları görülür. Bunun temel nedeni serbest radikallerin etrafındaki gruplardan elektron kopararak elektronlarını eşleştirme eğilimleridir. Bu da doku ve hücrelerin bozularak çeşitli hastalıkların ortaya çıkmasına neden olur. Bunun önlenmesini sağlayacak şekilde etkinlik gösteren doğal veya sentetik maddeler antioksidanlar olarak adlandırılır.

Vücutta ve birçok besinlerde yer alan lipitler, karbonhidratlar, proteinler, ve nükleik asitler oksidasyona uğrayabilir ve canlı organizma için zararlı olabilecek astım, Alzheimer ve kansere neden olabilir. Oksidasyona uğrama olayı genellikle “Oksidatif Stres” şeklinde adlandırılır. (Aruoma 1997; Papas 1996)

Bu durumun temel nedenlerinin başında reaktif oksijen ve azot türleri gelir.

Reaktif oksijen ve azot türleri insan vücudunda çeşitli şekillerde meydana gelirler:

- Hücrenin normal solunumu sırasında yan ürün olarak reaktif oksijen ve azot türleri oluşur.
- Süperoksit ve hidrojen peroksit miktarı, bazı biyomoleküllerin (adrenalin, dopamin, tetrahidrofolat, sitokrom P450 ve elektron transport zincirlerinin bazı bileşikleri) oksijen tarafından doğrudan oksidasyonu ile artabilir. (Fridovich 1986; Halliwell 1994).
- Vücudumuz, doğal ve insan kaynaklı radyasyona maruz kalabilir. Yüksek enerjili elektromagnetik ışın, suyu parçalayabilir ve hidroksi radikali oluşturur. (Von-Sonntag 1987)

Reaktif oksijen ve azot türleri dışarıdan da organizmaya alınabilirler. Sigara dumanının ana bileşiği NO_2^{\bullet} 'dir. NO_2^{\bullet} 'in sigara olefinleri ile reaksiyona girmesiyle

1.GİRİŞ

karbon merkezli radikallerin oluştuğu düşünülmektedir. Ayrıca sigara içimi nötrofilleri aktive ederek dolaylı olarak serbest radikal üretimini artırmaktadır. (Papas 1996)

Oksidasyon, radikalik zincir reaksiyonları üzerinden yürür. Radikaller eşleşmemiş elektronlarını eşleştirme eğiliminde oldukları için özellikle gevşek bağlı elektronları koparırlar. Bu özellikleri, radikallerin kimyasal olarak aktif olmalarını sağlar ve bunların organizmadaki varlığı biyomoleküllerin modifikasyonuna sebep olur.

Reaktif oksijen ve azot türleri DNA bazlarını hasara uğratarak mutasyona sebep olur. $O_2^{\bullet-}$ ((Anggard, 1994; O.I. Aruoma, 1997), OH^{\bullet} ve $ONOO^-$,DNA hasarının sebebi olarak bilinir. DNA hasarı kanserden sorumlu olan baş faktördür (Floyd 1988; Guyton 1993; Takeuchi 1994; Yermilov 1995).

Antioksidanlar, oksidasyonu başlangıç ve/veya gelişme basamağında önleyen veya geciktiren maddelerdir. Canlı organizmalarda antioksidan aktiviteye sahip bileşiklerin bulunması yaşam için önemli bir ihtiyaçtır. Antimutajenik, antikarsinojenik, yaşlanmayı geciktirici gibi birçok etki canlılardaki antioksidan özellikteki maddelerden kaynaklanır. (Cook 1996)

Antioksidan maddelerin eksikliğinde reaktif oksijen ve azot türleri kanser, diyabet, kireçlenme, parkinson, AIDS, beyin ve kalp hastalıkları gibi birçok hastalığın ortaya çıkmasına sebep olurlar. (Packer 2002).

Doğal kaynaklı antioksidanlar, bitkilerde bulunan fenolik bileşikler (tokoferoller, flavonoidler, fenolik asitler), azotlu bileşikler (alkaloitler, klorofil türevleri, proteinler, aminler), organik asitler ve karotenoidlerdir. Sistein, metiyonin, histidin, triptofan ve lizin gibi aminoasitler ile sülfürlerce zengin olan tiyoredoksin proteini de antioksidan özellik gösterirler. (Larson 1988; Taylor 1980).

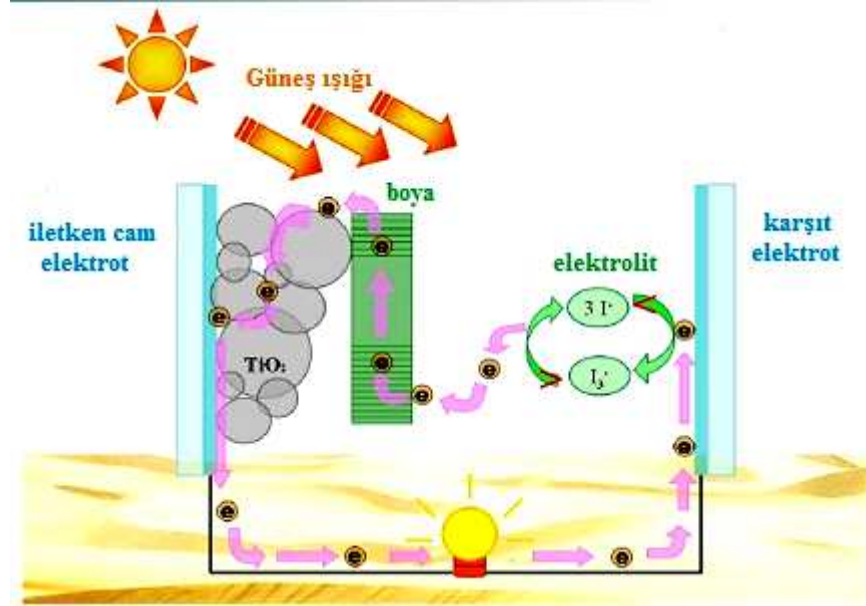
Birçok epidemiyolojik çalışma bol meyve-sebze tüketiminin kalp-damar ve kanser hastalıklarını azalttığını ortaya koymuştur. Sebze ve meyvelerin bu özellikleri içerdikleri antioksidan maddelere (askorbik asit, tokoferoller, karotenoidler, flavonoidler) dayandırılmaktadır. Örneğin yeşil çay yaprakları (-)-epikateşin, (-)-epikateşin gallat, (-)-epigallokateşin ve (-)-epigallokateşin gallat içerirler ve antihipertansif, antioksidatif (Ho ve ark. 1992) gibi etkilere sahiptirler. Kateşinler metal iyonlarını bağlayıcı ve oksijen

radikalini tutucu antioksidanlar olarak tanınırlar. (Amarowicz 1996; Ho 1992; Husain 1987; Stampfer 1993).

Diğer taraftan sentetik antioksidanlar gıdaların bozunmasını önlemek ve raf ömrünü uzatmak için kullanılmaktadırlar. Günümüzde BHA (bütillenmiş hidroksi-anisol), BHT (bütillenmiş hidroksitoluen), PG (propil gallat) ve TBHQ (*t*-bütillhidrokinon) en çok kullanılan sentetik antioksidanlardır. Ancak sentetik antioksidanlar ve oluşturdukları yan ürünlerin çeşitli hastalıklara yol açabileceğini ortaya koyan çalışmalar vardır. (Yamazaki 2007)

1.24. Boyaya Duyarlı Güneş Hücreleri (DSSC: Dye-Sensitized Solar Cell)

1.24.1. DSSC'lerin Tarihsel Gelişimi



Şekil 1.14 DSSC'de enerji akışının şematik gösterimi

Fotovoltaik olay ilk kez 1839 yılında Edmond Becquerel tarafından bir elektrolit içerisine daldırılan gümüş elektrot üzerine ışık düşürülmesiyle potansiyel farkın oluştuğunu gözlenmesiyle bilinmektedir. İlk silisyumlu fotovoltaik hücre 1954'te ABD'deki Bell Laboratuvarında, Pearson, Chapin ve Fuller tarafından % 6 verimle gerçekleştirilmiştir.

1.GİRİŞ

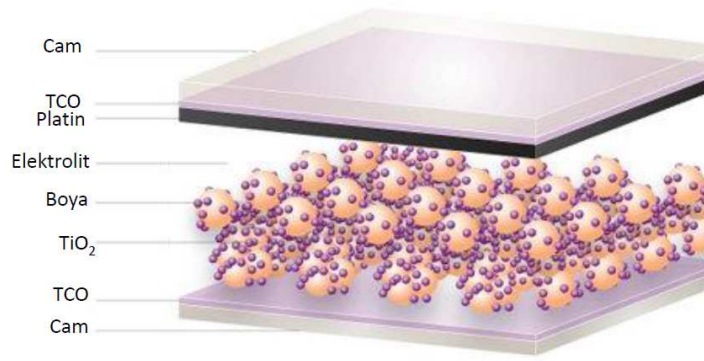
Fotovoltaikler ilk zamanlarda, metal/yarıiletken ara yüzeyinden oluşmaktaydılar. Bu tarz oluşturulan fotovoltaiklerin verimleri çok düşüktü. Daha sonra yapılan çalışmalarda, yarıiletken/yarıiletken ara yüzeylerinin daha iyi verim verdiği gözlemlenmiş ve *p-n* eklemine sahip bu hücreler ilk olarak 1941'de Ohl tarafından silika kullanılarak rapor edilmiştir. Bugünkü silisyum güneş hücrelerinin müjdecisi olan malzeme 1954'te Chapin tarafından üretilmiştir. Bu hücreden % 6 verim elde edilmiş ve o dönemde oldukça büyük ilgi uyandırmıştır. Şu anda mevcut güneş hücrelerinde dünya rekoru % 24'tür.

Organik güneş hücresi fikri, kolaylıkla üretilebilen ve geniş alanlarda işlenebilen, düşük maliyetli organik ve polimer fotovoltaik malzemelerin gelişimi ile ortaya çıkmıştır. Bazı organik malzemeler ile güneş hücre verimlerinde başarılı sonuçların elde edilmiş olması ve organik donör-akseptör moleküller arasında yüksek verimli yük transfer proseslerinin ortaya konması son yıllarda organik güneş hücreleri üzerine olan araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Güneş hücrelerinde kullanılan organik malzemeler; iletken polimerleri, boya, pigmentleri ve sıvı kristalleri içermektedir. Bunların içerisinde iletken polimerler, foto fiziksel özellikleri en iyi bilinen ve çalışılan malzemelerdendir.

M. Gratzel grubu tarafından küçük aktif alanlarda ($< 1 \text{ cm}^2$) DSSC hücrelerinin dönüşüm verimi %10.8 olmasına rağmen, daha geniş alanlarda ($>1 \text{ cm}^2$) ise dönüşüm verimi ECN grubu (Hollanda Enerji Araştırma Merkezi) tarafından % 8.23 olarak bulunmuştur. Bu grup, ayrıca bazı alanlarda amorf Si güneş hücreleri ile rekabet edebilmiştir. DSSC'lerin en önemli özelliği, pahalı olmayan bileşenlerden oluştuğundan doğasından gelen düşük maliyetidir. Ayrıca DSSC'lerin oldukça basit üretim teknolojilerinin olması ve uygulanabilirlik alanlarının geniş olması da önemli özellikleri arasındadır. (Grätzel 1998; Grätzel 2003; Sariciftci, 1992)

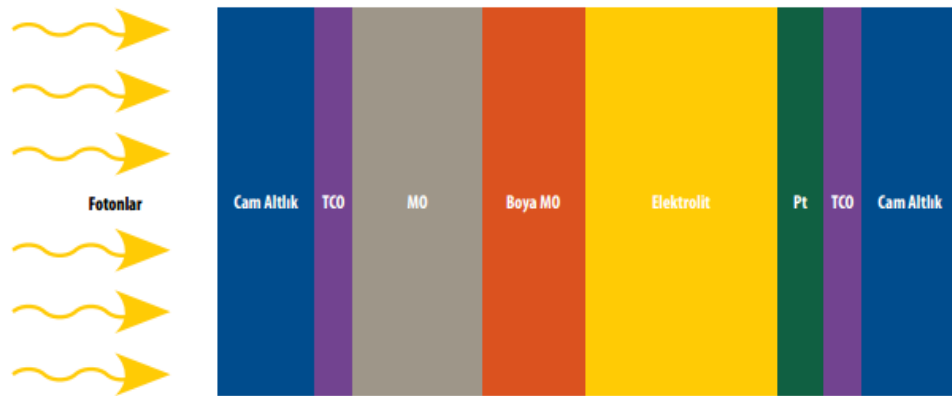
1.24.2. DSSC'lerin Yapısı

Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş gözesi 3 ana bölümden oluşur. En üstte, gelen ışığı gözenin içine iletmek amacıyla, geçirgen bir cam bulunur. Camın altında, anotta (metal oksit ve metal oksit-boya katmanları) elde edilen fotoelektronları toplamak amacıyla, iletken bir katman olan TCO (Transparan İletken Oksit) yer alır.



Şekil 1. 15 DSSC'lerin genel yapısı

TCO tabakasının hemen altında, çok ince halde nano parçacıklı metal oksit katmanı (genellikle TiO_2) yer alır. Bu katman, nano yapısı sayesinde, hayli geniş bir yüzey alanına sahiptir. Metal oksit katmanının altında ise foto aktivitesi yüksek boya katmanı (genelde rutenyum poli-piridin esaslı) bulunur. Poli-piridin boya tabakası aktivite artırımı için kovalent bağlı metal oksit tabaka ile çevrelenmiştir. Bu katmanın dışında ise elektrolit ve redoks çiftinin bulunduğu tabaka yer alır. Gözenin en altında yine iletken bir katman içeren (TCO), platin ile kaplı, geçirgen cam katot bulunur.



1. Fotonlar geçirgen cam yardımıyla foto aktivitesi yüksek boya moleküllerine çarparak onları uyarırlar. Uyarılan boya molekülleri, n tipi taşıyıcı nano parçacıklı metal oksit katmanı (TiO_2 , ZrO_2 , NiO , SnO_2) tarafından çekilir.

2. Boya molekülleri bu tepkime sonucunda yükseltgenerek pozitif yüklü hale geçer

1.GİRİŞ

3. Elektrolit, yükseltgenen boya moleküllerini tekrar nötr hallerine çevirir. Bu durumda elektrolitte yükseltgenmiş olur.

4. Elektrolit de katot yüzeyindeki platin elektrotlar yardımıyla tekrardan indirgenerek elektrik döngüsünün tamamlanmasını sağlar.

DSSC’de kullanılacak boyalardan elde edilecek elektrik enerjisinin verimini arttırmak için aşağıda verilenleri barındırmalıdır. Bunlar;

1. Kullanılacak boya görünür bölgede absorpsiyon yapmalıdır. Böylece tek katmanlı güneş hücreleri için gerekli olan 1.35 eV bant aralığı sağlanmış olur.

2. Boya, yarıiletken yüzeyiyle güçlü adsorpsiyon yapmalıdır.

3. Boyanın uyarılmış hal enerjisi, TiO_2 ’in iletkenlik bandının çok az üzerinde olmalı ve enerji farkı elektron transferine izin verecek yeterlilikte olmalıdır. Ayrıca boyanın temel hal enerji düzeyi de elektrolitin indirgenme-yükseltgenme potansiyelinin biraz altında olmalıdır. Bu durum ışığın elektriğe çevrilmesi ile elde edilen foto-voltajın en yüksek seviyede olması ve enerji kayıplarının minimum seviyede tutulması için gereklidir. (Spangaard 2004; Schmidt-Mende 2005)

4. Uyarılmış boyanın TiO_2 ’in iletkenlik bandına yapılan elektron transferi çok hızlı olmalıdır. Çünkü floresans ve fosforesans gibi sönmüleme reaksiyonlarına imkan verilmemelidir. Molekülün uyarılması tercihen metal—ligant-yük transferi (MLCT) türünde olmalıdır.

5. TiO_2 yüzeyine adsorplanmış olan boya, çalışma koşullarında (yarıiletken-elektrolit ara yüzeyinde) uzun süre kararlı olmalıdır.

6. Çözünürlüğü iyi olan boya tercih edilmelidir ve yarıiletkene adsorplanması için bağlayıcı fonksiyonel grup içermelidir.

7. Güneş hücrelerinin verimini ve kararlılığını olumsuz etkileyebilecek yan reaksiyonlara sebep olmaması için güneş hücresine düşen ışığın boya dışındaki diğer katmanlar tarafından (yarıiletken veya elektrolit) soğurulması istenmez.

1.24.3. Boya İle Duyarlı Hale Getirilmiş Güneş Gözelerinde (DSSC)

Kullanılan Boyalar;

Boya duyarlı güneş hücrelerinde (DSCC) çok çeşitli sınıfa ait boyalar kullanılmaktadır. Polipiridiller, ftalosiyanimler, indolinler, porfirinler, kumarinler, perilenler, trifenilaminler, konjüge polimerler bu sınıflar içinde bulunmaktadır. Boyalar içinde en yüksek verim elde edilen rutenyum polipiridil türevleri (Gratzel hücrelerinin ilk öncüsü) yapılarıdır. Ancak rutenyum polipiridil boyaları sistemler için uygun değildirler. Boya kullanımını sınırlayan etkenler arasında çıkış maddelerinin pahalı olması, sentezlerinin zor olması, molar soğurma katsayılarının düşük olması ve güneş spektrumunun yalnızca görünür bölgesinde yapmaları sayılabilir.

Bunun yanında rutenyum tabanlı kromoforlara nazaran organik boyalar daha yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahiptirler. Bu durumda da istenilen aralıkta absorpsiyon yapan boyarmaddelerin sentezi mümkündür. (Sariciftci 1992; Grätzel 2003; Son 2011)

1.23.4. DSSC'nin Avantajları

1. Klasik güneş hücrelerinin aksine yüksek sıcaklık ve düşük radyasyon koşullarından etkilenmezler. Bilhassa bulutlu havalarda, güneş ışınının düşük olduğu yer ve zamanlarda enerji üretimi açısından oldukça avantajlıdır.

2. Farklı renklerde ve ışık geçirgenliklerinde üretilebilmektedirler.

3. Düşük ışık şiddetlerindeki yüksek verimlerinden dolayı bina içinde ve ışığa açısından bağımsız enerji üretebilmeleri sayesinde de binalara entegre edilmiş sistemlerde kullanılabilirler.

4. Cam gibi sert yüzeylere uygulanabilmelerinin yanı sıra esnek ve hafif malzemeler şeklinde de üretilebilirler; cep telefonları, dizüstü bilgisayarları gibi elektronik cihazlarda, taşınabilir şarj ünitelerinde ve giysilerde kullanılabilirler.

5. Kolay üretilebilmektedirler.

6. Düşük yoğunluklu uygulamalardır.

7. Hafif yapılı olmalarına rağmen sağlamdırlar.

1.GİRİŞ

1.24.5. DSSC'lerin Dezavantajları;

1. Elektrolitin sıvı olması, sıcaklığın belli değerlerde olması sorununu ortaya çıkarmaktadır.
2. Ayrıca elektrolitte bulunan uçucu organik bileşikler insan sağlığı ve doğa açısından risk oluşturmaktadır. (Schmidt-Mende 2005; Son 2011)

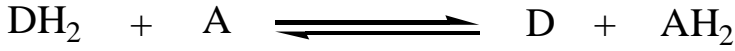
1.25. Hidrojenasyon

1.25.1. Transfer Hidrojenasyon

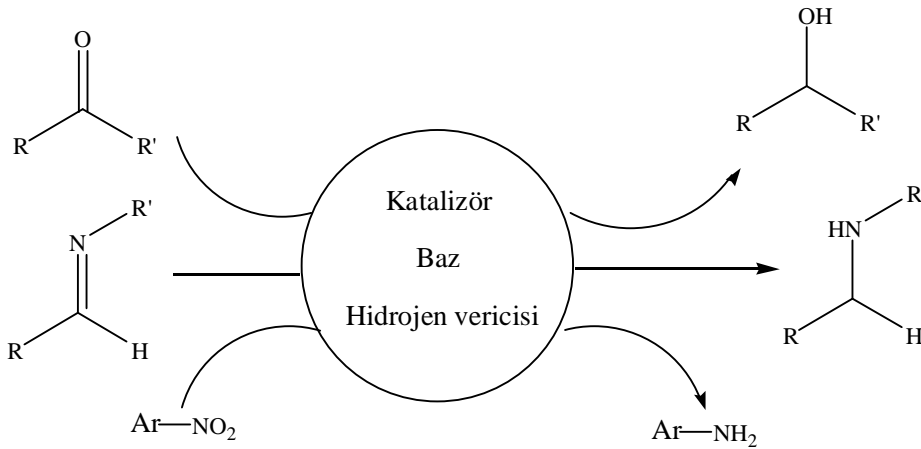
Çoklu bağlar içeren organik bileşiklerin bir katalizör desteğiyle indirgenmesi olayına genellikle hidrojen aktarım reaksiyonu veya transfer hidrojenasyon denir. Olayın mekanizması ise, katalizör tarafından hidrojen kaynağından bir hidrojenin koparılıp substrata yani doymamış çoklu bağ içeren gruba aktarılması şeklindedir (Gladioli 2006; Özdemir 2005)

Transfer hidrojenasyon reaksiyonları genellikle katalitik, termal veya fotokimyasal olarak gerçekleşebilir

Aşağıdaki şekilde transfer hidrojenasyonun genel reaksiyonu verilmiştir.



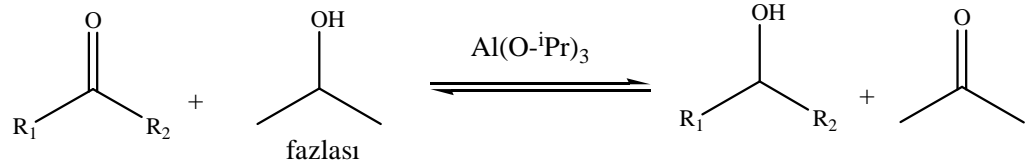
H vericisi DH_2 'den A substratına hidrür transferi, DH_2 : Hidrojen vericisi; A: Hidrojen alıcısı



Şekil 1. 16 Çoklu bağların transfer hidrojenasyonla indirgenmesi, Katalizör: metal kompleksi; Baz: K_2CO_3 , NaOH, KOH, $tBuOK$, Hidrojen vericisi: 2-Propanol, HCO_2H/NEt_3

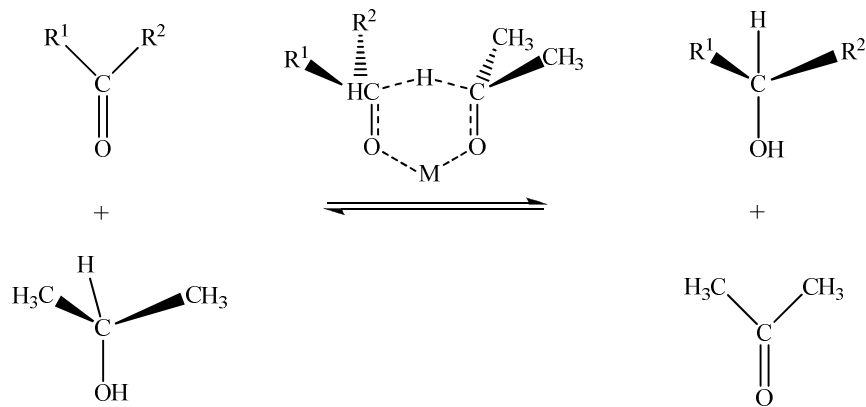
Transfer hidrojenasyon yaygın olarak kullanılan alkollerin yüksek basınçlı hidrojenin kullanılmadan ekonomik ve çevreye duyarlı bir şekilde elde edilmesine olanak sağlayan etkin bir prostedir. İlaç sanayisinde kullanılabilecek optikçe aktif ikincil alkollerin sentezinde kullanılabilmesi açısından da ilaç tasarımında önemli bir metot olmaktadır. (Backvall 2002)

Bir mol hidrojenin alkolden ketona transfer edilmesi şeklinde bilinen hidrojen transfer reaksiyonları 1925’den beri bilinmektedir. Orijinal versiyonunda 2-propanolden, bir ketona hidrojenin transferinde aliminyum izopropoksit kullanılmış ve bu indirgenme keşfedenler tarafından Meerwein-Poondorf-Verley (MPV) indirgenmesi olarak adlandırılmıştır (Şekil 1.17). (Meerwein 1925)



Şekil 1. 17 Ketonların “Meerwein-Poondorf-Verlay (MPV)” yöntemi ile ikincil alkollere indirgenmesi

Hidrojen transfer reaksiyonları reversible(tersinir) reaksiyonlardır, başlangıç maddesiyle alkol veya ketonun aşırı kullanılması tepkime yönünü değiştirmektedir. Bu yüzden ketonların MPV indirgenmesi, mesela transfer hidrojenasyonda, 2-propanolün fazlası kullanılır.



Şekil 1. 18 Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) mekanizması

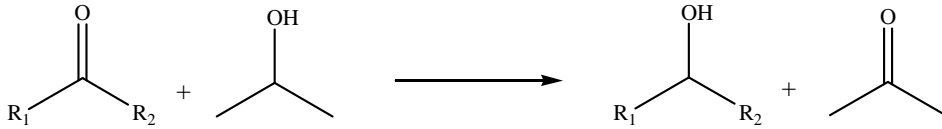
Geçiş metal katalizli transfer hidrojen reaksiyonlarına ilk örnek 1960’da Henbest tarafından rapor edilmiştir. İridyum hidrür DMSO kompleksi katalizör olarak

1.GİRİŞ

kullanılarak makul sonuçlar alınmıştır. İlk Ru katalizli transfer hidrojenasyon reaksiyonu pratik olarak Sesson ve Blum tarafından yapılmıştır. Bu uygulamadaki dezavantaj ise reaksiyon için gerekli sıcaklığın yüksek, dönüşümün ise az olmasıdır. (Gladioli 2006; Samec 2006; Shimizu 2007)

1.25.2. Transfer Hidrojenasyonda Hidrojen Kaynakları

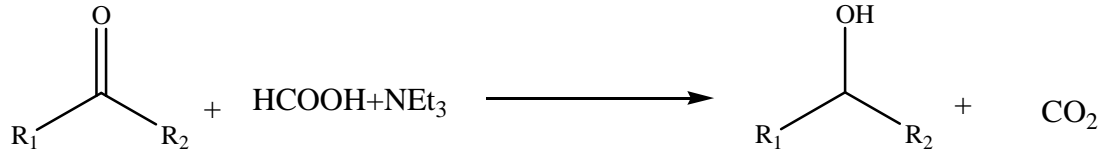
Ketonların indirgenmesinde ilk zamanlarda çoğunlukla basınçlı hidrojen kullanılmaktaydı. Bu şekilde de patlama riskinin olmasından dolayı alternatif olarak hidrojen kaynağı için formikasit-trietilamin ($\text{HCO}_2\text{H}/\text{Et}_3\text{N}$) veya 2-propanol kullanılır.



Şekil 1. 19 2-propanolün hidrojen kaynağı olarak kullanımı

Reaksiyonda görüldüğü gibi (Şekil 1.19) izopropil alkol hidrojenini kaybederek asetona yükseltgenir. 2-propanolün ucuz, kolay elde edilebilir ve çevreye karşı zararlı olmaması ve çözücülerin pH'sını değiştirmemesi gibi avantajları da vardır. 2-propanol ve ürünün ikincil alkol olması tansfer hidrojenasyon reaksiyonlarının tersinir olmasına neden olmaktadır. Ancak reaksiyonun tersinir olması asimetrik transfer hidrojenasyonu için istenen bir durum değildir. Bu yüzden aseton oluşuktan sonra sistemin distillenmesi gerekmektedir.

Formik asit-trietilamin karışımı 2-propanole göre daha uygun hidrojen kaynağıdır. Çünkü formik asit-trietilaminin açık sistemdeki dehidrojenasyonu ile CO_2 'in açığa çıkmasından dolayı tersinir değildir (Şekil 1.20). 5:2 oranındaki formikasit-trietilamin azeotropik karışımı indirgen madde olarak sıklıkla kullanılır ve bu da oda sıcaklığında tek faz verir. 20-60°C deki birçok çözücü ile karışabilir ve yüksek substrat derişimi sağlar ve böylece tersinmez ve rasemik olmayan yüksek dönüşümler elde edilmiş olur. Ancak formikasit-trietilamin kullanımının, komplekslerin bozunmasına neden olarak katalitik etkinliğini kaybetmesine neden olması gibi dezavantajları vardır. (Gladioli 2006; Özdemir 2005; Zassinovich 1992)



Şekil 1. 20 Formik asitin hidrojen kaynağı olarak kullanımı

1.25.3. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Katalizör Aktive Edicileri

KOH, NaOH veya sodyum alkoksit gibi güçlü bazlar transfer hidrojenasyonda katalizör aktive edicileri olarak kullanılır. Reaksiyon sırasında baz alkolden proton kopararak alkoksit oluşturmakta ve bu alkoksit de β -eliminasyonu ile aktif bir tür olan metal hidrür türlerini oluşturmaktadır.

1.25.4. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Substratlar

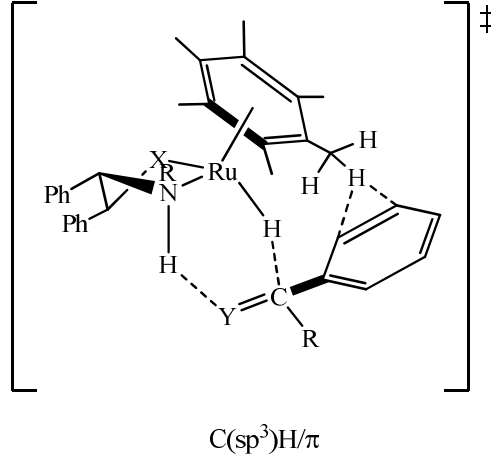
Asetofenon ve türevleri transfer hidrojenasyonda yaygın olarak kullanılan substratlardır. Bu substratlardaki aromatik halkaya bağlı farklı sübstituentlerin olması gerçekleştirilecek reaksiyonunun hızını değiştirir. Örneğin, asetofenonun aromatik halkasının üzerinde bulunan elektron çekici bir grup ($-\text{CF}_3$) transfer hidrojen reaksiyon hızını artırırken, elektron verici grupların olması da ($-\text{CH}_3$) bu reaksiyonun hızını azaltacak yönde etki eder. (Gladiali 2006; Özdemir 2005; Shimizu 2007)

1.25.5. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Katalizörler

Enantiyoseçici hidrojen transfer reaksiyonlarında en çok kullanılan yapılar, kiral fosfor ve azot ligandları içeren mono- ve polinükleer Ru(II), Rh(I) ve Ir(I) kompleksleridir. Ru(II) komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında mükemmel enantiyoseçicilik göstermesi, ayrıca rutenyumun diğer geçiş metallerine göre düşük maliyetli olması nedeniyle bu tür reaksiyonlarda rutenyum kullanılması avantajlıdır. Aren ligandlarında halkanın alkillenmesi reaksiyonun oluşmasını kolaylaştırır ve daha asimetric bir ortam oluşturmasını sağlar. Bu yüzden aromatik ketonların transfer hidrojenasyonunda *p*-simen veya mesitilen rutenyum kompleksleri basit benzen kompleksinden daha yüksek bir enantiyoseçicilik gösterir. Bu durum polialkilenmiş arenlerin gittikçe artan sterik etkisi nedeniyle arenin artan $\pi(\text{pi})$ elektron vericiliğine veya çekici ikincil $\text{C}(\text{sp}^3)\text{H}/\pi$ etkileşiminin katkısı nedeniyle geçiş halinin

1.GİRİŞ

kararlılığının artmasına dayandırılabilir (Şekil 1.21), (Gladioli, 2006; Meerwein, 1925; Shimizu, 2007; Zassinovich, 1992)



Şekil 1. 21 Metal-ligand bifonksiyonel katalizi yoluyla Ru-monohidür üzerinden H-transferinin geçiş hali

1.25.6. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Ligandlar

Asimetrik H-transferinde kullanılan ligantlar azot, oksijen, fosfor, kükürt ve arsenik gibi atomlardır. Bu ligandlar bidentat, tridentat ve tetradentat olabilir. Ligandlar, -XH protonlu verici merkezine sahip olup olmamalarına bağlı olarak anyonik ya da nötral olarak sınıflandırılabilir. Hidrojen transfer mekanizmasında bu özellik önemli bir rol oynar.

Test edilen potansiyel anyonik ligandlar arasında hem katalitik performans hem de substrat kapsamı yönünden en etkili olanları 1,2 amino alkoller ve monotosillenmiş diamin türevleridir. (Gladioli 2006)

1.25.7. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Ligandların Özellikleri

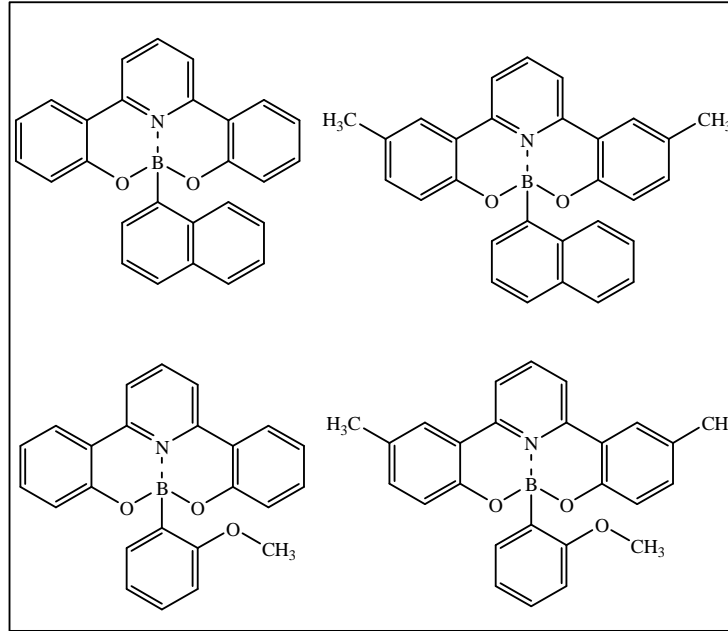
Ligandların elektronik ve sterik özellikleri asimetrik reaksiyonların enantioseçiciliğini ve reaktivitesini etkileyen en belirgin faktörlerdir. Yeni kiral ligandların sentezlenmesi ve dizaynı asimetrik katalizin gelecekteki gelişimi için zorunlu hale gelmiştir. Çoğu katalitik yöntemlerin karmaşıklığı ve mekanizmaların anlaşılabilirliği kiral ligandların gelişmesini yüksek oranda deneysel çalışmalara bağlı kılmıştır. Yeni kiral ligandlar oluşturulurken bazı genel kurallara dikkat etmek gerekir.

İlk olarak, ligand hem kendi etrafında hem de tam ayırmada stereojenik merkez oluşumunu sağlayan metal merkezi etrafında ideal sterik çevre oluşturmalıdır. İkincisi, yeni ligandlar enantioseçicilik ve reaktivitedeki elektron gereksinimini karşılamalıdır. Üçüncüsü ise, yeni ligand endüstriyel anlamda kolay ulaşılabilir olmalıdır. (Gladiali 2006; Samec 2006; Shimizu 2007)

1.GİRİŞ

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

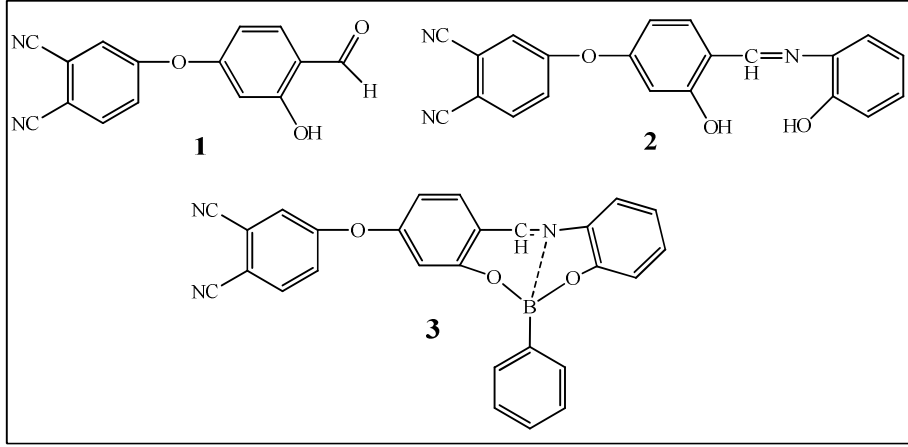
Zhang ve arkadaşları tarafından dört adet fenol-piridin türevleri rapor edilmiştir; bunlar 1,6-bis(2-hidroksifenil)piridil bor naftalin, 1,6-bis(2-hidroksi-5-metilfenil)piridil bor naftalin, 1,6-bis(2-hidroksifenil)piridil bor 2-metoksi benzen, ve 1,6-bis(2-hidroksi-5-metil fenil) piridil bor 2-metoksi benzen bileşikleridir. Bor bileşiklerinin yapıları tek kristal X-ışını kırınımı ile belirlenmiştir. Moleküler istiflenme moleküler arası $\pi \dots \pi$ ve hidrojen bağı etkileşimleri ile karakterize edilmiştir. DSSC analizleri 1 ve 2 nolu yapıların, 3 ve 4 yapılarından yüksek camsı geçiş sıcaklığıyla (T_g) ve erime noktasıyla (T_m) iyi bir termal kararlılığa sahip olduğu gösterilmiştir. Bor kompleksleri çözeltide ve katı halde açık mavi bir lüminesans özellik gösterilmiştir. (Zhang 2006)



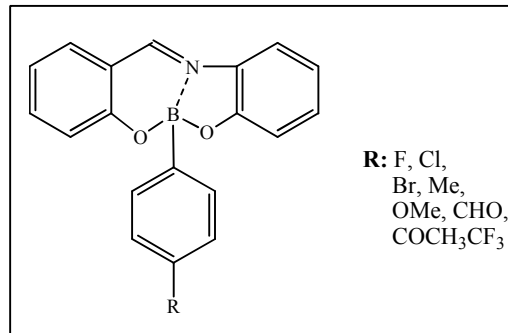
Gül ve arkadaşları 4-(4-formil-3-hidroksifenoksi) ftalonitril (**1**) ve onun kondensasyon ürünü olan 2-aminofenol ile tridentat (üç dişli) ONO ligandı olan 4-(3-hidroksi-4-(((2-hidroksi fenil) imino)-metil) fenoksi) ftalonitril (**2**) bileşimini sentezlemişlerdir. (**2**) nolu bileşik ile fenil boronik asidin sonraki kondensasyonu ile de ftalonitril gruplu bir Schiff bazının yeni bir boronik esteri (**3**) elde edilmiştir. Boronat esteri (**3**) yüksek kararlılık gösterir ve yapısındaki koordine kovalent bağı B-N ve kovalent bağı B-O bağlarından dolayı açık havada kullanılabilir. Bu yeni, bileşikler

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

elementel analiz, IR, UV-vis, kütle spektroskopisi, ^1H - ^{13}C - ve ^{11}B NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. (Özçelik & Gül 2012)

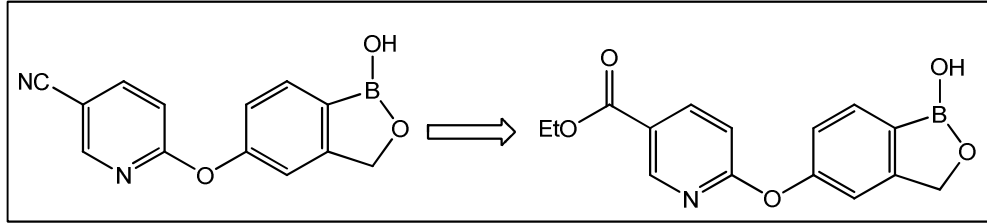


Barba ve arkadaşları $\text{N} \rightarrow \text{B}$ koordine kovalent bağı içeren 8 adet [4.3.0] heterobisiklik boronatların sentezini araştırmışlardır. Monomerik bileşikler, aril boronik asitlerin ONO donör atomlarını içeren 3 dişli ligandlarla reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. B-fenil grubunun para konumundaki süstitüentleri azometin $\text{C}=\text{N}$ bağına elektronik etkinin iletimine neden olur. Bu da $\text{N} \rightarrow \text{B}$ koordine kovalent bağının oluşması sonucu polarlanmaya neden olur. Aynı zamanda üç dişli ligandlar, benzen dibor komplekslerinin oluşması için 1,4-benzen diboronik asitle de reaksiyona girer. Bu tip bileşiklerin yapıları X-ışını analizi ile doğrulanmıştır. (Barba ve ark. 2005)

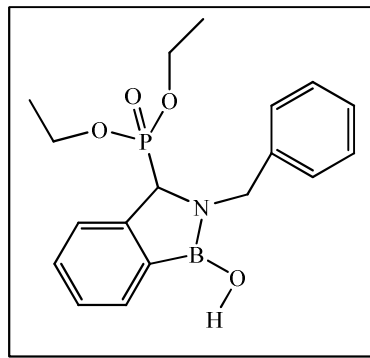


Zhang ve arkadaşları, potansiyel dermatolojik olarak iltihap önleyici uygulamaları için bor içeren fosfodiesteraz (PDE4) inhibitörlerinin tasarım ve sentezini çalışmışlardır. PDE4 inhibitörleri iltihap önleyici ajanlar olarak valide edildi. Fakat

vücuttaki kusmaya neden olan yan etkileri ile de sınırlılığı ortaya koyuldu. Karboksilik ester grupları ile bor içeren PDE4 inhibitörlerini birleştiren ılımlı ilaç tedavisi stratejisini rapor etmişlerdir. Bu da iyi bir potansiyel ve düşük kusturucu özelliği ile bir seri benzoksaborol bileşiklerinin keşfine imkan tanımıştır. Bu bileşikler olası vücuttaki yan etkilerini sınırlandırarak dermatolojik kullanım için amaçlanmıştır. (Zhang ve ark. 2010)



Rydzewska ve arkadaşları dietil fosfitle (N-benzil) benziliden imin -2-boronik asitin reaksiyonunda hidroksi bor aza fosfonik asitin oluşumunu araştırmışlardır. Orto konumda boronik asit içeren amino benzil fosfonik asitin esnasında şaşırtıcı bir şekilde hidroksi bor aza fosfonik asit oluşmuştur. Bu bileşik protik çözücülerde kararsız olduğu görülmüştür. Bileşiğin yapısı X-ışını analizi ile aydınlatılmıştır. Bu bileşiğin kiral yapıda olmasına rağmen sentro-simetrik yani her iki enantiyomerin debirlikte bulunduğu uzay grubunda kristallenmektedir. Bu yapı organik kimyada, hidroksi bor aza fenantren türevlerinin olduğu nadir yapılardan biridir. (Rydzewska ve ark. 2009)

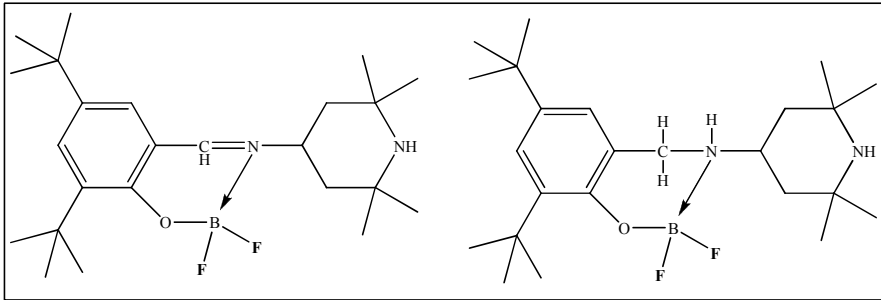


Bubnov ve arkadaşları, bor bisiklik ve kafes bileşiklerinin yer seçici β -hidrür transferi reaksiyonlarını çalışmışlardır. Bisiklik ve kafes bor içeren -at komplekslerinin asetil klorür ile reaksiyonları çalışılmaktadır ve anahtar basamak ise β -köprübaşı hidrür ayrılmasının içerilmesidir. '7-substitüe 3-metil-3-bor bisiklo [3.3.1]non-6-en'in -at

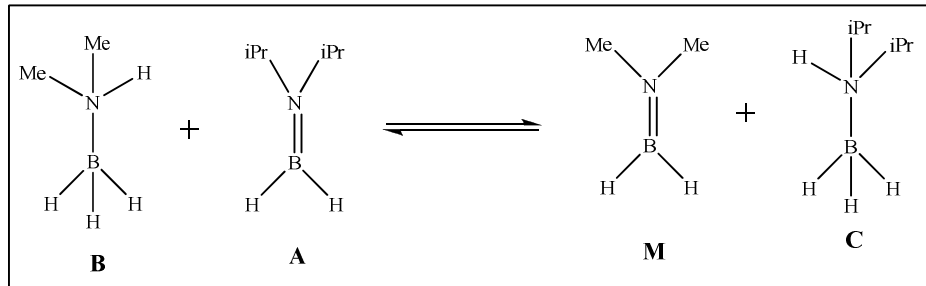
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

kompleksleri karşılık gelen 5-metilen-3-alkil sikloheks-2(3)-en-1-ilmetil (dialkil) boranlara dönüştürülmüştür. Reaksiyonun sentetik uygulaması ise 5-metilen-3-alkilsikloheks-2(3)-en-1-ilmetil(dialkil)boranların;3,5-dimetilen-1-R-siklohekzen ve özellikle de 3,5-dimetilen-1-izopropenil siklohekzene dönüştürülmesi ile tanımlanmıştır. 2-alkil-1-bora adamanten ve 4-alkil-3-bora homoadamanten bileşiklerinin –at komplekslerinde β -hidrür transferi yer seçici olarak gerçekleşmiştir. Sübstitüe olmayan köprü başında ise sırasıyla 2-alkil-7-metilen-3-bor bisiklo[3.3.1] nonan ve 8-metilen-3-bor bisiklo [4.3.1] dekan oluşmuştur. (Bubnov ve ark. 1986)

Kılıç ve arkadaşları, salen tipi ligandları ve onların flor/fenil şelatlı bor komplekslerinin sentezini, floresans özelliklerini ve aromatik ketonların transfer hidrojenasyonunu çalışmışlardır. Flor ve fenil şelatlı kompleksleri ilgili ligandlarla farklı çözücüler içerisinde $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ve BPh_3 kullanarak sentezlemişler. Bor kompleksleri, yapılarında bulunan koordine kovalent $\text{B} \leftarrow \text{N}$ ve kovalent $\text{B}-\text{O}$ bağlarından dolayı havada yüksek kararlılık göstermektedir. Elde edilen bor kompleksleri ^1H , ^{13}C NMR, ^9F NMR spektrumu, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis., LC-MS ve floresan spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Bor komplekslerinin $[\text{L}(1,2)\text{BF}_2]$ ile $[\text{L}(1,2)\text{BPh}_2]$, izopropanolun (iso-PrOH) hidrojen kaynağı olarak kullanıldığı ortamda, aromatik ketonların karşılık gelen alkol türevlerine indirgenmesi için transfer hidrojenasyon reaksiyonunda uygulaması yapılmıştır. Katalitik çalışmalar elde edilen tüm bor komplekslerinin, 0.1 M izopropanol çözeltisi içerisinde aril veya alkil ketonların transfer hidrojenasyon için iyi birer katalitik prekürsör olduğunu göstermiştir. (Kilic ve ark. 2014)



Leitao ve arkadaşları, amin-boran ve amino boranlar arasında metallsiz olarak hidrojen transfer reaksiyonunun mekanizmasını araştırmışlardır. Amin-boranın $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$, aminoborana $i\text{Pr}_2\text{N}=\text{BH}_2$ metallsiz olarak hidrojen transferi ile dönüşüm kinetiği çalışıldı. $i\text{Pr}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$ ve siklo diborazen $[\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2]_2$ ürünlerinin geçici $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ üzerinden elde edilişi detaylı olarak incelendi. Detaylı bilgi ise DFT hesaplaması ve izotop etiketleme ile elde edildi. Denge üzerine sistemin yaklaşımı, farklı oranlarda ve çeşitli sıcaklıklardaki THF içerisinde ^{11}B NMR spektroskopisi ile her iki yönlü olarak görüntülenmiştir. Basit iki basamaklı hidrojen transfer/dimerizasyon prosedürüne göre elde edilen sıcaklık-konsantrasyon sonuçlarının simülasyonu, her iki dengenin de katıldığı oran sabitlerini ve termodinamik parametreleri netice vermiştir. Ortam sıcaklığında iki moleküllü hidrojen transferi ileri yönde endergoniktir (enerji gerektirir) ($\Delta G_1^\circ(295) = 10 \pm 7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta G_1^\ddagger(295) = 91 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aminoboranın, $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$, sonraki egzergonik dimerizasyonu tarafından yürüten tüm ileri yöndeki denge reaksiyonu da gerçekleşir. ($\Delta G_2^\circ(295) = -28 \pm 14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$ ve $i\text{Pr}_2\text{N}=\text{BH}_2$ moleküllerinde NH ve BH kısımlarının sistematik döteryum etiketlemesi, belirlenecek hidrojen kullanımı ile kinetik izotop etkisine (KIE) izin verir. (Leitao ve ark. 2012)

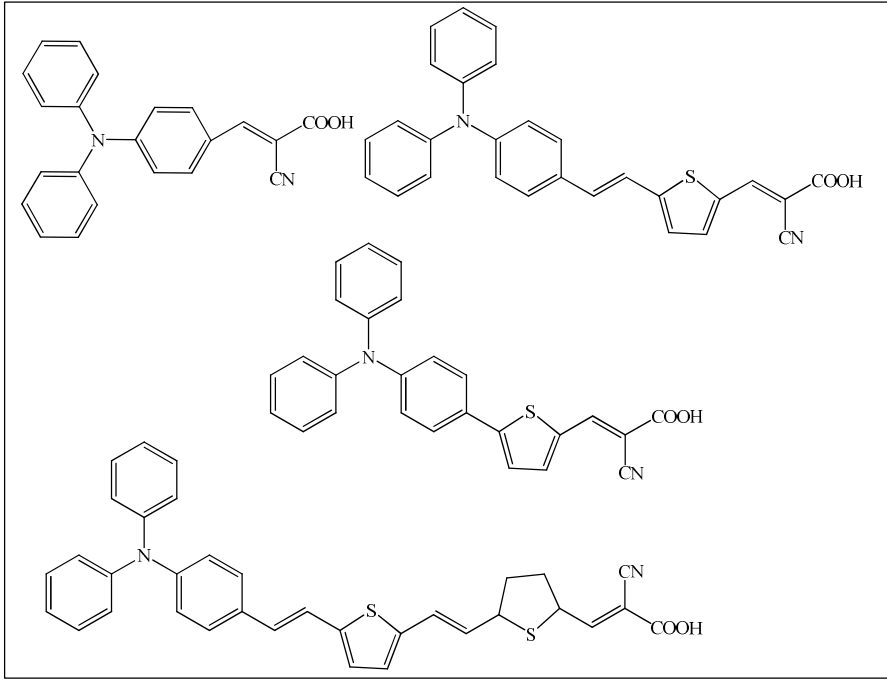


Pasto ve arkadaşları β -Stirenboronik, 2-fenil etan boronik, 2-fenil etane-1,1-bisboronik, α -stirenboronik, 1-feniletan boronik, ve 1-fenil etan-1,2-bisboronik esterleri sentezlemişlerdir. Fiziksel ve kimyasal özelliklerini de aydınlatmışlardır. Bisboronik esterler diğer boronik esterlere kıyasla elektrofilik substitasyona karşı çok tepkisizdir. Doymamış boronik esterler oldukça uygun dibromlar vermesi için uygun şekilde brom eklendi. Boronik esterler sırasıyla 2-brom-2-feniletanboronik ve 1-brom-1-feniletanboronik esterleri vermesi için serbest radikallere bromlamaya maruz kaldı. Bisboronik esterler sonraki reaksiyonlarda ve eliminasyona uğrayan kararsız bromitleri

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

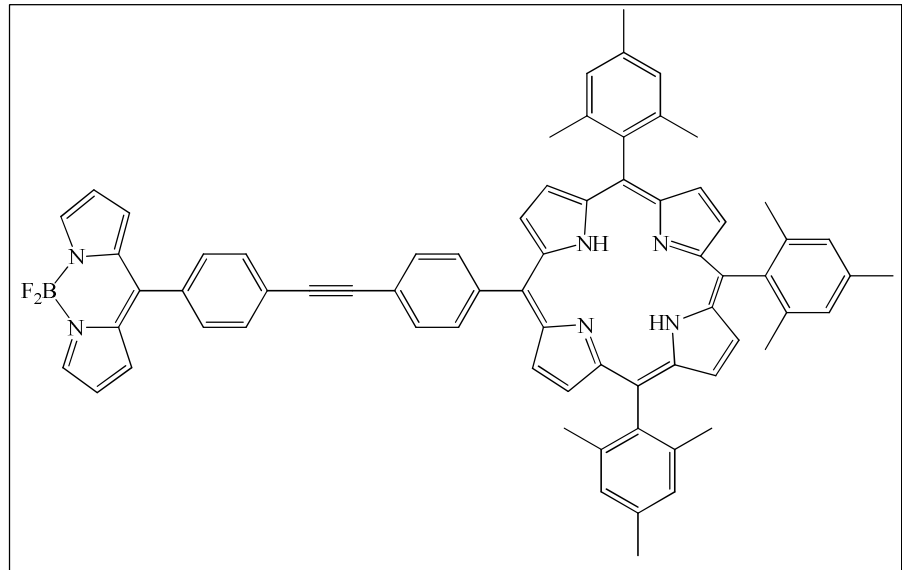
termal olarak üretmek için serbest radikal bromlaşmasına maruz bırakıldı. Değişik bromitlerin kimyasal özellikleri araştırıldı. (Pasto ve ark. 1969)

Reginato ve arkadaşları tiyazolotiyazol- ve benzobistiyazolo- temelli bileşikleri çapraz eşleşme reaksiyonları ile gerçekleştirerek yeni türden boyaya duyarlı güneş hücrelerindeki (DSSC) uygulamalarını çalışmışlardır. Boyaya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), düşük maliyeleri ile eşleşen iyi etkinlikleri ile son on yılda önemli bir ilgi odağı olmaktadır. Bu tür aygıtların performansını arttırmada en önemli unsur optik kimyasal yapılarıyla organik foto-duyarlı bileşiklerin geliştirilmesidir. Bu tür bileşiklerden D- π -A (donör- π -akseptör) yapısında olanlar bu amaç için umut verici olmaktadır. Birçok D- π -A yapısına sahip boyalar günümüze kadar geliştirilmiştir. Çapraz eşleşme reaksiyonları da D- π -A yapısına sahip bileşiklerin eldesinde, esnek sentetik stratejisi olarak eşsiz bir yöntemdir. Bu mikro-bakışın amacı, boyaya duyarlı bileşiklerin hazırlanmasında kullanılan kros-kapling reaksiyonların uygulamasının altını çizmektir. Çünkü tiyazolotiyazol- ve benzobistiyazolo- temelli boyaların yeni bir sınıfının sentezi örneklenmektedir. (Reginato ve ark. 2013)



Khan ve arkadaşları Bor-dipirinlerin, porfirinler ile tamamlayıcı etkisi ile güçlü bir floresans boyalar üzerine sentezini arştırmıştır. Porfirin/metaloporfirin türevleri

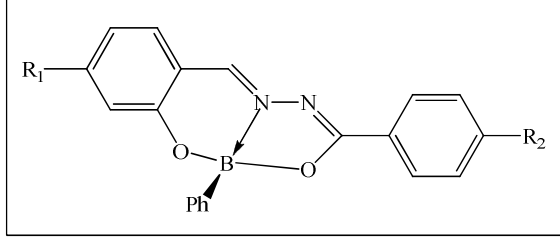
tıptan malzemeye kadar çeşitli uygulamalarda redoks özelliği ve uygun optik özellik gösteren kromoforlardan biridir. Ancak, porifinlerin bir kusuru mavi-yeşil spektrum aralığında (450–550 nm) zayıf absorpsiyonlarının olmasıdır. Mavi-yeşil alandaki porfirin türevlerinin absorpsiyon özelliğinin geliştirmedeki yaklaşımlardan biri de, bu alanda geniş absorpsiyon kabiliyeti olan kromoforların olmasıdır. Bor-dipirinler (BODIPY'ler) mavi-yeşil alanda güçlü absorbe olan yüksek floresans boyalardır ve porfirinlerle tamamlayıcı özelliklerine sahiptir. Son zamanlarda, sahip oldukları kovalent ve non-kovalent bağlı BODIPY-porifin eşlenikleri ve fullerenler gibi diğer parçalarla bağlantılı, değişik uygulamalarda kullanımlarından dolayı birçok tedbir alındı. Birkaç sentetik stratejiler kompleks fotonik teller ve kapılar için basit BODIPY-porifin eşleniği sentezlenerek geliştirildi. Bu çalışmada, yalnız BODIPY içeren kovalent ve non-kovalent bağlı eşleniklerin (konjugeler) potansiyel uygulamaları, özellikleri ve sentezi anlatıldı ve porfirin BODIPY, porfirin ve diğer gruplar örneğin fullerenler içeren eşleniklerle birleştirildi. (Khan ve ark. 2013)



Chan-Navarro ve arkadaşları salisilidenbenzohidrazinden ışıltayan organobor bileşiklerini türetmiş ve sentez, karakterizasyon, yapı ve fotofiziksel özelliklerini araştırmıştır. Bir seri sübstüte olmuş 2-hidroksisalisiliden benzohidrazidleri fenilboronik asitli reaksiyonda iyi verimde fenil-bor komplekslerine dönüştürdü. Bütün yeni bileşikler NMR, UV, IR, spektroskopisi and kütle spektroskopisinde karakterize edildi.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

İki kompleksin X-ray yapıları bor atomlarının tetrahedral bir geometride olduğunu gösterdi. Kompleksteki bor atomunun ^{11}B NMR kimyasal kaymaları da tetrakoordine bor merkezi varlığıyla oluştu. Serbest benzohidrazid ligandların ve bor komplekslerin fotofiziksel özellikleri belirlendi ve 10^{-10} ve 10^{-11} saniye aralığındaki ömürleriyle %1 'in altında ürün olduğunu gösterdi. (Chan-Navarro ve ark. 2013)

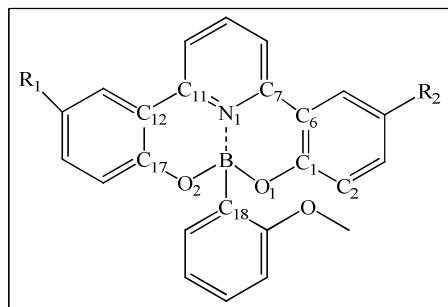


Vinod ve arkadaşları, boya duyarlı güneş hücresi uygulamaları çerçevesinde çinko oksit katkılı son derece şeffaf ve iletken bor sentezini araştırmışlardır. Sol-jel metoduyla çinko oksit filmlerle (ZnO:B) oluşmuş son derece şeffaf ve iletken bor katkılı filmler rapor edildi. Tavlama sıcaklığı $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar değiştirildi ve borun katkılı konsantrasyonu bütün filmlerde % 0.6 olarak muhafaza edildi. Düşük sıcaklıktaki filmlerde gerilim, yüksek sıcaklıktaki tavllanmış filmlerden oluşan gerilimlere göre daha basıncıdır. $7.9 \times 10^{-4}\ \Omega\ \text{cm}$ minimum bir direnci ve maksimum % 91 geçirgenliği $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavllanmış filmler için gözlemlendi. Bu tür son derece transparan ve iletken ZnO:B ince film, boyaya duyarlı güneş hücrelerinde pencere malzemesi olarak kullanılabilir. (Vinod ve ark. 2012)

Hong ve arkadaşları, boya duyarlı güneş hücreleri için TiO_2 nanotüp dizi foto-anoddan daha iyi azot katkılı TiO_2 nanoparçacıklar hazırlayıp araştırmışlardır. Boya duyarlı güneş hücrelerinin güçlü bir dönüşüm verimi, açıkça foto-anodların yapısı ile ilgilidir. Boya duyarlı güneş hücreleri için, Titanyum oksit (TiO_2) nanotüp ince filmin foto-anod üyeleri için en iyisidir. Ancak, yetersiz iç yüzeyi ve geniş band boşluğu onların güçlü bir dönüşüm verimini sınırlamıştır. Bu yüzden, solvotermal yöntemi kullanarak titanyum oksit nanoparçacığına azot katarak yüzey modifikasyonu ile anodizasyona takriben yeni bir titanyum oksit nanotüp filmi rapor edildi. Titanyum oksit (TiO_2) nanotüplere duvarı boyunca azot katkılı titanyum oksitin (TiO_2)

birleşimi, sadece boya yükleme için geniş bir alan sağlamadı aynı zamanda elektrodun iletkenliğinin artmasına, % 2.53'lük güçlü dönüşüm etkisinin üretiminde, saf (TiO₂) nanotüpün (1.8 µm uzunluğunda) fotoanodla % 68 daha yüksek olması sağlandı. Titanyum oksitin uzunluğu (TiO₂) 4.1 µm'ye çıkarıldığında, güçlü dönüşüm verimi daha önce rapor edilen aynı nanotüp uzunluğuna göre % 4.9 daha yüksek olduğunu gösterdi. (Hong ve ark. 2014)

Hanlu ve arkadaşları, fenol piridil bor komplekslerinin luminesans özelliklerini ve elektronik yapılarıdaki teorik çalışmayı araştırmışlardır. HOMO ve LUMO enerjileri gibi elektronik özellikler, genol-piridin donör karışımı içeren beş bor kompleksinin iyonizasyon potansiyeli ve band boşluğu, Becke-Lee-Young-Parr kompozit değişim korelasyon fonksiyonu (B3LYP) ile yoğunluk fonksiyonel teorisi çalışıldı. Bu komplekslerin absorpsiyon spektrumu, 6-31 temel set ile zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi araştırıldı. Hesaplanan sonuçlar HOMO ve LUMO komplekslerinin ikisinde elektron verici substitüentlerin (CH₃ and NH₂) istikrarsız (kararsız) olduğunu gösterdi. İyonizasyonlardan görülen, onlar iyi bir delik taşıma yeteneği olduğunu ve HOMO enerjilerin doğrusal olduğunu gösterdi. TDDFT (zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi) hesaplamaları, fenol piridil birimindeki farklı sübsitüentlerin bu bor komplekslerinin absoprsiyonunda sembolik değişikliğe yol açtığını gösterdi. Bileşiklerin elektronik ve optik özellikleri ve yapısal hesaplamalar deneysel verilerle doğrulandı. (Hanlu ve ark. 2007)



Suzuki ve arkadaşları, bor-dipiromethenler ve perilen diimid içeren donör-akseptör dizilerinin kontrollü forofiziksel yöntemlerdeki son gelişmeleri üzerinde bir çalışma hazırlamışlardır. Bu çalışmada, bor-dipirometenler (BODIPYs) ve perilen diimitleri içeren donör-akseptör dizilerinin fotokimyasal yöntemleri ile ilgili son

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

çalışmaları özetlemişler ve çözelti ve çökelti sistemleri içindeki donör-akseptör dizilerindeki elektron transferi ve temel fotofiziksel özellikleri tartışmışlardır. Ayrıca BODIPY'ler için biyolojik sistemlerde güneş hücresi ve sensörlerinin uygulamalarını yapmışlardır. Bu bileşikler genellikle floresan boyalar olarak karakterize edilir ve direkt uyarılmada bantlar arası geçişte zayıf etkinlik sergiler. Bununla birlikte şu metodoloji ile sistemler arası geçişin güçlü bir şekilde uyarılması da birkaç çalışma ile rapor edilmektedir: metal iyonlarını içeren ağır atomların varlığında; radikal süstitüent varlığında; ayrı seviyelerde oluşan yüklerin birleşiminde. Bu metodolojiler lokal olarak triplet seviyesine veya ayrılmış yük seviyelerine uyarılmada seçici olarak kullanılır. Bu işlem sırasında singlet temel seviyeye geçerken minimum enerji kaybı olur. (Suzuki ve ark. 2011)

Panda ve arkadaşları, biyo-uyumlu dönüşümlerde porfirinlerin, güneş hücreleri için ışık üretimi üzerine çalışma yapmışlardır. Fotosentez bakterisi *Rhodospseudomonas asitophila*'nın ışık üretimine duyarlı kompleks LH₂'nin X-ışınları kristalografik çalışmalarından sonra yaklaşık olarak on yıldır yapay taklitlerinin bir çokluğu geliştirildi. Bulardan en iyi bilineni yeşil bitkilerdir. Fotosentez birimlerinin gelişmiş kendini-monte edebilen polipirolük yapıları, etkili foto-kaynaklı elektron transferine yol açmakta ve daha sonraki işlemlerde güneş enerjisi, çok etkin bir şekilde kimyasal yakıt açısından depolanır. Doğal fotosentez elektron transfer sürecinin yanı sıra, ışık üretiminin iyi ve doğruluğu, güneş enerjisini elektrik ya da diğer enerji formuna dönüştürmek için yapay sistemlerini tasarlamada kimyacılar, fizikçiler ve diğer araştırmacılar için ilham kaynağı olmuştur. Daha da önemlisi, bu yöntemlerin temellerini anlamada, özellikle fotovoltaiik uygulamalar için yapay fotodönüşüm sistemlerinin etkili ve planlı bir şekilde geliştirmek için gereklidir. Doğal pigmentlerin her yerinde olan porfirinler, güneş fotodönüşümü için yapay moleküler birliği geliştirmede önemli bir yapı taşıdır. Doğal fotosentezin en basit takliti, bir elektron donorün ve bir elektron akseptörün zayıf çekimlerle kovalent bağlı ya da kendi kendini tutan bir porfirin türevidir. Porfirinlerin gerçek ışık üretim özellikleri, organik fotovoltaiiklerde duyarlılaştırıcılar olarak bilinen, özellikle foto-elektrokimyasal boya duyarlı güneş hücrelerinden veya hibrid güneş hücrelerinin en iyisi tercih edilerek yapılmıştır. Bu Grätzel tarafından DSSC'nin keşfinden sonraki 20 yıl için bir porfirin temelli duyarlılık için şimdiye kadar rapor edilenden en yüksek verimden (11.9%) biri

olduğunu göstermesi kayda değerdir. Bu çalışmada, hedef, güneş enerjisi kullanımında porfirin temelli biyo-duyarlı üzerine yapılan son çalışmaları vurgulamaktır. (Panda ve ark. 2012)

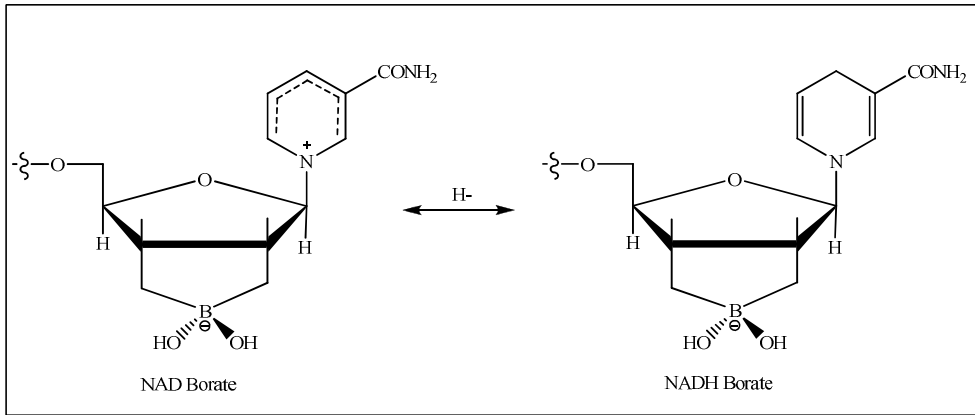
Penland tarafından diyetle bor kullanımının beyin fonksiyonlarına ve bilişsel performansları üzerine etkisini araştırmıştır. Eser element borun insanlar için temel bir besin olarak henüz tanımlanmasına rağmen insan ve hayvanlar üzerinde yapılan son çalışmalar, borun mineral metabolizması ve membran fonksiyonu için önemli bir element olabileceği önerilmektedir. Bor'un daha ileri fonksiyonel rollerini araştırmak için beyin elektro-psikoloji ve bilişsel performansı belirlendi. Sağlıklı yaşlı kadın ve erkeklerle yapılan üç çalışmada günde 0.25 mg bora karşılık 3.25 mg borun diyeti uygulandı. Elektro-ensefalografik bilgilerin spektral analizi üç çalışmanın ikisinde bor diyetinin etkilerini gösterdi. Düşük miktarda bor alımı yüksek miktardaki alımla karşılaştırıldığı zaman, düşük frekans aktivesinin oranında belirgin bir artış görülmüştür. Yüksek frekans aktivitesinin oranında düşüşle ağır metal zehirliliği ve genel yetersiz beslenme olarak sık sık bir etki görülür. Çeşitli bilişsel ve psikomotor beceriler üzerine performans diyet bor un etkisini gösterir. Yüksek oranda bor alındığı zaman, düşük diyet bor belirgin bir şekilde düşük performansla sonuçlanır. Özellikle el becerileri, el-göz koordinasyonları, dikkat, algı, kısa süreli bellek ve uzun süreli bellek gibi çalışmalar bu performans çalışmaları arasında yer alır. Sonuç olarak bu üç çalışmadan elde sonuç, insan beyin fonksiyonlarında ve bilişsel performansında bir rol oynayabileceğini gösterir. Bor insanoğlu için temel bir besin olduğu ek bulgularla da desteklenmektedir. (Penland 1994)

Azab ve arkadaşları bor nötron yakalama tedavisi reaksiyonunu(BNCT) çalışmışlardır. BNCT reaksiyonu, ^{10}B atomu ve bir nötron arasında gerçekleşen bir reaksiyondur. Bu reaksiyondan ise ^7Li çekirdeği ve α -parçacıkları oluşur ki bu da yüksek lineer enerji transferini gerçekleştirir. Ne bor atomu ne de nötronlar kendi başlarına doku zararına neden olmazlar. Bununla birlikte bor tarafından bir nötron absorplanması biyolojik kısımlar üzerine efektif bir enerji sağlar. BNCT ikili sistemin başarılı olabilmesi için sadece yüksek enerjili nötronlar değil aynı zamanda ^{10}B 'nin da yüksek tümör konsantrasyonu kullanılır. BNCT ilk zamanlar beyin tümörlerinde ve melanomalarda(cilt kanser hücresi) uygulanmıştır. Bununla birlikte gelecekte diğer

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

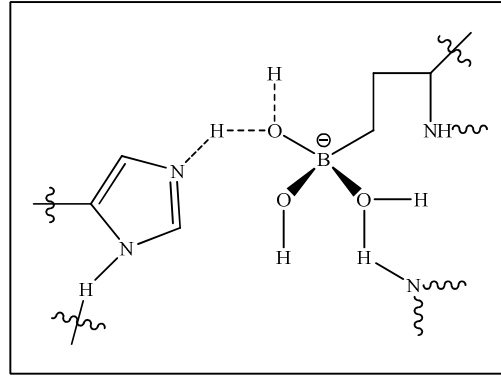
türden kanser hücrelerine de uygulanabileceği görülmektedir. Çeşitli boronik türleri sınırlı başarılı sonuçlarla klinik olarak da kullanılmaktadır. Çeşitli türleri ise umut verici bir potansiyelle laboratuvarlarda incelenmektedir. Günümüzde BNCT ile ilgili klinik denemeler sınırlı sayıda yürütülmektedir. Sınırlı kullanımının en önemli nedenlerinden birisi de nötron kaynağı için gerekli yüksek maliyetli nükleer reaktördür. Klinik sonuçlar yüksek maliyete değer nitelikte olursa, BNCT tüm dünyadaki hastanelerde günlük uygulanan bir prosedür fırsatı haline gelebilir. Ancak BNCT'nin klinik sonuçları diğer kanser terapileri ile karşılaştırıldığında normal hücrelerle tümör hücreleri arasında yeterli farklılaştırma olmadığı için çığır açan bir uygulama da değildir. Gelecekte biyokimyasal ve fizikokimyasal olarak in vivo olarak tümör hücre hedefli yeni boronik türleri üzerine araştırmaların yoğunlaşması BNCT'nin klinik olarak kullanımını cazip hale getirebilir. (Azab ve ark. 2006)

Dembitsky ve arkadaşları, bitkilerde, alglerde ve mikroorganizmalarda bor içeren bileşiklerin doğal olarak bulunmasını çalışmışlardır. Bor bileşiklerinin doğal olarak bulunmasının keşfi; tüm iyonoforik poliketid makrolid antibiyotiklerin aktivite için tek bir bor atomu ile borun en azından bir biyokimyasal rolünü ortaya çıkarmıştır. Bu bakış mikroorganizmalarda, deniz alg türlerinde ve damarlı bitkilerde öncelikli olarak bor içeren bileşiklerin varlığı ve dağıtımını üzerine yoğunlaşmıştır. Bitkilerde bor eksikliği 6-fosfoglukonat ve glikoz-6-dehidrojenazların inhibisyonunun serbest kalmasına neden olur ve böylelikle fenol oluşumu artar. Bu yarışmalı inhibisyonlar borat ve koenzim NAD/NADH sisteminin ribitil hidrosillerini içerebilir. (Dembitsky ve ark. 2002)



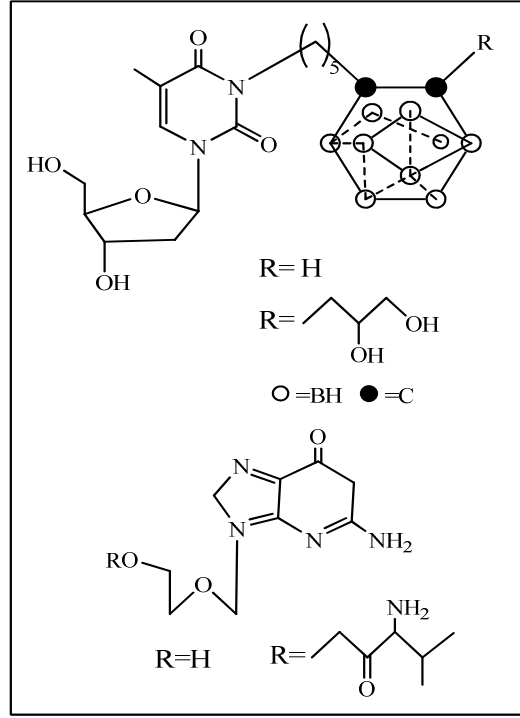
İnsan, hayvan, bitki ve mikroorganizmaların farklı enzimleri; uyarmada, inhibisyonda veya kararlılıkta bor bileşikleri ile reaksiyona girebilir.

Örneğin, enzim üreazın membran üzerinde immobilize edilmesi borik asitin inhibisyonuyla gerçekleştirildiği bulunmuştur. Borat ve borik asit inhibitörleri hayvanlarda enzim sistemlerinin çeşitliği için inhibitörlerdir. Bu inhibisyon boratın aktif taraflardan bağlanmasıyla gerçekleşir. Örneğin, serin proteazın aktif bölgesi aşağıda gösterilmiştir.

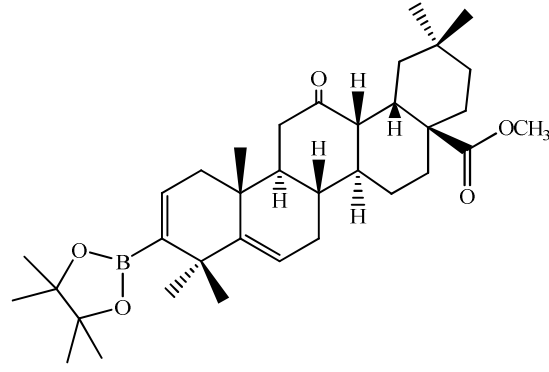


Hasabelnaby ve arkadaşları, beyin tümörlerinin bor nötron yakalama tedavisi için 3-karbonil timidin benzerleri olan amino asit ester ilaç etken maddelerinin sudaki çözünürlüğünü, sentezini, kimyasal ve enzimatik reaksiyonunu çalışmışlardır. 3-karboranil timidin benzeri olan L-valin, L-glutamat ve glisin ester ilaç öncü maddelerini (N5 ve N5-2OH olarak simgelenen) beyin tümör hücrelerinin bor nötron yakalama terapisindeki (BNCT) kullanımı için sentezlemişlerdir. Çünkü ön klinik çalışmalarda benzer bileşiklerin yetersiz sudaki çözünürlükleri doğrulanmıştır. Amino asit ester ön ilaçları hazırlanmış ve hidroklorik tuzları şeklinde depolanmıştır. Bu amino asit ester ön ilaçlarının sudaki çözünürlükleri PBS (phosphate buffered saline) içerisinde pH=5, 6 ve 7.4'de değerlendirilmiştir. Bu bileşiklerin kararlılıkları ise yine PBS tamponu içerisinde pH=7.4'de incelenmiştir. N5'in 5-glutamat ester ön ilacı ve N5 ile N5-2OH'ın ester ön ilaçları ön-klinik BNCT çalışmaları için çok umut verici aday bileşikler olarak görülmektedir. (Hasabelnaby ve ark. 2012)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR



Moreira ve arkadaşları yeni oleanolik vinil boranatların sentezi ve antitümör aktivitesini çalışmışlardır. Pd katalizörü ile kros-kapling reaksiyonları yardımıyla bis(pinakolato)diborun vinil triflatla sentezini gerçekleştirmişler ve C3'te boronat ester grubu içeren yeni bir seri oleanan tipi pentasiklik triterpenoidleri elde etmişlerdir. Bu bileşikleri ¹D ve ²D NMR teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Bunların hematolojik temelli panel üzerine ve katı tümör hücrelerine antiproliferatif(gelişim engelleyici) etkilerinin değerlendirilmesi üç aktif oleanolik vinil boranatları teşhis etmiştir. Bunlar lösemi (Jurkat, K562), Burkitt lenfoması (Jijoye), rahim (Hela), kolon (SW480), ve yumurtalık (SKOV-3) kanser hücrelerinin gelişimini azaltmıştır. Mekanizmaları ise lösemi Jurkat hücre hattı üzerinden araştırılmıştır. Sonuçlar borun oleanolik asitin içine girmesi ve amit bağlarının varlığıyla birleşmesi sonucu önemli bir biyolojik etki ortaya çıkarmaktadır. Bu ise tümör hücreleri üzerine apoptozis(hücre intiharı) indüksiyon ve proteozomal aktivitenin inhibisyon etkisi yapmasıdır. Bu da antikanser ilaç tasarımında potansiyel olarak kullanılabilir bir kalıptır. (Moreira ve ark. 2013)



Demirci ve arkadaşları, bor elementinin mezenkimal kök hücrelerinin uzun süre düşük sıcaklıkta (Kriyobiyojoloji) kalmasından sonra canlılığını artırıcı bir özellik gösterdiğini araştırmışlardır. Bu amaç için öncelikle bor elementinin insan diş mikrobi kök hücrelerinin (hTGSCs:human tooth germ stem cells) kriyo-korunması(düşük sıcaklıkta muhafaza) üzerine etkisi araştırılmıştır. Farklı bor konsantrasyonlarının (sodyum pentaborat pentahidrat (NaB)) karakterize edilmiş hTGSCs canlılığı üzerine etkileri değişik zaman aralıkları ile test edilmiştir. DMSO içerisinde 20 µg/mL konsantrasyonu, dondurma, çözme ve uzun süreli kriyo-koruma döngüsü sırasında pozitif etki göstermiştir. Çözülmeden sonra hücreler yüzey antijenleri ve farklılaşma kapasiteleri için analiz edilmişlerdir. hTGSCs'ler bor içeren ortamda dondurulmaları ile birlikte, mezenkimal kök hücrelerinde hiçbir değişiklik olmadan kriyo-korundukları tespit edilmiştir. Çalışmalar NaB'un kısa veya uzun süreli kriyo-korumada hTGSCs'lerin hayatta kalmaları üzerine koruyucu bir rol oynadığını açıkça göstermiştir. (Demirci ve ark. 2014)

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Etanol Mutlak (Sigma Aldrich), Toluen (Sigma Aldrich), Benzen (Sigma Aldrich), Tetra hidro furan(THF) (Sigma Aldrich), Aseton (Sigma Aldrich), 2-hidroksi-1-naftaldehit (Sigma Aldrich), NaBH₄ (Sigma Aldrich), Fenil boronik asit (Sigma Aldrich), 3-metoksi fenil boronik asit (Sigma Aldrich), 6-metoksi-2-naftalen boronik asit (Sigma Aldrich), 4-floro-3-formil fenil boronik asit (Sigma Aldrich), 3-formil fenil boronik asit (Sigma Aldrich), 3-formil-4-metoksi fenil boronik asit (Sigma Aldrich), 2-amino pentil alkol (Sigma Aldrich), 4-metil-3-nitro fenil boronik asit (Sigma Aldrich), Benzen-1,4-diboronik asit (Sigma Aldrich), 4-metoksi-3-metil fenil boronik asit (Sigma Aldrich), 3-formil fenil boronik asit (Sigma Aldrich), Metanol (Sigma Aldrich), Kloroform (Sigma Aldrich), n-hekzan (Merck),

3.2. Kullanılan Cihazlar

1. FTIR-ATR (Perkin Elmer Spectrum 100), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü.
2. UV-Visible Spektrometresi (Perkin Elmer Lambda 25), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü.
3. ¹H-NMR Spektrometresi (Bruker AV-400 MHz) Dicle Üniversitesi Fen Fak. Kimya Bölümü.
4. Elementel analiz (Costech ECS 4010), Dicle Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (DUBTAM)
5. XRD powder Cihazı (Bruker D8 DAVINCI) DUBTAM
6. TGA/DSC (Shimadzu) DUBTAM
7. SEM (FEI QUANTA 250 FEG) DUBTAM
8. LC/MS ve LC/MS-IT-TOF (Shimadzu LC/MS 8040) DUBTAM
9. Erime noktası tayin cihazı (Barnstead Electrothermal 9100), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü.
10. Etüv (Memmert), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü
11. Ultra Deiyonize Saf Su Cihazı (Sartorius Arium Comfort), Dicle

3. MATERYAL VE METOT

Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü

12. Evaporatör (Heidolph Laborato 4001 Efficient), Dicle Üniversitesi
Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü

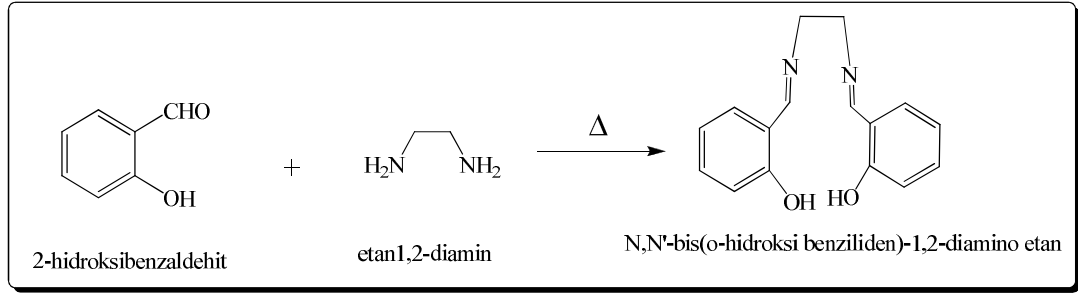
13. Magnetik Karıştırıcı (IKA C-Mag HS-7 ve Heidolph), Dicle Üniversitesi
Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü

14. GC (Shimadzu) DUBTAM

3.3. Bor Türevi Bileşiklerin Sentezi

3.3.1.(5E,9E)-16-fenil-7,8-dihidro dibenzo[d,l][1,3,7,10,2]dioksa diaza boro siklo tridesine Bileşiğinin Sentezi (L¹-B¹)

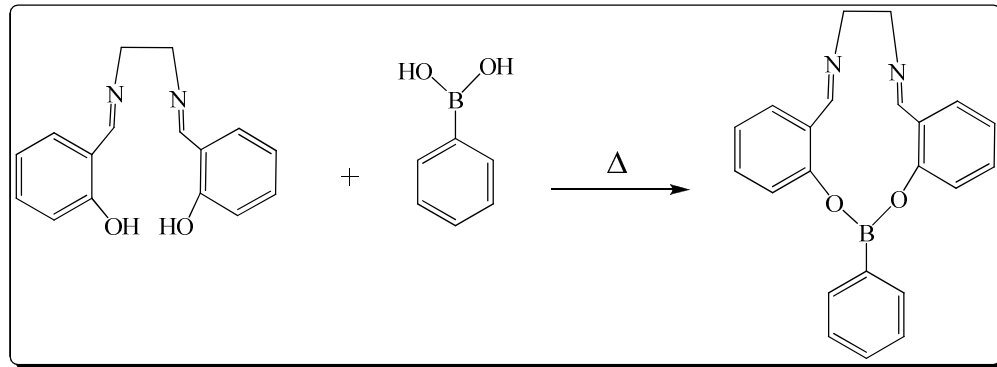
L¹ sentezi: 2,2'-(1e,1'e)-(etan-1,2-diilbis(azan-1-il-1-yilidene)) bileşiğinin sentezi



Şekil 3. 1 2,2'-(1e,1'e)-(etan-1,2-diilbis(azan-1-il-1-yilidene)) bileşiğinin sentezi

1,2-di Schiff bazının sentezi literatüre göre gerçekleştirilmiştir. (Cheng ve ark. 2009; Das ve ark. 2012; Danaee ve ark. 2013; Oz ve ark. 2013)

L¹-B¹ sentezi:



Şekil 3. 2 (5E,9E)-16-fenil-7,8-dihidro dibenzo[d,l][1,3,7,10,2]dioksa diaza boro siklo tridesin Bileşiğinin Sentezi

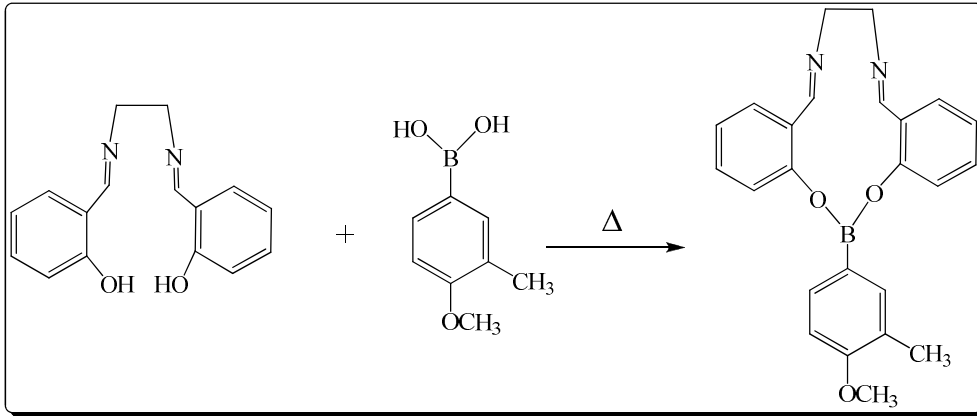
1,2-di Schiff bazı ligandından 1 mmol (0,268 g) alınarak 20 mL toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra 1 mmol (0,121) fenil boronik asit 10 mL toluen içerisinde

3. MATERYAL VE METOT

çözülerek reflaks balonuna eklendi. Reaksiyon 110 °C' de 3 saat sürdürüldü. Reaksiyon sonunda oda sıcaklığına kadar karıştırma işlemine devam edildi. Oluşan açık sarı çökelek süzülerek toluen ile yıkandı ve kurutuldu. Renk: Açık sarı, E.N: 321 °C, Çözücü: Aseton:Metanol(1:1), DMSO.

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): δ=8.57 (CH=N), δ=6.84-7.58 (Ar-H). FTIR-ATR (cm⁻¹): 1316-1358 ν(B-O), 1058 ve 1027 ν(B-C), 876 ν(B-Ph), 3046 ν(Ar-CH), 2936 ν(Alif-CH), 1636 ν(Ar-CH=CH), 1608 ν(C=N), 1151 ν(Ar-O). m/z: 355 [M+H⁺] C₂₂H₁₉N₂O₂B (M_A:354.15 g/mol). UV-vis(nm): λ₁=216 (ε=2.16x10³), λ₂=279 (ε=2.79x10³), λ₃=330 (ε=3.30x10³), λ₄=376 (ε=3.76x10³) (çözücü Aseton:Etanol (1:1)). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 74.92 (75.02), %H 5.04 (5.75), %N 6.57 (7.61).

3.3.2. ((5E,9E)-16-(4-metoksi-3-metilfenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l][1,3,7,10,2] dioksa diaza boro siklotridesin Bileşiğinin Sentezi (L¹-B²)

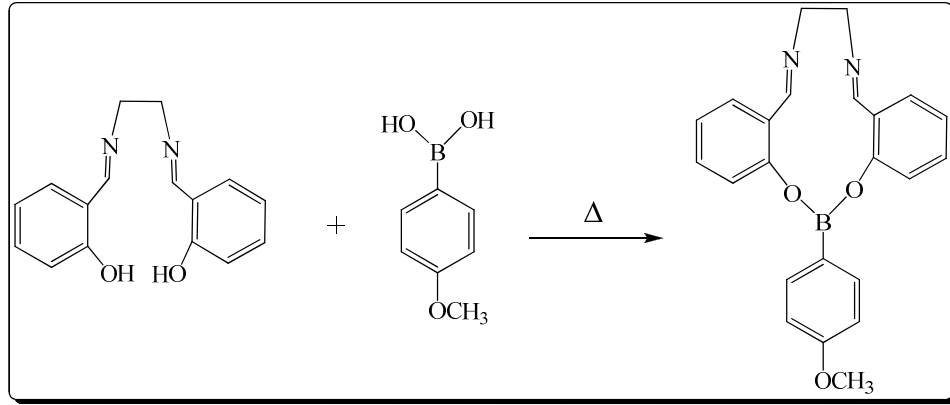


Şekil 3. 3 ((5E,9E)-16-(4-metoksi-3-metilfenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l][1,3,7,10,2] dioksa diaza boro siklotridesin Bileşiğinin Sentezi

1,2-di Schiff bazı ligandından 1 mmol (0,268 g) alınarak 20 mL toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra 1 mmol (0,165 g) 4-metoksi-3-metil fenil boronik asit 10 mL toluen içerisinde çözülerek reflaks balonuna eklendi. Reaksiyon 110 °C' de 5 saat sürdürüldü. Reaksiyon sonunda oda sıcaklığına kadar karıştırma işlemine devam edildi. Oluşan açık tonlu sarı çökelek süzülerek toluen ile yıkandı ve kurutuldu. Renk: Açık sarı, E.N: 285-290 °C, Çözücü: Aseton.

^1H NMR (ppm, DMSO- d_6): $\delta=8.57$ (CH=N), $\delta=6.52-7.60$ (Ar-H), $\delta=3.44-3.71$ (d, $j=9.08$ Hz, alif-CH), $\delta=3.64$ (d, $j=14.3$, Hz, Ar-OCH $_3$), $\delta=1.74$ (Ar-CH $_3$). ^{13}C NMR (ppm, DMSO- d_6): $\delta=117.97-137.72$ (Ar-C), $\delta=164.56$ (CH=N), $\delta=160.80$ (Ar-C-O), $\delta=123.32$ (Ar-C-B), $\delta=56.56$ (alif-CH $_2$ -), $\delta=16.87$ (Ar-CH $_3$). FTIR-ATR (cm $^{-1}$): 1312 ν (B-O), 1059 ve 1027 ν (B-C), 852 ν (B-Ph), 3001 ν (Ar-CH), 2941 ν (Alif-CH), 1460 ν (Ar-CH $_3$), 1608 ν (C=N), 1163-1152 ν (Ar-O). m/z: 399 [M+H $^+$] C $_{24}$ H $_{23}$ N $_2$ O $_3$ B (M $_A$:398.26 g/mol). UV-vis(nm): $\lambda_1=308$ ($\epsilon=3.08 \times 10^3$), $\lambda_2=314$ ($\epsilon=3.14 \times 10^3$), $\lambda_3=328$ ($\epsilon=3.28 \times 10^3$), $\lambda_4=368$ ($\epsilon=3.68 \times 10^3$) (çözücü: Aseton). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 70.39 (71.38), %H 3.91 (4.82), %N 5.36 (6.03).

3.3.3. (5E,9E)-16-(4-metoksifenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l] [1,3,7,10,2] dioksadiaza boro siklotridesin Bileşiminin Sentezi (L 1 -B 3)



Şekil 3. 4 (5E,9E)-16-(4-metoksifenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l] [1,3,7,10,2] dioksadiaza boro siklotridesin Bileşiminin Sentezi

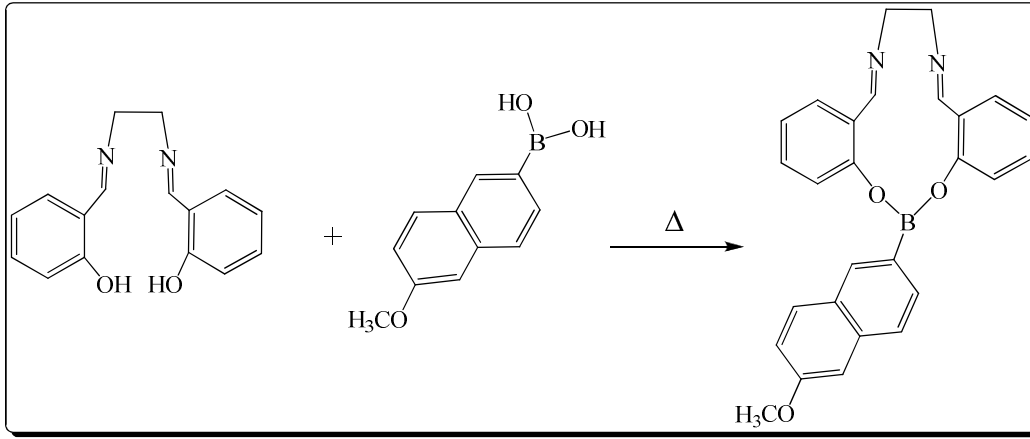
1,2-di Schiff bazı ligandından 1 mmol (0,268 g) alınarak 20 mL toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra 1 mmol (0,151) 3-metoksi fenil boronik asit 10 mL toluen içerisinde çözülerek reflaks balonuna eklendi. Reaksiyon 110 °C' de 8 saat sürdürüldü. Isıtma işlemi durdurularak sistemin oda sıcaklığına kadar soğuması sağlandı. Çöken ürün süzülerek toluen ile yıkandı ve kurutuldu. Renk: Açık sarı, E.N: 276-277 °C, Çözücü: Aseton:Metanol(1:1)

^1H NMR(ppm, DMSO- d_6): $\delta=8.62$ (CH=N), $\delta=6.52-7.58$ (Ar-H), $\delta=3.77$ (Ar-OCH $_3$), $\delta=3.45-3.47$ (Alif-CH $_2$ -). FTIR-ATR (cm $^{-1}$): 1363-1346 ν (B-O), 1061 ve 1024 ν (B-C), 758 ν (B-Ph), 3047 ν (Ar-CH), 2990 ν (Alif-CH), 1636 ν (Ar-CH=CH-), 1607 ν (C=N),

3. MATERYAL VE METOT

1151 v(Ar-O). m/z: 385 [M+H⁺] C₂₃H₂₁N₂O₃B (M_A:384.24 g/mol). UV-vis(nm): $\lambda_1=216$ ($\epsilon=2.16 \times 10^3$), $\lambda_2=290$ ($\epsilon=2.90 \times 10^3$), $\lambda_3=339$ ($\epsilon=3.39 \times 10^3$) (çözücü Aseton:Metanol (1:1)). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) % C 68.59 (70.09), % H 3.66 (4.51), % N 5.37 (5.59).

3.3.4. (5E,9E)-16-(6-metoksinaftalen-2-il)-7,8-dihidro dibenzo[d,l][1,3,7, 10,2] dioksa diaza bora siklotridesin Bileşğinin Sentezi (L¹-B⁴)

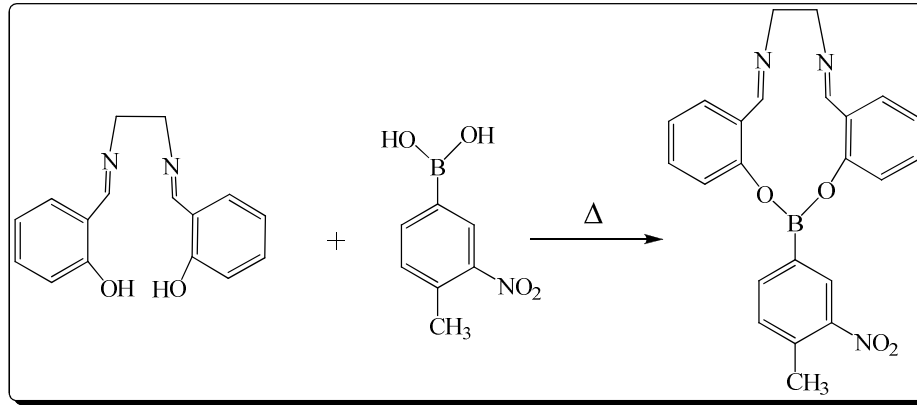


Şekil 3. 5 (5E,9E)-16-(6-metoksinaftalen-2-il)-7,8-dihidro dibenzo[d,l][1,3,7, 10,2] dioksa diaza bora siklotridesin Bileşğinin Sentezi

1,2-di Schiff bazı ligandından 1 mmol (0,268 g) alınarak 20 mL toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra 1 mmol (0,202) 6-metoksi naftalen fenil boronik asit 10 mL THF içerisinde çözümlenerek reflaks balonuna damla damla eklendi. Reaksiyon 110 °C' de 4 saat sürdürüldü. Isıtma işlemi durdurularak, karıştırma işlemine devam edilerek sistemin oda sıcaklığına kadar soğuması sağlandı. Çöken ürün süzülerek toluen ile yıkandı ve kurutuldu. Renk: Açık sarı, E.N: 288-290 °C, Çözücü: Aseton.

^1H NMR(ppm, DMSO- d_6): $\delta=8.61$ (CH=N), $\delta=6.92-7.68$ (Ar-H), $\delta=3.81$ (Naph-OCH₃), $\delta=3.40-3.73$ (Alif-CH₂-). FTIR-ATR (cm⁻¹): 1382-1354 ν (B-O), 1061 ve 1027 ν (B-C), 752 ν (B-Ph), 3042 ν (Ar-CH), 2993 ν (Alif-CH), 1632 ν (Ar-CH=CH-), 1607 ν (C=N), 1150 ν (Ar-O). m/z:435 [M+H⁺] C₂₇H₂₃N₂O₃B (M_A:434.29 g/mol). UV-vis(nm): $\lambda_1=311$ ($\epsilon=3.11 \times 10^3$), $\lambda_2=315$ ($\epsilon=3.15 \times 10^3$), $\lambda_3=323$ ($\epsilon=3.23 \times 10^3$), $\lambda_4=346$ ($\epsilon=3.46 \times 10^3$) (çözücü:Aseton). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) % C 74.01 (74.67), % H 3.32 (4.34), % N 4.67 (5.04).

3.3.5. (5E,9E)-16-(4-metil-3-nitrofenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l] [1,3,7,10, 2] dioksa diaza bora siklotridesin Bileşiğinin Sentezi (L¹-B⁵)



Şekil 3. 6 (5E,9E)-16-(4-metil-3-nitrofenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l] [1,3,7,10, 2] dioksa diaza bora siklotridesin Bileşiğinin Sentezi (L¹-B⁵)

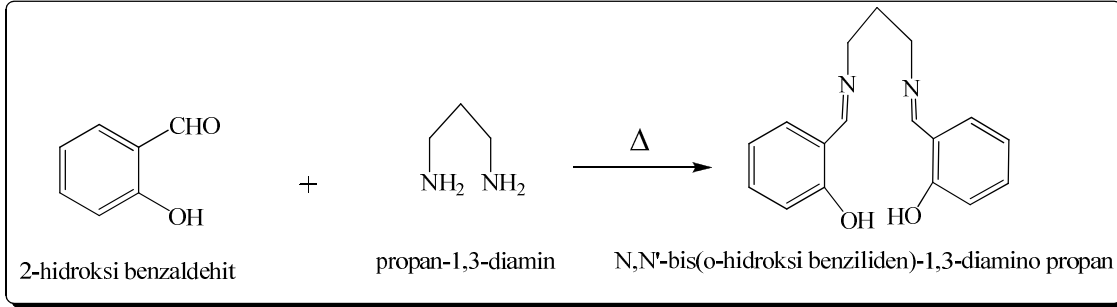
1,2-di Schiff bazı ligandından 1 mmol (0,268 g) alınarak 20 mL toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra 1 mmol (0,180 g) 4-metil-3-nitro fenil boronik asit 10 mL toluen içerisinde çözümlenerek reflaks balonuna damla damla eklendi. Reaksiyon 110 °C' de 5 saat sürdürüldü. Isıtma işlemi durdurulup, karıştırma işlemine devam edilerek sistemin oda sıcaklığına kadar soğuması sağlandı. Çöken ürün süzülerek toluen ile yıkandı ve kurutuldu. Renk: Açık sarı, E.N: 305 °C, Çözücü: Aseton.

^1H NMR(ppm, DMSO- d_6): $\delta=8.64$ (CH=N), $\delta=6.67-7.97$ (Ar-H), $\delta=2.34$ (Ar-CH₃), $\delta=3.48-3.85$ (Alif-CH₂). FTIR-ATR (cm⁻¹): 1349-1314 ν (B-O), 1074 ve 1027 ν (B-C), 751 ν (B-Ph), 3046 ν (Ar-CH), 2960 ν (Alif-CH), 1611 ν (C=N), 1633 ν (Ar-CH=CH-), 1152 ν (Ar-O). m/z:314 [M+H⁺] C₂₃H₂₀N₃O₄B (M_A:413.23 g/mol). UV-vis(nm): $\lambda_1=310$ ($\epsilon=3.10 \times 10^3$), $\lambda_2=319$ ($\epsilon=3.19 \times 10^3$), $\lambda_3=322$ ($\epsilon=3.22 \times 10^3$), $\lambda_4=355$ ($\epsilon=3.55 \times 10^3$)

3. MATERYAL VE METOT

(çözücü:Aseton). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) % C 63.0 (63.85), % H 2.75 (3.18), % N 9.66 (10.17).

3.3.6. 2,2'-(propan-1,3-diilbis(azan-1-il-1-yiliden)) bis(methan-1-il-1-yiliden) diphenol Bileşiğinin Sentezi (L^2)

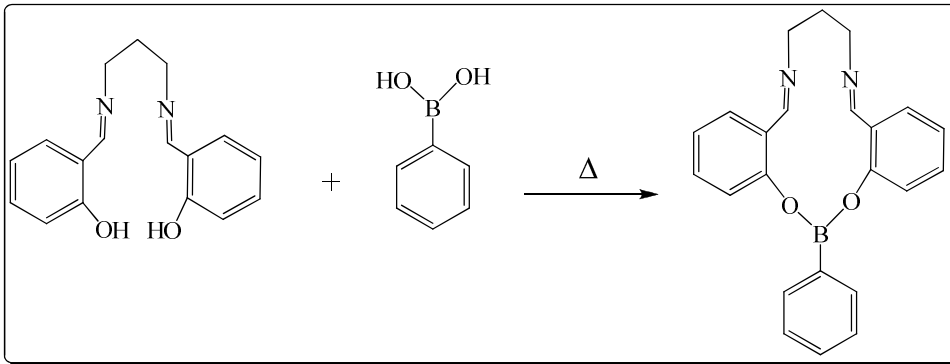


Şekil 3. 7 2,2'-(propan-1,3-diilbis(azan-1-il-1-yiliden)) bis(methan-1-il-1-yiliden) diphenol

Bileşiğinin Sentezi

L^2 Sentezi: 1,3-di Schiff bazının(2,2'-(propan-1,3-diilbis(azan-1-il-1-yiliden)) bis(methan-1-il-1-yiliden) diphenol) sentezi literatüre göre gerçekleştirilmiştir. (Locke ve ark. 2009; Shelar ve ark. 2011; You ve ark. 2011; Safari ve ark. 2013)

3.3.7. 17-fenil-8,9-dihidro-7H-ibenzo[d,m] [1,3,7,11,2] dioksa diaza bora siklotetradecin Bileşiğinin Sentezi (L^2-B^1)



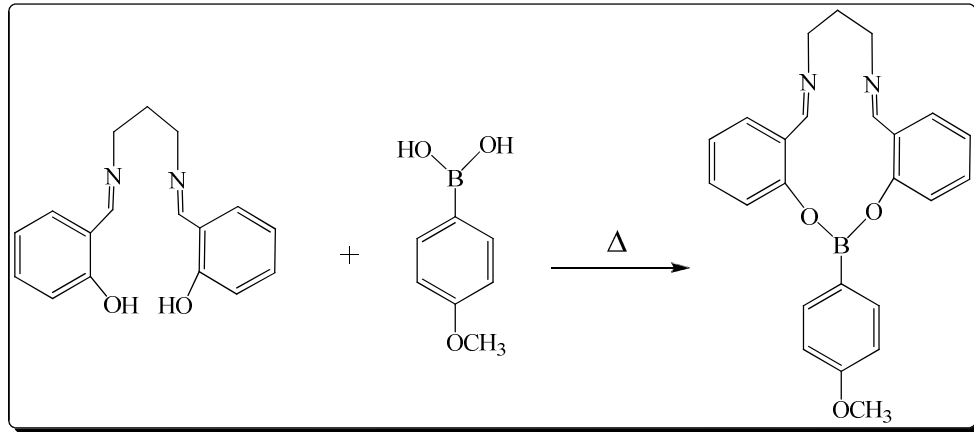
Şekil 3. 8 17-fenil-8,9-dihidro-7H-ibenzo[d,m] [1,3,7,11,2] dioksa diaza bora siklotetradecin Bileşiğinin Sentezi

1,3-di Schiff bazı ligandından 1 mmol (0,282 g) alınarak 25 mL toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra 1 mmol (0,121 g) fenil boronik asit 10 mL toluen içerisinde çözümlenerek reflaks balonuna eklendi. Reaksiyon 110 °C' de 3 saat sürdürüldü. Isıtma

işlemi durdurulup, karıştırma işlemine devam edilerek sistemin oda sıcaklığına kadar soğuması sağlandı. Çöken ürün süzülerek toluen ile yıkandı ve kurutuldu. Renk: Açık sarı, E.N: 300-304 °C, Çözücü: Aseton, DMSO.

^1H NMR(ppm, DMSO- d_6): $\delta=8.54$ (CH=N), $\delta=6.35-7.69$ (Ar-H), $\delta=3.49-3.52$ (m, 2H, Alif-CH $_2$ -). FTIR-ATR (cm^{-1}): 1346-1319 ν (B-O), 1065 ve 1028 ν (B-C), 753 ν (B-Ph), 3064 ve 3046 ν (Ar-CH), 2932 ν (Alif-CH), 1608 ν (C=N), 1643 ν (Ar-CH=CH-), 1152 ν (Ar-O). m/z :369 $[\text{M}+\text{H}^+]$ $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{B}$ (M_A :368.24 g/mol). UV-vis(nm): $\lambda_1=313$ ($\epsilon=3.13 \times 10^3$), $\lambda_2=320$ ($\epsilon=3.20 \times 10^3$), $\lambda_3=325$ ($\epsilon=3.25 \times 10^3$), $\lambda_4=370$ ($\epsilon=3.7 \times 10^3$) (çözücü:Aseton). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) % C 74.09 (75.02), % H 5.30 (5.75), % N 6.28 (7.61).

3.3.8. 17-(4-metoksi fenil)-8,9-dihidro-7H-dibenzo[d,m] [1,3,7,11,2] dioksa diaza bora siklotetradecin Bileşiğinin Sentezi ($\text{L}^2\text{-B}^2$)



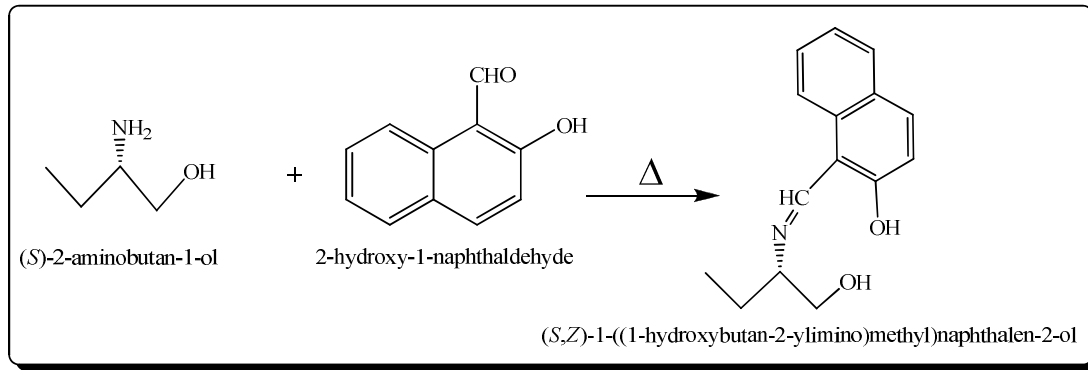
Şekil 3. 9 17-(4-metoksi fenil)-8,9-dihidro-7H-dibenzo[d,m] [1,3,7,11,2] dioksa diaza bora siklotetradecin Bileşiğinin Sentezi

1,3-di Schiff bazı ligandından 1 mmol (0,282 g) alınarak 25 mL toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra 1 mmol (0,151 g) *p*-metoksi fenil boronik asit 10 mL toluen içerisinde çözülerek reflaks balonuna eklendi. Reaksiyon 110 °C' de 3 saat sürdürüldü. Isıtma işlemi durdurulup, karıştırma işlemine devam edilerek sistemin oda sıcaklığına kadar soğuması sağlandı. Çöken ürün süzülerek toluen ile yıkandı ve kurutuldu. Renk: Açık sarı, E.N: 290-292 °C, Çözücü: Aseton, DMSO.

3. MATERYAL VE METOT

^1H NMR(ppm, DMSO- d_6): $\delta=8.49$ (CH=N), $\delta=6.33-7.89$ (Ar-H), $\delta=3.70$ (Ar-OCH $_3$), $\delta=3.51-3.55$ (m, 2H, Alif-CH $_2$ -). FTIR-ATR (cm $^{-1}$): 1359-1341 ν (B-O), 1068 ve 1028 ν (B-C), 746 ν (B-Ph), 3054 ν (Ar-CH), 2949 ν (Alif-CH), 1612 ν (C=N), 1641 ν (Ar-CH=CH-), 1150 ν (Ar-O). m/z:399 [M+H $^+$] C $_{24}$ H $_{23}$ N $_2$ O $_3$ B (M $_A$:398.26 g/mol). UV-vis(nm): $\lambda_1=253$ ($\epsilon=2.53 \times 10^3$), $\lambda_2=277$ ($\epsilon=2.77 \times 10^3$), $\lambda_3=352$ ($\epsilon=3.52 \times 10^3$) (çözücü:DMSO). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) % C 70.42 (71.38), % H 3.70 (4.68), % N 5.43 (6.03).

3.3.9. (S,Z)-1-((1-hidroksi bütan-2-ilimino)metil)naftalen-2-ol Bileşiğinin Sentezi (L 3)

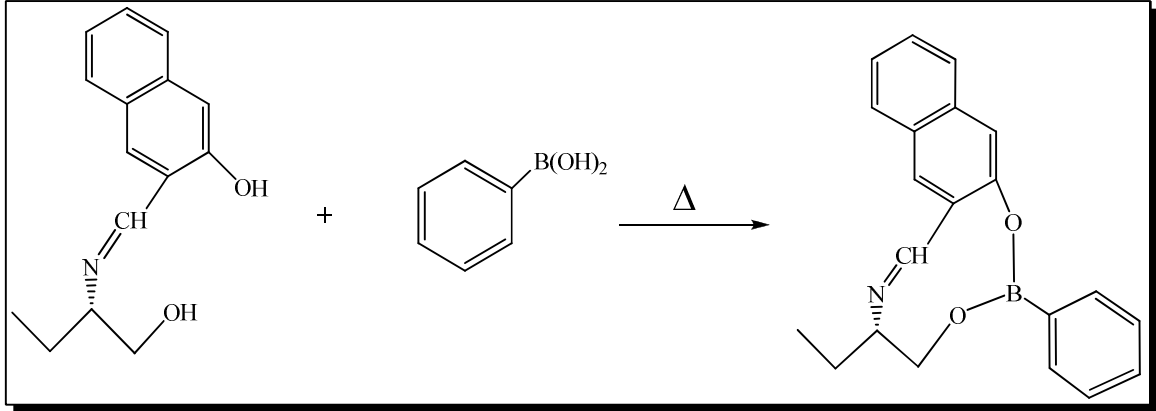


Şekil 3. 10 (S,Z)-1-((1-hidroksi bütan-2-ilimino)metil)naftalen-2-ol Bileşiğinin Sentezi

2 mmol (0.172 g) 2-hidroksi-1-naftaldehit 20 mL etanol içerisinde çözüldü ve iki boyunlu reaksiyon balonuna aktarıldı. Sonra 2 mmol (0,180 g) (S)-2-amino-1-bütanol alınıp 15 mL mutlak etanol içerisinde çözüldü ve damla damla balonuna eklendi. 90 °C'de 24 saat reflaksa bırakıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan homojen karışım evaporasyon işlemi ile çözücünden ve reaksiyon sırasında oluşan sudan kurtarıldı. Geriye kalan viskoz ürün sarı renkli ve açık havada hemen bozunan bir yapıdadır. $[\alpha]_D^{25} -11.9^\circ$ (C=0.5, DMSO).

FTIR-ATR (cm $^{-1}$): 3226 ν (-OH), 3056 ν (Ar-CH), 2965 ν (Alif-CH), 1622 ν (C=N), 1641 ν (Ar-CH=CH-), 1183 ν (Ar-O). m/z:244 [M+H $^+$] C $_{15}$ H $_{17}$ NO $_2$ (M $_A$:243.30 g/mol).

3.3.10. (*S,Z*)-5-etil-2-fenil-4,5-dihidro nafto[2,3-*h*] [1,3,6,2] diokso aza boronik Bileşiminin Sentezi (L^3-B^1)



Şekil 3. 11 (*S,Z*)-5-etil-2-fenil-4,5-dihidro nafto[2,3-*h*] [1,3,6,2] diokso aza boronik Bileşiminin

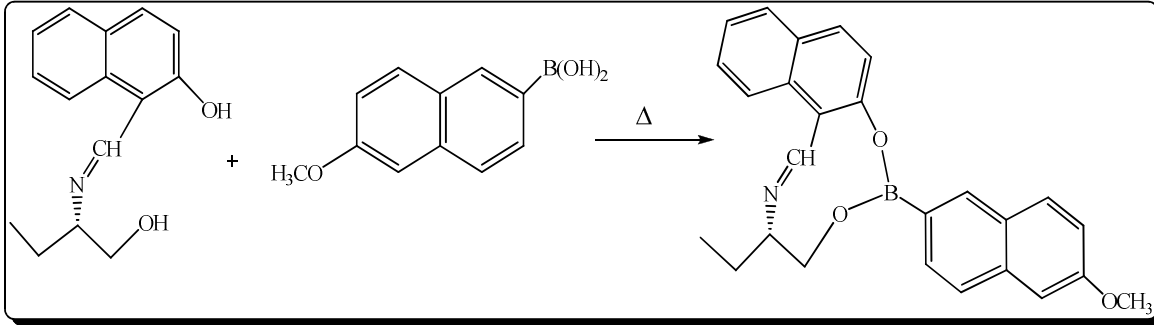
Sentezi

(*S,Z*)-1-((1-hidroksi bütan-2-ylimino)metil)naftalen-2-ol ligandından 1 mmol (0,243 g) alınarak 20 mL toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra 1 mmol (0,121) fenil boronik asit 10 mL toluen içerisinde çözümlenerek reflaks balonuna eklendi. Reaksiyon 110 °C' de 5 saat sürdürüldü. Oluşan açık sarı çökelek süzülerek toluen ile yıkandı ve kurutuldu. E.N: 238-240 °C, Çözücü: DMSO. $[\alpha]_D^{25} -6.7^\circ$ (C=0.5, DMSO).

FTIR-ATR (cm^{-1}): 1377-1359 ν (B-O), 1058 ve 1027 ν (B-C), 748 ν (B-Ph), 3061 ν (Ar-CH), 2931 ν (Alif-CH), 1608 ν (C=N), 1125 ν (Alif-C-N=), 1625 ν (Ar-CH=CH-), 1150 ν (Ar-O). m/z :330.16 $[M+H^+]$ $C_{21}H_{20}NO_2B$ (M_A :329.20 g/mol). UV-vis(nm): $\lambda_1=257$ ($\epsilon=2.57 \times 10^3$), $\lambda_2=262$ ($\epsilon=2.62 \times 10^3$), $\lambda_3=307$ ($\epsilon=3.07 \times 10^3$), $\lambda_4=401$ ($\epsilon=4.01 \times 10^3$), $\lambda_5=420$ ($\epsilon=4.20 \times 10^3$) (çözücü: THF:DMSO, 1:1). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) % C 76.63 (76.62), % H 3.68 (4.12), % N 4.46 (4.25).

3. MATERYAL VE METOT

3.3.11. (S)-3-etil-6-(6-metoksi naftalen-2-il)-3,4-dihidro nafto [1,2-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik Bileşğinin Sentezi (L³B²)

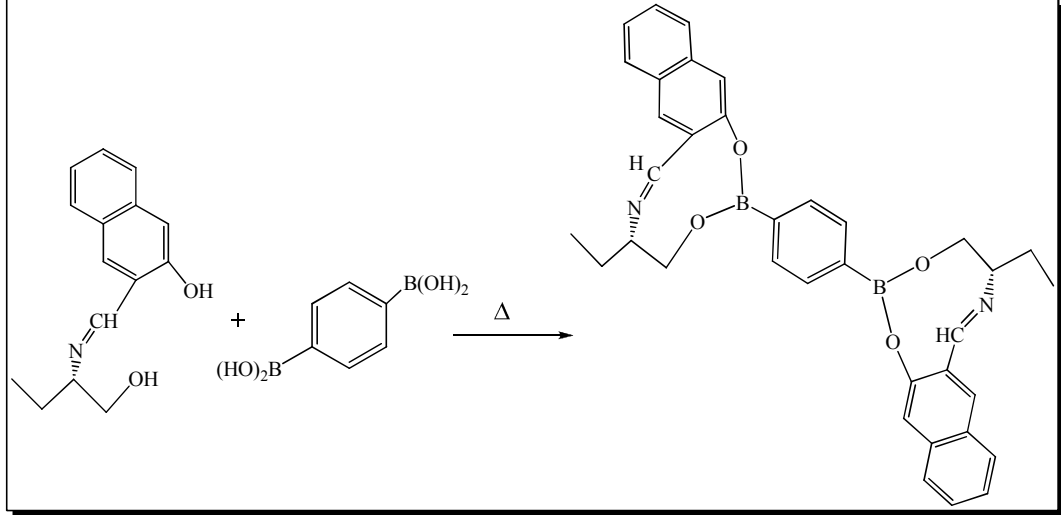


Şekil 3. 12 (S)-3-etil-6-(6-metoksi naftalen-2-il)-3,4-dihidro nafto [1,2-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik Bileşğinin Sentezi

(S,Z)-1-((1-hidroksi bütan-2-ilimino)metil)naftalen-2-ol ligandından 1 mmol (0,243 g) alınarak 20 mL toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra 1 mmol (0,121) fenil boronik asit 10 mL toluen içerisinde çözümlenerek reflaks balonuna eklendi. Reaksiyon 110 °C' de 5 saat sürdürüldü. Oluşan açık sarı çökelek süzülerek toluen ile yıkandı ve kurutuldu. E.N: 242-245 °C, Çözücü: DMSO. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -3.5^{\circ}$ (C=0.5, DMSO).

FTIR-ATR (cm⁻¹): 1376-1345 ν(B-O), 1059 ve 1017 ν(B-C), 752 ν(B-Ph), 3052 ν(Ar-CH), 2961 ν(Alif-CH), 1607 ν(C=N), 1127 ν(Alif-C-N=), 1625 ν(Ar-CH=CH-), 1168 ν(Ar-O). m/z:410 [M+H⁺] C₂₆H₂₄NO₃B (M_A:409.28 g/mol). UV-vis(nm): λ₁=304 (ε=3.04x10³), λ₂=330 (ε=3.30x10³), λ₃=401 (ε=4.01x10³), λ₄=420 (ε=4.20x10³) (çözücü: THF:DMSO, 1:1). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) % C 76.07 (76.30), % H 3.78 (4.61), % N 3.60 (3.42).

3.3.12. 1-((*S,E*)-5-etil-4,5-dihidro nafto[2,3-*h*] [1,3,6,2]diokso azaboronik-2-il)-4-((*S,Z*)-5-etil-4,5-dihidro nafto [2,3-*h*] [1,3,6,2] diokso aza boronik-2-il) benzene Bileşğinin Sentezi (L^3B^3)



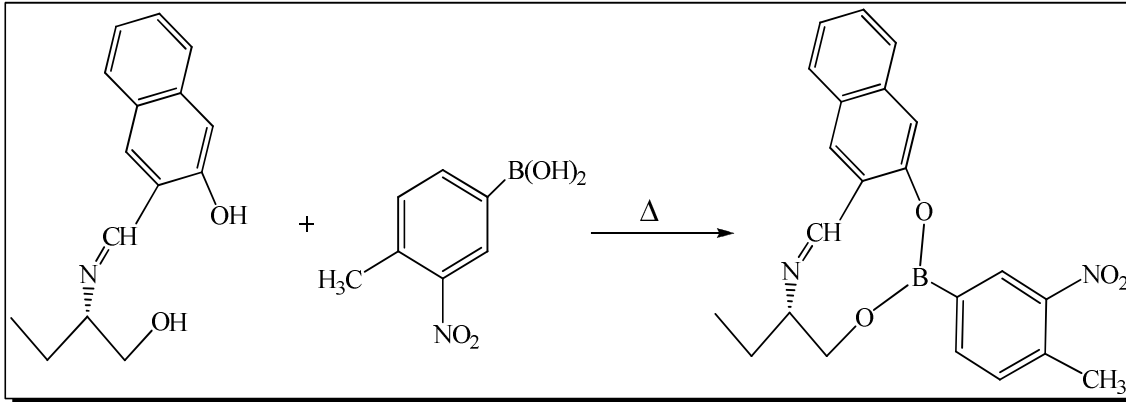
Şekil 3. 13 1-((*S,E*)-5-etil-4,5-dihidro nafto[2,3-*h*] [1,3,6,2]diokso azaboronik-2-il)-4-((*S,Z*)-5-etil-4,5-dihidro nafto [2,3-*h*] [1,3,6,2] diokso aza boronik-2-il) benzene Bileşğinin Sentezi

(*S,Z*)-1-((1-hidroksi bütan-2-ilimino)metil)naftalen-2-ol ligandından 2 mmol (0,486 g) alınarak 30 mL toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra 1 mmol (0,165 g) 1,4-fenil diboronik asit 15 mL THF içerisinde çözümlenerek reflaks balonuna damla damla eklendi. Reaksiyon 110 °C' de 6 saat sürdürüldü. Oluşan açık sarı çökelek süzülerek toluen:THF karışımı (1:1) ile yıkandı ve kurutuldu. E.N: 308-310 °C, Çözücü: Toluen:DMSO (1:1). $[\alpha]_D^{20} -10.6^\circ$ (C=1, DMSO).

1H NMR(ppm, DMSO- d_6): $\delta=8.08$ (CH=N), $\delta=6.73-7.75$ (Ar-H), $\delta=1.01$ (m, 1H, N-CH-), $\delta=0.89-0.97$ (m, 3H, -CH₃), $\delta=1.60-1.71$ (m, 2H, -CH₂-). FTIR-ATR (cm⁻¹): 1342 v(B-O), 1062 v(B-C), 747 v(B-Ph), 3055 v(Ar-CH), 2967 v(Alif-CH), 1613 v(C=N), 1127 v(Alif-C-N=), 1630 v(Ar-CH=CH-), 1150 v(Ar-O). m/z:558 [M+H⁺] C₃₆H₃₄N₂O₂B₂ (M_A:557.29 g/mol). UV-vis(nm): $\lambda_1=331$ ($\epsilon=3.31 \times 10^3$), $\lambda_2=397$ ($\epsilon=3.97 \times 10^3$), $\lambda_3=422$ ($\epsilon=4.22 \times 10^3$) (çözücü: DMSO). Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) % C 57.69 (58.51), % H 3.93 (4.90), % N 4.97 (4.83).

3. MATERYAL VE METOT

3.3.13. (S,Z)-5-etil-2-(4-metil-3-nitrofenil)-4,5-dihidro nafto [2,3-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik Bileşiminin Sentezi (L³B⁴)

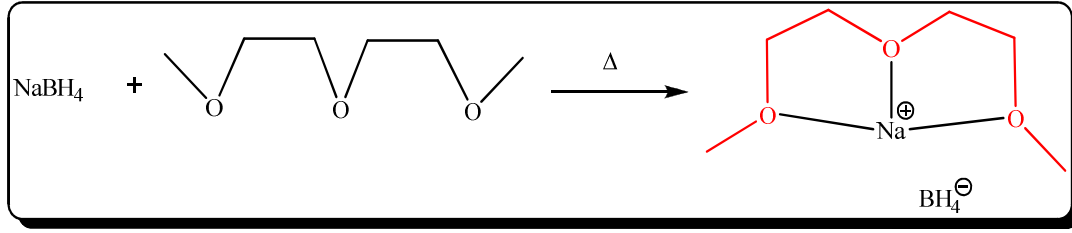


Şekil 3. 14 (S,Z)-5-etil-2-(4-metil-3-nitrofenil)-4,5-dihidro nafto [2,3-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik Bileşiminin Sentezi

(S,Z)-1-((1-hidroksi bütan-2-ilimino)metil)naftalen-2-ol ligandından 1 mmol (0,243 g) alınarak 20 mL toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra 1 mmol (0,180 g) 4-metil-3-nitro fenil boronik asit 15 mL toluen içerisinde çözümlenerek reflaks balonuna eklendi. Reaksiyon 110 °C' de 6 saat sürdürüldü. Oluşan açık sarı çökelek süzülerek toluen ile yıkandı ve kurutuldu. E.N: 227-229 °C, Çözücü: THF. $[\alpha]_{D}^{25} +1.5^{\circ}$ (C=0.5, DMSO)

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): δ=8.14 (CH=N), δ=6.56-7.82 (Ar-H), δ=0.93-0.98 (m, 3H, -CH₃), δ=1.00-1.05 (m, 2H, -CH₂-), δ=3.74 (s, 3H, Ar-CH₃). FTIR-ATR (cm⁻¹): 1378-1334 ν(B-O), 1078-1013 ν(B-C), 748 ν(B-Ph), 3069 ν(Ar-CH), 2970 ν(Alif-CH), 1609 ν(C=N), 1127 ν(Alif-C-N=), 1626 ν(Ar-CH=CH-), 1469 ν(Ar-CH₃), 1195 ν(Ar-O). m/z:389 [M+H⁺] C₂₂H₂₁N₂O₄B (M_A:388.22 g/mol). UV-vis(nm): λ₁=281 (ε=2.81x10³), λ₂=311 (ε=3.11x10³), λ₃=328 (ε=3.28x10³), λ₄=380 (ε=3.80x10³), λ₅=396 (ε=3.96x10³). (çözücü: THF). Elementel Analiz: Deneysel (Teorik) % C 68.38 (68.06), % H 3.41 (4.45), % N 7.28 (7.22).

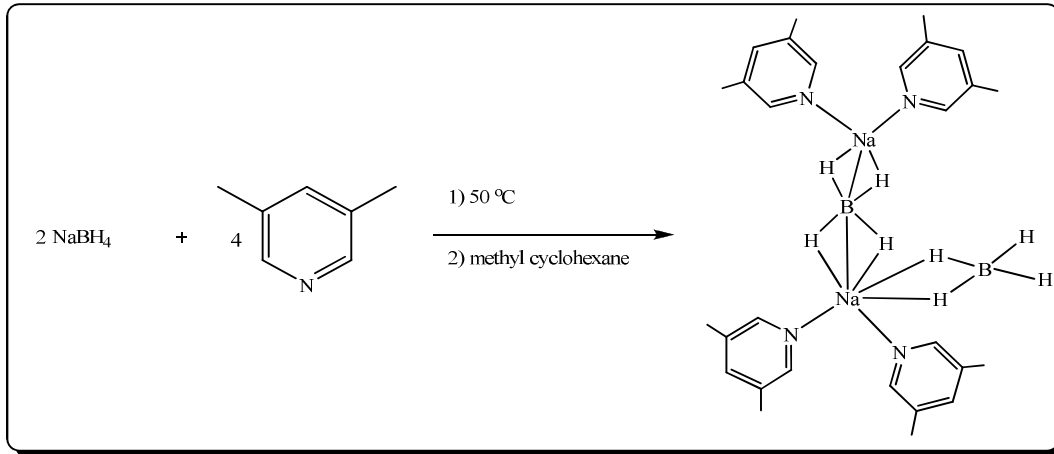
3.3.14. Sodyum Bor Hidrür ile Dietilen Glikol Dimetil Eterden Kiral Kristallerin Sentezi [$C_6H_{14}NaO_3^+$, H_4B^-] (B^1)



Şekil 3. 15 Sodyum Bor Hidrür ile Dietilen Glikol Dimetil Eterden Kiral Kristallerin Sentezi

Sodyum bor hidrürün kristalleri; $NaBH_4$ (0.4 g, 13.2 mmol) tartılıp 20 mL etilen glikol dimetil eter içerisine eklendi. Bulanık çözelti 1 saat boyunca ısıtıldı. Daha sonra süzülerek elde edilen çözelti vakum altında $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yarı hacme indirildi. Kalan çözelti ise 6 mL metil sikloheksan ile tabaka oluşturma (layering) yöntemi kullanılarak, kristal oluşumu için $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de derin dondurucuya bırakılmıştır. Kristaller 3 gün sonra elde edilmiştir. Kristaller higroskopik ve havaya karşı duyarlıdır. (Antsyshkina 1993; Heine ve Stalke 1997; Garnovskii ve ark. 2000; Flack 2003)

3.3.15. 3,5-Lutidin ve $NaBH_4$ Reaksiyonundan [$C_{14}H_{22}BN_2Na$] Tek Kristallerinin Sentezi (B^2)



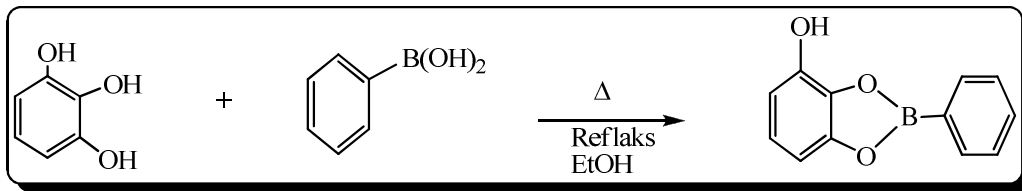
Şekil 3. 16 3,5-Lutidin ve $NaBH_4$ Reaksiyonundan [$C_{14}H_{22}BN_2Na$] Tek Kristallerinin Sentezi

3. MATERYAL VE METOT

C₁₄H₂₂BN₂Na tek kristalleri; 5 mL piridin türevi olan 3,5-lutidin içerisinde yeteri miktarda NaBH₄'ün ısıtılarak çözülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Doymun çözeltisi hazırlandıktan sonra çözeltilen 3 mL'lik kısım bir tüp içerisine aktarılıp üzerine yavaş yavaş 2 mL metil sikloheksan eklenmiştir. (Layering Tekniği) daha sonra derin dondurucuda 1 hafta bekletilmiş ve güzel kristaller oluşmuştur. Elde edilen kristaller higroskopik ve havaya duyarlıdır. Kristaller triklinik P-1 uzay grubundadır. Asimetrik bileşiğin birim hücresinde Na atomları BH₄ köprüsü ile 3,5-lutidin ligandına koordine olmuşlardır.

3.3.16. 2-fenilbenzo[d][1,3,2]dioksaborol-4-ol Bileşiğinin Sentezi (B³)

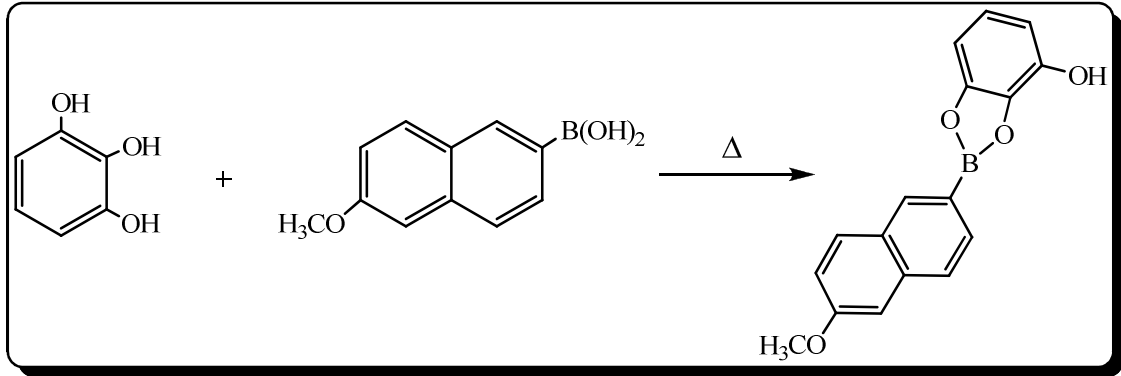
1 mmol (0,126 g) pirogallol(pyrogallol) 20 mL etanol içerisinde çözülerek tek boyunlu balona koyuldu. Daha sonra 1 mmol(0,121 g) fenil boronik asit 20 mL etanol içerisinde çözülerek üzerine eklendi. Reaksiyon 100 °C' de 2 gün reflaks edildi. Oluşan kahve renkli çözelti evapore edilerek çözücü ve oluşan su uzaklaştırıldı. Katı halde çöken ürün balon içerisinde alınarak etüvde kurutuldu (Kaupp ve ark. 2003).



Şekil 3. 17 2-fenilbenzo[d][1,3,2]dioksaborol-4-ol Bileşiğinin Sentezi

Bulgular: Elde edilen B³ kodlu bileşiğin karakterizasyonu literatürde (Kaupp, et al., 2003). yapıldığından dolayı burada sadece birkaç spesifik bilgileri özetlenmiştir. Elde edilen bulgular yapının literatürdeki ile aynı değerlerde olduğunu göstermiştir. **Renk:** Açık Kahverengi **Erime Noktası:** 163-165°C.

3.3.17. 2-(6-metoksi naftalen-2-il)benzo[d] [1,3,2] dioksaborol-4-ol Bileşiğinin Sentezi (B⁴)



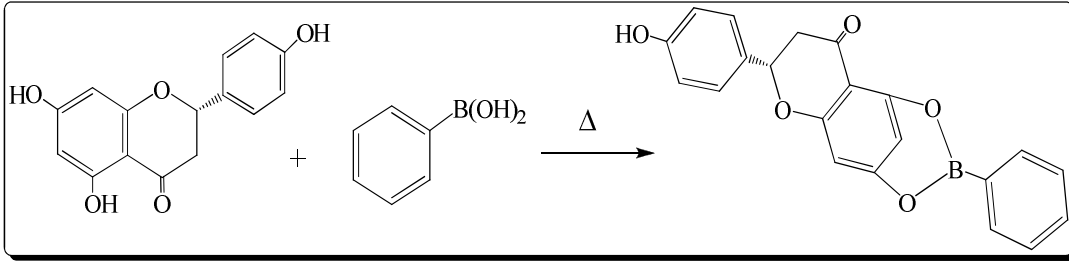
Şekil 3. 18 2-(6-metoksi naftalen-2-il)benzo[d] [1,3,2] dioksaborol-4-ol Bileşiğinin Sentezi

1 mmol (0,126 g) pirogallol(pyrogallol) 20 mL THF içerisinde çözülerek tek boyunlu balona koyuldu. Daha sonra 1 mmol (0,202 g) 6-metoksi naftalen boronik asit 20 mL etanol içerisinde çözülerek üzerine eklendi. Reaksiyon 100 °C' de 3 gün reflaks edildi. Oluşan kahve renkli çözelti evapore edilerek çözücü ve oluşan su uzaklaştırıldı. Katı halde çöken ürün balon içerisinde alınarak etüvde kurutuldu. E.N:198-202 °C, Çözücü: Aseton, DMSO da ayrı ayrı çözünür.

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): δ=5.40 (Ar-OH), δ=6.49-7.88 (Ar-H), δ=3.95 (Naph-OCH₃). FTIR-ATR (cm⁻¹): 1383-1324 ν(B-O), 1065-1022 ν(B-C), 723 ν(B-Ph), 3050 ν(Ar-CH), 3196 (Ar-OH), 1629 ν(Ar-CH=CH-), 1160 ν(Ar-O). m/z:291.08 [M-H⁺] C₁₇H₁₃B O₄ (M_A:292.09.22 g/mol). UV-vis(nm): λ₁=296 (ε=2.96x10³), λ₂=311 (ε=3.11x10³), λ₃=319 (ε=3.19x10³), λ₄=330 (ε=3.30x10³). (çözücü: Aseton). Elementel Analiz: Deneysel (Teorik) % C 70.86 (69.90), % H 4.29 (4.49).

3. MATERYAL VE METOT

3.3.18. (5S)-5-(4-hidroksi fenil)-11-fenil-6,10,12-trioksa-11-boratri siklo [7.3.3.0^{2,7}] trideka-1(13),2(7),8-trien-3-on Bileşiminin Sentezi (B⁵)

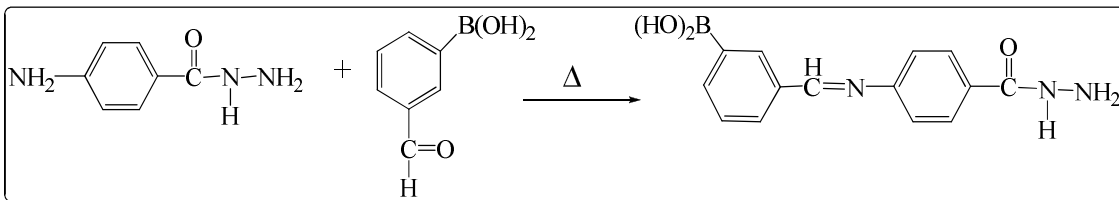


Şekil 3. 19 (5S)-5-(4-hidroksi fenil)-11-fenil-6,10,12-trioksa-11-boratri siklo [7.3.3.0^{2,7}] trideka-1(13),2(7),8-trien-3-on Bileşiminin Sentezi

1 mmol (0,275 g) naringenin 30 mL mutlak etanol içerisinde çözülerek tek boyunlu balona aktarıldı. Daha sonra 1 mmol (0,121 g) fenil boronik asit 20 mL etanol içerisinde çözülerek üzerine eklendi. Reaksiyon 100 °C' de 24 saat reflaks edildi. Oluşan renkli çözelti evapore edilerek çözücü ve oluşan su uzaklaştırıldı. Katı halde çöken ürün balon içerisinde alınarak etanolde kristallendirildi ve etüvde kurutuldu. Renk: koyu sarı E.N: 210 °C, Çözücü: Etanol ve DMSO da ayrı ayrı çözünür.

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): δ=5.44 (Ar-OH), δ=6.52-8.01 (Ar-H). FTIR-ATR (cm⁻¹): 1364-1334 ν(B-O), 1063-1024 ν(B-C), 759 ν(B-Ph), 3054 ν(Ar-CH), 2913 (Alif-CH), 3269 (Ar-OH), 1600 ν(C=O), 1627 (Ar-CH=CH-), 1155 ν(Ar-O). m/z:359 [M+H⁺] C₂₁H₁₅BO₅ (M_A:358.15 g/mol). UV-vis(nm): λ₁=216 (ε=2.16x10³), λ₂=290 (ε=2.90x10³), λ₃=334 (ε=3.34x10³). (çözücü: Etanol). Elementel Analiz: Deneysel (Teorik) % C 66.93 (68.42), % H 3.08 (4.02).

3.3.19. 3-((4-(hidrazin karbonil) fenilimino)metil) fenil boronik asit Bileşiminin Sentezi (B⁶)

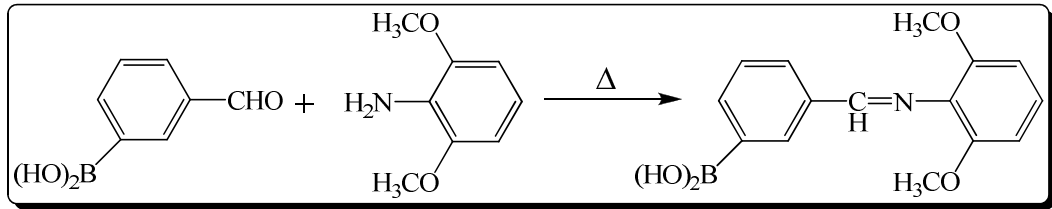


Şekil 3. 20 3-((4-(hidrazin karbonil) fenilimino)metil) fenil boronik asit Bileşiminin Sentezi

1 mmol (0,151 g) 4-amino benzoik hidrazid 20 mL mutlak etanol içerisinde çözülerek tek boyunlu balona koyuldu. Daha sonra 1 mmol (0,149 g) 3-formil fenil boronik asit 15 mL etanol içerisinde çözülerek üzerine eklendi. Reaksiyon 100 °C' de 24 saat reflaks edildi. Oluşan renkli çözelti evapore edilerek çözücü ve oluşan su uzaklaştırıldı. Katı halde çöken ürün balon içerisinde alınarak etanolde kristallendirildi ve etüvde kurutuldu. Renk: sarı E.N: 350-361 °C, Çözücü: Etanol ve DMSO da ayrı ayrı çözünür.

^1H NMR(ppm, DMSO- d_6): $\delta=8.39$ (CH=N), $\delta=5.77$ (Ar-B(OH) $_2$), $\delta=6.58-8.09$ (Ar-H), $\delta=4.36$ (N-H), $\delta=1.06$ (m, 2H, -NH $_2$). FTIR-ATR (cm^{-1}): 3342-3218 (primer NH $_2$), 3300-320 (BO-H), 1058 ν (B-C), 759 ν (B-Ph), 3029 ν (Ar-CH), 3269 (Ar-OH), 1601 ν (C=N), 1131 ν (C-N), 1180 ν (Ar-O). m/z:284 [M+H $^+$] C $_{14}$ H $_{14}$ N $_3$ O $_3$ B (M $_A$:283.09 g/mol). UV-vis(nm): $\lambda_1=202$ ($\epsilon=2.02 \times 10^3$), $\lambda_2=227$ ($\epsilon=2.27 \times 10^3$), $\lambda_3=321$ ($\epsilon=3.21 \times 10^3$). (çözücü: Etanol). Elementel Analiz: Deneysel (Teorik) % C 60.16 (59.40), % H 3.17 (3.98), % N 14.0 (14.84).

3.3.20. 3-((2,6-dimetoksifenil imino) metil) fenil boronik asit Bileşiğinin Sentezi (B 7)



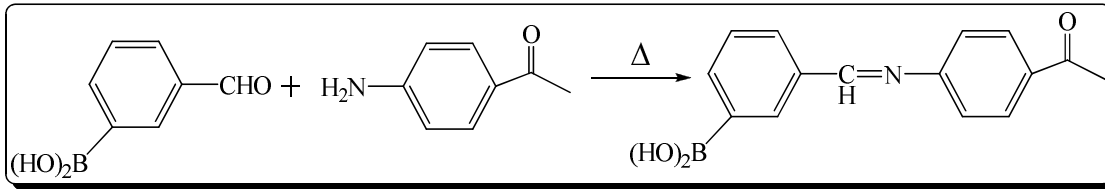
Şekil 3. 21 3-((2,6-dimetoksifenil imino) metil) fenil boronik asit Bileşiğinin Sentezi

1 mmol (0,153 g) 2,6-dimetoksi anilin 20 mL mutlak etanol içerisinde çözülerek tek boyunlu balona koyuldu. Daha sonra 1 mmol (0,149 g) 3-formil fenil boronik asit 15 mL etanol içerisinde çözülerek üzerine eklendi. Reaksiyon 100 °C' de 24 saat reflaks edildi. Oluşan renkli çözelti evapore edilerek çözücü ve oluşan su uzaklaştırıldı. Çöken ürün balon içerisinde alınarak etanol içerisinde kristallendirildi ve sonra etüvde kurutuldu. Renk: yeşil E.N: 230-240 °C, Çözücü: Etanol ve DMSO da ayrı ayrı çözünür.

3. MATERYAL VE METOT

^1H NMR(ppm, DMSO- d_6): $\delta=8.61$ (CH=N), $\delta=5.05$ (Ar-B(OH) $_2$), $\delta=6.38-7.96$ (Ar-H), $\delta=3.60-3.77$ (Ar-OCH $_3$). FTIR-ATR (cm $^{-1}$): 3371 (BO-H), 1052 v(B-C), 704 v(B-Ph), 3058 v(Ar-CH), 3269 (Ar-OH), 1585 v(C=N), 1201 v(Ar-OMe), 1149 v(Ar-O). m/z:286 [M-H $^+$] C $_{15}$ H $_{16}$ NO $_4$ B (M $_A$:287.12 g/mol). UV-vis(nm): $\lambda_1=251$ ($\epsilon=2.51 \times 10^3$), $\lambda_2=330$ ($\epsilon=3.30 \times 10^3$) (çözücü: Etanol). Elementel Analiz: Deneysel (Teorik) % C 63.92 (63.19), % H 4.25 (5.66), % N 4.87 (4.91).

3.3.21. 3-((4-asetilfenil imino) metil) fenil boronik asit Bileşiminin Sentezi (B 8)

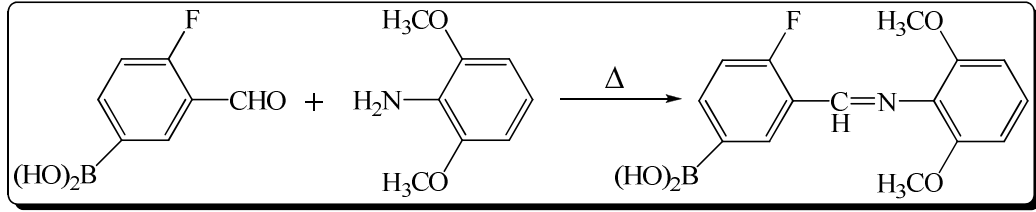


Şekil 3. 22 3-((4-asetilfenil imino) metil) fenil boronik asit Bileşiminin Sentezi

1 mmol (0,149 g) 3-formil fenil boronik asit 20 mL mutlak etanol içerisinde çözülerek tek boyunlu balona koyuldu. Daha sonra 1 mmol (0,135 g) 4-aminoasetofenon 15 mL etanol içerisinde çözülerek üzerine eklendi. Reaksiyon 100 °C' de 24 saat reflaks edildi. Oluşan renkli çözelti evapore edilerek çözücü ve oluşan su uzaklaştırıldı. Çöken ürün balon içerisinde alınarak etanol içerisinde kristallendirildi ve sonra etüvde kurutuldu. Renk:kırmızı E.N: 110-120 °C, Çözücü: Etanol ve DMSO da ayrı ayrı çözünür.

^1H NMR(ppm, DMSO- d_6): $\delta=8.63$ (CH=N), $\delta=4.38$ (Ar-B(OH) $_2$), $\delta=6.54-8.10$ (Ar-H), $\delta=1.05$ ((C=O)-CH $_3$). FTIR-ATR (cm $^{-1}$): 3344 (BO-H), 1078-1043 v(B-C), 698 v(B-Ph), 3051 v(Ar-CH), 1166 (Ar-O), 1661 (C=O), 1623 v(C=N). m/z:268 [M+H $^+$] C $_{15}$ H $_{14}$ NO $_3$ B (M $_A$:267.09 g/mol). UV-vis(nm): $\lambda_1=202$ ($\epsilon=2.02 \times 10^3$), $\lambda_2=325$ ($\epsilon=3.25 \times 10^3$), $\lambda_2=398$ ($\epsilon=3.98 \times 10^3$) (çözücü: Etanol).

3.3.22. 3-((2,6-dimetoksifenilimino)metil)-4-florofenilboronik asit Bileşiğinin Sentezi (B⁹)

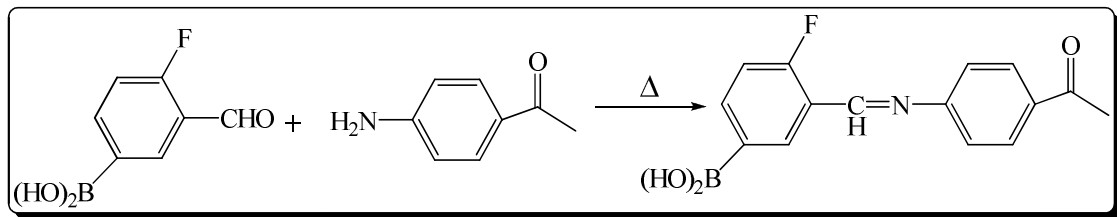


Şekil 3. 23 3-((2,6-dimetoksifenilimino)metil)-4-florofenilboronik asit Bileşiğinin Sentezi

1 mmol (0,167 g) 4-floro-3-formil fenil boronik asit 20 mL mutlak etanol içerisinde çözülerek tek boyunlu balona koyuldu. Daha sonra 1 mmol (0,153 g) 2,6-dimetoksi anilin 15 mL etanol içerisinde çözülerek üzerine eklendi. Reaksiyon 100 °C' de 24 saat reflaks edildi. Oluşan renkli çözelti evapore edilerek çözücü ve oluşan su uzaklaştırıldı. Çöken ürün balon içerisinde alınarak etanol içerisinde kristallendirildi ve sonra etüvde kurutuldu. Renk:koyu kahverengi Çözücü: Etanol ve DMSO da ayrı ayrı çözünür.

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): δ=8.70 (CH=N), δ=4.57 (Ar-B(OH)₂), δ=6.23-8.12 (Ar-H), δ=3.72-3.74 (Ar-OCH₃). FTIR-ATR (cm⁻¹): 3374 (BO-H), 1050 ν(B-C), 758 ν(B-Ph), 3058 ν(Ar-CH), 1583 ν(CH=N), 1202 ν(Ar-OMe), 1336 (Ar-F) 1151 ν(Ar-O). m/z:304 [M+H⁺] C₁₅H₁₅NO₄BF (M_A:303.09 g/mol). UV-vis(nm): λ₁=212 (ε=2.12x10³), λ₂=217 (ε=2.17x10³), λ₃=248 (ε=2.48x10³), λ₄=340 (ε=3.40x10³) (çözücü: Etanol). Elementel Analiz: Deneysel (Teorik) % C 62.67 (61.44), % H 3.90 (4.19), % N 5.66 (4.97).

3.3.23. 3-((4-asetil fenil imino) metil)-4-floro fenil boronik asit Bileşiğinin Sentezi (B¹⁰)



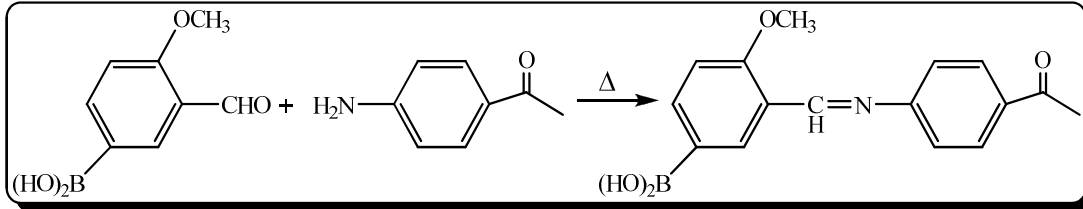
Şekil 3. 24 3-((4-asetilfenil imino) metil)-4-floro fenil boronik asit Bileşiğinin Sentezi

3. MATERYAL VE METOT

1 mmol (0,167 g) 4-floro-3-formil fenil boronik asit 20 mL mutlak etanol içerisinde çözülerek tek boyunlu balona koyuldu. Daha sonra 1 mmol (0,135 g) 4-aminoasetofenon 15 mL etanol içerisinde çözülerek üzerine eklendi. Reaksiyon 100 °C' de 24 saat reflaks edildi. Oluşan renkli çözelti evapore edilerek çözücü ve oluşan su uzaklaştırıldı. Çöken ürün balon içerisinde alınarak etanol içerisinde kristallendirildi ve sonra etüvde kurutuldu. Renk: kırmızı E.N: 116-120 °C, Çözücü: Etanol ve DMSO da ayrı ayrı çözünür.

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): δ=8.77 (CH=N), δ=4.38 (Ar-B(OH)₂), δ=6.08-8.08 (Ar-H), δ=1.05 ((C=O)-CH₃). FTIR-ATR (cm⁻¹): 3348 (BO-H), 1108 ν(B-C), 729 ν(B-Ph), 3058 ν(Ar-CH), 1661 (C=O), 1623 ν(CH=N), 1336 (Ar-F). m/z:286 [M+H⁺] C₁₅H₁₃NO₃BF (M_A:285.08 g/mol). UV-vis(nm): λ₁=203 (ε=2.03x10³), λ₂=241 (ε=2.41x10³), λ₃=323 (ε=3.23x10³) (çözücü: Etanol).

3.3.24. 3-((4-asetilfenil imino) metil)-4-metoksi fenil boronik asit Bileşiğinin Sentezi (B¹¹)



Şekil 3. 25 3-((4-asetilfenil imino) metil)-4-metoksifenil boronik asit Bileşiğinin Sentezi

1 mmol (0,179 g) 4-metoksi-3-formil fenil boronik asit 20 mL mutlak etanol içerisinde çözülerek tek boyunlu balona koyuldu. Daha sonra 1 mmol (0,135 g) 4-aminoasetofenon 15 mL etanol içerisinde çözülerek üzerine eklendi. Reaksiyon 100 °C' de 24 saat reflaks edildi. Tüm bu işlemler Ar atmosferi altında yapıldı. Oluşan renkli çözelti evapore edilerek çözücü ve oluşan su uzaklaştırıldı. Çöken ürün balon içerisinde alınarak etanol içerisinde kristallendirildi ve sonra Ar atmosferinde kurutuldu. Renk:sarı E.N: 155 °C, Çözücü: Etanol ve DMSO da ayrı ayrı çözünür.

^1H NMR(ppm, DMSO- d_6): $\delta=8.84$ (CH=N), $\delta=4.38$ (Ar-B(OH) $_2$), $\delta=7.16-8.08$ (Ar-H), $\delta=3.78$ (Ar-OCH $_3$), $\delta=1.05$ (3H, (C=O)-CH $_3$). ^{13}C NMR (ppm, DMSO- d_6): 163.48 (CH=N), 123.31 (Ar-C-B(OH) $_2$), 125.31-154.07 (Ar-C), 56.33 (Ar-OCH $_3$), 195.50 (C=O). FTIR-ATR (cm $^{-1}$): 3306 (BO-H), 1050-1021 v(B-C), 745 v(B-Ph), 3054 v(Ar-CH), 1620 v(CH=N), 1256-1275 v(Ar-OMe), 1661 (C=O). m/z:298 [M+H $^+$] C $_{16}$ H $_{16}$ NO $_4$ B (M $_A$:297.11 g/mol). UV-vis(nm): $\lambda_1=204$ ($\epsilon=2.04\times 10^3$), $\lambda_2=229$ ($\epsilon=2.29\times 10^3$), $\lambda_3=325$ ($\epsilon=3.25\times 10^3$) (çözücü: Etanol). Elementel Analiz: Deneysel (Teorik) % C 60.69 (61.68), % H 3.91 (4.43), % N 3.24 (4.51).

3.4. Antimikrobiyal ve Antikanser deneyleri

Antimikrobiyal testler farklı organizmalar üzerinde test edildi. Bunlardan bazıları *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Streptococcus pyogenes* ATCC19615, *Candida albicans* ve *Aspergillus niger* şeklinde adlandırılan türlerdir. Testler disk difüzyon metoduna ile 'National Committee for Clinical Laboratory Standards Guidelines (NCCLS, 1997) protokolüne göre yapıldı. Kısaca, test mikroorganizmaları taze sıvı kültürlerden alınarak konsantrasyonları bakteriler için 10^8 CFU/ml, maya için 10^6 CFU/ml ve küf için 10^4 spor/ml olacak şekilde ayarlandı. Bu solüsyonlardan 100 μ l alınarak bakteriler için triptik soy agar, maya için sabouroud dextrose agar ve küf için potato dextrose agarlara steril bir bagetle iyice yayılır (steril swab ta aynı amaç için kullanılabilir). Agarın yüzeyi oda ısısında kuruduktan sonra (5-10 dk), agarın yüzeyine çeşitli konsantrasyonlarda değişik antibiyotikleri içeren diskler yerleştirilir ve ekim yapılmış petri kapları bakteriler için 24 saat, mayalar için 48 saat 36 ± 1 °C de ve küfler için 72 saat 25 ± 1 °C de tutulur. Bu sürenin sonunda diskler etrafındaki inhibisyon zonları kumpas veya cetvelle ölçülür ve standart zon tablosu ile karşılaştırılarak duyarlı (S), indermediate (İ) ve duyarsız (R) olarak değerlendirme yapılır.

3.5. Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu (MİK) Tayini

Bor içeren bileşiklerin disk difüzyon testinde etkisinin bulunduğu mikroorganizmalar için minimum inhibisyon konsantrasyon (MİK) değerleri belirlenmiştir. Bakteri inokulasyonları 12 saatlik sıvı kültürden hazırlanarak 0.5 McFarland standardına göre konsantrasyonları ayarlanmıştır. Bor bileşikleri içeren

3. MATERYAL VE METOT

solüsyonlar iki kat seri dilüsyonları şeklinde ayarlanmıştır. 96 kuyucuklu hücre kültür kabı içerisinde, her bir kuyucuk içerisinde 95 µl besiyeri (bakteriler için triptik soy broth, maya ve küf için sabouraud dextrose broth) konuldu. McFarland standardına göre ayarlanmış mikroorganizma solüsyonlarından 5 µl kuyulara eklendikten sonra, her bir sütunun ilk altı kuyucuğunun içerisinde bor bileşiği solüsyonlarından 100 µl konuldu. Yedinci kuyucuk içerisinde 195 µl besiyeri ve 5 µl mikroorganizma solüsyonundan negatif kontrol olarak konuldu. Kültür kabı steril bir kapak ile kapatıldıktan sonra 20 sn 300 rpm de kültür kabı çalkalayıcısında karıştırılarak bakteriler için 24 saat, maya için 48 saat 37±1 °C de, küf için 72 saat 27 ±1 °C inkübe edildi. İnkübasyon sonunda besiyerlerindeki mikrobiyal büyüme ELx 800 universal mikro-plaka okuyucusunda (Biotek Instrument inc, Highland Park, Vermont) bakteriler için 600 nm, maya ve küf için 530 nm de absorbans olarak belirlenmiştir. Minimum inhibisyon konsantrasyonu bileşiklerin mikrobiyal büyümeyi inhibe eden en düşük konsantrasyonu olarak tanımlanmıştır. İnkübasyon süresi sonunda, MİK değerleri ve üst konsantrasyonlarındaki solüsyonlardan 5 µl alınarak uygun besiyerine transfer edilmiştir. Solüsyon transfer edilen petri kapları bakteriler için 24 saat, maya için 48 saat 37±1 °C de, küf için 72 saat 27 ±1 °C inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrası mikrobiyal büyümenin olmadığı konsantrasyon minimum bakterisidal konsantrasyon (MBK) ve ya minimum fungisidal konsantrasyon olarak tayin edilmiştir.

3.5. Antikanser Etkinlik Değerlendirmesi

Bor içeren kimyasallar denenecek olan kanser hücre hattının canlılığına olan etkisinin araştırılması için MTS testi kullanılmıştır. Bu amaçla örneklerin ana stokları DMSO içinde çözüldükten sonra, son konsantrasyonlar (0.5-1-2-5µM) besiyeri (DMEM) içinde hazırlanarak 96-kuyucuklu kültür kaplarına sayılarak (5000 hücre/kuyucuk) ekilmiş olan hücreler üzerine uygulanmıştır. Numunelerin hücre canlılığı üzerine olan etkileri PC-3 (insan prostat kanseri) ve L929 (fare fibroblast) hücre hatları kullanılarak 24, 48 ve 72 saat uygulama sonrası gözlemlenmiştir. Maddelerin kanser hücrelerine olan spesifikliğin tespiti için kontrol olarak sağlıklı hücre hattı (L929) kullanılmıştır. Hücre canlılığının tespiti MTS adı verilen hücre canlılığını mitokondriyal dehidrogenaz enzim aktivitesine bağlı ölçen bir metot kullanılarak yapılır. Hücreler üzerine besiyeri ile birlikte eklenen MTS maddesi hücre

canlılığının bir belirteci olarak renkli formazan kristallerinin oluşmasına neden olur. Oluşan renk değişimi ELISA plaka okuyucusu kullanılarak absorbans ölçümüne dayalı şekilde değerlendirilmiştir. Elde edilen değerler Microsoft Office Excel veri tabanı kullanılarak değerlendirilmiştir.

3.6. Antioksidan Tayin Yöntemleri

Antioksidan aktivite tayini için sentezlenen boronik asit bileşiklerinin β -karoten-linoleik asit test sistemi ile toplam antioksidan aktivitesi, DPPH serbest radikal giderim, ABTS katyon radikal giderim ve CUPRAC yöntemleri ile aktiviteleri tayin edildi. Bütün yöntemlerin grafiklerindeki konsantrasyonlar reaksiyon karışımındaki son konsantrasyonlardır.

3.6.1. β -Karoten-Linoleik Asit Yöntemi (Toplam Antioksidan Aktivite Tayini)

β -Karoten-linoleik asit test sistemi, linoleik asit oksidasyonundan ileri gelen konjuge dien hidroperoksitlerin inhibisyonunun ölçülmesine dayanmaktadır. Sentezlenen borlu bileşiklerin (B^5 , B^6 , B^7 , B^8 , B^9 , B^{10} ve B^{11}) 10 miligramı 10 mL etanolde çözülerek stok çözeltileri hazırlandı. Bu stok çözeltilerden 2, 5, 10 ve 20 μ L alınarak distile su ile hacimleri 40 μ L'ye tamamlandı ve üzerlerine β -karoten-linoleik asit çözeltilisinden her bir örneğe 160 μ L ilave edilir edilmez mikropilaka reader ile başlangıç absorbansları 490 nm'de ölçüldü. Hazırlanan çözeltiler 50°C'de 120 dakika bekletildi (Miller 1971). Bu süre sonunda absorbanslar tekrar ölçüldü. β -Karotenin renk açılım oranı aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$R = \ln (a/b)/t$$

In: Doğal logaritma

a: Başlangıç absorbansı

b: İnkübasyonundan sonraki absorbans

t: Zaman (dakika)

Toplam antioksidan aktivite, kontrole göre % inhibisyon olarak aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Toplam Antioksidan Aktivite (\% İnhibisyon)} = [(R_{\text{kontrol}} - R_{\text{örnek}}) / R_{\text{kontrol}}] \times 100$$

R_{kontrol} : Kontrolün renk açılım oranı

3. MATERYAL VE METOT

R_{örnek}: Örneğin renk açılım oranı

Her bir örnekten üç paralel çalışma yapıldı. Standart olarak BHT ve α -Toc kullanıldı.

3.6.2. DPPH (1,1-Difenil-2-Pikrilhidrazil) Serbest Radikal Giderim Yöntemi

Borlu sentezlerin serbest radikal giderim aktiviteleri 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) serbest radikali kullanılarak belirlendi. Elde edilen örneklerin 10 mg'ı 10 mL etanolde çözülerek stok çözeltileri hazırlandı. Bu stok çözeltilerden 2, 5, 10 ve 20 μ L alınarak etanol ile hacimleri 40 μ L'ye tamamlandı ve üzerlerine 0,1 mM DPPH çözeltisinden 160 μ L ilave edildi. Hazırlanan çözeltilerin oda sıcaklığında karanlıkta 30 dakika inkübasyondan sonra 517 nm'de absorbansları ölçüldü. Elde edilen bu absorbans değerlerinden % inhibisyon değerleri hesaplandı. Örneklerin absorbans değerleri kontrole karşı değerlendirildi. Serbest radikal giderim aktivitesi (% inhibisyon) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ İnhibisyon} = (A_{\text{kontrol}} - A_{\text{örnek}}) / A_{\text{kontrol}} \times 100$$

A: Absorbans

Her bir örnekten üç paralel çalışma yapıldı. Standart olarak BHT ve α -Toc kullanıldı.

3.6.3. ABTS Katyon Radikali Giderim Aktivitesi

B⁵, B⁶, B⁷, B⁸, B⁹, B¹⁰ ve B¹¹ kodlu bileşiklerin ABTS katyon radikal giderim aktiviteleri 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit) kullanılarak belirlendi. Bu bileşiklerin 10 mg'ı 10 mL etanolde çözülerek stok çözeltileri hazırlandı. Bu stok çözeltilerden 2, 5, 10 ve 20 μ L alınarak etanol ile hacimleri 40 μ L'ye tamamlandı ve üzerlerine 7 mM ABTS katyon radikali çözeltisinden 160 μ L ilave edildi. Reaksiyon karanlıkta 6 dakika bekletildikten sonra 734 nm'de absorbansları ölçüldü. Örneklerin absorbans değerleri kontrole karşı değerlendirildi. ABTS katyon radikal giderim aktivitesi (% inhibisyon) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ İnhibisyon} = (A_{\text{kontrol}} - A_{\text{örnek}}) / A_{\text{kontrol}} \times 100$$

Her bir örnekten üç paralel çalışma yapıldı. Standart olarak α -Toc ve BHT kullanıldı.

3.6.4. CUPRAC Yöntemi

CUPRAC yönteminde, örneklerdeki antioksidan bileşikler varlığında Cu(II)-Neokuproin (Nc) kompleksi, renkli Cu(I)-Nc kelatına indirgenir ve bu kelatın 450 nm'de absorbansı ölçülür. Hazırlanan örnekler ve standartların üzerine, son konsantrasyonları 10, 25, 50, 100 µg/mL olacak şekilde Cu(II), neokuproin ve NH₄OAc tamponu ilave edildi ve 1 saat sonra 450 nm'de absorbans ölçüldü. Örneklerin absorbans değerleri standartlara karşı değerlendirildi.

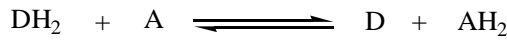
Her bir örnekten üç paralel çalışma yapıldı. Standart olarak BHT ve α-Toc kullanıldı.

3.7. Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonu

Bir mol hidrojenin ketondan alkole transferi olarak bilinen hidrojen transfer reaksiyonları 1925'den beri bilinmektedir. Orijinal versiyonunda 2-propanolden bir ketona hidrojenin transferinde aliminyum izopropoksit kullanılmış ve bu indirgenme keşfedenler tarafından Meerwein-Poondorf-Verley (MPV) indirgenmesi olarak adlandırılmıştır.

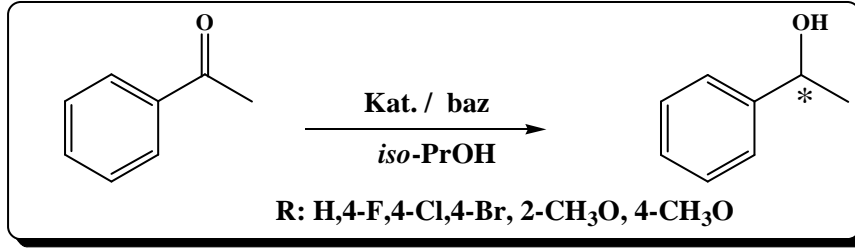
Transfer hidrojenasyon, kolay bulunabilir alkollerin çok sayıda olmasına ve bu tür reaksiyonları ekonomik ve çevre dostu yapan ılımlı reaksiyon şartlarına (hidrojen basıncına gerek duymadan) bağlı olarak güçlü bir strateji gösterir.

Aşağıdaki şekilde transfer hidrojenasyonun genel reaksiyonu verilmiştir.



H vericisi DH₂'den A substratına hidrür transferi, DH₂: Hidrojen vericisi; A: Hidrojen alıcısı

3. MATERYAL VE METOT



Şekil 3. 26 Ketonların transfer hidrojenasyonla indirgenmesi

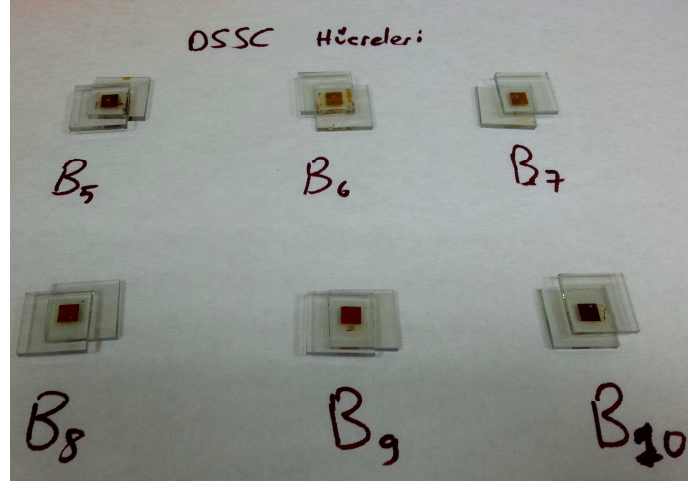
(Katalizör: Bor kompleksleri; Baz: KOH, Hidrojen vericisi:

izo-Propanol)

Transfer hidrojenasyon ile ikincil alkollerin sentezine bizim hedeflediğimiz borlu yapıların ne derece etkinlik gösterdiği incelenmiştir. Reaksiyonlar yukarıdaki şekilde gösterildiği gibi inert atmosferde, oda koşullarında, reflaks sıcaklığında, katalizör miktarı, baz varlığı/yokluğu gibi parametreler kullanılarak kuru çözücülerde gerçekleştirilmiştir. Bu değişkenlerle optimum koşullar belirlenmiş ve sonuçlar tartışılmıştır. Katalitik reaksiyonlar sonucu oluşacak ürünlerin dönüşüm yüzdeleri gaz kromatografisi (GC) ile bulunmuştur.

3.8. Boyaya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Hazırlanması (DSSC)

Öncelikli olarak bir yüzeyi Pt kaplı elektrotlar ile üzeri TiO₂ nanopartiküllerle kaplanmış diğer bir elektrot fiin içerisinde 450 °C’de yarım saat tavllanır. Amaç üzerine adsorbe olmuş safsızlıkları elimine etmektir. Tavlama işleminden sonra oda sıcaklığına kadar soğutulur. Derişik olarak hazırlanmış ve boya amaçlı kullanılacak B⁵, B⁶, B⁷, B⁸, B⁹, B¹⁰ kodlu renkli çözeltilere daldırılarak 1 gece bekletilir. Bekletme işleminden sonra yüzey etanol ile yıkanarak cam kenarına bulaşmış boya molekülleri temizlenir. Moleküllerin TiO₂ nanopartiküller tarafından tutulması sağlanır. Daha sonra bu elektrotlar kolay eriyebilen bir plastik yardımıyla TiO₂ kaplı alanın etrafından birbirine ısıtılarak yapıştırılır. Üzerinde delik bulunan elektrottan sistem içerisine elektrolit çözeltisi olarak I₂ enjekte edilir. Camların her iki ucundan kısıkaçlarla güneş simülatörüne bağlanır ve foto-voltaj ölçülür ve verimleri hesaplanır. (Şekil 3.26)



Şekil 3. 27 Borlu Bileşiklerden Hazırlanan Güneş Hücreleri (DSSC)

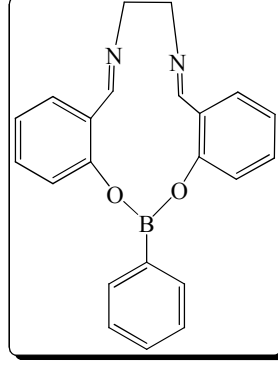


Şekil 3. 28 Güneş Simülatorü ile DSSC'lerin Ölçümlerinin Yapılışı

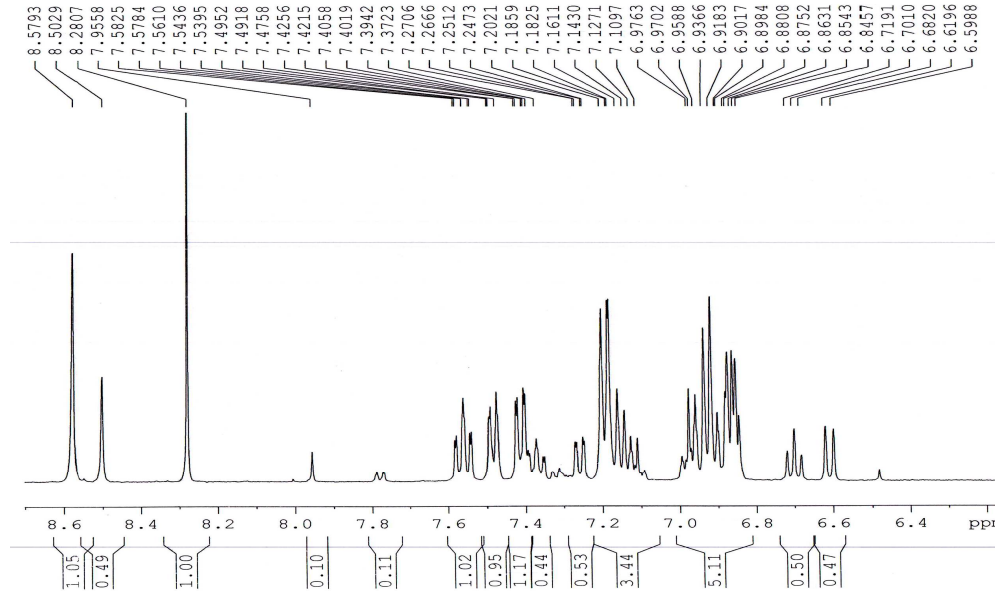
3. MATERYAL VE METOT

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. (5E,9E)-16-fenil-7,8-dihidro dibenzo[d,l] [1,3,7,10,2] dioksa diaza bora siklo tridesin Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L¹-B¹)



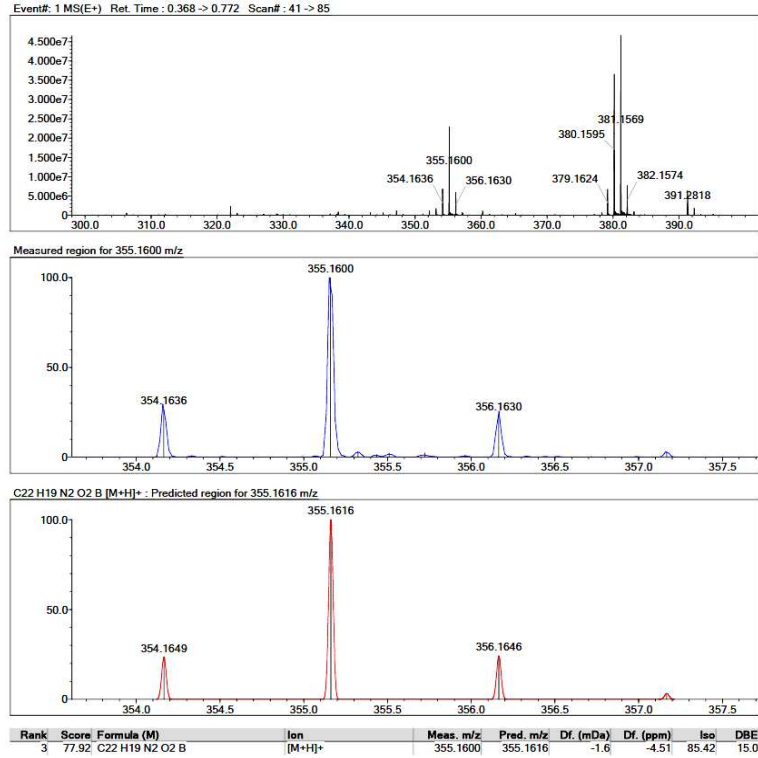
¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.57$ ppm de görülen pik azometin grubunda (CH=N) bulunan karbon atomuna ait piktir. $\delta=6.84-7.58$ ppm aralığında görülen pikler ise Ar-H pikleridir. (Arunachalam ve ark. 2009; Knapp ve ark. 2009; Kumar ve ark. 2009; Thaker ve Barvalia 2009; Vyas ve ark. 2011).



Şekil 4. 1 L¹-B¹ bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

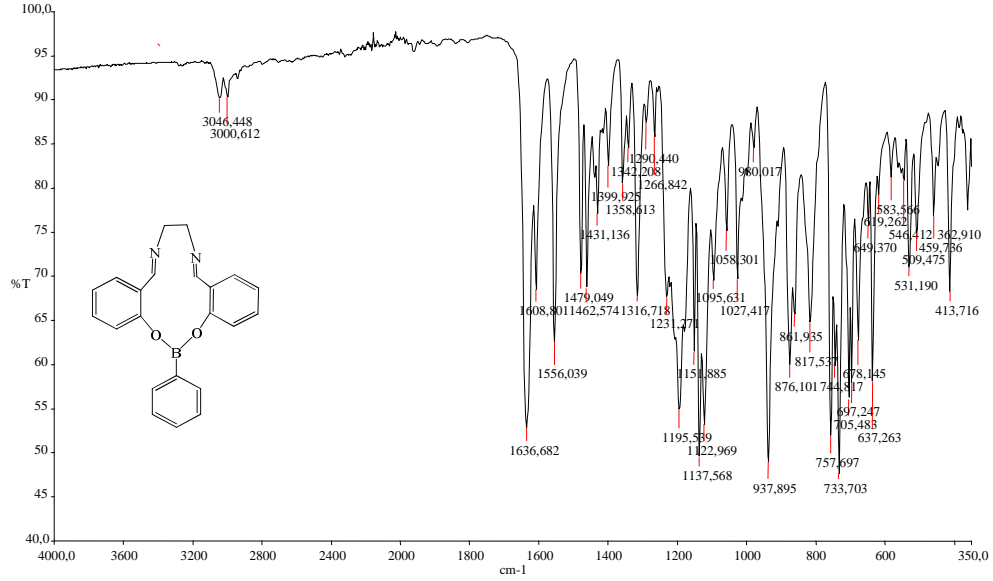
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 355’de gözlenen pik $[M+H]^+$ $C_{22}H_{19}N_2O_2B$ kapalı formülüyle L^1-B^1 yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 354,15 g/mol’dür. Yaklaşık intensite (şiddet) ise MS kromatogramında 2.5×10^7 dolaylarındadır.



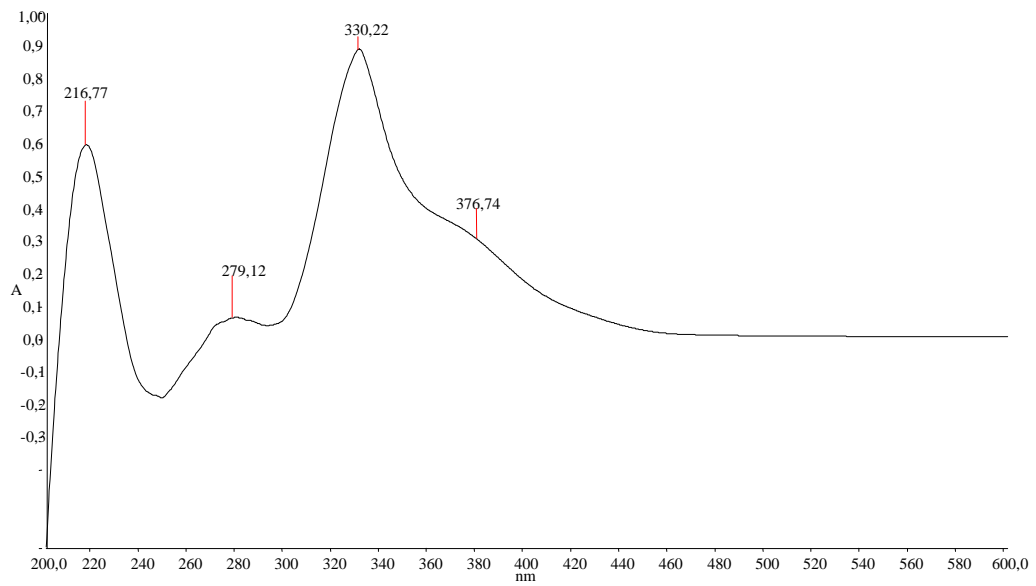
Şekil 4. 2 L^1-B^1 bileşiğinin kütle spektrumu

IR Spektrum Sonuçları: 1358 - 1316 cm^{-1} B-O gerilmesi, 1058 cm^{-1} ve 1027 cm^{-1} B-C titreşimi, 876 cm^{-1} B-Ph titreşimi, 3046 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilmesi, 2936 cm^{-1} alifatik C-H titreşimi, 1608 cm^{-1} ’de C=N gerilme titreşimi, 1151 cm^{-1} ’de Ar-O gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1636 cm^{-1} de görülen titreşim ise aromatik C=C gerilmesine aittir. 1089 cm^{-1} ve 1071 cm^{-1} ’de görülen serbest fenil boronik asit pikleri oluşan üründe kaymaya uğramış olup 1058 cm^{-1} ve 1027 cm^{-1} de görülmüştür. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984)



Şekil 4. 3 L^1-B^1 Bileşiğinin IR spektrumu

Elektronik Spektrum (UV-Vis.) Sonuçları: Aseton:Metanol (1:1) karışımı içerisinde ölçülen UV-Vis spektrumunda 216, 279, 330 ve 376 nm'de λ_{max} absorpsiyon değerleri görülmüştür. Bu geçişler ise $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ileri gelmektedir. 330 ve 376 nm'de görülen geniş pikler azometin gruplarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 216 ve 279 nm'de görülen pikler ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ileri gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010)



Şekil 4. 4 L^1-B^1 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

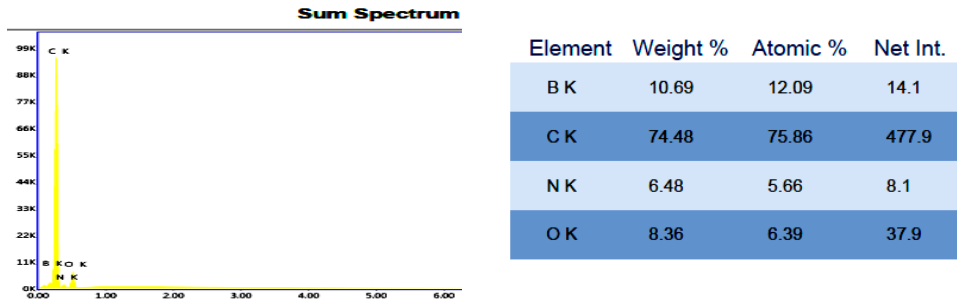
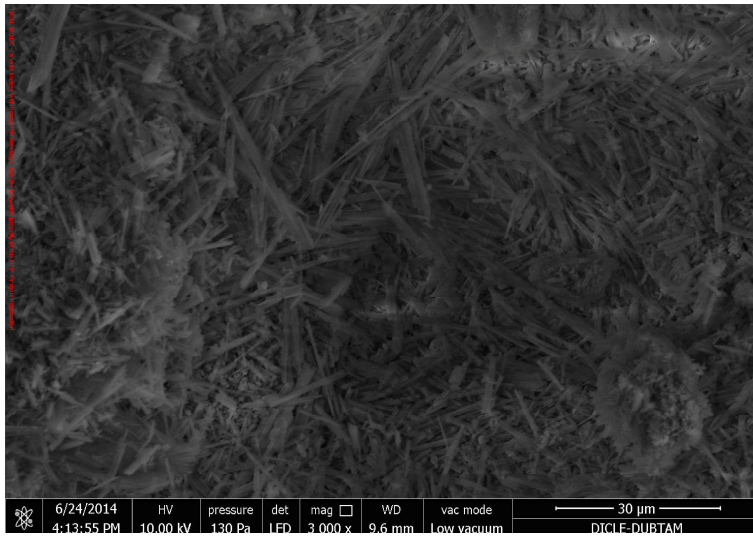
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Elementel Analiz Sonuçları: Teorik: (%)C, 74.60; H, 5.41; B, 3.05; N, 7.61; O, 9.03 olarak hesaplanmıştır. Deneysel veriler ise aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

Çizelge 4. 1 L¹-B¹ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

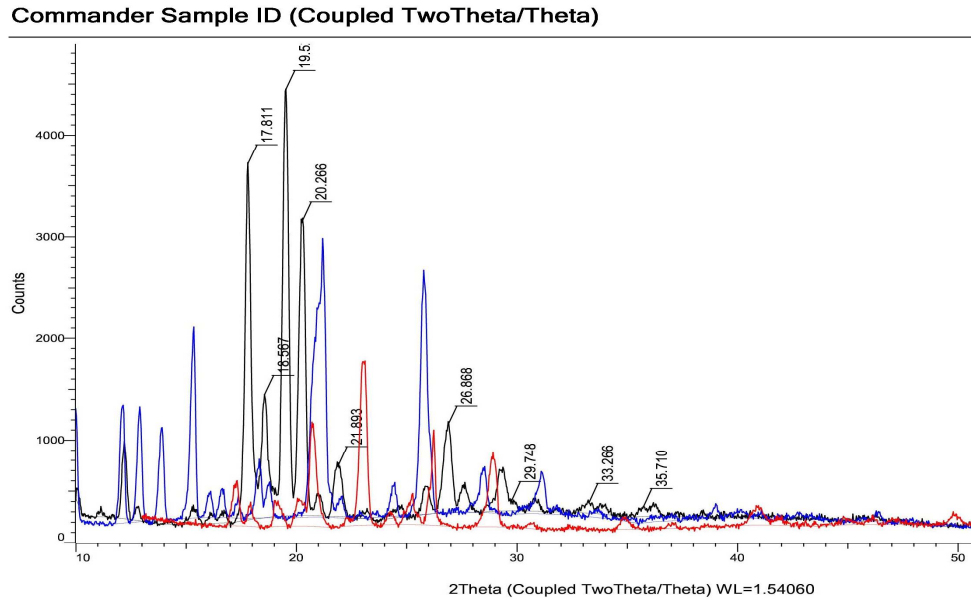
Response	Weight [mg]	Teorik[%]	Deneysel	Peak Type	Element Name
260,953	0,083	7.61	6,57	Ordnr	Nitrogen
7130,418	0,941	75.02	74,92	Ordnr	Carbon
1828,417	0,063	5.75	5,04	Ordnr	Hydrogen
	1,256		86,53		

SEM-EDX SONUÇLARI: L¹-B¹ bileşiğinin yüzey morfolojisine bakıldığında homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Bileşiğin görüntüsü eğilmiş fiberler ve çime benzemektedir. Uzunlukları ise 10-30 µm arasında değişmektedir. Tek fazlı olarak oluşan bileşiğin eş zamanlı EDX analizi kullanılarak, lokal haritalama tekniğiyle % 10.69 bor içerdiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra ligandan ve boronik asit türevinden gelen C, N ve O miktarları da tespit edilmiştir. (Khan ve ark. 2013; Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Singh ve ark. 2014)



Şekil 4. 5 L¹-B¹ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

XRD Sonuçları: Sentezlenen bileşiğin başlangıç maddeleriyle karşılaştırılması sonucu 2θ 19° , 20° ve 26° de yeni pikler görülmüştür. Ayrıca bazı piklerin şiddetlerindeki düşüş ise yine yeni bir maddenin oluştuğunu göstermektedir. X-ray kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranının % 69, amorf oranının ise % 31 olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında elde edilen yeni piklerin integrasyonu ve matematiksel hesaplaması sonucu kristal boyutunun yaklaşık olarak 253-417 Å civarında, FWHM değerinin ise 0.214-0.358 aralığında çıkmıştır. Bu iki değer oldukça küçük olması kristal boyutunun iyi olduğunu ve de yapıdaki gelişimin kristal ağırlıklı olduğunu destekler. (Khan ve ark. 2013; Neelakantan ve ark. 2008; Oz ve ark. 2013; Parsons ve ark. 2013)

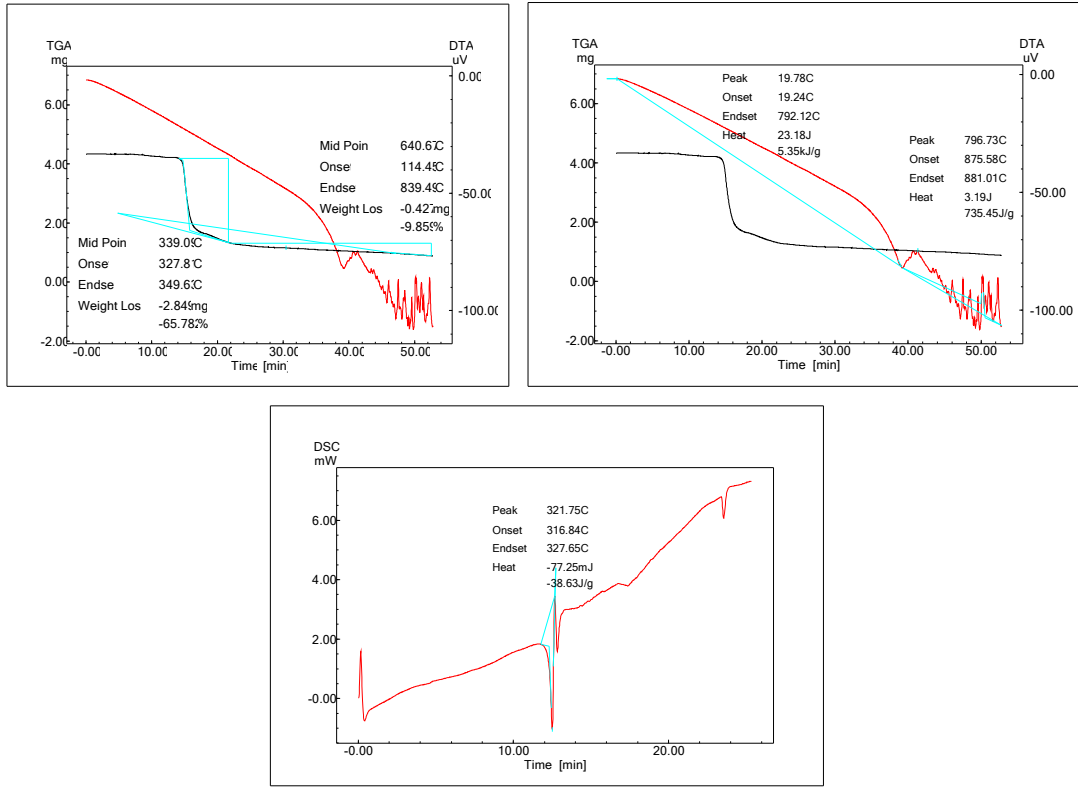


Şekil 4. 6 L^1-B^1 Bileşiğinin XRD kırınım deseni

TGA/DTA/DSC Sonuçları: L^1-B^1 bileşiğinin termal analiz eğrilerine bakıldığında; yaklaşık 327°C 'ye kadar kararlı olduğu, bu noktadan sonra ise 2 adımda kütle kaybına uğradığı görülmektedir. İlk adımda yaklaşık % 66'lık bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 23.18 joule'lük bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. Bu % kütle kaybının fenil boronik asit bileşiği dışında kalan ligandın yapısına karşılık geldiği hesaplanmıştır. İkinci basamakta ise % 10'luk bir kütle kaybıyla 3.19 joule'lük bir ısısal değişim meydana gelmiştir. DSC eğrisinde görülen $316-327^\circ\text{C}$ aralığında görülen

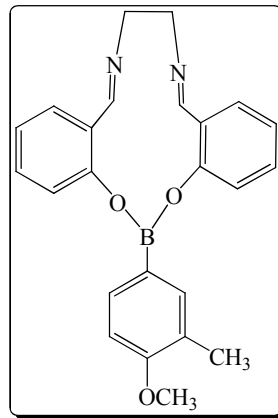
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

keskin endotermik pik ise L^1-B^1 bileşiğinin erime noktasına tekabül etmektedir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014)

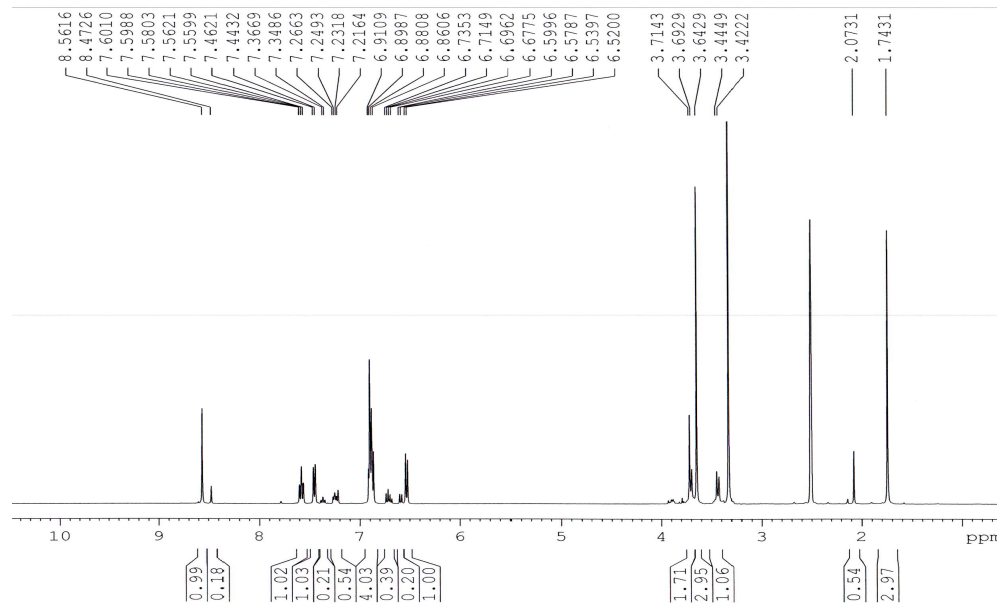


Şekil 4. 7 L^1-B^1 ligandının TGA, DTA ve DSC termogramı

4.2. ((5E,9E)-16-(4-metoksi-3-metil fenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l] [1,3, 7,10,2] dioksa diaza boro siklotridesin Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L^1-B^2))



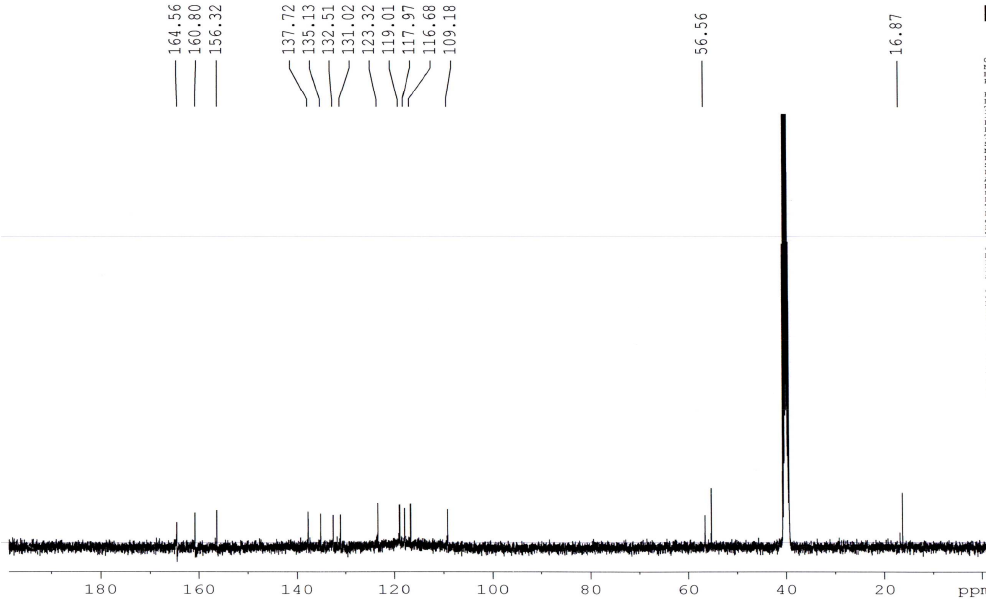
^1H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.57$ ppm de görülen pik azometin grubunda (-CH=N) bulunan protonlara ait piktir. $\delta=6.52-7.60$ ppm aralığında görülen pikler ise Ar-H pikleridir. $\delta=3.44-3.71$ ppm'de görülen pik ise alifatik hidrokarbonlara (-CH₂-) ait piklerdir. $\delta=3.64$ ve $\delta=1.74$ ppm'deki pikler ise sırasıyla aromatik halka üzerindeki Ar-OCH₃ ve Ar-CH₃ gruplarındaki protonlardan kaynaklanır. (Arunachalam ve ark. 2009; Knapp ve ark. 2009; Kumar ve ark. 2009; Thaker ve Barvalia 2009; Vyas ve ark. 2011; Khan ve ark. 2013; Neelakantan ve ark. 2008; Oz ve ark. 2013; Parsons ve ark. 2013).



Şekil 4. 8 L¹-B² bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

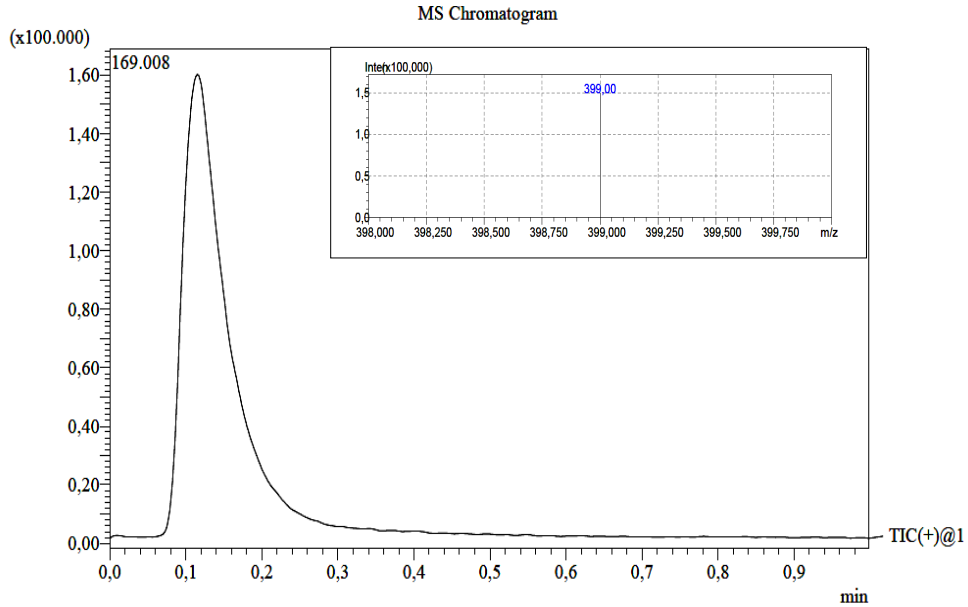
^{13}C NMR Spektrum Sonuçları: ^{13}C NMR (TMS, DMSO-d₆ δ ppm) 117.97-137.72 ppm aralığında görülen pikler Ar-C'lara, 164.56 ppm -CH=N imin grubuna, 160.80 ppm Ar-C-O karbonuna, 123.32 ppm'de görülen ise Ar-C-B yapısındaki karbon atomuna, 56.56 ppm ise alifatik -CH₂-CH₂-'deki C atomlarına, 16.87 ppm değeri ise Ar-CH₃ yapısındaki karbon atomuna aittir. (Pretsch ve ark. 2008; Knapp ve ark. 2009; Kumar ve ark. 2009)

4.BULGULAR VE TARTIŞMA



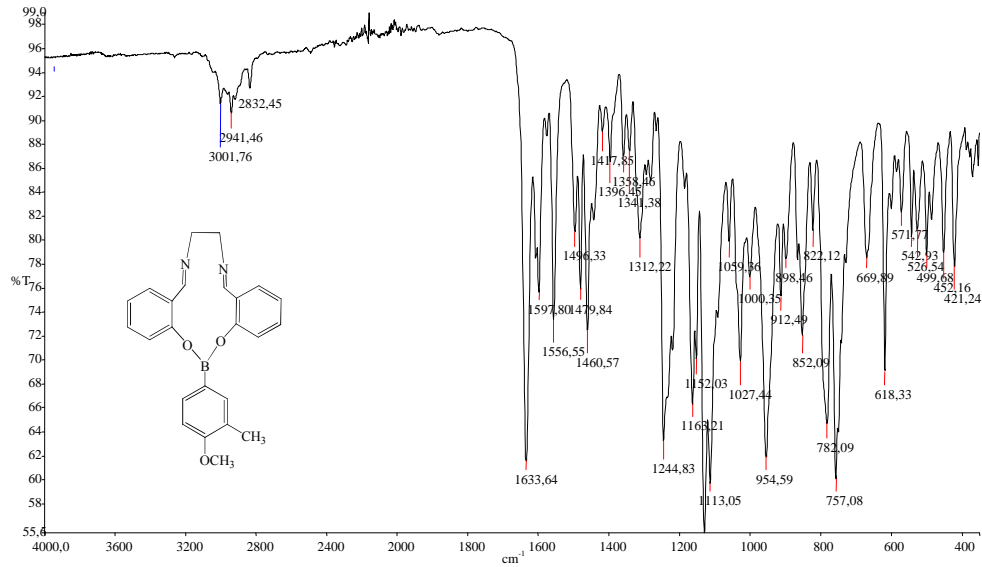
Şekil 4. 9 L¹-B² bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 399’da gözlenen pik [M+H⁺] C₂₄H₂₃BN₂O₃ kapalı formülüyle L¹-B² yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 398.26 g/mol’dür. Yaklaşık intesite ise MS kromatogramında 1.5x10⁵ dolaylarındadır.



Şekil 4. 10 L¹-B² bileşiğinin kütle spektrumu

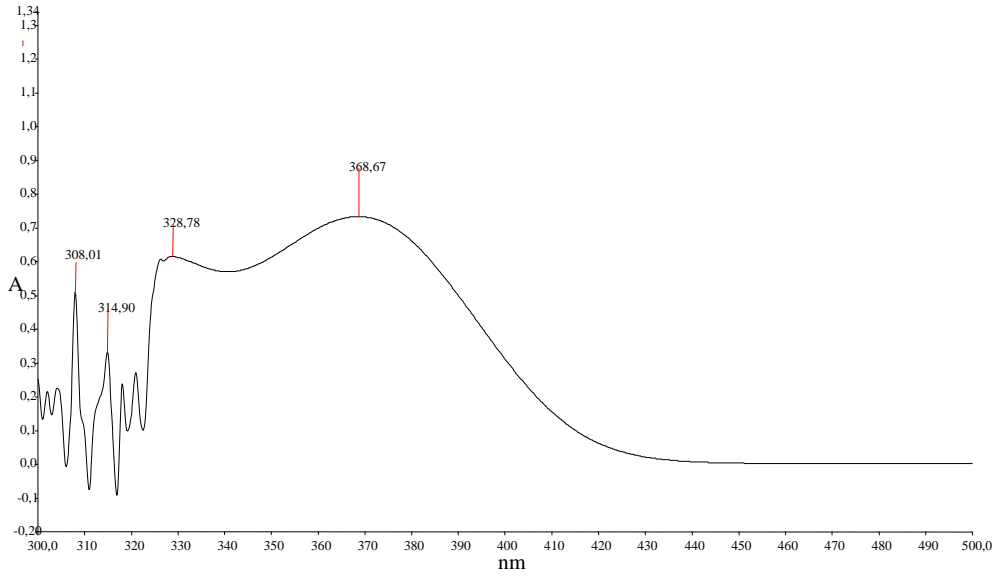
IR Spektrum Sonuçları: 1312 cm^{-1} B-O gerilmesi, 1027 ve 1059 cm^{-1} B-C titreşimi, 852 cm^{-1} B-Ph titreşimi, 3001 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilmesi, 2941 cm^{-1} alifatik C-H titreşimi, 1608 cm^{-1} 'de C=N gerilme titreşimi, 1163-1152 cm^{-1} 'de Ar-O gerilme titreşimi, 1460 cm^{-1} Ar-CH₃, gözlenmektedir. (Faniran ve Shurvell 1968; Buechi ve ark. 1971; Singaram ve ark. 1984; Oueslati ve ark. 2011; Oueslati 2011;)



Şekil 4. 11 L¹-B² Bileşiğinin IR spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: Aseton içerisinde ölçülen UV-Vis spektrumunda 308, 314, 328, 368 nm'de maksimum absorptans (λ_{max}) değerleri görülmüştür. Bu geçişler ise $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ileri gelmektedir. 328 ve 368 nm'de görülen geniş pikler azometin gruplarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 308 ve 314 nm'de görülen pikler ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ileri gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).

4.BULGULAR VE TARTIŞMA



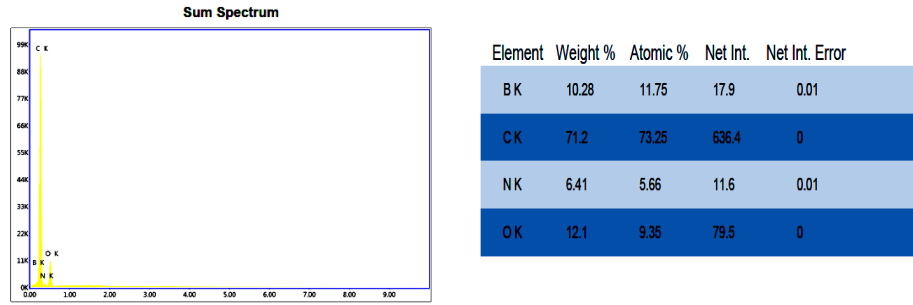
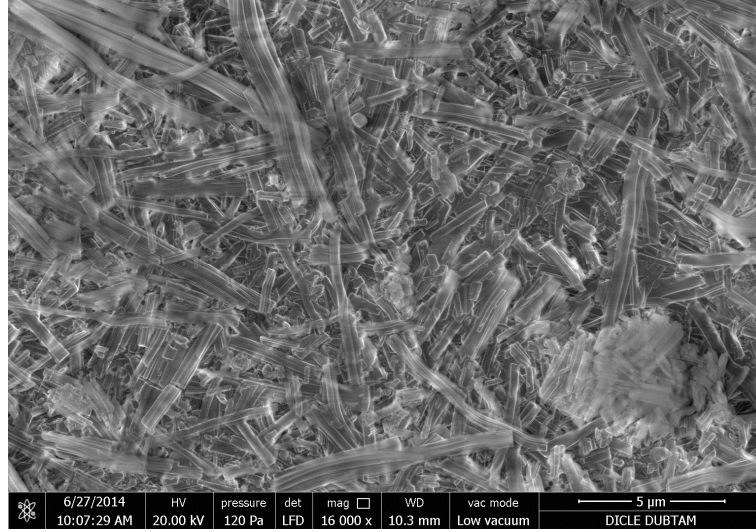
Şekil 4. 12 L¹-B² Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

Elementel Analiz Sonuçları: Elementel analiz sonucu teorik değerler C, 71.38; H, 4.82; N, 6.03; şeklinde bulunmuştur. Deneysel değerler ise aşağıdaki tabloda gösterildiği şekildedir.

Çizelge 4. 2 L¹-B² Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,897	128,031	0,043	5,36	Ordnr	Nitrogen
2	1,527	4139,807	0,569	70,39	Ordnr	Carbon
3	5,410	732,464	0,032	3,91	Ordnr	Hydrogen
C4	11,877					Sulphur
	Total		0,808	79,66		

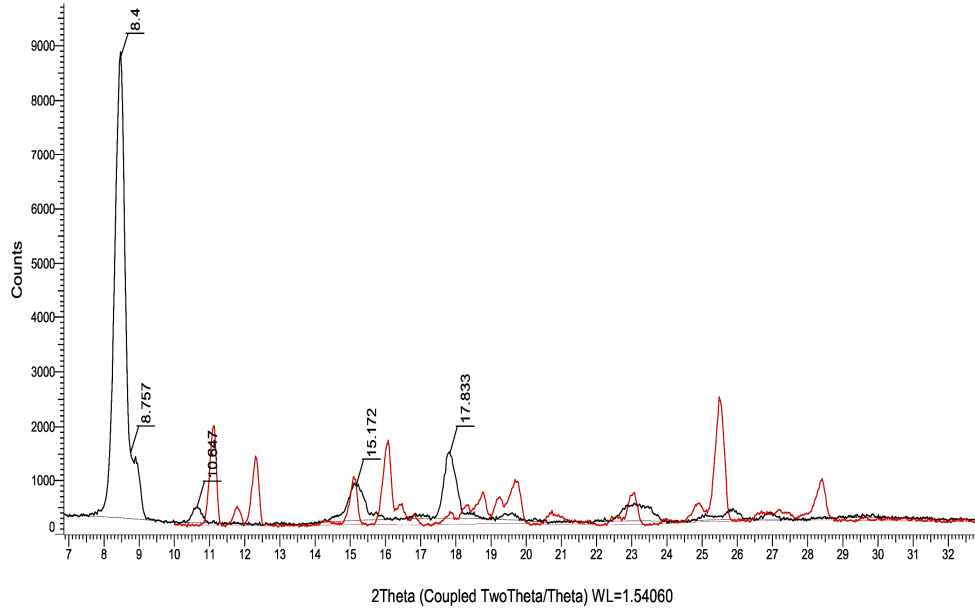
SEM-EDX SONUÇLARI: L¹-B² bileşiğinin yüzey analizi incelendiğinde homojen bir dağılım sergilediği ve eğilmiş fiberler şeklinde olduğu görülmektedir. Uzunlukları ise 5-20 µm arasında değişmektedir. Düşük vakumda (yalıtkan özellikte olduğundan) ve 16.000 kat büyütme ile yapılan bileşiğin eş zamanlı EDX analizi ile % 10.28 oranında bor içerdiği tespit edilmiştir. Net olarak intensitesi de 17.9 olarak tespit edilmiştir. Lokal haritalama yöntemiyle bulunmasına rağmen yapının C ve N yüzdeleri de kantitatif elementel analiz sonuçlarına oldukça yakın değerlerdedir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014)



Şekil 4. 13 L^1-B^2 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

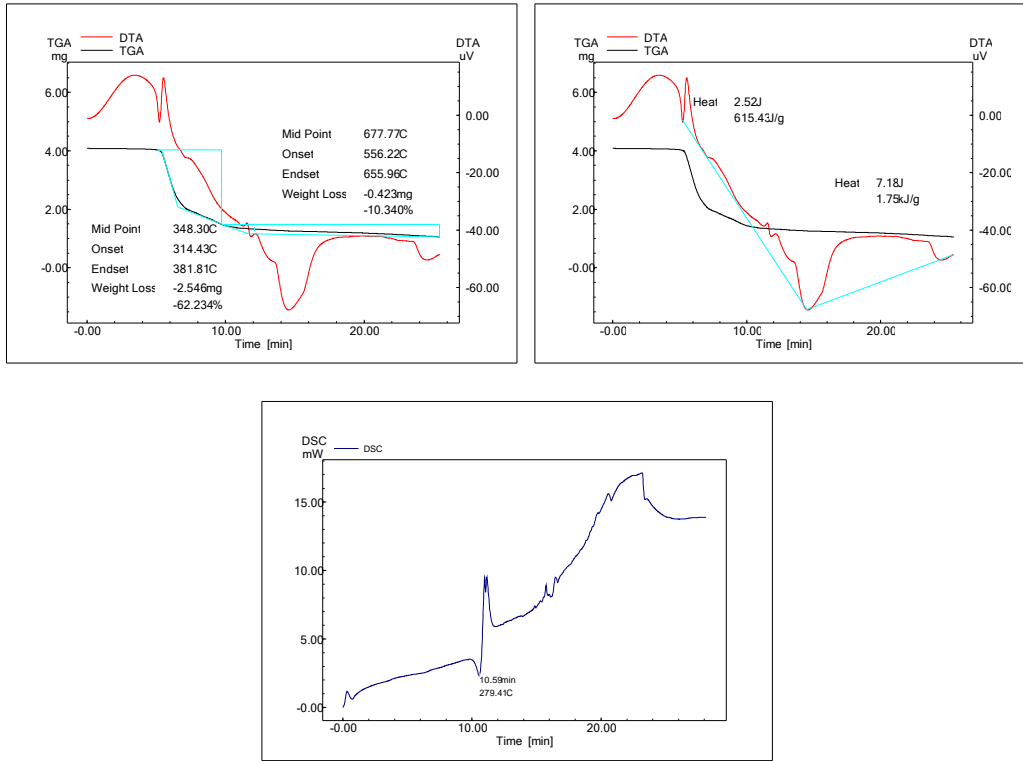
XRD Sonuçları: Sentezlenen bileşiğin başlangıç maddeleriyle karşılaştırılması sonucu 2θ ; 8.4° , 10° ve 17° 'de yeni pikler görülmüştür. X-ray kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranının % 67.7, amorf oranının ise % 32.3 olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında elde edilen yeni piklerin integrasyonu ve matematiksel hesaplaması sonucu kristal boyutunun yaklaşık olarak 254-291 Å civarında, FWHM değerinin ise 0.304-0.355 aralığında olduğu görülmüştür. Bu iki değer oldukça küçük olması kristal boyutunun iyi olduğunu ve de yapıdaki gelişimin kristal ağırlıklı olduğunu destekler. (Khan ve ark. 2013; Neelakantan ve ark. 2008; Oz ve ark. 2013; Parsons ve ark. 2013)

4.BULGULAR VE TARTIŞMA



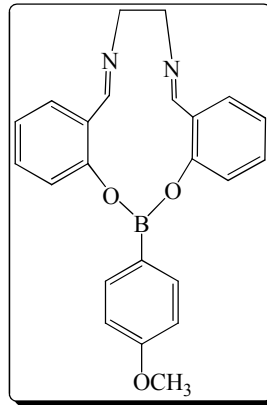
Şekil 4. L^1-B^2 Bileşiğinin XRD kırınım deseni

TGA/DTA/DSC Sonuçları: L^1-B^2 bileşiğinin termal analiz eğrilerine bakıldığında; yaklaşık 314 °C'ye kadar yapıda hiçbir kütle kaybı olmamıştır. Bu noktadan sonra ise 2 basamaklı kütle kaybı görülmektedir. İlk adımda yaklaşık % 62'lik bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 615.43 joule'lük bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. Bu % kütle kaybının fenil boronik asit bileşiği dışında kalan ligandın ve bir metil grubunun toplam külesine karşılık geldiği hesaplanmıştır. İkinci basamakta ise % 10.34'lük bir kütle kaybıyla 1.75 joule'lük bir ısısal değişim meydana gelmiştir. DSC eğrisinden de anlaşılacağı üzere 279 °C'deki endotermik pik molekülün erime noktasına tekabül etmektedir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).



Şekil 4. 15 L¹-B² bileşiğinin TGA, DTA ve DTG termogramı

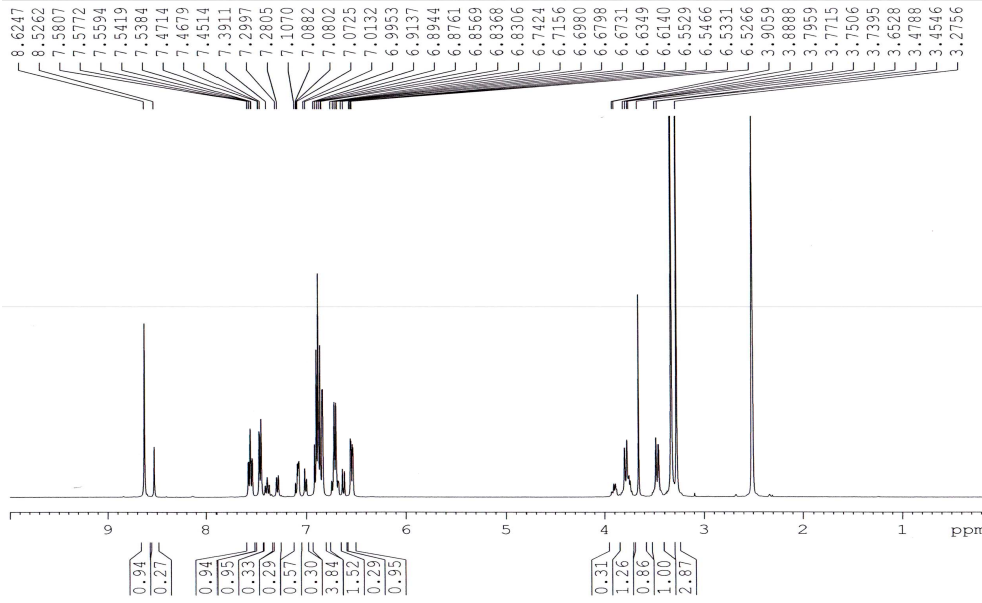
4.3. (5E, 9E)-16-(4-metoksi fenil)-7,8-dihidro dibenzo [d,l] [1,3,7,10,2] dioksa diaza boro siklotridesin Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L¹-B³)



¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.62$ ppm'de görülen singlet pik azometin grubunda (CH=N) bulunan protona ait piktir. $\delta=6.52-7.58$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H pikleridir. $\delta=3.77$ ppm'de görülen singlet Ar-OCH₃'e ait, $\delta=3.45-3.47$ ppm'deki pikler ise -CH₂-CH₂- alifatik grubundaki protonlardan ileri gelmektedir(Arunachalam ve

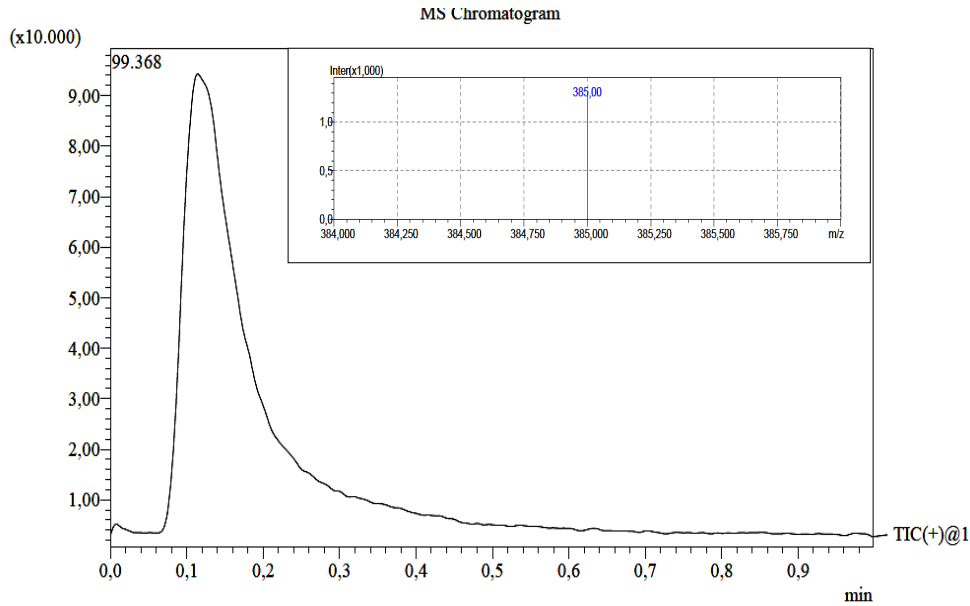
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

ark. 2009; Knapp ve ark. 2009; Kumar ve ark. 2009; Thaker ve Barvalia 2009; Vyas ve ark. 2011; Barba ve Rosa Santillan, 2005).



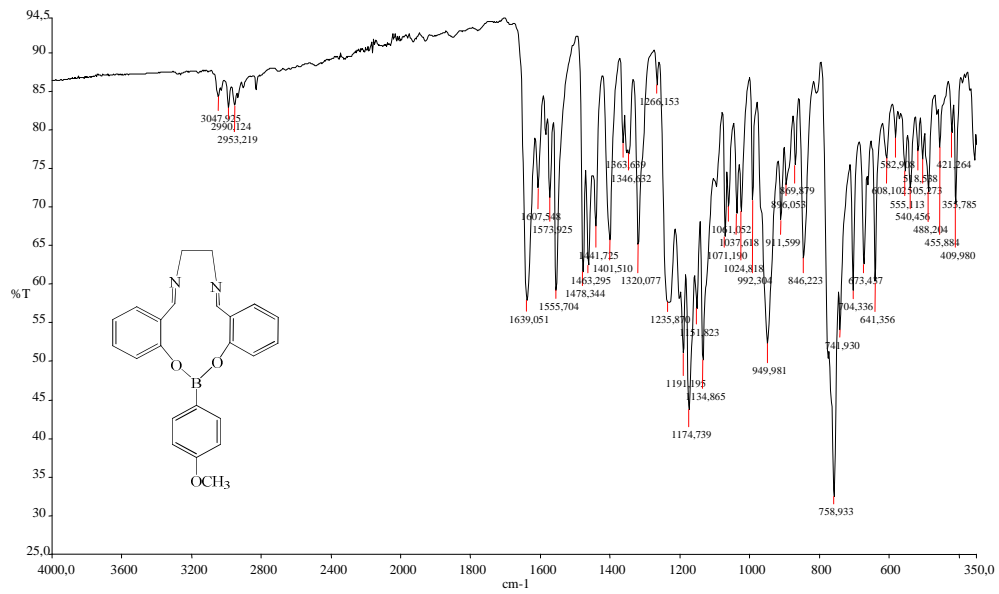
Şekil 4. 16 L¹-B³ Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 385’de gözlenen pik [M+H⁺] C₂₃H₂₁BN₂O₃ kapalı formülüyle L¹-B³ yapısına aittir. Bileşiğın moleköl ağırlığı 384,24 g/mol’dür. Yaklaşık intesite ise MS kromatogramında 9x10⁴ dolaylarındadır.



Şekil 4. 17 L¹-B³ Bileşiğinin Kütle Spektrumu

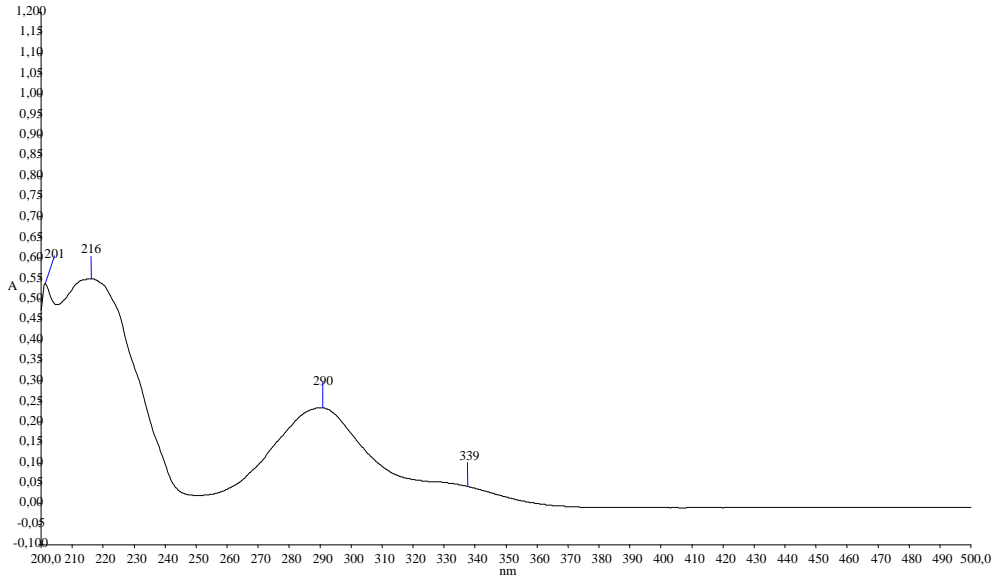
IR Spektrum Sonuçları: 1363 - 1346 cm^{-1} B-O gerilmesi, 1061 cm^{-1} ve 1024 cm^{-1} B-C titreşimi, 758 cm^{-1} B-Ph titreşimi, 3047 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilmesi, 2990 cm^{-1} alifatik C-H titreşimi, 1607 cm^{-1} 'de C=N gerilme titreşimi, 1151 cm^{-1} 'de Ar-O gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1636 cm^{-1} de görülen titreşim ise aromatik C=C gerilmesine aittir. 1089 cm^{-1} ve 1071 cm^{-1} 'de görülen serbest fenil boronik asit pikleri oluşan üründe kaymaya uğramış olup 1061 cm^{-1} ve 1024 cm^{-1} de görülmüştür. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram 1984)



Şekil 4. 18 L¹-B³ Bileşiğinin IR spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: Aseton:Metanol karışımında çözümlenerek elde edilen λ_{max} değerlerinden; 216 ve 290 nm'de görülen bantlar benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 339 nm'deki band ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010)

4.BULGULAR VE TARTIŞMA



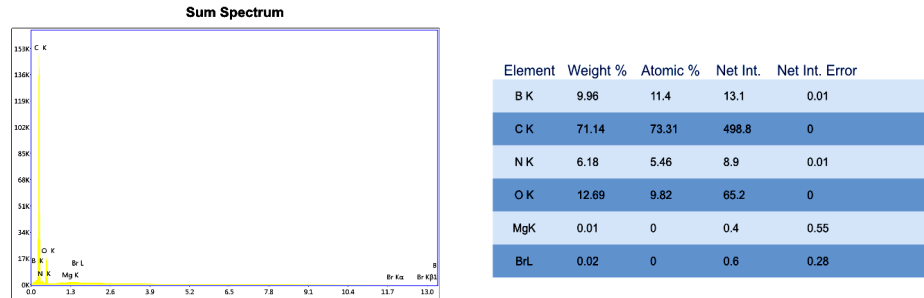
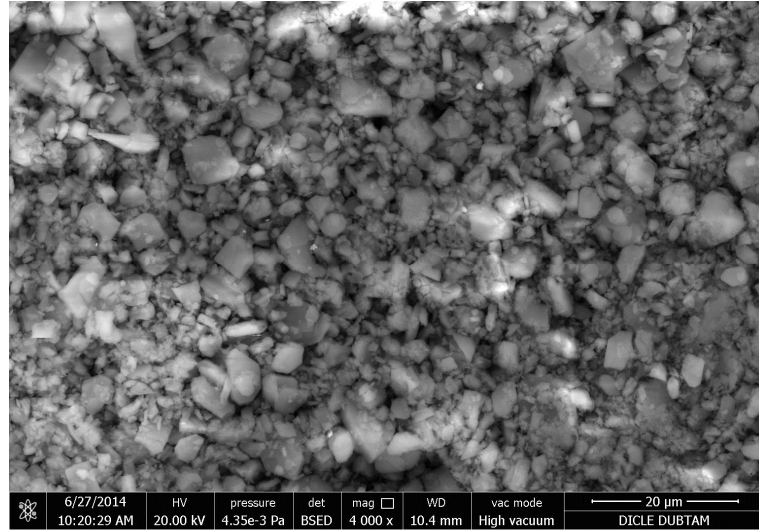
Şekil 4. 19 L¹-B³ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

Elementel Analiz Sonuçları: Teorik olarak % C, 70.09; H, 4.51; B, 2.81; N, 5.59; O, 12.49 şeklinde belirlenmiştir. Deneysel olarak ise aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

Çizelge 4. 3 L¹-B³ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,903	204,059	0,069	5,37	Ordnr	Nitrogen
2	1,487	6255,175	0,883	68,59	Ordnr	Carbon
3	5,700	1072,334	0,047	3,66	Ordnr	Hydrogen
C4	11,877					Sulphur
	Total		1,287	77,61		

SEM-EDX SONUÇLARI: L¹-B³ bileşiğinin yüzey morfolojisine bakıldığında homojen bir dağılım ancak heterojen bir parçacık boyutu görülmektedir. Bileşiğin görüntüsü küçük kaya ve parçaları şeklindedir. Bileşiğin SEM imajı elde edilmesine eş zamanlı EDX analizi kullanılarak, lokal haritalama tekniğiyle % 11.4 oranında bor elementi içerdiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra ligandan ve boronik asit türevinden gelen C, N ve O miktarları da tespit edilmiştir. Kontrol amaçlı seçilen Mg ve Br elementlerinin ise hiç yer almadığı görülmüştür. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).

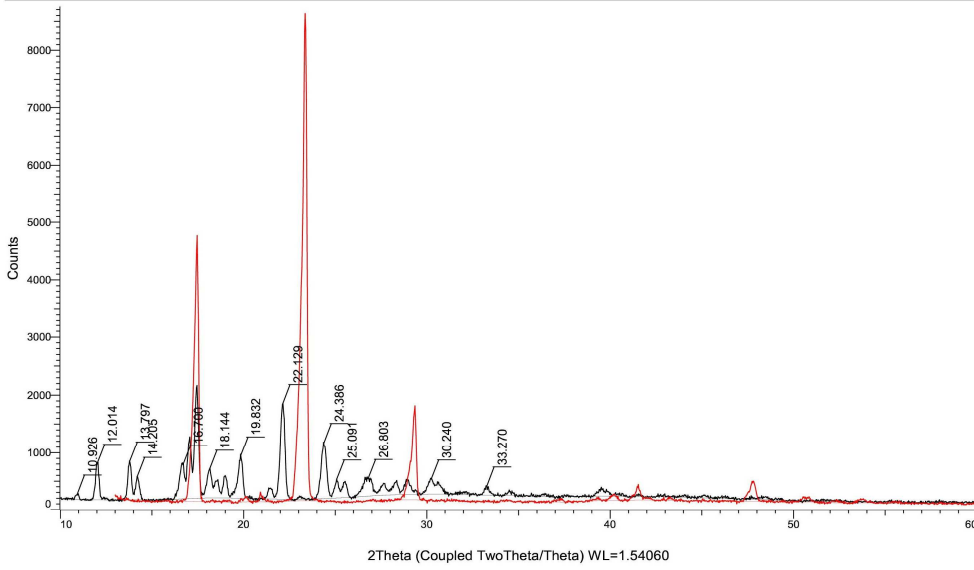


Şekil 4. 20 L^1-B^3 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

XRD Sonuçları: Sentezlenen L^1-B^3 bileşiğinin giriş maddeleriyle kıyaslanması sonucu yeni pikler (2θ ; 12° , 13° , 19° , 22° ve 24° 'de) gözlenmiştir. XRD kırınım deseninin veritabanından yapılan eşleştirme sonucu bor türevi farklı maddelerle özdeş değerlerde oldukları gözlenmiştir. Bu da elde ettiğimiz bileşiğin bor destekli bir madde oluşunu doğrular. X-ray kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranının % 68.8, amorf oranının ise % 31.2 olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında elde edilen yeni piklerin kristal boyutunun yaklaşık olarak 290-437 Å civarında, FWHM değerinin ise 0.203-0.311 aralığında olduğu hesaplanmıştır. Bu iki değer oldukça küçük olması, bize kristal varlığının ve gelişiminin iyi olduğunu ifade eder. (Khan ve ark. 2013; Neelakantan ve ark. 2008; Oz ve ark. 2013; Parsons ve ark. 2013).

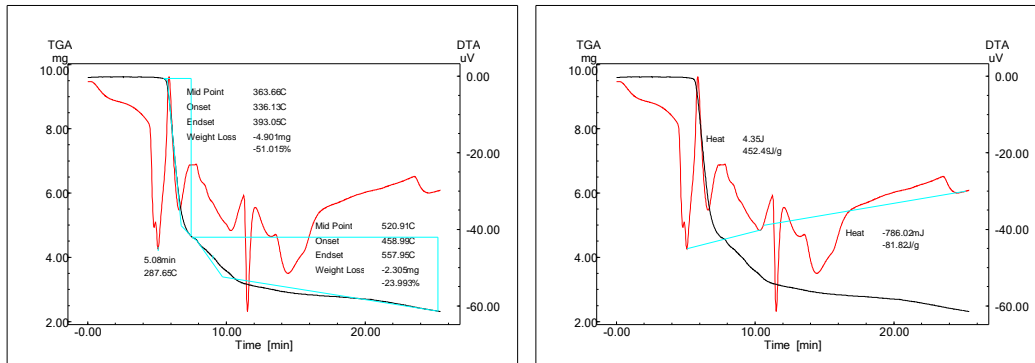
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

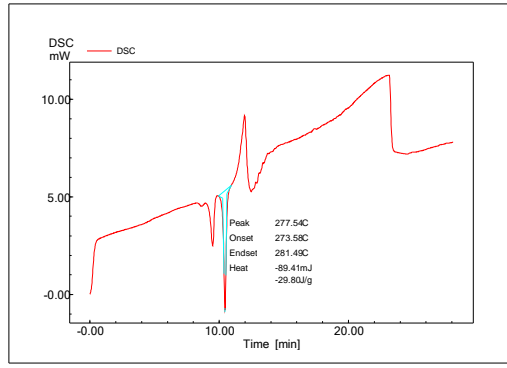
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Şekil 4. 21 L¹-B³ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

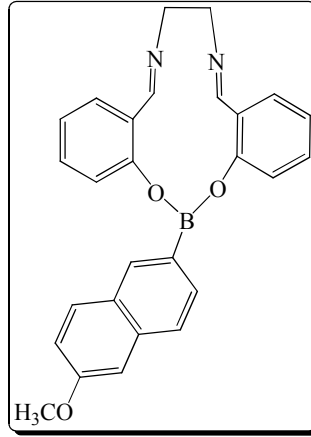
TGA/DTA/DSC Sonuçları: L¹-B³ bileşiğinin termal analiz eğrilerine bakıldığında; yaklaşık 336 °C'ye kadar yapıda hiçbir kütle kaybı olmamıştır. Bu noktadan sonra ise 2 basamaklı kütle kaybı görülmektedir. İlk adımda hızlı bir kayıp olmakla birlikte yaklaşık % 51'lik bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 452.49 joule'lük bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. İkinci basamaktaki bozunma ise nispeten daha yavaş ve geniş bir aralığa yayılmıştır ve % 24'lük bir kütle kaybıyla 61 joule'lük bir ısı açığa çıkmıştır. DSC eğrisinden de anlaşılacağı üzere 273-281 °C aralığında görülen pik erime sıcaklığı aralığını göstermektedir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).





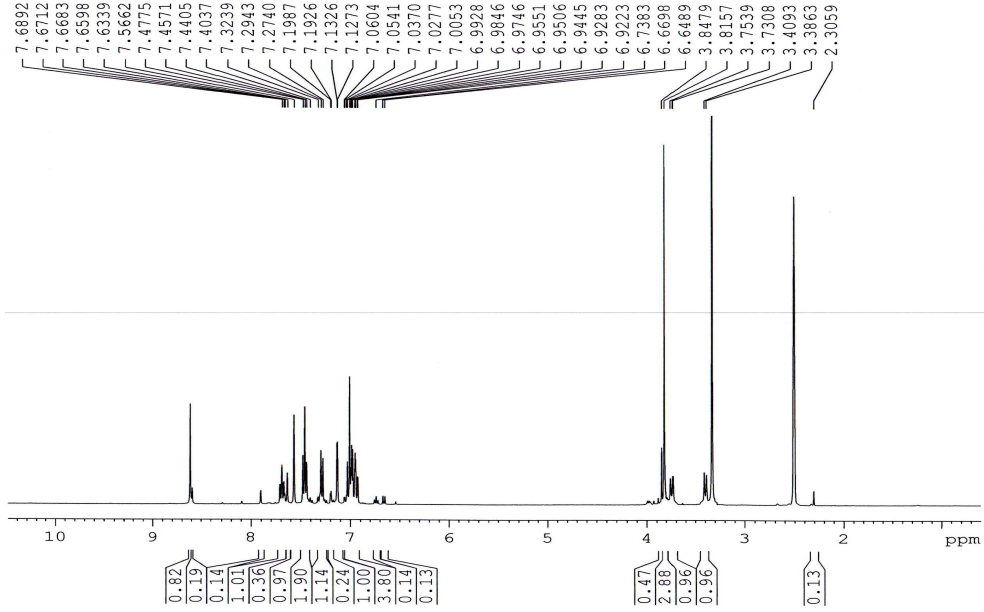
Şekil 4. 22 L¹-B³ bileşiğinin TGA, DTA ve DSC termogramı

4.4. (5E,9E)-16-(6-metoksi naftalen-2-il)-7,8-dihidro dibenzo [d,l] [1,3,7,10,2] dioksa diaza boro siklotridesin Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L¹-B⁴)



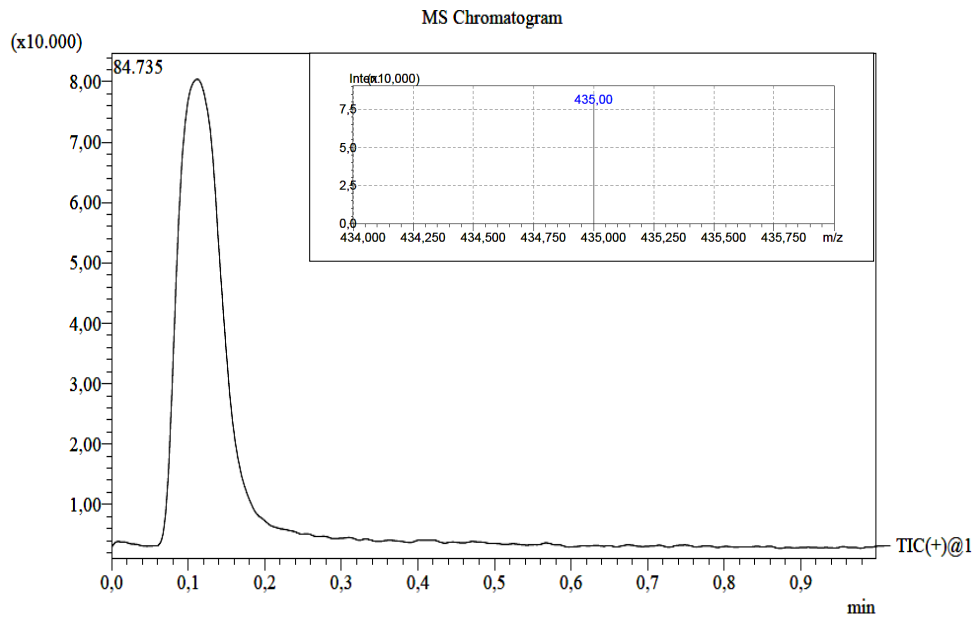
¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.61$ ppm'de görülen singlet pik azometin grubunda (CH=N) bulunan protona ait piktir. $\delta=6.92-7.68$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H ve naftalin yapısındaki pikleridir. $\delta=3.81$ ppm'de görülen singlet naph-OCH₃'e ait, $\delta=3.40-3.73$ ppm'deki pikler ise metilen -CH₂-CH₂- alifatik grubundaki protonlardan ileri gelmektedir. (Barba ve Santillan 2005).

4.BULGULAR VE TARTIŞMA



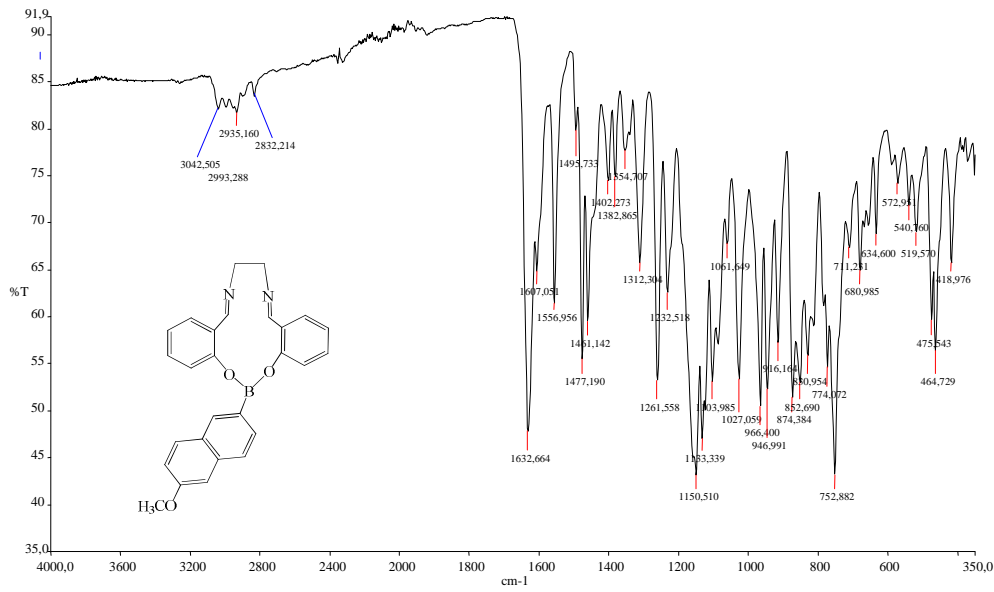
Şekil 4. 23 L¹-B⁴ bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 435’de gözlenen pik [M+H⁺] C₂₇H₂₃N₂O₃B kapalı formülüyle L¹-B⁴ yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 434,29 g/mol’dür. Yaklaşık intesite ise MS kromatogramında 8x10⁴ dolaylarındadır.



Şekil 4. 24 L¹-B⁴ Bileşiğinin Kütle Spektrumu

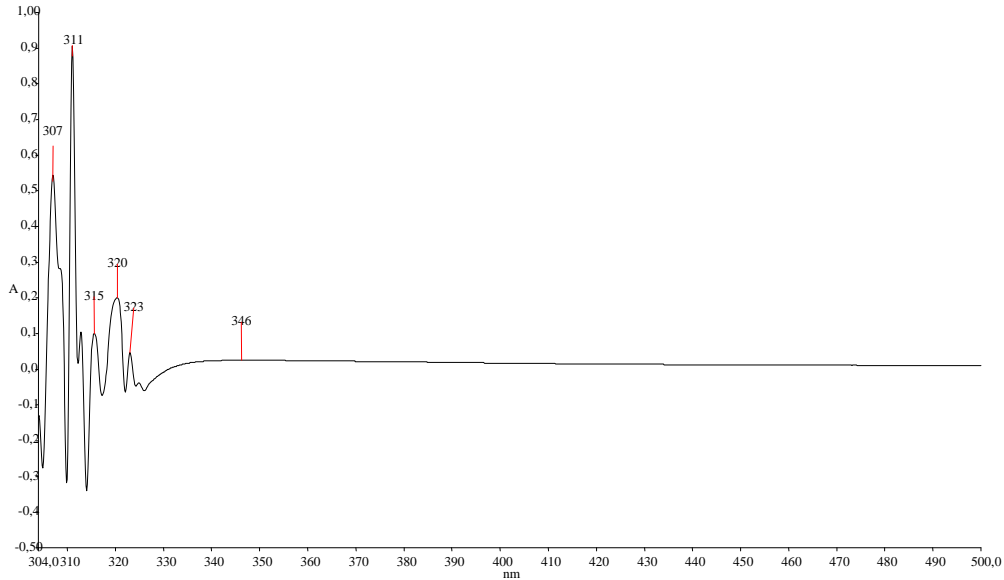
IR Spektrum Sonuçları: 1382 - 1354 cm^{-1} B-O gerilmesi, 1061 cm^{-1} ve 1027 cm^{-1} B-C titreşimi, 752 cm^{-1} B-Ph titreşimi, 3042 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilmesi, 2993 cm^{-1} alifatik C-H titreşimi, 1607 cm^{-1} 'de C=N gerilme titreşimi, 1150 cm^{-1} 'de Ar-O gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1632 cm^{-1} de görülen titreşim ise aromatik C=C gerilmesine aittir. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. 25 L¹-B⁴ Bileşiğinin IR Spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: Aseton içerisinde çözülerek elde edilen λ_{max} değerlerinden; 311 ve 315 nm'de görülen bandlar benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 323 ve 346 nm'deki bandlar ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).

4.BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4. 26 L¹-B⁴ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

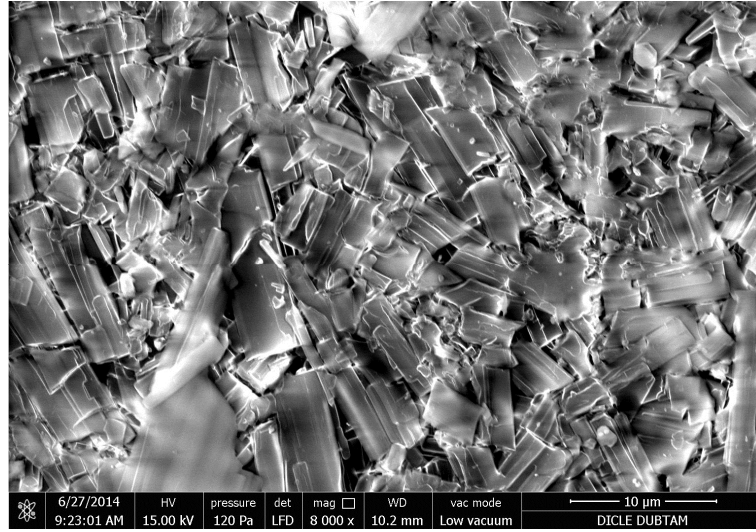
Elementel Analiz Sonuçları: Teorik: (%) C, 74.67; H, 4.34; B, 2.49; N, 5.45; O, 11.05.

Deneysel sonuçlar ise aşağıdaki tabloda verildiği gibidir.

Çizelge 4. 4 L¹-B⁴ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,893	125,610	0,043	4,67	Ordnr	Nitrogen
2	1,507	4850,633	0,674	74,01	Ordnr	Carbon
3	5,430	702,947	0,030	3,32	Ordnr	Hydrogen
C4	11,877					Sulphur
	Total		0,911	82,00		

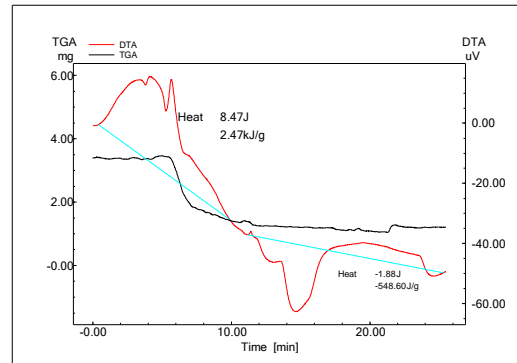
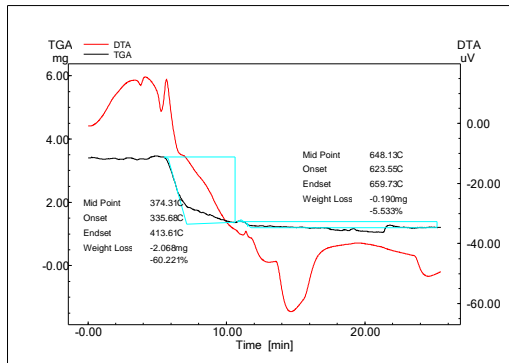
SEM-EDX SONUÇLARI: L¹-B⁴ bileşiğinin yüzey morfolojisine bakıldığında homojen bir dağılım görülmektedir. Bileşiğin 10 µm ölçekli görüntüsü kırılmış buz parçalarına benzemektedir. Bu imaj ise molekülün yalıtkan olmasından kaynaklı olarak düşük vakum altında 8000 kat büyütme ile elde edilmiştir. Simültane EDX analizi sonucu % 11.42 oranında bor elementi miktarı tespit edilmiştir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).



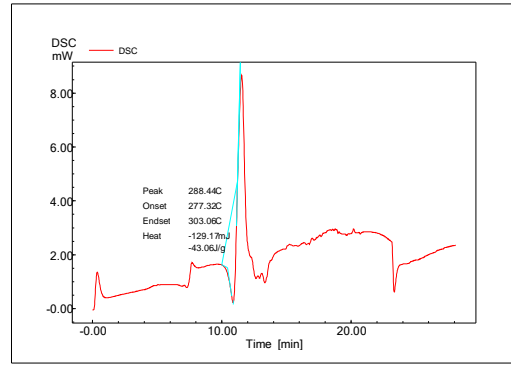
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int. Error
B K	9.99	11.42	20.5	0.01
C K	71.09	73.14	771.4	0
N K	7.54	6.66	16.8	0.01
O K	11.37	8.78	88.1	0

Şekil 4. 27 L¹-B⁴ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

TGA/DTA/DSC Sonuçları: L¹-B⁴ bileşiğinin termal analiz eğrileri incelendiğinde; yaklaşık 335 °C'ye kadar yapıda hiçbir kütle kaybı olmamıştır. Molekül bu sıcaklığa kadar kararlı kalabilmektedir. Bu noktadan sonra ise biri hızlı (kısa sürede), diğeri uzun olmak üzere 2 basamaklı kütle kaybı görülmektedir. İlk adımda yaklaşık % 60'lık bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 2.4 kJ/g'lık bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. İkinci basamaktaki bozunma ise % 5'lik bir kütle kaybıyla 548 joule/g'lık bir ısı açığa çıkmıştır. DSC eğrisinden de anlaşılacağı üzere 277-303 °C aralığı erime sıcaklığına karşılık gelen piki içermektedir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).



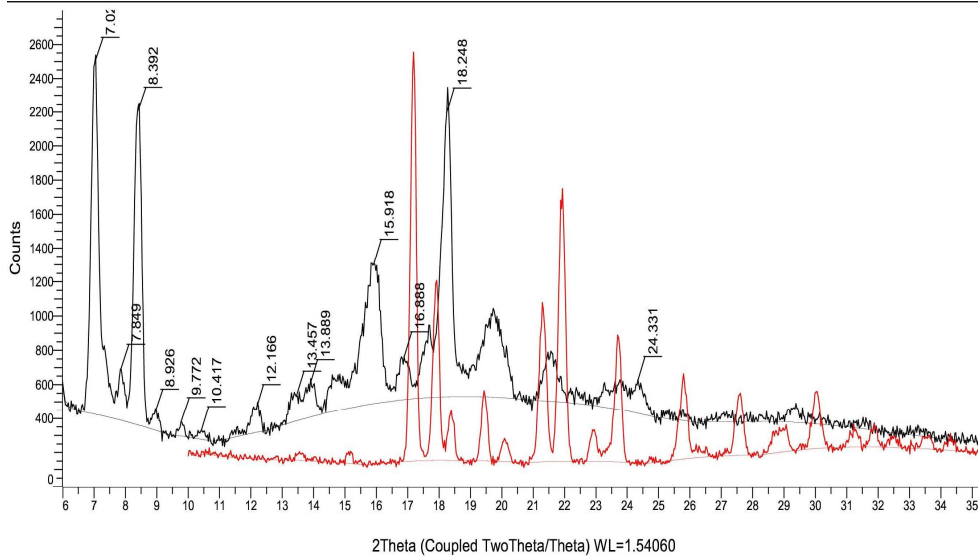
4.BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4. 28 L¹-B⁴ bileşiğinin TGA, DTA ve DTG termogramı

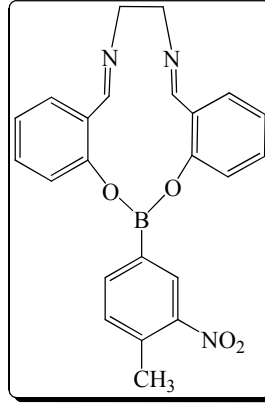
XRD Sonuçları: Sentezlenen L¹-B⁴ bileşiğinin kırınım deseninde görülen 2θ; 7°, 8°, 15°, 18° ve 19.5°'deki yeni pikler bize ürünün yeni olduğunu gösterir. X-ray kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranının % 49.1, amorf oranının ise % 50.9 olması ayrıca kristal boyutunun yaklaşık olarak 206-372 Å civarında, FWHM değerinin ise 0.230-0.433 olması bize bor kompleksinin yapısı hakkında detaylı bilgi verir. Kırınım deseninden de görüldüğü gibi piklerin biraz yayvan olması amorf oranının % 50.9 civarında olması ile açıklanabilir. Yine XRD powder cihazının veritabanından yapılan yorumlama ile elde edilen bileşiğin değişik türden borlu bileşiklerle özdeş olduğu tespit edilmiştir. (Khan ve ark. 2013; Neelakantan ve ark. 2008; Oz ve ark. 2013; Parsons ve ark. 2013).

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

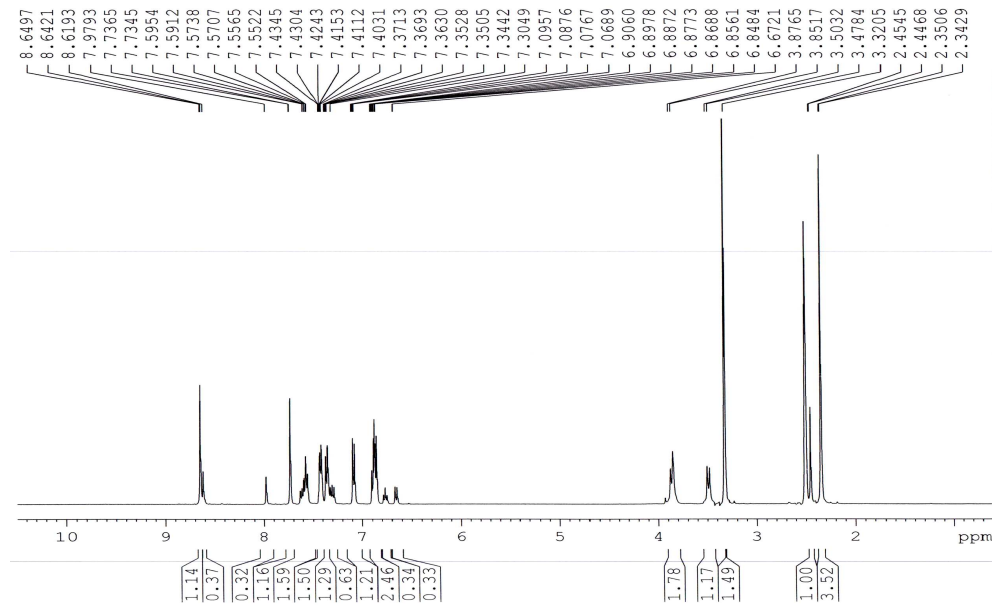


Şekil 4. 29 L¹-B⁴ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

4.5. (5E,9E)-16-(4-metil-3-nitrofenil)-7,8-dihidro dibenzo[d,l][1,3,7,10,2] dioksa diaza boro siklotridinin Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (L¹-B⁵)



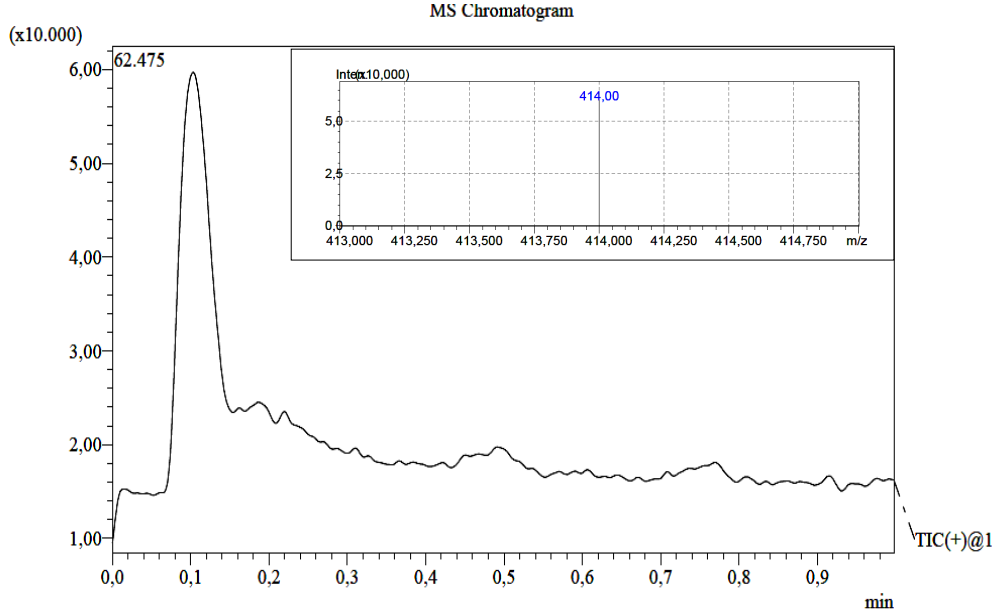
¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.64$ ppm'de görülen singlet pik azometin grubunda (CH=N) bulunan protona ait piktir. $\delta=6.67-7.97$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H yapısındaki pikleridir. $\delta=2.34$ ppm'de görülen singlet pik Ar-CH₃'e ait, $\delta=3.48-3.85$ ppm'deki pik ise metilen -CH₂-CH₂- alifatik grubundaki protonlardan ileri gelmektedir. (Barba ve Santillan 2005).



Şekil 4. 30 L¹-B⁵ bileşiminin ¹H NMR Spektrumu

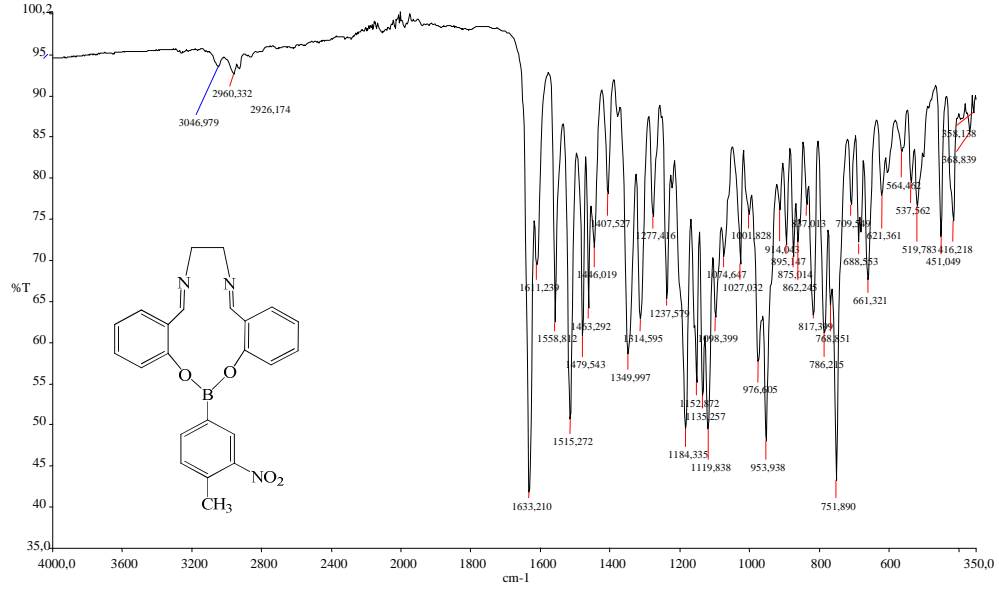
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 414'de gözlenen pik $[M+H^+]$ $C_{23}H_{20}N_3O_4B$ kapalı formülüyle L^1-B^5 yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 413.23 g/mol'dür. Yaklaşık intensite ise MS kromatogramında 6×10^4 dolaylarındadır.



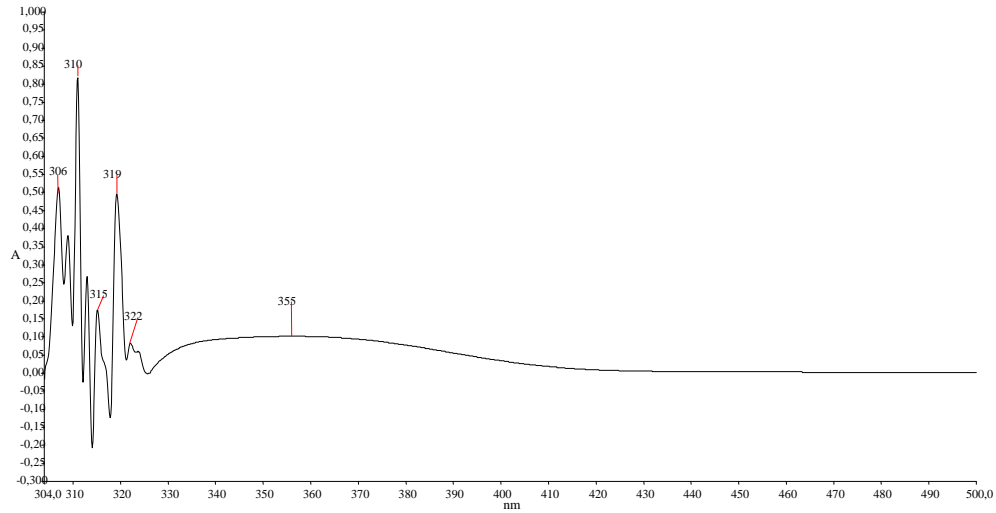
Şekil 4. 31 L^1-B^5 Ligandının Kütle Spektrumu

IR Spektrum Sonuçları: 1349 - 1314 cm^{-1} B-O gerilmesi, 1074 cm^{-1} ve 1027 cm^{-1} B-C titreşimi, 751 cm^{-1} B-Ph titreşimi, 3046 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilmesi, 2960 cm^{-1} alifatik C-H titreşimi, 1611 cm^{-1} 'de C=N gerilme titreşimi, 1152 cm^{-1} 'de Ar-O gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1633 cm^{-1} de görülen titreşim ise aromatik C=C gerilmesine aittir. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. 32 L¹-B⁵ Bileşiğinin IR spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: Aseton içerisinde çözülerek elde edilen λ_{\max} değerlerinden; 310 ve 319 nm’de görülen bandlar benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 322 ve 355 nm deki bandlar ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).



Şekil 4. 33 L¹-B⁵ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

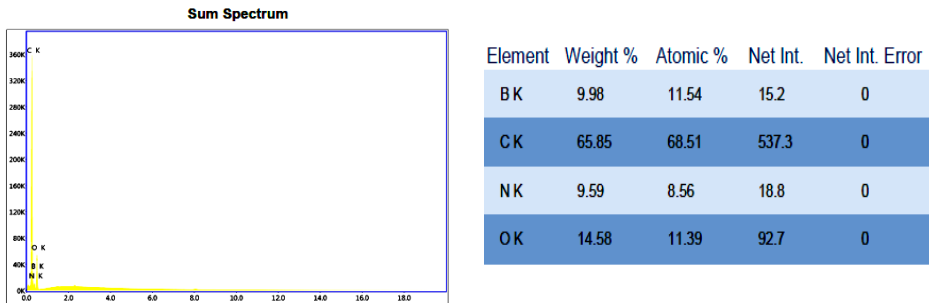
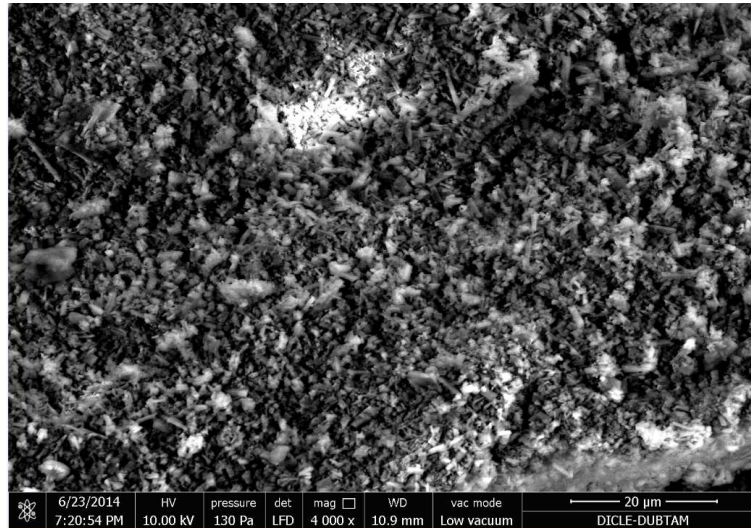
Elementel Analiz Sonuçları: Teorik % C, 63.85; H, 3.18; B, 2.62; N, 10.17; O, 15.49 olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak ise aşağıdaki tabloda verilmiştir.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4. 5 L¹-B⁵ Bileşiminin Deneysel Elementel Verileri

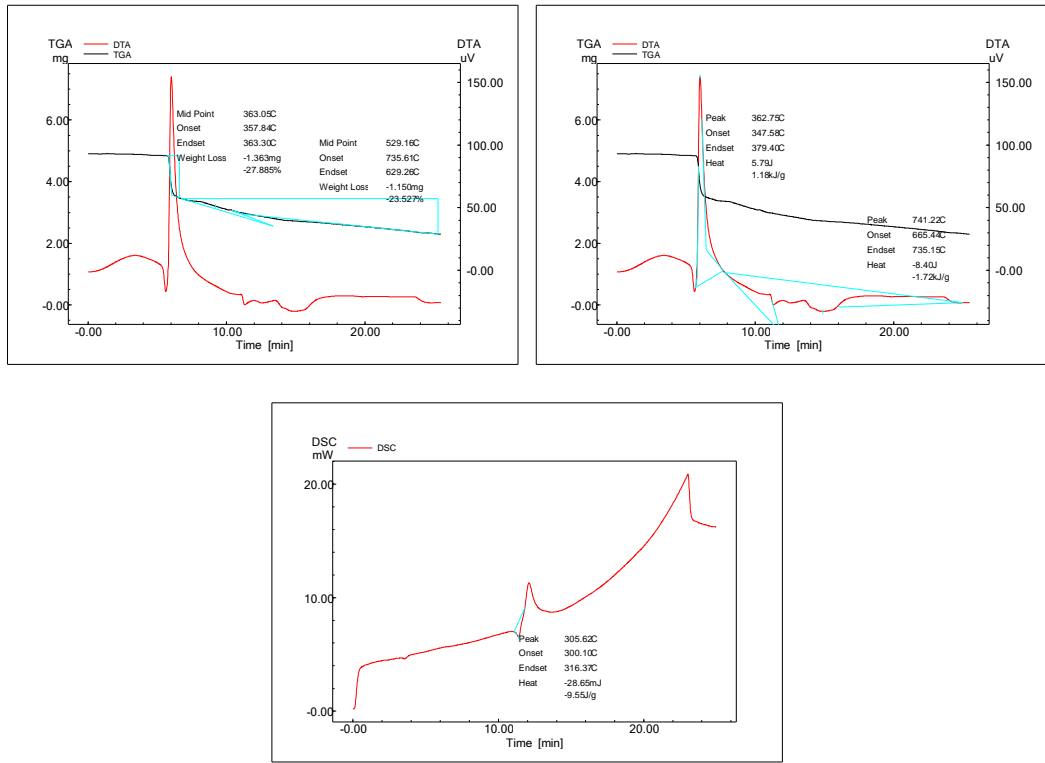
	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,900	349,538	0,118	9,66	Ordnr	Nitrogen
2	1,510	5507,482	0,772	63,00	Ordnr	Carbon
3	5,523	777,909	0,034	2,75	Ordnr	Hydrogen
C4	11,877					Sulphur
	Total		1,225	75,40		

SEM-EDX SONUÇLARI: L¹-B⁵ bileşiminin yüzey görüntüsüne bakıldığında öğütülmüş parçacıklar şeklindedir. Çok küçük bir kısmı ise iğnemi yapıdadır. Bu da moleülün az da olsa kristal yapıda olduğunu anlamamızı sağlar. 130 Pa'lık basınç altında 4000 kat büyütme ile elde edilen görüntünün EDX spektrumu incelendiğinde % 11.54 oranında bor içerdiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra liganddan ve boronik asit türevinden kaynaklanan C, N ve O miktarları da tespit edilmiştir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).



Şekil 4. 34 L¹-B⁵ Bileşiminin SEM-EDX Sonuçları

TGA/DTA/DSC Sonuçları: L^1-B^5 bileşiğinin termal analiz eğrileri incelendiğinde; yaklaşık 350 °C'ye kadar yapıda hiçbir kütle kaybı olmamıştır. Molekül bu sıcaklığa kadar yapı olarak stabil kalabilmektedir. Bu noktadan sonra ise hızlı(kısa sürede) ve yavaş(uzun süreli) olmak üzere 2 adımda bozunmaya uğramaktadır. İlk basamakta yaklaşık % 28'lik bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 1.18 kJ/g'lık bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. İkinci basamaktaki bozunma ise % 24'lik bir kütle kaybıyla 1.7 joule/g'lık bir ısı açığa çıkmıştır. DSC eğrisinden de anlaşılacağı üzere 300-316 °C sıcaklık aralığında görülen pik erime sıcaklığına tekabül etmektedir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).



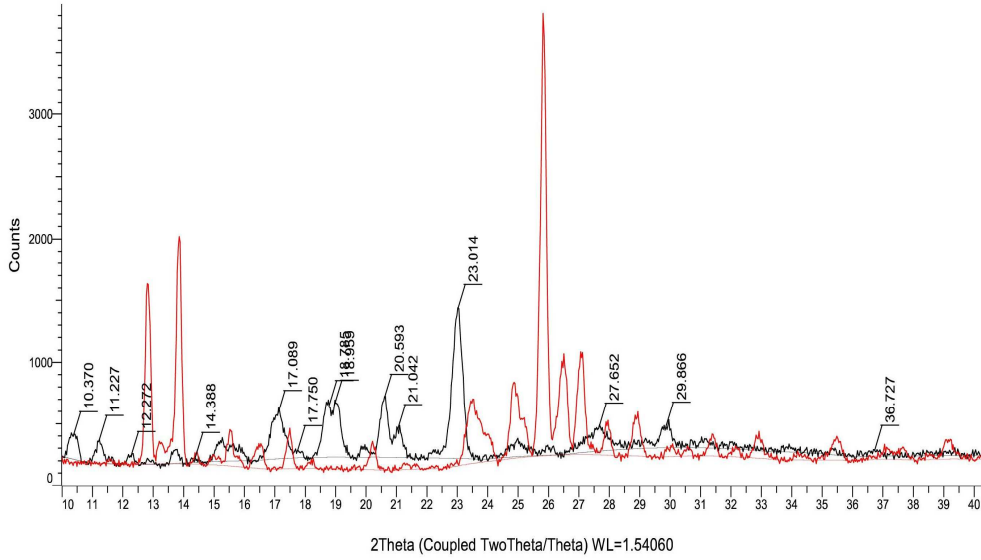
Şekil 4. 35 L^1-B^5 bileşiğinin TGA, DTA ve DSC termogramı

XRD Sonuçları: Sentezlenen L^1-B^5 bileşiğinin kırınım deseninde görülen 20; 10°, 17°, 18°, 20° ve 23°deki pikler başlangıç maddelerinden farklı olarak elde edilmiştir. Kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranı % 46.6, amorf oranı ise % 53.4 şeklinde bulunmuştur. Kristal boyutunun yaklaşık olarak 243-442 Å civarında, FWHM değerinin ise 0.207-0.370 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Kristal boyutunun 400 civarında olması iyi bir kristal gelişiminde olmadığını anlatır ki bu da grafikteki piklerin

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

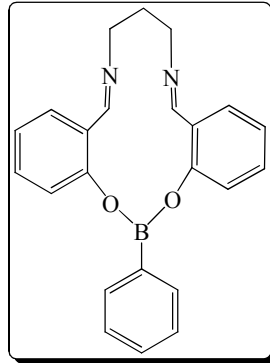
keskin olmaması ile anlaşılmaktadır. (Khan ve ark. 2013; Neelakantan ve ark. 2008; Oz ve ark. 2013; Parsons ve ark. 2013).

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

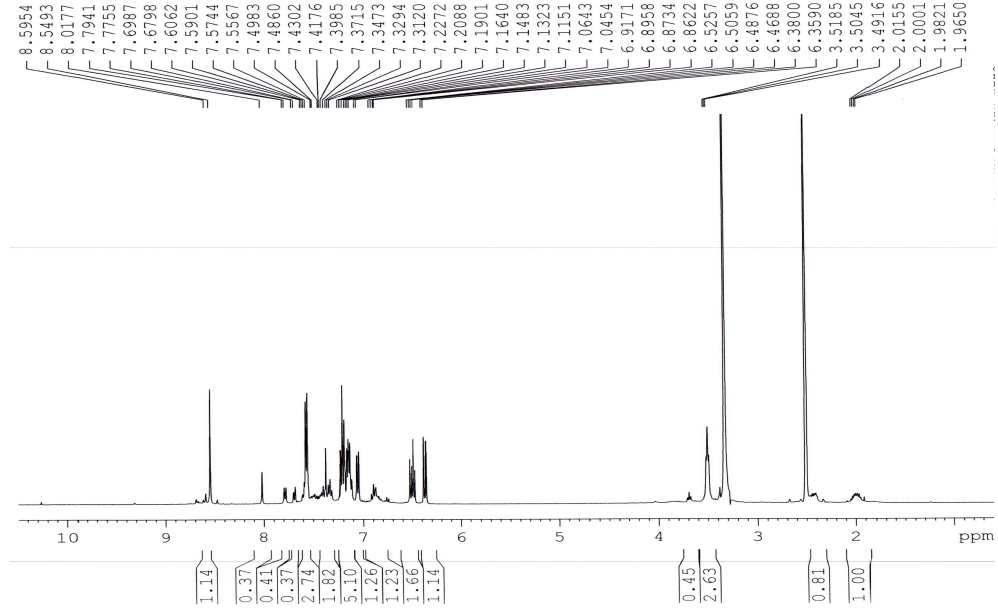


Şekil 4. 36 L¹-B⁵ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

4.6. 17-fenil-8,9-dihidro-7H-ibenzo[d,m] [1,3,7,11,2] dioksa diaza bora siklotetra desin Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L²-B¹)

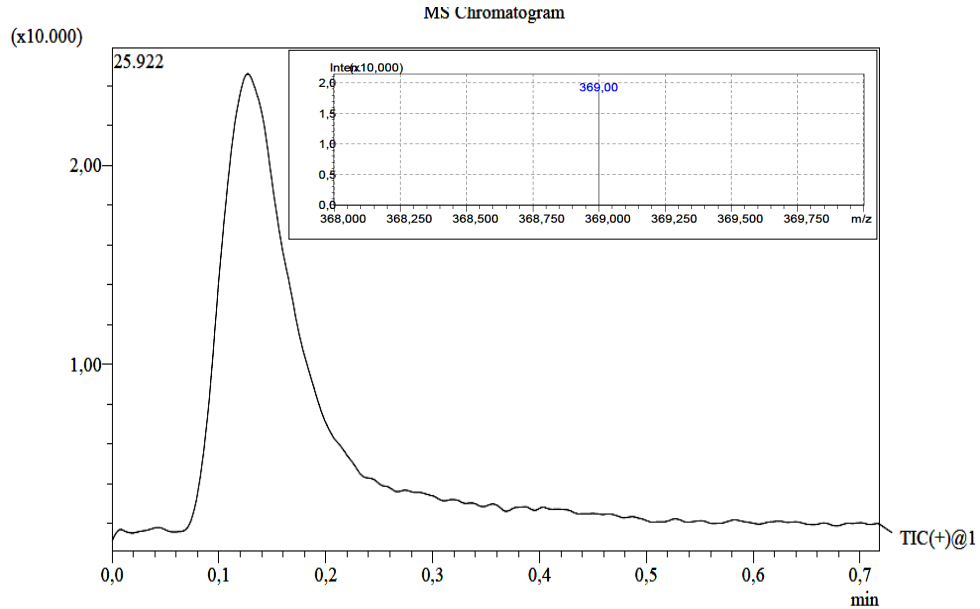


¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.54$ ppm'de görülen singlet pik azometin grubunda (CH=N) bulunan protona ait piktir. $\delta=6.35-7.69$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H yapısındaki pikleridir. $\delta=3.49-3.52$ ppm'deki pikler ise -CH₂-CH₂- alifatik grubundaki protonlardan ileri gelmektedir. Diğer alifatik protonlar (N-CH₂-) ise DMSO suyunun piklerinin altında kalmıştır. (Arunachalam ve ark. 2009; Barba ve ark. 2005; Thaker ve Barvalia 2009).



Şekil 4. 37 L²-B¹ ligandının ¹H NMR spektrumu

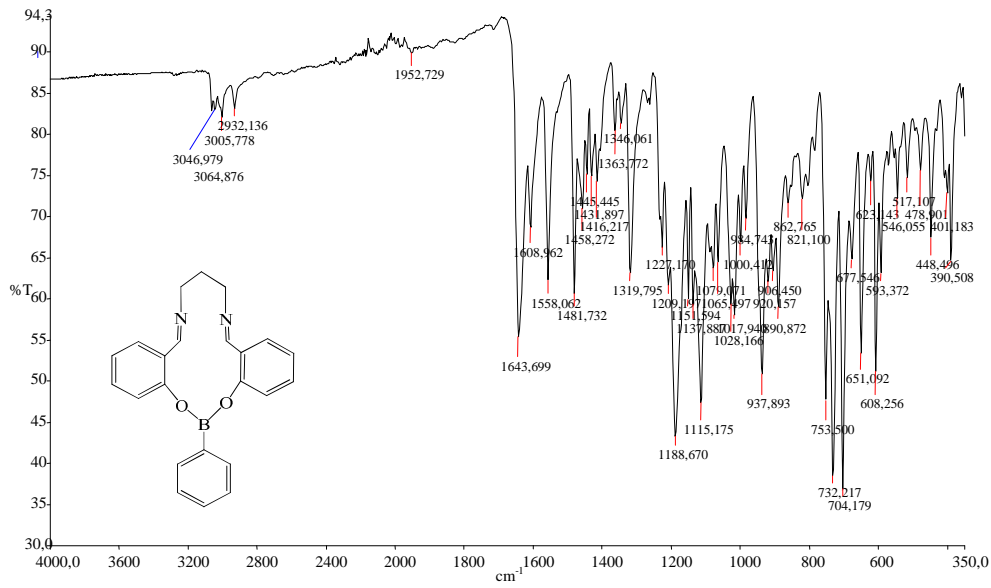
Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 369 gözlenen pik [M+H⁺] C₂₃H₂₁N₂O₂B kapalı formülüyle L²-B¹ yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 368.24 g/mol'dür. Yaklaşık intesite ise MS kromatogramında 2.5x10⁴ dolaylarındadır.



Şekil 4. 38 L²-B¹ Bileşiğinin Kütle Spektrumu

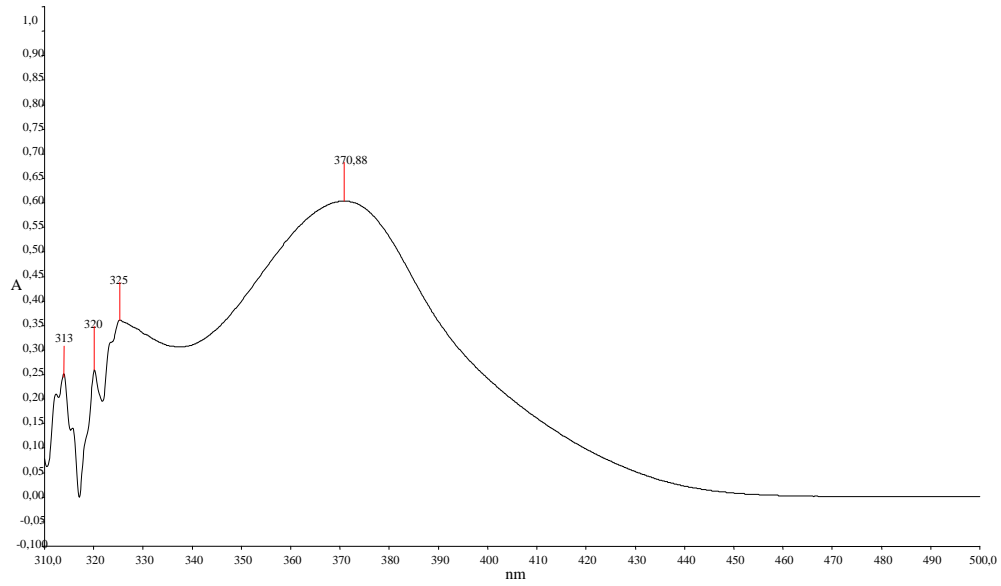
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

IR Spektrum Sonuçları: 1346 - 1319 cm^{-1} B-O gerilmesi, 1065 cm^{-1} ve 1028 cm^{-1} B-C titreşimi, 753 cm^{-1} B-Ph titreşimi, 3064 cm^{-1} ve 3046 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilmesi, 2932 cm^{-1} alifatik C-H titreşimi, 1608 cm^{-1} 'de C=N gerilme titreşimi, 1152 cm^{-1} 'de Ar-O gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1643 cm^{-1} de görülen titreşim ise aromatik C=C gerilmesine aittir. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. 39 L^2-B^1 Bileşiğinin IR spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: Aseton içerisinde çözülerek elde edilen λ_{max} değerlerinden; 313 ve 320 nm'de görülen bandlar benzen halkalarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 325 ve 370 nm'deki bantlar ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).



Şekil 4. 40 L²-B¹ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

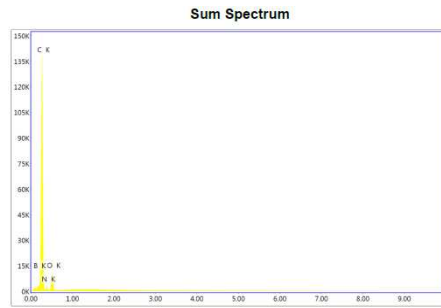
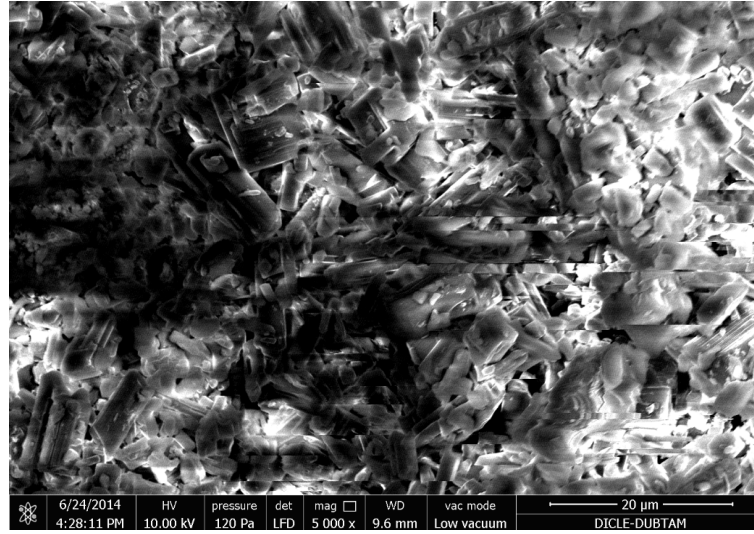
Elementel Analiz Sonuçları: Teorik % C, 75.02; H, 5.75; B, 2.94; N, 7.61; O, 8.69 olarak bulunmuştur. Deneysel olarak elde edilen veriler ise aşağıdaki tablodadır.

Çizelge 4. 6 L²-B¹ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,953	298,313	0,094	6,28	Ordnr	Nitrogen
2	1,557	8438,606	1,114	74,09	Ordnr	Carbon
3	4,843	2285,289	0,080	5,30	Ordnr	Hydrogen
	Total		1,503	85,67		

SEM-EDX SONUÇLARI: L²-B¹ bileşiğinin yüzey özelliklerine bakıldığında irili ufaklı (yaklaşık 5-20 µm arası) kırılmış buz bloklarına benzediği görülmektedir. bakıldığında homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Bor kompleksinin oluşumunu doğrulamak için eş zamanlı EDX analizi kullanılarak, lokal haritalama tekniğiyle, örnek üzerinde yapılan 5000 katlık büyütme ile % 12.41 bor içerdiği bulunmuştur. Bu da bileşiğin öngörülen yapısını desteklemektedir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).

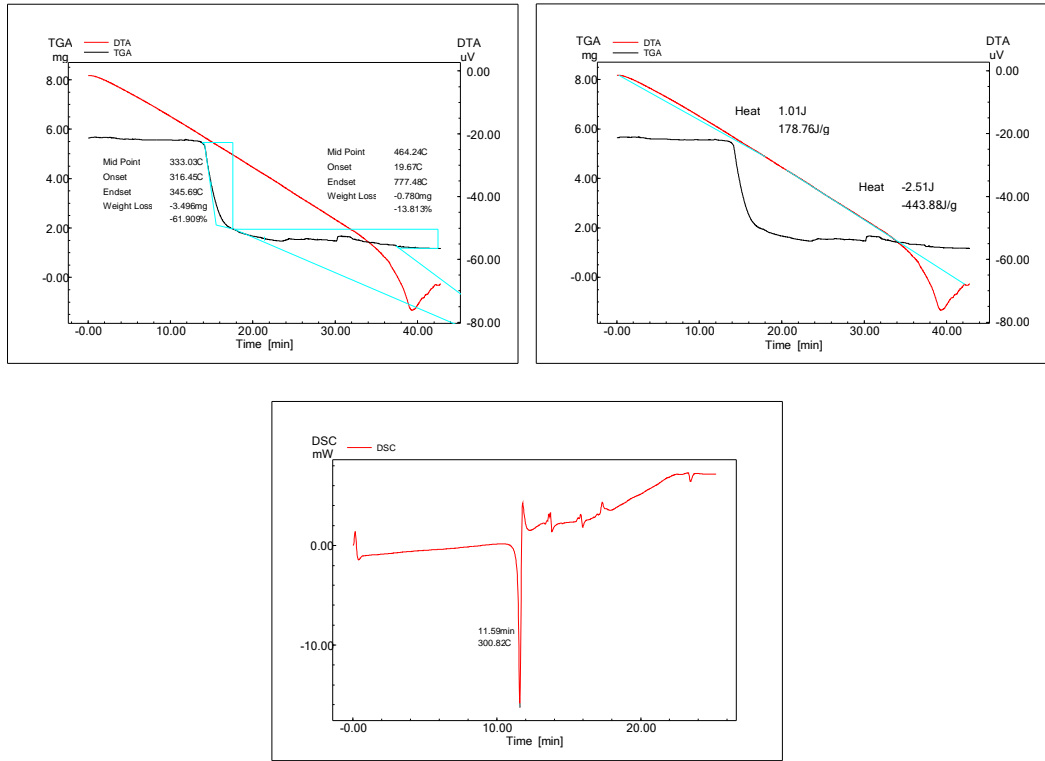
4.BULGULAR VE TARTIŞMA



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int. Error
B K	10.94	12.41	14.7	0.01
C K	72.82	74.33	472.5	0
N K	7.5	6.57	9.8	0.01
O K	8.73	6.69	40.8	0

Şekil 4. 41 L^2-B^1 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

TGA/DTA/DSC Sonuçları: L^2-B^1 bileşiğinin termogramları incelendiğinde; yaklaşık 316 °C'ye kadar yapıda hiçbir kütle kaybı olmamıştır. Bu noktadan sonra ise biri hızlı(kısa sürede) diğeri yavaş(uzun süreli) olmak üzere 2 basamakta bozunmaya uğramaktadır. İlk basamakta yaklaşık % 62'lik bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 178 j/g'lık bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. İkinci basamaktaki bozunma ise % 14'lik bir kütle kaybıyla 443 j/g'lık bir ısı açığa çıkmıştır. DSC eğrisinden de anlaşılacağı üzere 301 °C'ye karşılık gelen endotermik pik maddenin erime sıcaklığıdır. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).

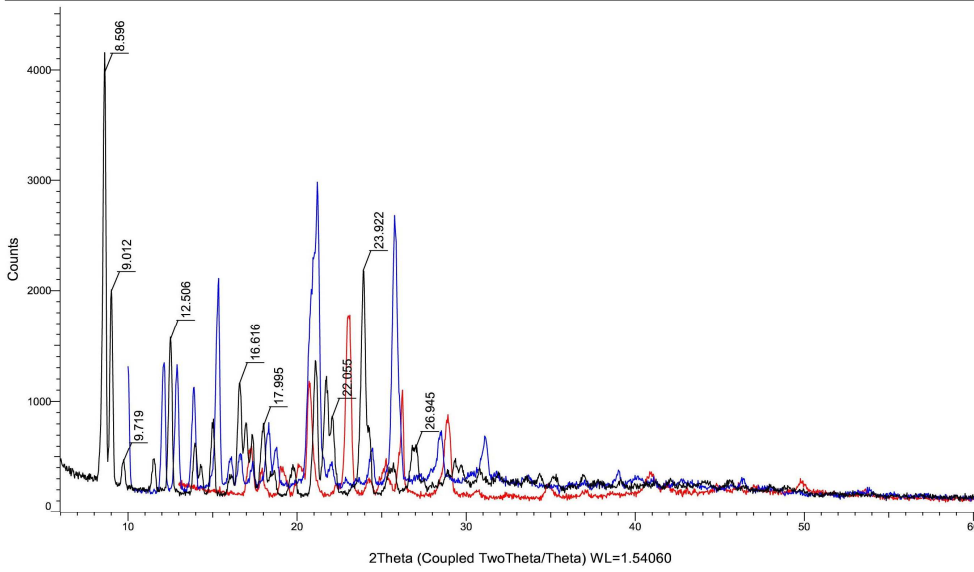


Şekil 4. 42 L²-B¹ ligandının TGA, DTA ve DTG termogramı

XRD Sonuçları: Sentezlenen bileşiğin başlangıç maddeleriyle karşılaştırılması sonucu 2θ(Teta); 8°, 9°, 12°, 16°, 17°, 23° ve 26°'de yeni pikler görülmüştür. Ayrıca bazı piklerin şiddetlerindeki azalma da yine bir yeni ürün oluştuğuna işaret eder. X-ray kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranının % 76.6, amorf oranının ise % 23.4 olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında elde edilen yeni piklerin integrasyonu ve matematiksel hesaplaması sonucu kristal boyutunun yaklaşık olarak 253-300 Å civarında, FWHM değerinin ise 0.178-0.288 aralığında olduğu gözlenmiştir. Bu değerlerin oldukça küçük olması kristal içeriğini piklerin keskinliğiyle birlikte destekleyici niteliktedir. XRD cihazı veritabanından yapılan araştırma ile bu desenlerin borun farklı bileşiklerine benzer değerlerde çıktıkları görülmüştür. (Khan ve ark. 2013; Neelakantan ve ark. 2008; Oz ve ark. 2013; Parsons ve ark. 2013).

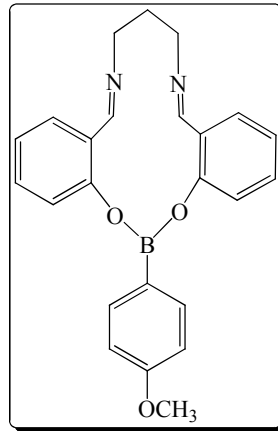
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

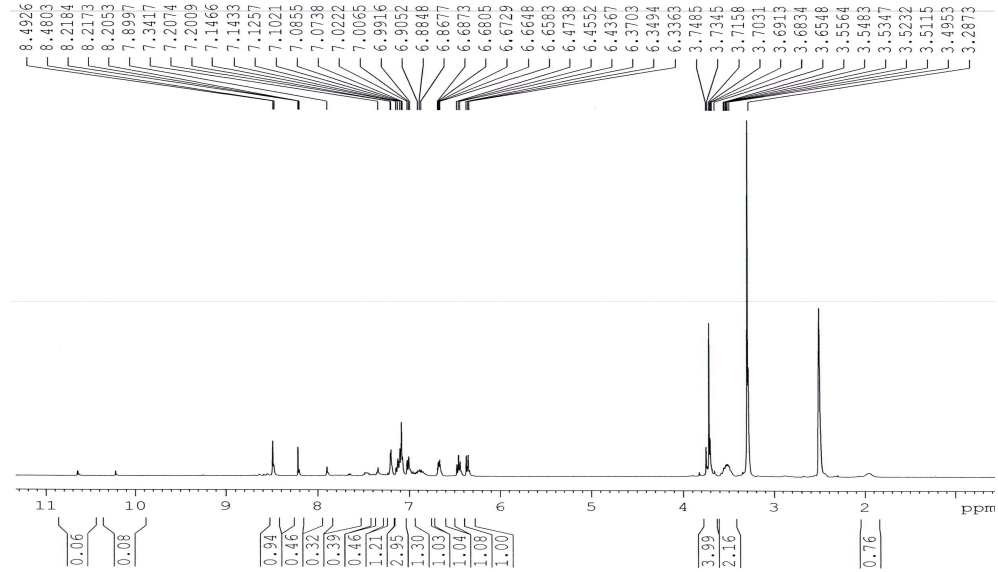


Şekil 4. 43 L²-B¹ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

4.7. 17-(4-metoksi fenil)-8,9-dihidro-7H-dibenzo[d,m][1,3,7,11,2]dioksa diaza bora siklotetradecin Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L²-B²)

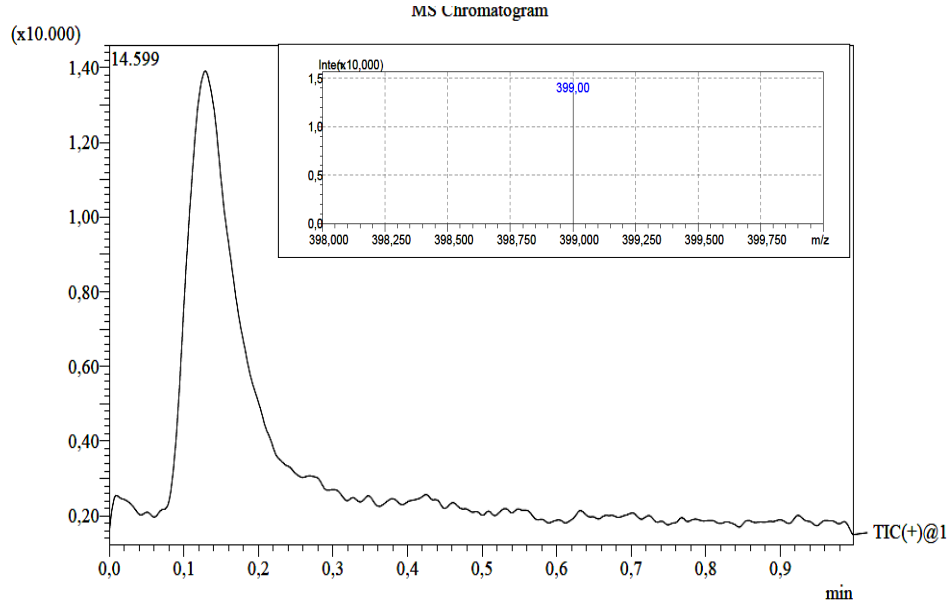


¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.49$ ppm'de görülen singlet pik azometin grubunda (CH=N) bulunan protona ait piktir. $\delta=6.33-7.89$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H pikleridir. $\delta=3.70$ ppm'de görülen singlet Ar-OCH₃'e ait, $\delta=3.51-3.55$ ppm'deki çoklu pikler ise -CH₂- alifatik grubundaki protonlardan ileri gelmektedir. =N-CH₂ pikleri ise DMSO suyunun pikleri ile çakışmıştır (Barba ve Santillan 2005).



Şekil 4. 44 L²-B² Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 399'de gözlenen pik [M+H⁺] C₂₄H₂₃N₂O₃B kapalı formülüyle L²-B² yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 398.26 g/mol'dür. Yaklaşık intesite ise MS kromatogramında 1.4x10⁴ dolaylarındadır.

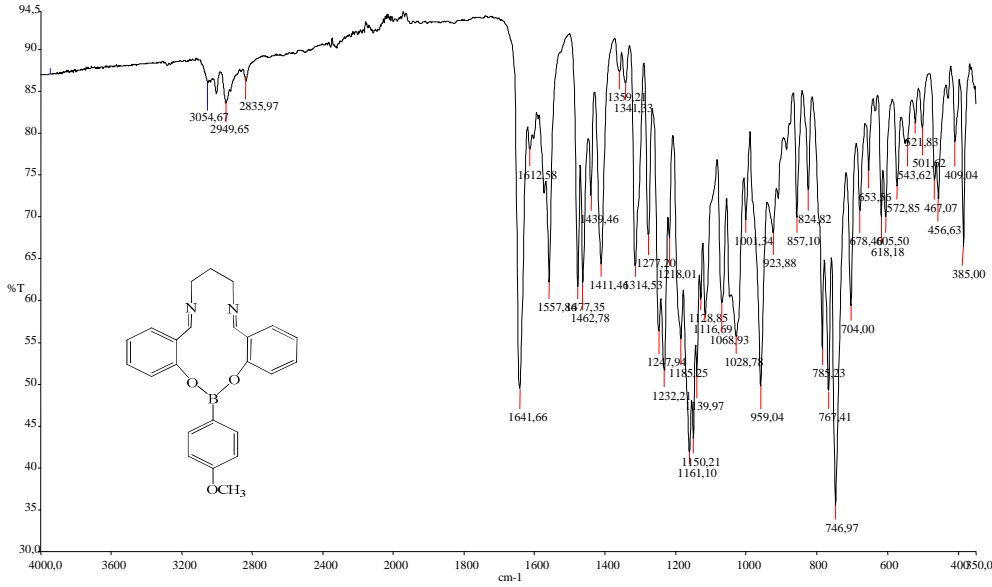


Şekil 4. 45 L²-B² Ligandının Kütle Spektrumu

IR Spektrum Sonuçları: 1359 - 1341 cm⁻¹ B-O gerilmesi, 1068 cm⁻¹ ve 1028 cm⁻¹ B-C titreşimi, 746 cm⁻¹ B-Ph titreşimi, 3054 cm⁻¹ deki aromatik C-H gerilmesi, 2949 cm⁻¹

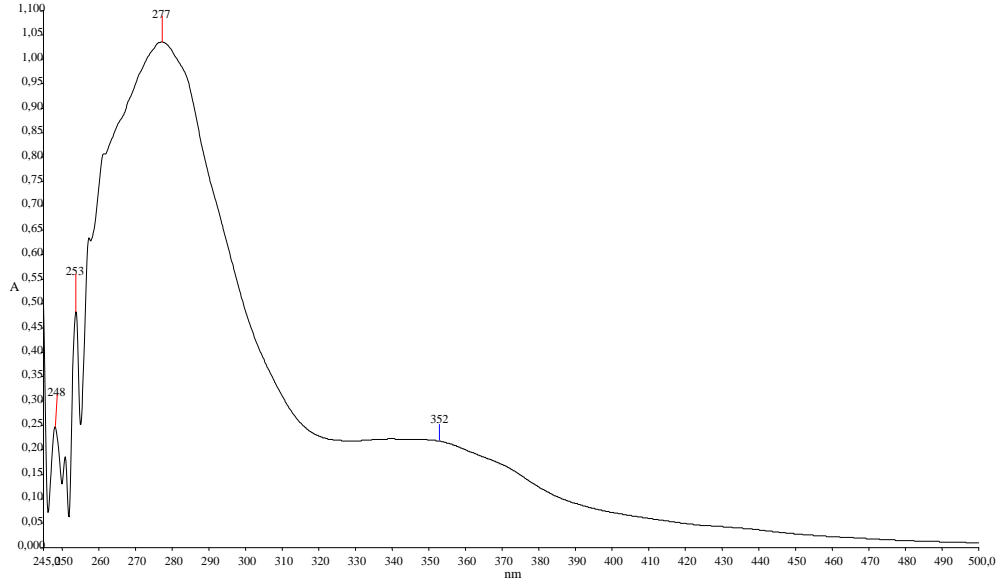
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

alifatik C-H titreşimi, 1612 cm^{-1} 'de C=N gerilme titreşimi, 1150 cm^{-1} 'de Ar-O gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1641 cm^{-1} de görülen titreşim ise aromatik C=C gerilmesine aittir. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. 46 L^2-B^2 Bileşiğinin IR Spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: DMSO içerisinde çözülerek elde edilen λ_{max} değerlerinden; 253 ve 277 nm'de görülen bandlar benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 352 nm'deki band ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).



Şekil 4. 47 L^2-B^2 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

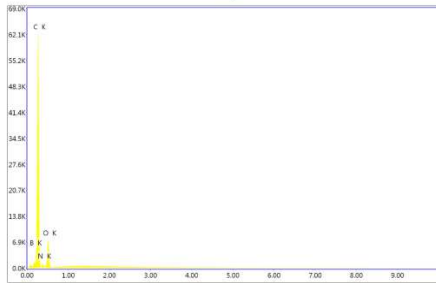
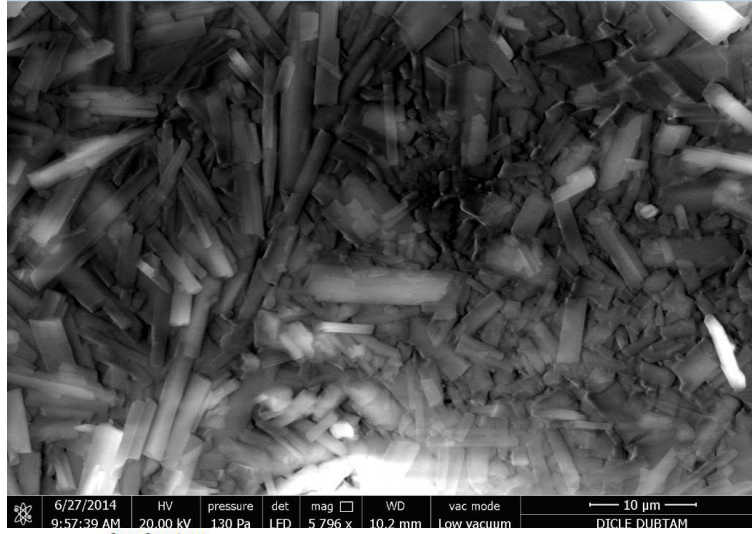
Elementel Analiz Sonuçları: Teorik % C, 71.38; H, 4.82; B, 2.71; N, 6.03; O, 12.05 olarak elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar ise aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

Çizelge 4. 7 L^2-B^2 Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,890	165,970	0,056	5,43	Ordnr	Nitrogen
2	1,493	5218,264	0,729	70,42	Ordnr	Carbon
4	5,550	880,937	0,038	3,70	Ordnr	Hydrogen
C4	11,877					Sulphur
	Total		1,035	79,54		

SEM-EDX SONUÇLARI: L^2-B^2 bileşiğinin yüzey morfolojisine bakıldığında homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Bileşiğin görüntüsü ise ince uzun prizma şeklinde kristallerdir. Uzunlukları ise 5-10 μm arasında değişmektedir. Tek fazlı olarak oluştuğu görülen bileşiğin eş zamanlı EDX analizi kullanılarak, lokal haritalama tekniğiyle % 12.10 civarında bor içerdiği tespit edilmiştir. Bu miktar yaklaşık 100 adet taramanın integrasyonu ile elde edilmiştir. C, N ve O miktarları da organik yapılardan ileri gelmektedir ve % oranları verilmiştir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).

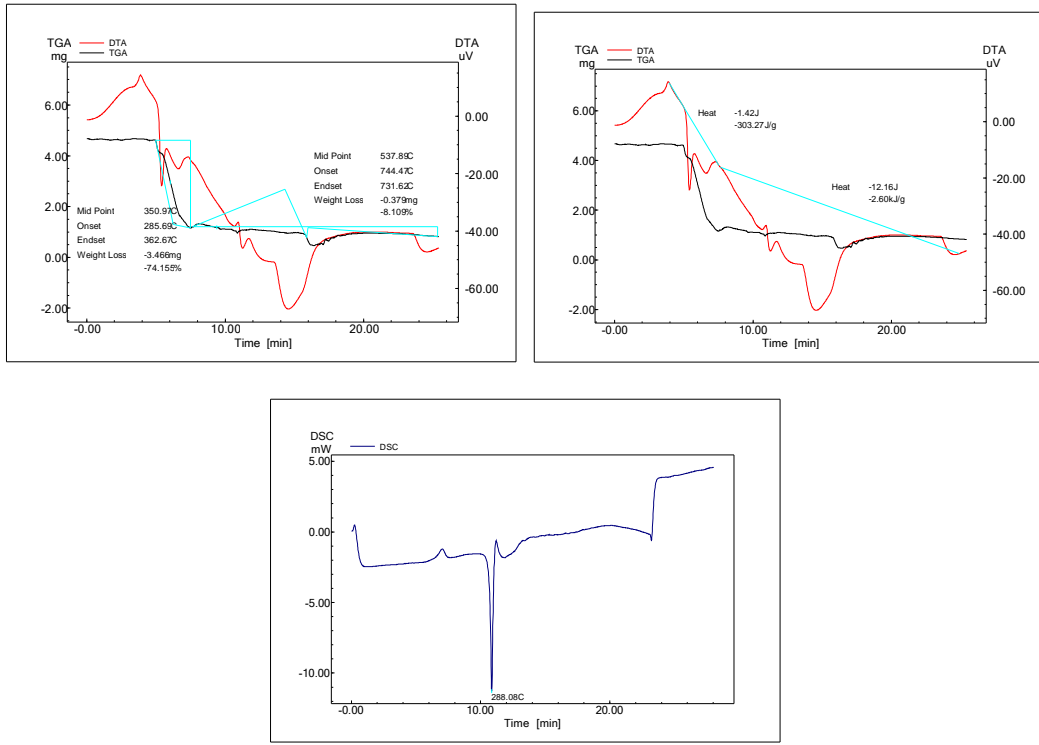
4.BULGULAR VE TARTIŞMA



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int. Error
B K	10.59	12.1	13.6	0.01
C K	70.74	72.77	460.5	0
N K	6.49	5.72	8.7	0.01
O K	12.18	9.41	59.4	0

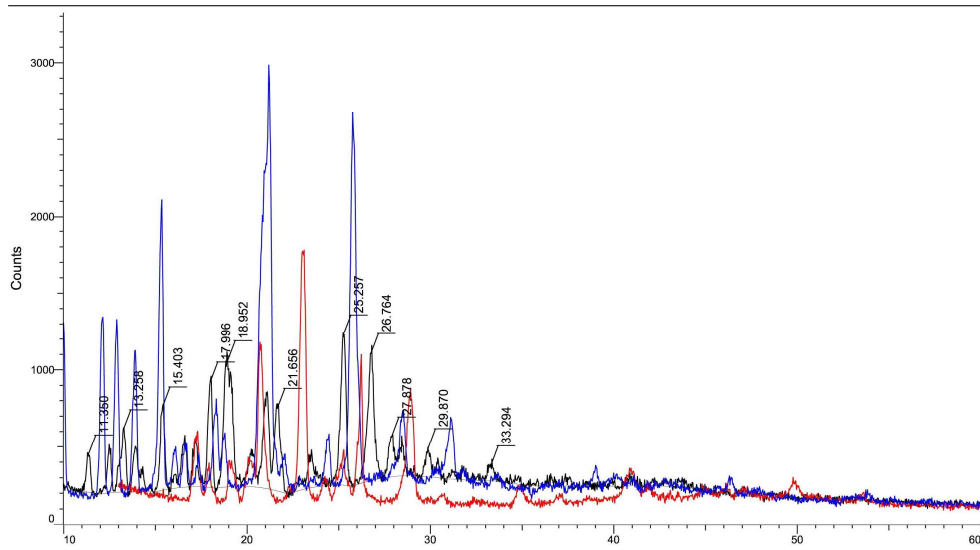
Şekil 4. 48 L²-B² Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

TGA/DTA/DSC Sonuçları: L²-B² bileşiğinin termogramları incelendiğinde; yaklaşık 285 °C'ye kadar yapıda hiçbir kütle kaybı olmamıştır. Bu noktadan sonra ise biri hızlı(kısa sürede) diğeri yavaş(uzun süreli) olmak üzere 2 basamakta bozunmaya uğramaktadır. İlk basamakta yaklaşık % 74'lik bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 303 j/g'lık bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. İkinci basamaktaki bozunma ise % 8'lik bir kütle kaybıyla 2.60 kJ/g'lık bir ısı açığa çıkmıştır. Bu miktarda ısı açığa çıkmasının nedeni organik grupların birden bozunma eğilimidir. DSC eğrisinde 288 °C civarındaki pik bor kompleks bileşiğinin erime noktasına tekabül etmektedir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).



Şekil 4. 49 L^2-B^2 Bileşiğinin TGA, DTA ve DTG Termogramı

XRD Sonuçları: Sentezlenen L^2-B^2 bileşiğinin kırınım deseninde görülen 2θ ; 11° , 18° , 26° , 29° ve 33° 'deki pikler giriş maddelerinden farklı olarak elde edilmiştir. Kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranı % 73.8, amorf oranı ise % 26.2 şeklinde bulunmuştur.

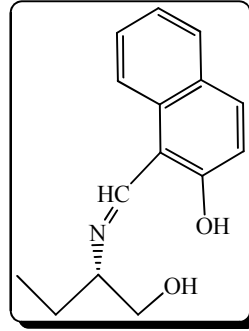


Şekil 4. 50 L^2-B^2 Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

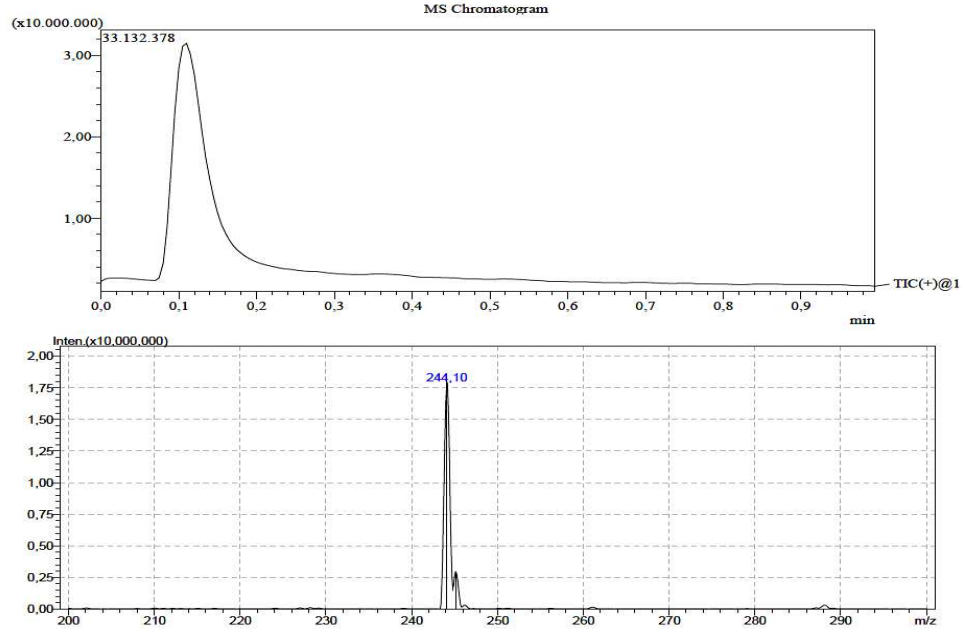
Kristal boyutunun yaklaşık olarak 296-442.3 Å civarında, FWHM değerinin ise 0.200-0.306 aralığında olduğu tespit edilmiştir. (Khan ve ark. 2013; Neelakantan 2008; Oz ve ark. 2013; Parsons 2013).

4.8. (S,Z)-1-((1-hidroksi bütan-2-ilimino)metil)naftalen-2-ol Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L³)



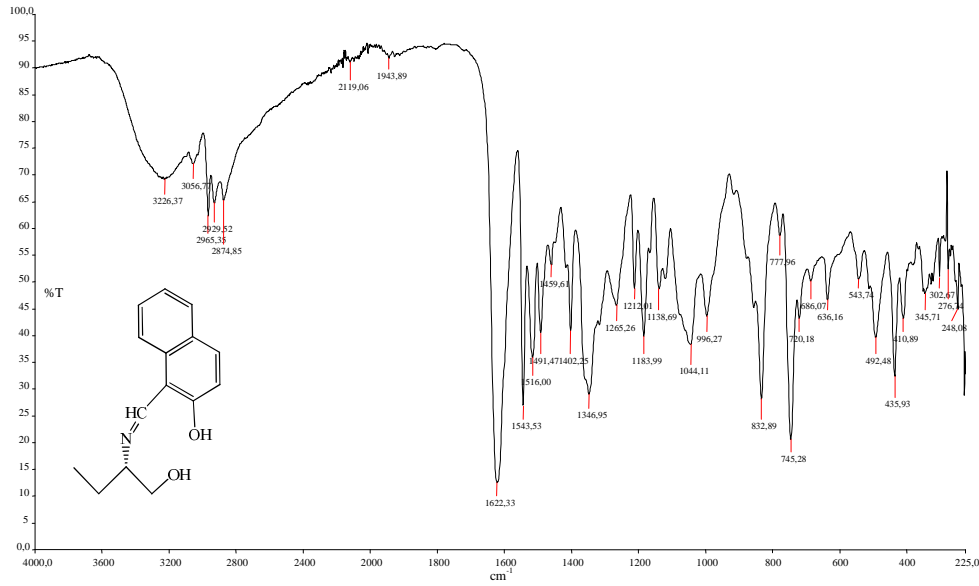
2 mmol (0.172 g) 2-hidroksi-1-naftaldehit 20 mL etanol içerisinde çözüldü ve iki boyunlu reaksiyon balonuna aktarıldı. Sonra 2 mmol (0,180 g) (S)-2-amino-1-bütanol alınıp 15 mL mutlak etanol içerisinde çözüldü ve damla damla balonuna eklendi. 90 °C'de 24 saat reflaksa bırakıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan homojen karışım evaporasyon işlemi ile çözücüden ve reaksiyon sırasında oluşan sudan kurtarıldı. Geriye kalan viskoz ürün sarı renkli ve açık havada hemen bozunan bir yapıdadır.

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 244 gözlenen pik [M+H⁺] C₁₅H₁₇NO₂ kapalı formülüyle L³ yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 243.30 g/mol'dür. Yaklaşık intensite ise MS kromatogramında 3x10⁷ dolaylarındadır.



Şekil 4. 51 L³ Bileşiğinin kütle Spektromu

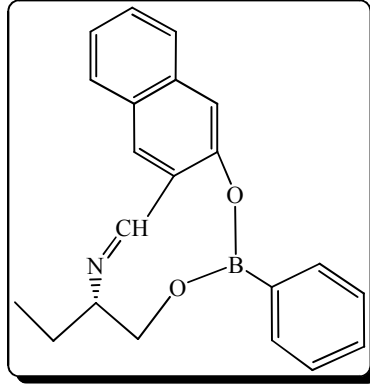
IR Spektrum Sonuçları: 3226 cm⁻¹ OH piklerinin titreşimine, 3056 cm⁻¹ deki aromatik C-H gerilmesi, 2965 cm⁻¹ alifatik C-H titreşimi, 1622 cm⁻¹'de C=N gerilme titreşimi, 1183 cm⁻¹'de Ar-O gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1641 cm⁻¹ de görülen titreşim ise alifatik Ar-CH=CH- titreşimlerine aittir. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. 52 L³ Bileşiğinin kütle FTIR Spektromu

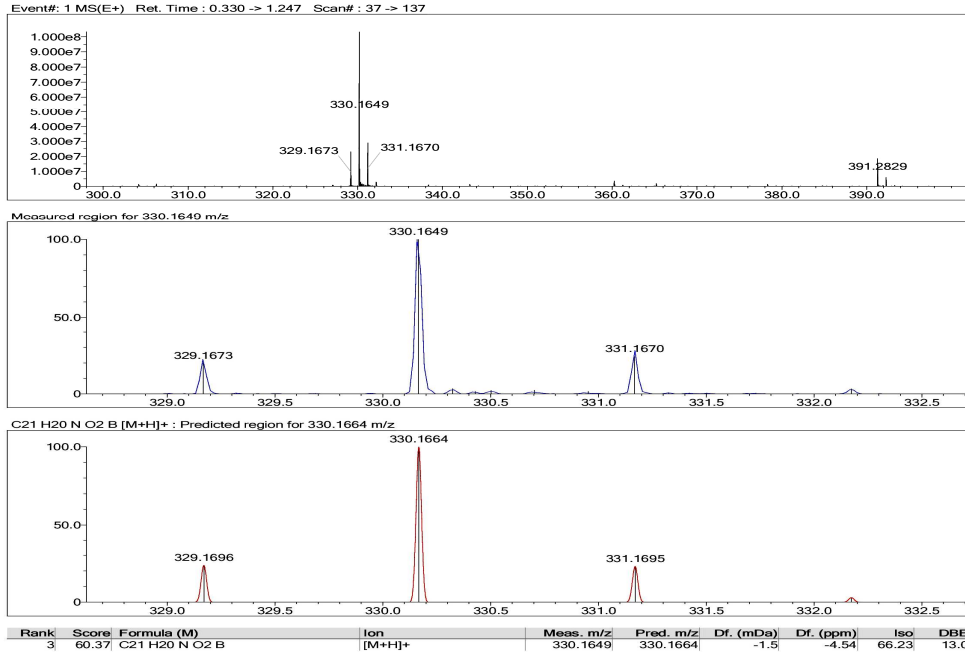
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.9. (S,Z)-5-etil-2-fenil-4,5-dihidro naphtho[2,3-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (L³-B¹)



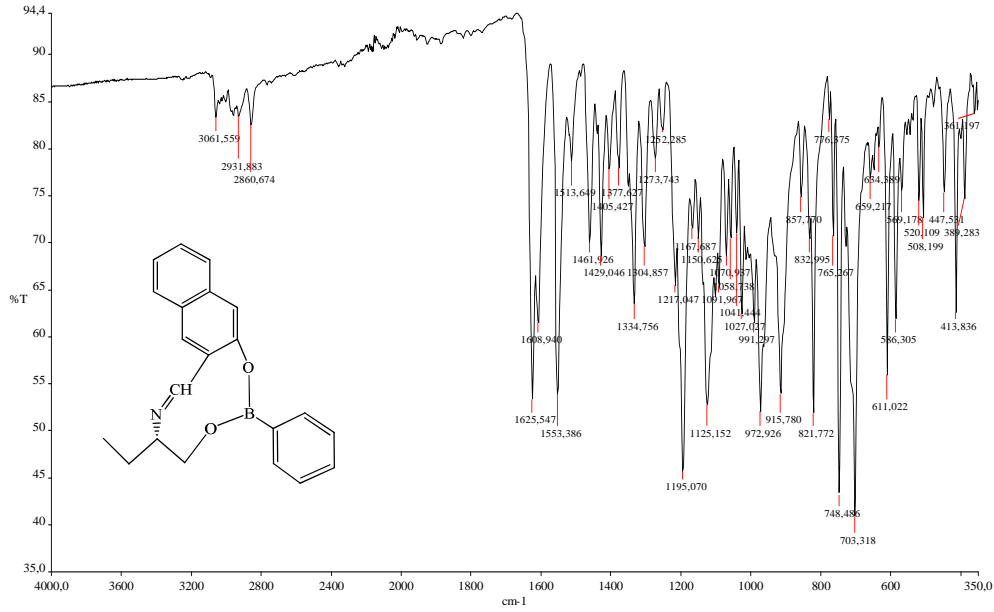
¹H NMR Spektrum Sonuçları: çözünürlük az olduğundan H NMR spektrumu alınamamıştır.

Kütle Spektrum Sonuçları: IT-TOF cihazında yapılan analiz sonucu m/z: 330.16'da gözlenen pik [M+H⁺] ve C₂₁H₂₀NO₂B kapalı formülüyle L³-B¹ yapısına aittir. Bileşimin molekül ağırlığı 329.20 g/mol'dür. Yaklaşık intensite ise MS kromatogramında 9x10⁸ dolaylarındadır.



Şekil 4. 53 L³-B¹ Bileşiminin Kütle Spektrumu

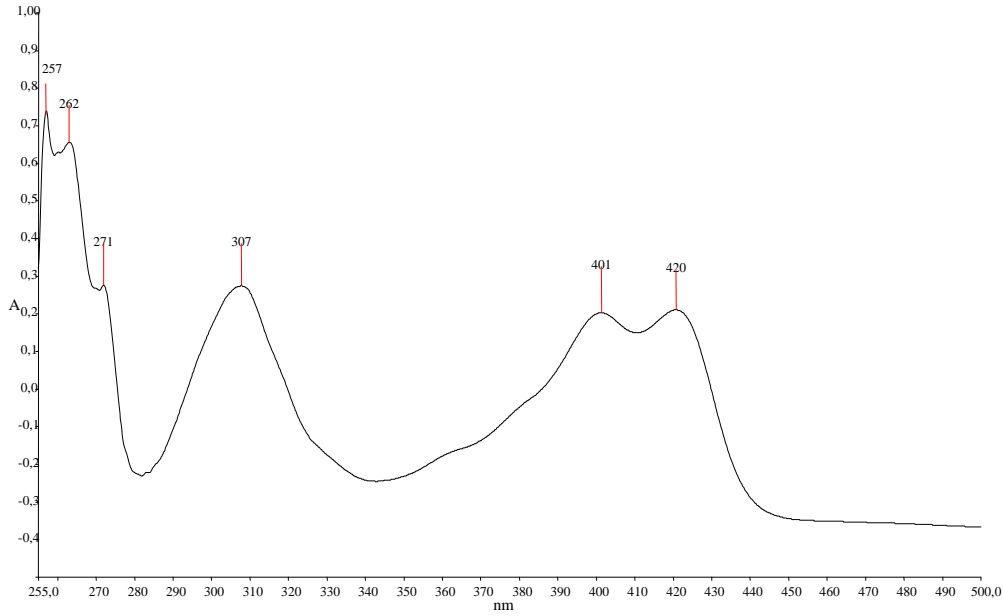
IR Spektrum Sonuçları: 1377 - 1359 cm^{-1} B-O gerilmesi, 1058 cm^{-1} ve 1027 cm^{-1} B-C titreşimi, 748 cm^{-1} B-Ph titreşimi, 3061 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilmesi, 2931 cm^{-1} alifatik C-H titreşimi, 1608 cm^{-1} 'de C=N gerilme titreşimi, 1150 cm^{-1} 'de Ar-O gerilme titreşimi, 1125 cm^{-1} 'de alifatik C-N titreşimi gözlenmektedir. 1625 cm^{-1} de görülen titreşim ise aromatik C=C gerilmesine aittir. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. 54 $\text{L}^3\text{-B}^1$ Bileşiğinin IR Spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: THF:DMSO içerisinde çözülerek elde edilen λ_{max} değerlerinden; 257, 262 ve 307 nm'de görülen bandlar benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 401 ve 420 nm'deki bantlar ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).

4.BULGULAR VE TARTIŞMA



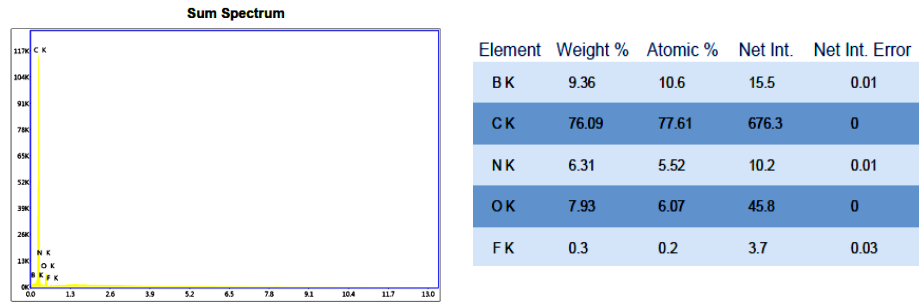
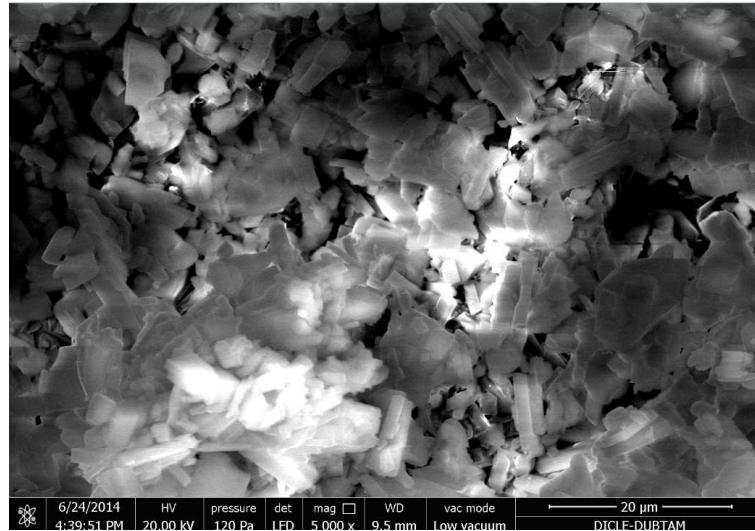
Şekil 4. 55 L³-B¹ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

Elementel Analiz Sonuçları: Teorik % C, 76.62; H, 4.12; B, 3.28; N, 4.25; O, 9.72 şeklinde hesaplanmıştır. Deneysel olarak ise aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

Çizelge 4. 8 L³-B¹ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,893	96,473	0,033	4,46	Ordnr	Nitrogen
2	1,523	4092,239	0,562	76,63	Ordnr	Carbon
3	5,397	629,118	0,027	3,68	Ordnr	Hydrogen
C4	11,877					Sulphur
	Total		0,733	84,76		

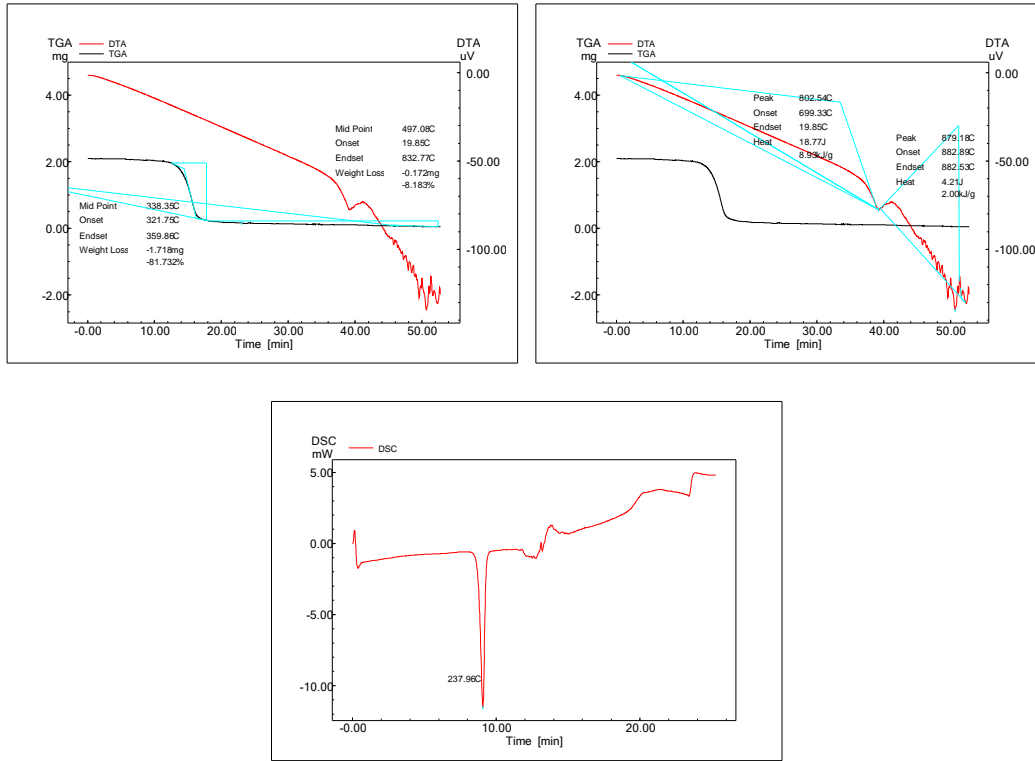
SEM-EDX SONUÇLARI: L³-B¹ bileşiğinin yüzey morfolojisine bakıldığında homojen bir dağılımda olduğu görülmektedir. Bileşiğin görüntüsü kırılmış kaya parçalarının topaklanmış bir halini anımsatmaktadır. İki fazlı gibi görünen yapının kristal-amorf karışımında olduğu söylenebilir. EDX analizi kullanılarak yapılan elementel analiz sonucu bor kompleksinin % 10.60 bor içerdiği görülmüştür. Organik içerik kaynaklı yapının % C, N ve O miktarları da aşağıda verilmiştir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).



Şekil 4. 56 L³-B¹ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

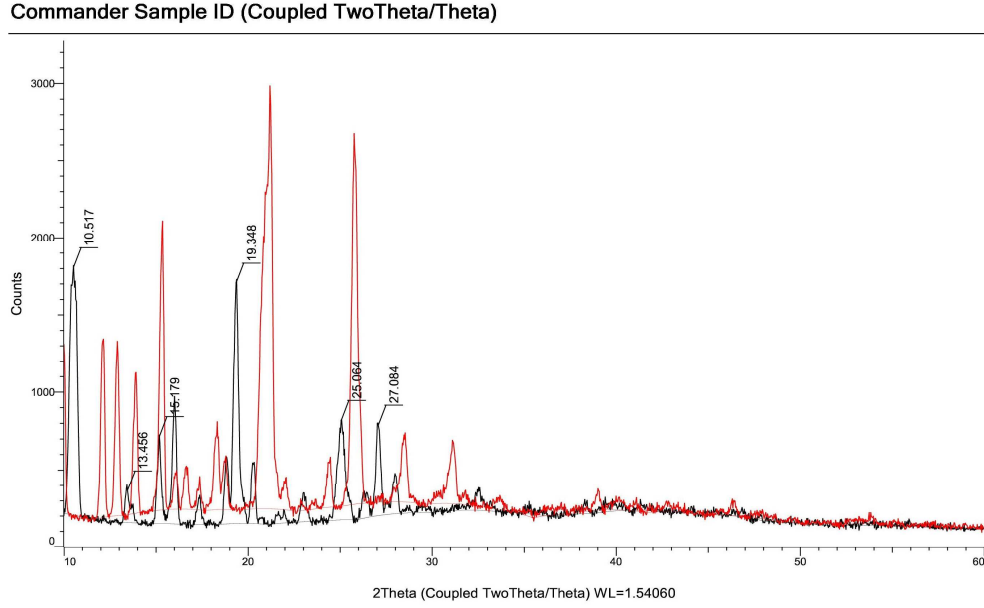
TGA/DTA/DSC Sonuçları: L³-B¹ bileşiğinin termogramları incelendiğinde; yaklaşık 321 °C'ye kadar yapıda hiçbir kütle kaybı olmamıştır. Bu noktadan sonra ise biri hızlı(kısa sürede) diğeri yavaş(uzun süreli) olmak üzere 2 basamakta bozunmaya uğramaktadır. İlk basamakta yaklaşık % 81'lik bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 8.9 kJ/g'lık bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. İkinci basamaktaki bozunma ise % 8.1'lik bir kütle kaybıyla 2 kJ/g'lık bir ısı açığa çıkmıştır. DSC eğrisinde 238 °C dolaylarında görülen DSC piki maddenin erime sıcaklığını göstermektedir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).

4.BULGULAR VE TARTIŞMA



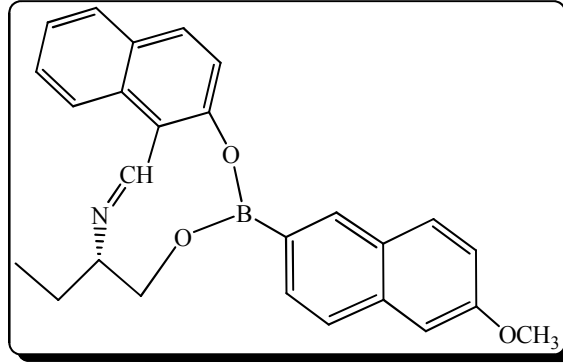
Şekil 4. 57 L³-B¹ bileşiğinin TGA, DTA ve DTG termogramı

XRD Sonuçları: Sentezlenen bileşiğin başlangıç maddeleriyle karşılaştırılması sonucu 2θ(Teta); 10°, 15°, 19°, 25°, ve 27°'de yeni pikler görülmüştür. Ayrıca bazı piklerin şiddetlerindeki düşüş ise yine yeni bir maddenin oluştuğunu göstermektedir. X-ray kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranının % 76.6, amorf oranının ise % 23.4 olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında kristal boyutunun yaklaşık olarak 313-380 Å civarında, FWHM değerinin ise 0.178-0.288 aralığında çıkmıştır. Bu iki değer oldukça küçük olması kristal boyutunun iyi olduğunu ve de yapıdaki gelişimin kristal ağırlıklı olduğunu ifade eder. (Khan ve ark. 2013; Neelakantan ve ark. 2008; Oz ve ark. 2013; Parsons ve ark. 2013).



Şekil 4. 58 L³-B¹ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

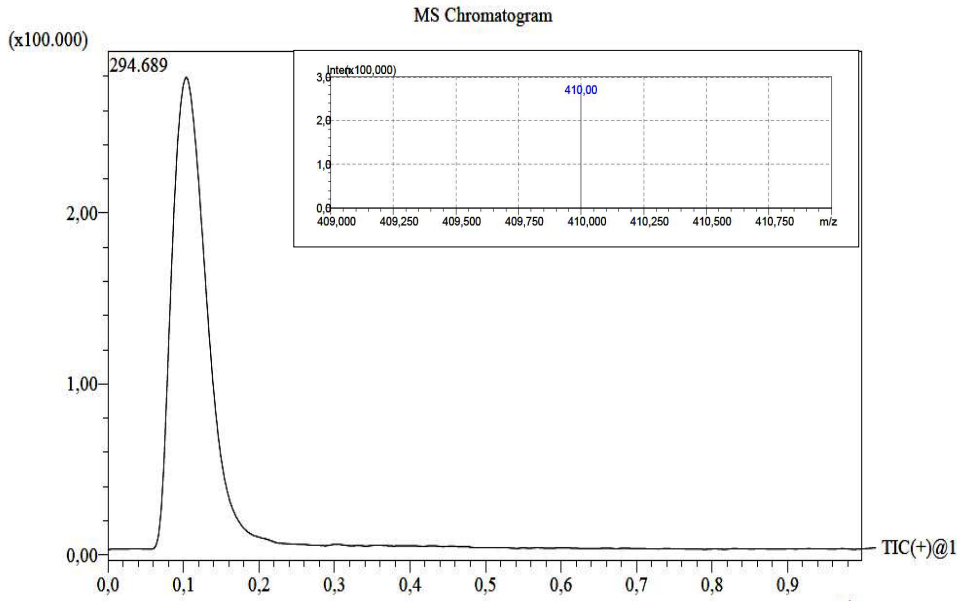
4.10. (S)-3-etil-6-(6-metoksinaftalen-2-il)-3,4-dihidro nafto[1,2-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L³-B²)



¹H NMR Spektrum Sonuçları: Çözünürlüğünün yeterli miktarda olmamasından dolayı NMR spektrumu alınamamıştır.

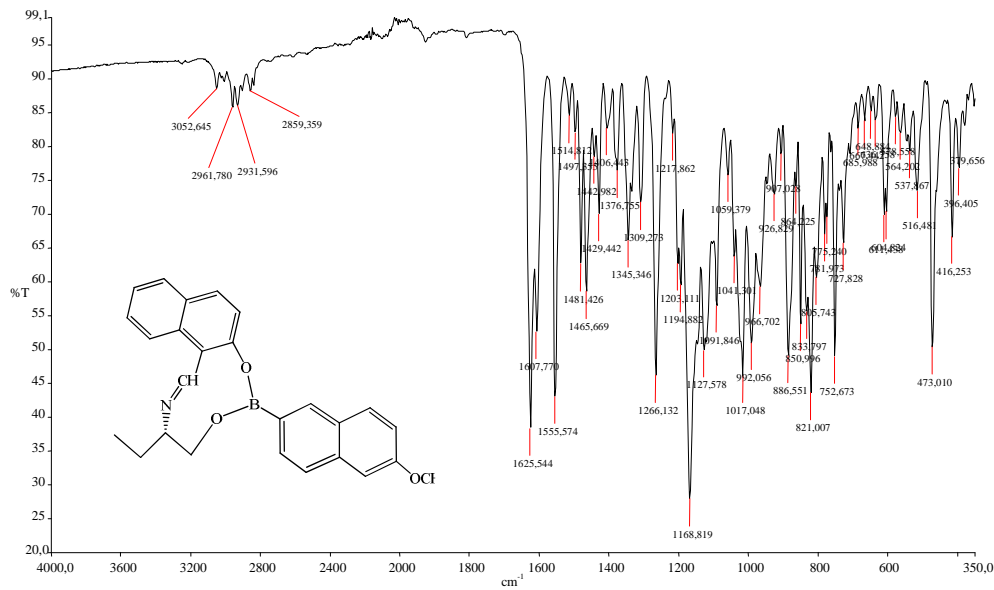
Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 410'de gözlenen pik [M+H⁺] C₂₆H₂₄NO₃B kapalı formülüyle L³-B² yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 409.28 g/mol'dür. Yaklaşık intesite ise MS kromatogramında 3x10⁵ dolaylarındadır.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA



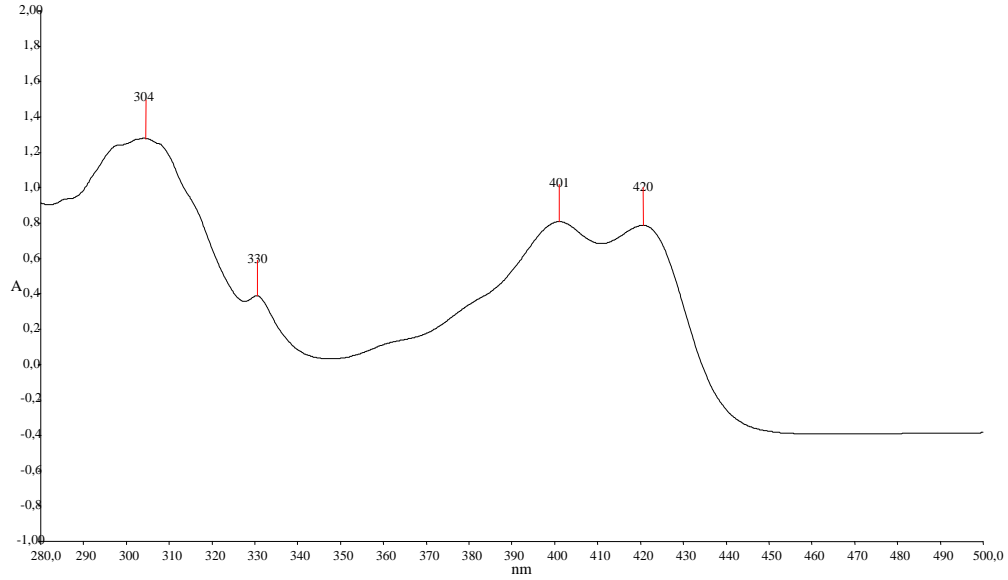
Şekil 4. 59 L³-B² Bileşiğinin Kütle Spektromu

IR Spektrum Sonuçları: 1376 - 1345 cm⁻¹ B-O gerilmesi, 1059 cm⁻¹ ve 1017 cm⁻¹ B-C titreşimi, 752 cm⁻¹ B-Ph titreşimi, 3052 cm⁻¹ deki aromatik C-H gerilmesi, 2961 cm⁻¹ alifatik C-H titreşimi, 1607 cm⁻¹'de C=N gerilme titreşimi, 1168 cm⁻¹'de Ar-O gerilme titreşimi, 1127 cm⁻¹'de alifatik C-N titreşimi gözlenmektedir. 1625 cm⁻¹ de görülen titreşim ise aromatik C=C gerilmesine aittir. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. 60 L³-B² Bileşiğinin IR Spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: THF:DMSO içerisinde çözülerek elde edilen λ_{\max} değerlerinden; 304 ve 330 nm’de görülen bandlar benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 401 ve 420 nm’deki bantlar ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).



Şekil 4. 61 L³-B² Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

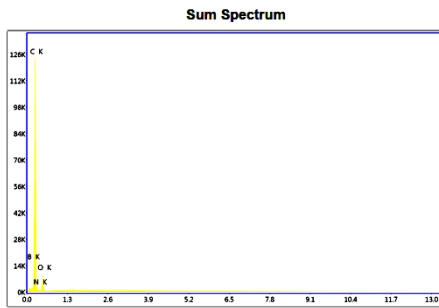
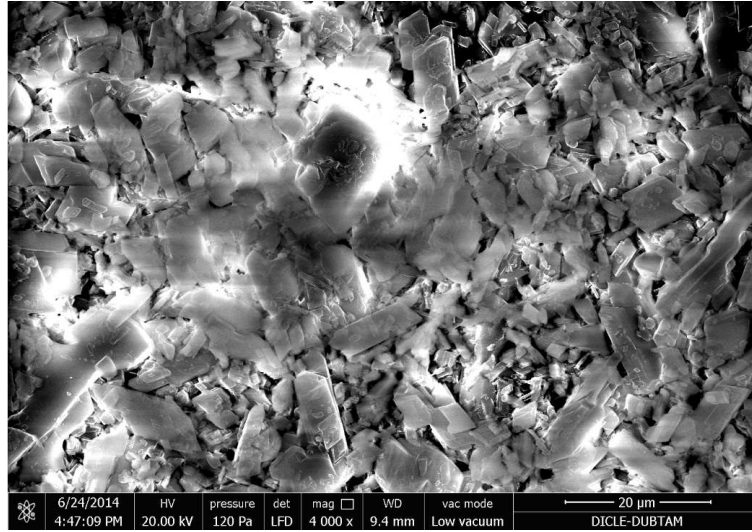
Elementel Analiz Sonuçları: Teorik % C, 76.30; H, 4.61; B, 2.64; N, 3.42; O, 11.73 şeklinde hesaplanmıştır. Deneysel veriler ise aşağıdaki tablodadır.

Çizelge 4. 9 L³-B² Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,890	117,168	0,040	3,60	Ordnr	Nitrogen
2	1,480	5950,836	0,838	76,07	Ordnr	Carbon
4	5,593	953,041	0,042	3,78	Ordnr	Hydrogen
C4	11,877					Sulphur
	Total		1,101	83,45		

SEM-EDX SONUÇLARI: L³-B² bileşiğinin yüzey morfolojisine bakıldığında farklı parçacık boyutlu heterojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Bileşiğin görüntüsü parçalanmış küçük dikdörtgen prizma geometrisine benzemektedir. Kısmi olarak da topaklanma söz konusudur. Bileşiğin eş zamanlı EDX analizi kullanılarak, lokal haritalama tekniğiyle % 10.35 bor içerdiği de tespit edilmiştir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).

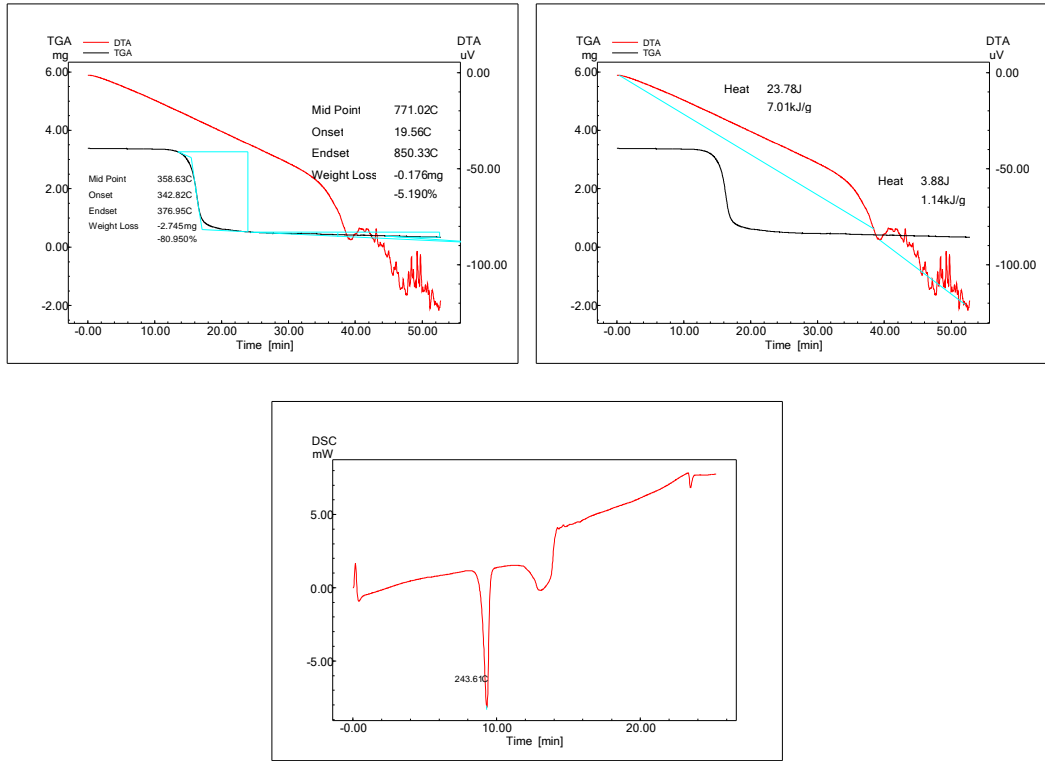
4.BULGULAR VE TARTIŞMA



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int. Error
B K	9.12	10.35	9.5	0.01
C K	75.49	77.19	431.8	0
N K	5.92	5.19	6.2	0.01
O K	9.47	7.27	35.4	0

Şekil 4. 62 L^3-B^2 Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

TGA/DTA/DSC Sonuçları: L^3-B^2 bileşiğinin termogramları incelendiğinde; yaklaşık 342 °C'ye kadar yapıda hiçbir kütle kaybı olmamıştır. Bu noktadan sonra ise biri hızlı(kısa sürede) diğeri yavaş(uzun süreli) olmak üzere 2 basamakta bozunmaya uğramaktadır. İlk basamakta yaklaşık % 80'lik bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 7.1 kJ/g'lık bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. İkinci basamaktaki bozunma ise % 5'lik bir kütle kaybıyla 1.1 kJ/g'lık bir ısı değişimi gözlenmektedir. DSC eğrisinde 243 °C'de görülen pik bor kompleksi bileşiğinin erime sıcaklığını gösterir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).

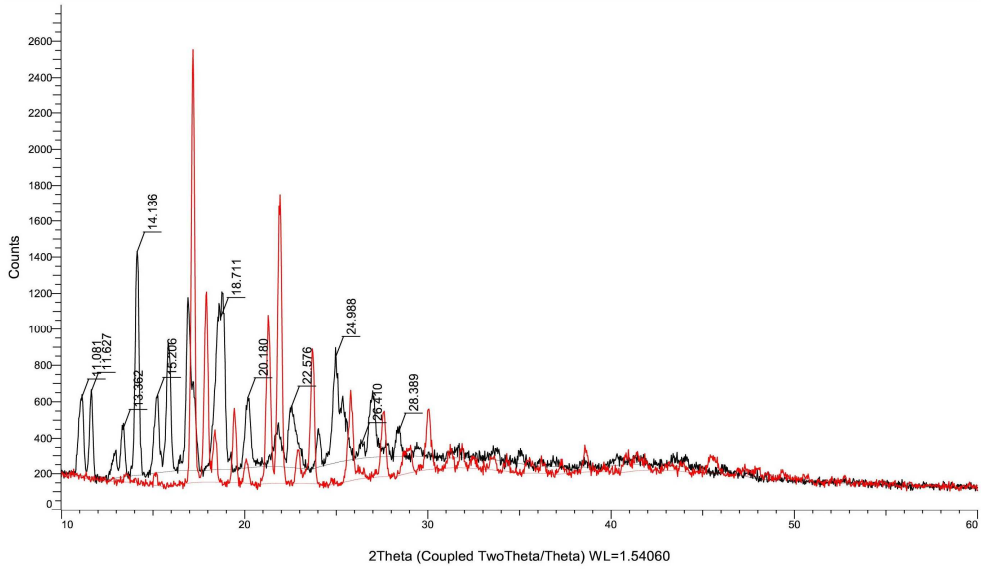


Şekil 4. L^3-B^2 Bileşiğinin TGA, DTA ve DTG

XRD Sonuçları: L^3-B^2 bileşiğinin 2θ (Teta); 10° , 11° , 14° , 15° , 18° , 20° , 22° ve 24° deki yeni pikleri farklı bir madde oluştuğunu doğrular. Bu piklerin veritabanından yorumlanması sonucu borun farklı bileşikleri ile benzer değerlerde olduğu tespit edilmiştir. X-ray kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranının % 53.6, amorf oranının ise % 46.4 olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında elde edilen yeni piklerin integrasyonu ve matematiksel hesaplaması sonucu kristal boyutunun yaklaşık olarak 171-409 Å civarında, FWHM değerinin ise 0.217-0.520 aralığında çıkmıştır. (Khan ve ark. 2013; Neelakantan ve ark. 2008; Oz ve ark. 2013; Parsons ve ark. 2013).

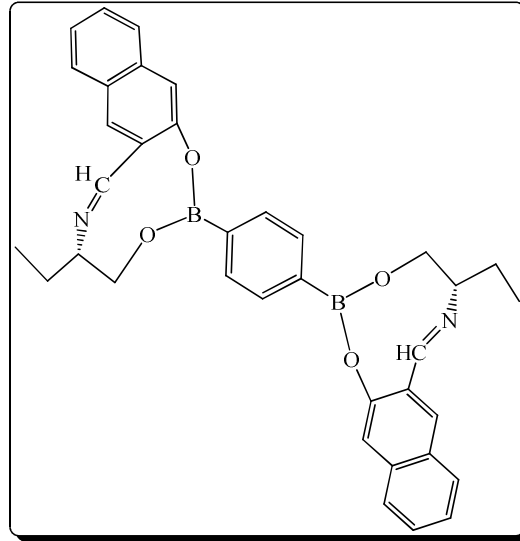
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



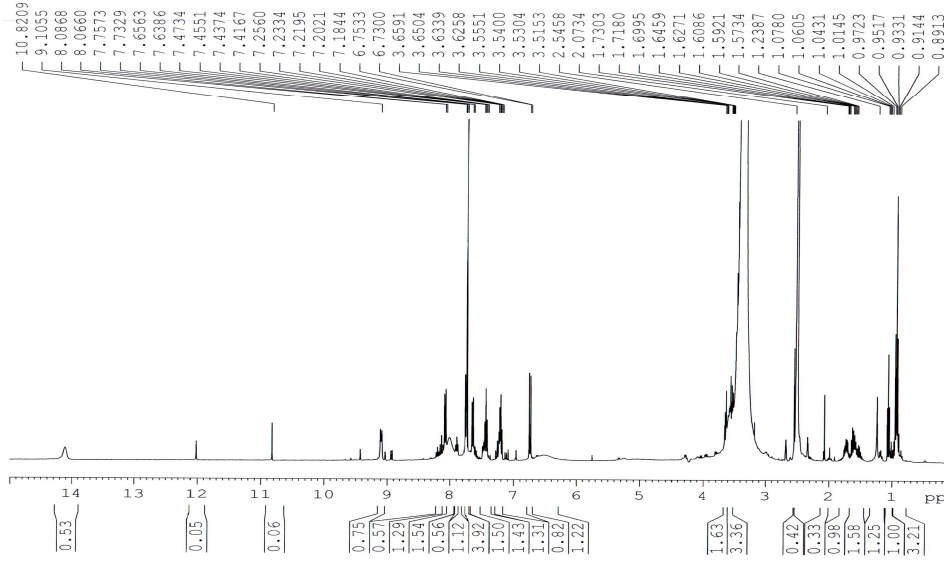
Şekil 4. 64 L³-B² Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

4.11. 1-((*S,E*)-5-etil-4,5-dihidro nafto[2,3-*h*][1,3,6,2]diokso azaboronik-2-il)-4-((*S,Z*)-5-etil-4,5-dihidro naphtho[2,3-*h*] [1,3,6,2]diokso aza boronik-2-il) benzene Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L³-B³)



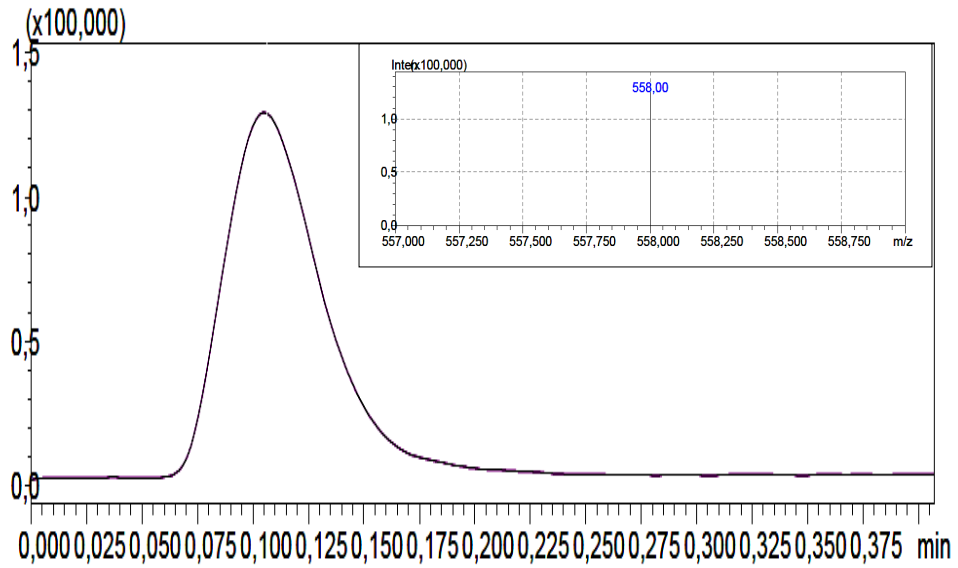
¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.08$ ppm'de görülen singlet pik azometin grubunda (CH=N) bulunan protona ait piktir. $\delta=6.73-7.75$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H pikleridir. $\delta=1.06$ ppm'deki pik ise alifatik zincirdeki protonlardan ileri gelmektedir. $\delta=1.01$ ppm'deki mulriplet pikler N-CH-'a aittir. $\delta=0.89-0.97$ ppm'deki

çoklu pikler $-\text{CH}_3$ 'e, $\delta=1.60-1.71$ ppm'deki pikler ise $-\text{CH}_2-$ 'ye aittir (Barba & Santillan 2005).



Şekil 4. 65 $\text{L}^3\text{-B}^3$ Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu

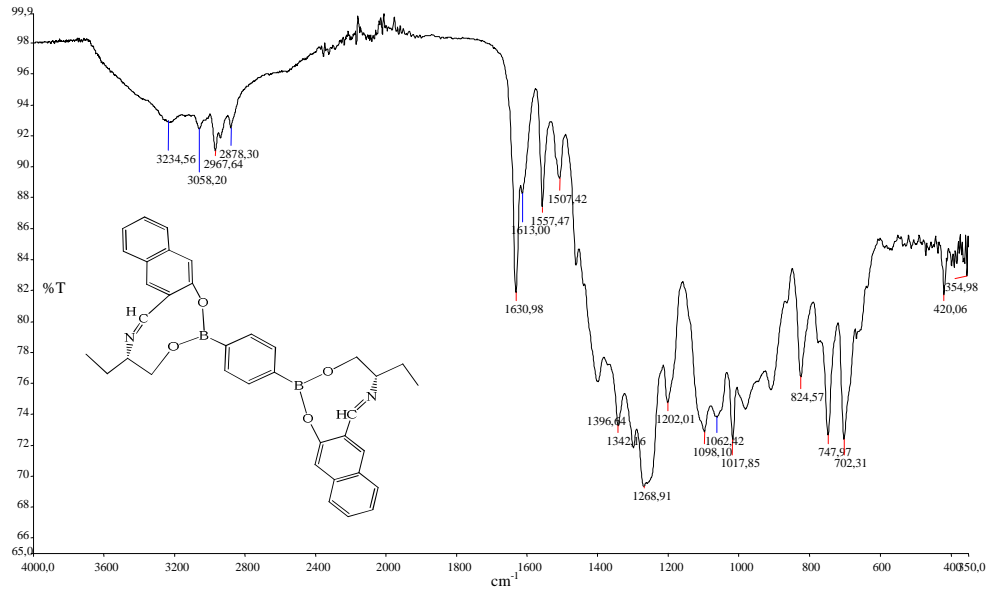
Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 558'de gözlenen pik $[\text{M}+\text{H}^+]$ $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{B}_2$ kapalı formülüyle $\text{L}^3\text{-B}^3$ yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 557.29 g/mol'dür. Yaklaşık intesite ise MS kromatogramında 1.5×10^5 dolaylarındadır.



Şekil 4. 66 $\text{L}^3\text{-B}^3$ Bileşiğinin Kütle Spektrumu

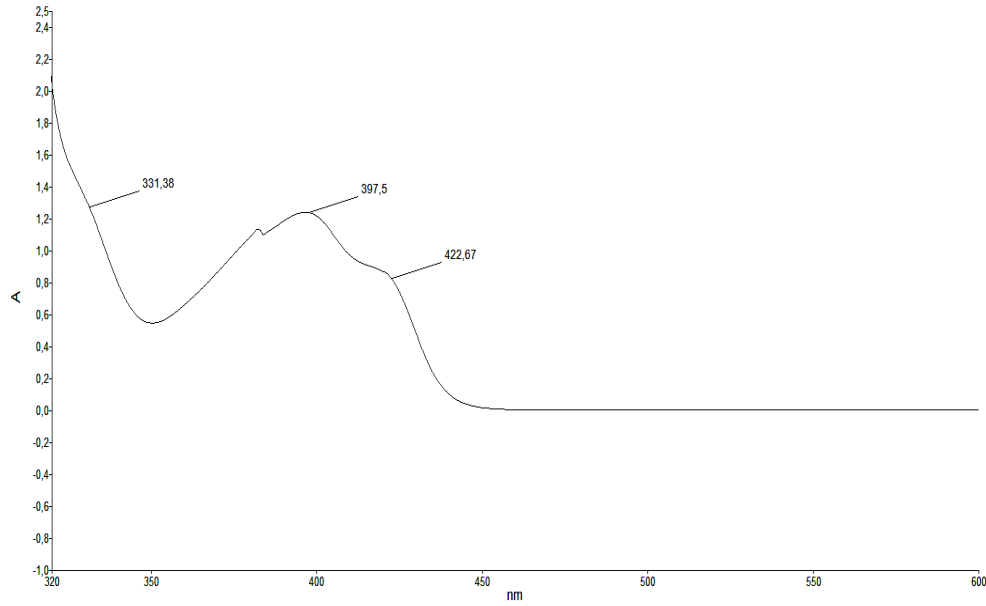
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

IR Spektrum Sonuçları: 1342 cm^{-1} B-O gerilmesi, 1062 cm^{-1} B-C titreşimi, 747 cm^{-1} B-Ph titreşimi, 3055 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilmesi, 2967 cm^{-1} alifatik C-H titreşimi, 1613 cm^{-1} 'de C=N gerilme titreşimi, 1127 cm^{-1} 'de alifatik C-N titreşimi, 1150 cm^{-1} 'de Ar-O gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1630 cm^{-1} de görülen titreşim ise aromatik C=C gerilmesine aittir. (Oueslati 2011; Buechi 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. L^3-B^3 Bileşiğinin IR spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: DMSO içerisinde çözülerek elde edilen λ_{max} değerlerinden; 331nm'de görülen band benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 397 ve 422 nm'deki bantlar ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).



Şekil 4. 68 L³-B³ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

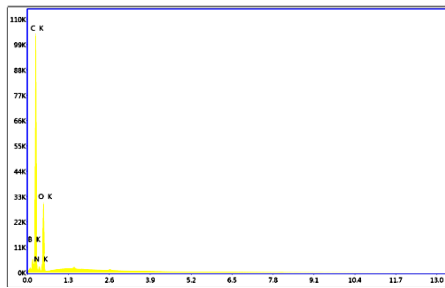
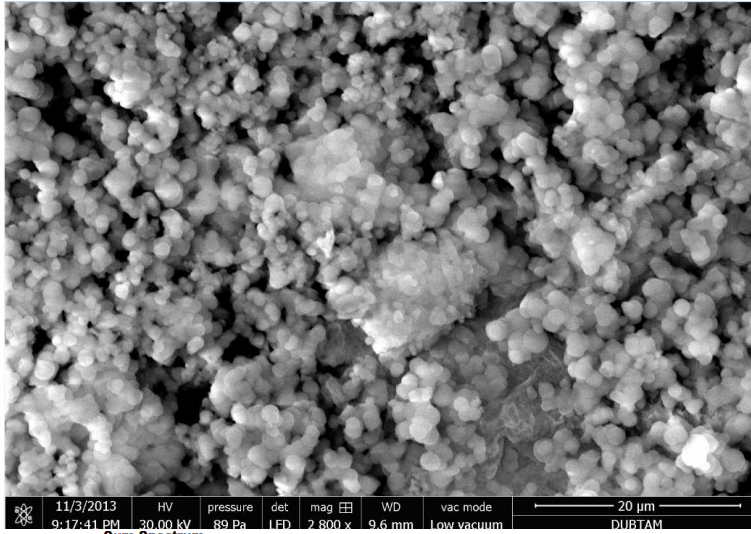
Elementel Analiz Sonuçları: Teorik % C, 58.51; H, 4.91; B, 3.73; N, 4.83; O, 11.03 olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar ise aşağıdaki tablodadır.

Çizelge 4. 10 L³-B³ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,893	169,745	0,057	4,97	Ordnr	Nitrogen
2	1,510	4804,670	0,667	57,69	Ordnr	Carbon
3	5,753	1037,996	0,045	3,93	Ordnr	Hydrogen
C4	11,877					Sulphur
	Total		1,157	66,58		

SEM-EDX SONUÇLARI: L³-B³ bileşiğinin yüzey morfolojisine bakıldığında homojen bir dağılım sergilediği ve topaklanmış boncuklar şeklinde bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Düşük vakum modunda (yalıtkan olduğu için seçildi), yaklaşık 3000 kat büyütme ile yapılan görüntüleme işlemi sonucu EDX spektrumu incelenerek yaklaşık % 17.62 oranında bor elementine rastlanmıştır. Toplam intensite ise % 0 hata ile 22.7 civarındadır. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).

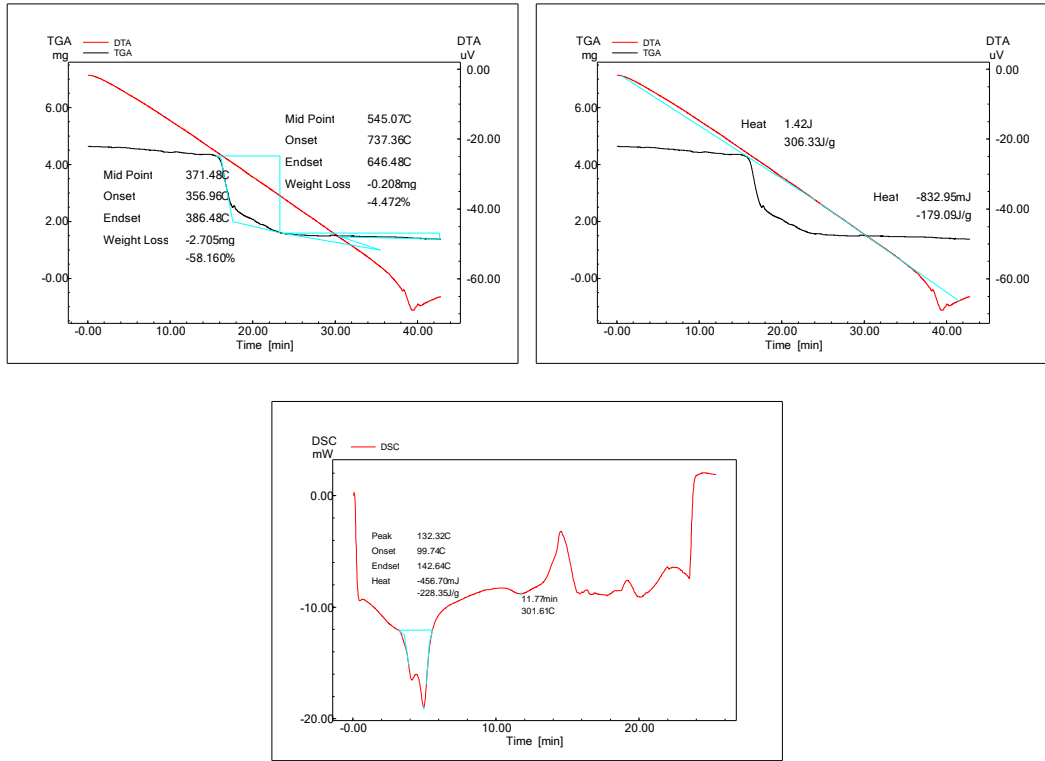
4.BULGULAR VE TARTIŞMA



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int. Error
B K	15.29	17.62	22.7	0
C K	61.24	63.51	371.1	0
N K	5.33	4.74	9.8	0.01
O K	18.15	14.13	121.3	0

Şekil 4. 69 L³-B³ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

TGA/DTA/DSC Sonuçları: L³-B³ bileşiğinin termogramları incelendiğinde; yaklaşık 356 °C'ye kadar yapıda belirgin bir kütle kaybı olmamıştır. Bu noktadan sonra ise biri hızlı(kısa sürede) diğeri yavaş(uzun süreli) olmak üzere 2 basamakta bozunmaya uğramaktadır. İlk basamakta yaklaşık % 58'lik bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 306 j/g'lık bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. İkinci basamaktaki bozunma ise % 4.5'lik bir kütle kaybıyla 180 j/g'lık bir ısı açığa çıkmıştır. DSC eğrisinde 99-140 °C aralığında görülen endotermik pikler yapıya adsorbe olmuş su moleküllerinin uzaklaşması olarak, 301 °C'deki zayıf endotermik pik ise erime sıcaklığı olarak yorumlanmaktadır. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).

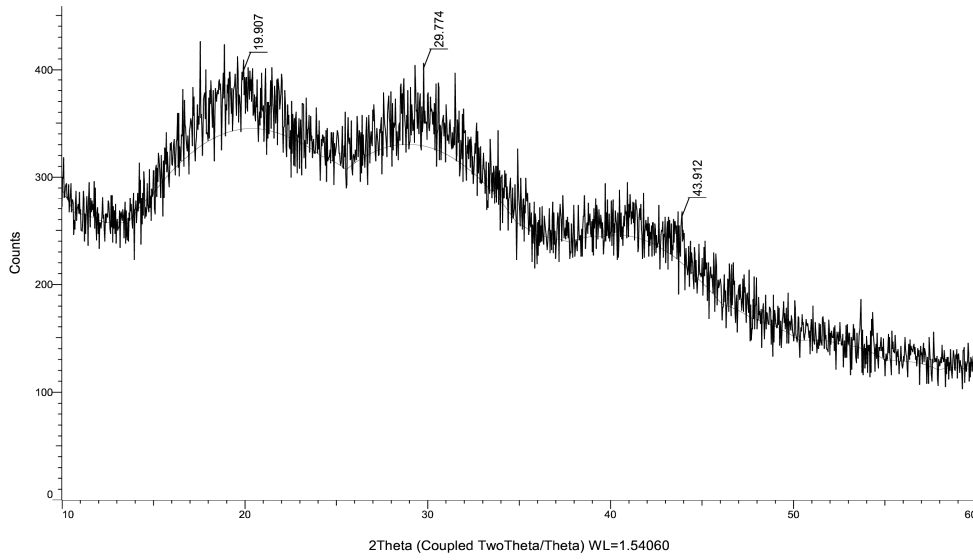


Şekil 4. $70 L^3-B^3$ Bileşiğinin TGA, DTA ve DTG Termogramı

XRD Sonuçları: L^3-B^3 bileşiğinin yaklaşık olarak 2θ (Teta); 19° , 29° , ve 43° 'de pikleri görülmektedir. Yapının amorf olmasından ve de su içerme ihtimalinden dolayı pikler oldukça yayvan çıkmıştır. Bu piklerin veritabanından yorumlatılması sonucu borun farklı bileşikleri ile benzer değerlerde olduğu da tespit edilmiştir. X-ray kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranının % 18.5, amorf oranının ise % 81.5 olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında elde edilen yeni piklerin integrasyonu ve matematiksel hesaplaması sonucu kristal boyutunun yaklaşık olarak 32-38 Å civarında, FWHM değerinin ise 2.3-2.7 aralığında çıkmıştır. (Khan ve ark. 2013; Neelakantan ve ark. 2008; Oz ve ark. 2013; Parsons ve ark. 2013).

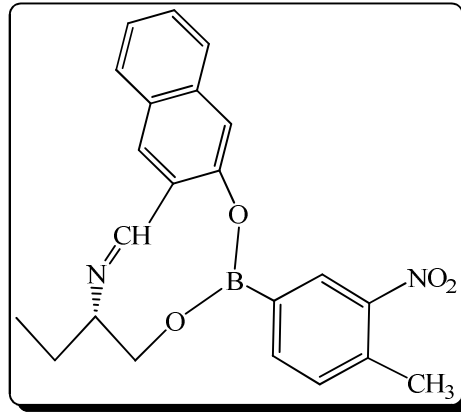
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

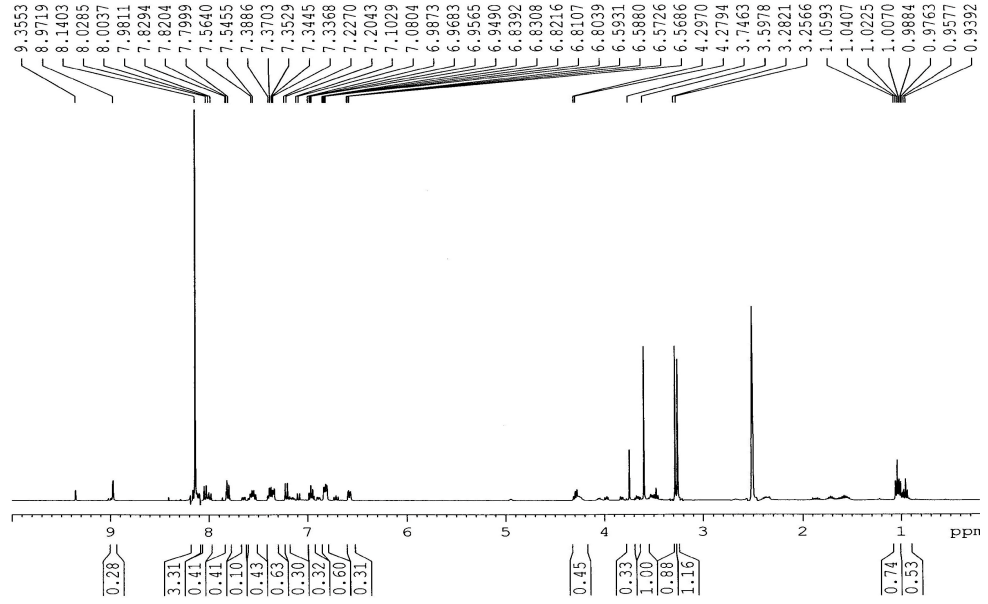


Şekil 4. 71 L³-B³ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

4.12. (S,Z)-5-etil-2-(4-metil-3-nitrofenil)-4,5-dihidro naphtho [2,3-h] [1,3,6,2] diokso aza boronik Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (L³B⁴)

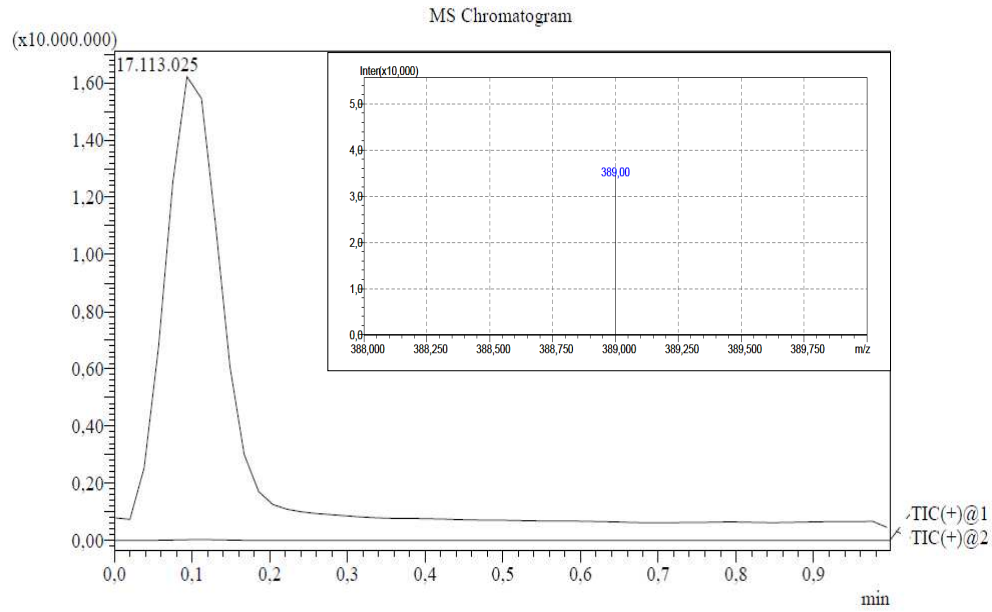


¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.14$ ppm'de görülen singlet pik azometin grubunda (CH=N) bulunan protona ait piktir. $\delta=6.56-7.82$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H pikleridir. $\delta=0.93-0.98$ ppm -CH₃'e, $\delta=1.00-1.05$ ppm -CH₂-'ye, $\delta=3.74$ ppm ise Ar-CH₃ protonlardan ileri gelmektedir. (Barba & Santillan 2005).



Şekil 4. 72 L^3-B^4 Ligandının 1H NMR Spektrumu

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 389'de gözlenen pik $[M+H]^+$ $C_{22}H_{21}N_2O_4B$ kapalı formülüyle L^3-B^4 yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 388.22 g/mol'dür. Yaklaşık intensite ise MS kromatogramında 3.5×10^7 dolaylarındadır.

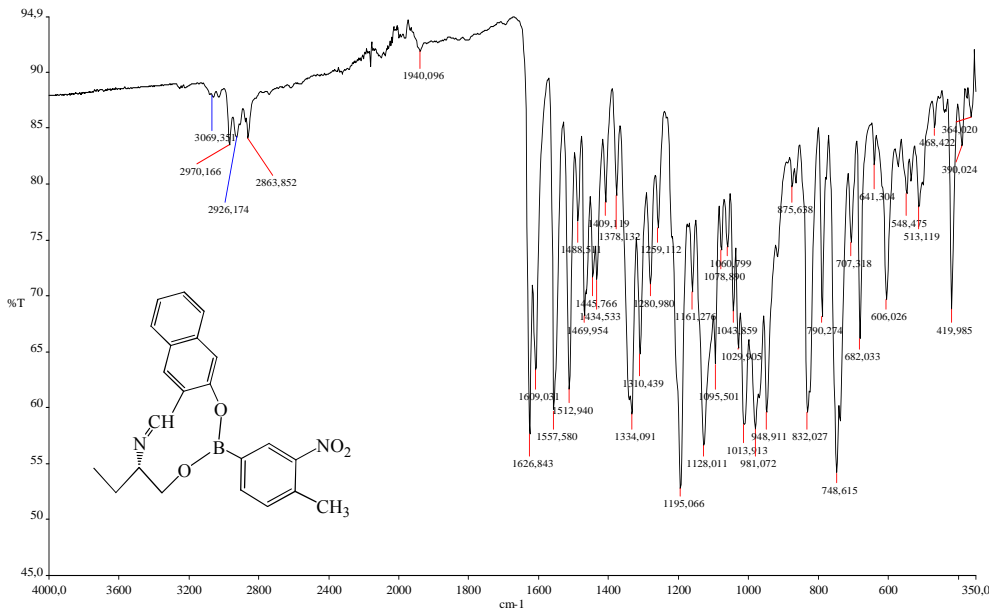


Şekil 4. 73 L^3-B^4 Ligandının Kütle Spektrumu

IR Spektrum Sonuçları: 1378 - 1334 cm^{-1} B-O gerilmesi, 1078 cm^{-1} ve 1013 cm^{-1} B-C titreşimi, 748 cm^{-1} B-Ph titreşimi, 3069 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilmesi, 2970 cm^{-1}

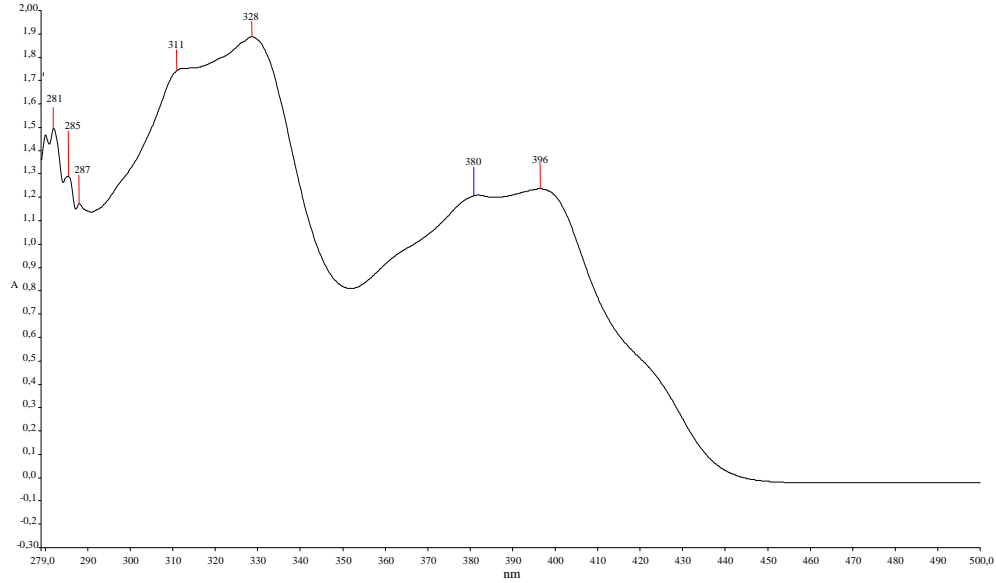
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

alifatik C-H titreşimi, 1609 cm^{-1} 'de C=N gerilme titreşimi, 1469 cm^{-1} Ar-CH₃ titreşimi, 1127 cm^{-1} 'de alifatik C-N titreşimi, 1195 cm^{-1} 'de Ar-O gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1626 cm^{-1} de görülen titreşim ise aromatik C=C gerilmesine aittir. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. 74 L³-B⁴ Bileşiğinin IR spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: THF içerisinde çözülerek elde edilen λ_{max} değerlerinden; 281, 311 ve 328 nm'de görülen bandlar benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 380 ve 396 nm'deki bandlar ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).



Şekil 4. 75 L³-B⁴ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

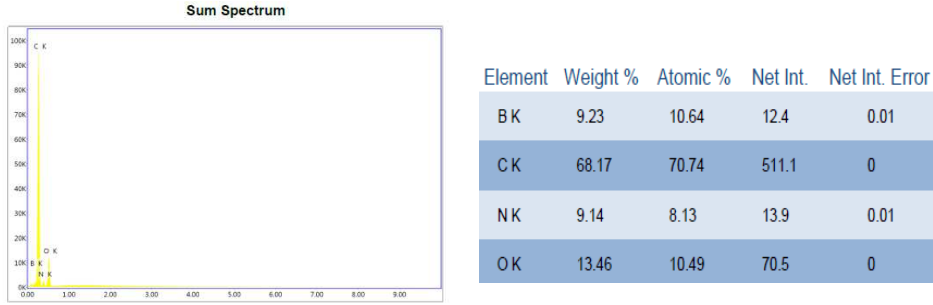
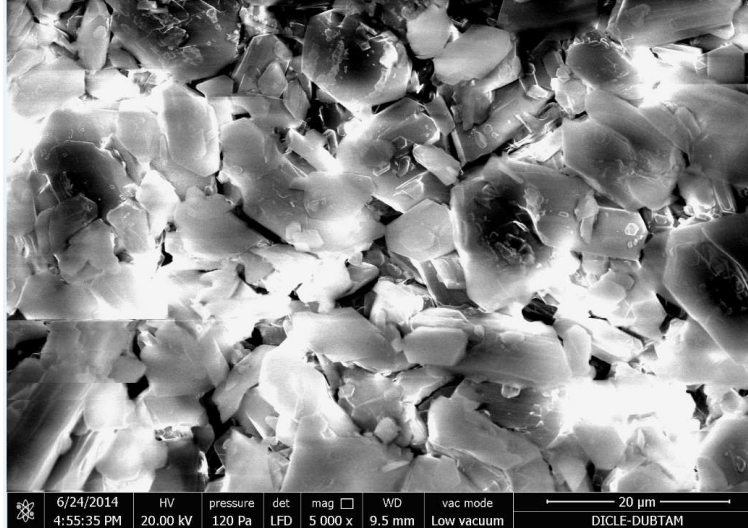
Elementel Analiz Sonuçları: Teorik % C, 68.06; H, 4.45; B, 2.78; N, 7.22; O, 16.48 olarak hesaplanmıştır. Deneysel veriler ise aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

Çizelge 4. 11 L³-B⁴ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,890	220,016	0,074	7,28	Ordnr	Nitrogen
2	1,507	5021,331	0,700	68,38	Ordnr	Carbon
4	5,493	805,625	0,035	3,41	Ordnr	Hydrogen
C4	11,877					Sulphur
	Total		1,023	79,08		

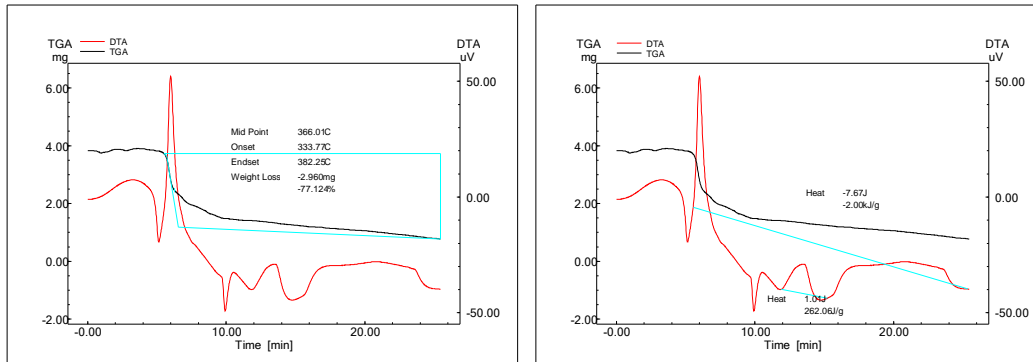
SEM-EDX SONUÇLARI: L³-B⁴ bileşiğinin SEM görüntüleri incelendiğinde boyut olarak heterojen bir dağılımda ve ufalanmış kaya parçaları şeklinde olduğu görülmektedir. Bor kompleksinin oluşumunun desteklenmesi için yapılan EDX analizi sonucu % 10.64 bor içerdiği tespit edilmiştir. C, N ve O'ne ait elementel yüzdeler ve EDX spektrumu da aşağıda yer almaktadır. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).

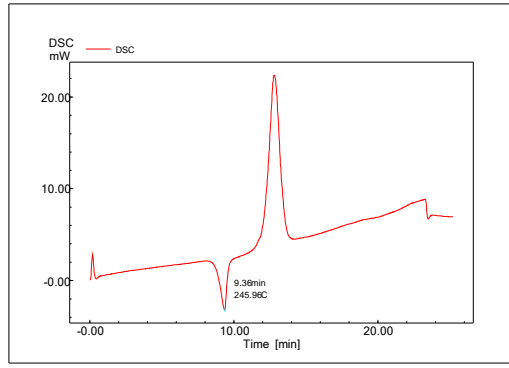
4.BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4. 76 L³-B⁴ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

TGA/DTA/DSC Sonuçları: L³-B⁴ bileşiğinin termogramları incelendiğinde; yaklaşık 333 °C'ye kadar yapıda hiçbir kütle kaybı olmamıştır. Bu noktadan sonra ise kütle hızlıca bozunmaya başlamış ve toplam % 77'lik bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 2 kJ/g'lık bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. DSC eğrisinde ise 245 °C'de görülen endotermik pik erimeye karşılık gelmektedir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).

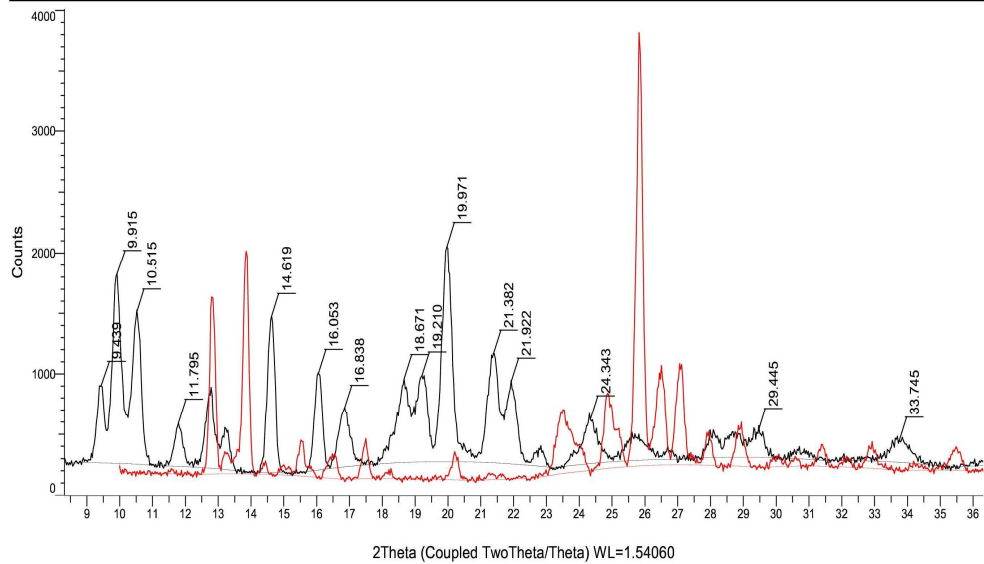




Şekil 4. 77 L³-B⁴ bileşiğinin TGA, DTA ve DSC Termogramı

XRD Sonuçları: Sentezlenen L³-B⁴ bileşiğinin başlangıç maddeleriyle karşılaştırılması sonucu 2θ(Teta); 9°, 10°, 14°, 16°, 19° ve 21°'de yeni pikler görülmüştür. Ayrıca bazı piklerin şiddetlerindeki düşüş ise yine yeni bir maddenin oluştuğunu göstermektedir. X-ray kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranının % 65.2, amorf oranının ise % 34.8 olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında piklerin integrasyonu ve matematiksel hesaplaması sonucu kristal boyutunun yaklaşık olarak 297-381 Å civarında, FWHM değerinin ise 0.232-0.301 aralığında çıkmıştır. (Khan ve ark. 2013; Neelakantan 2008; Oz ve ark. 2013; Parsons ve ark. 2013).

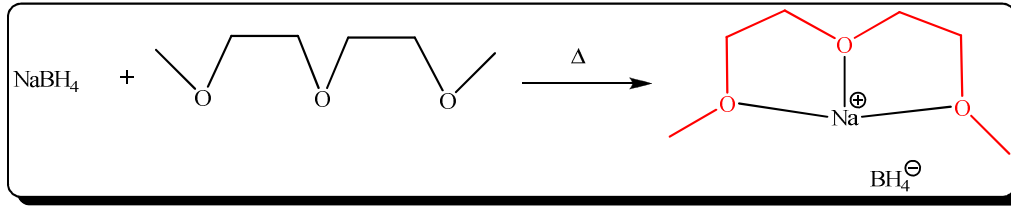
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Şekil 4. 78 L³-B⁴ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

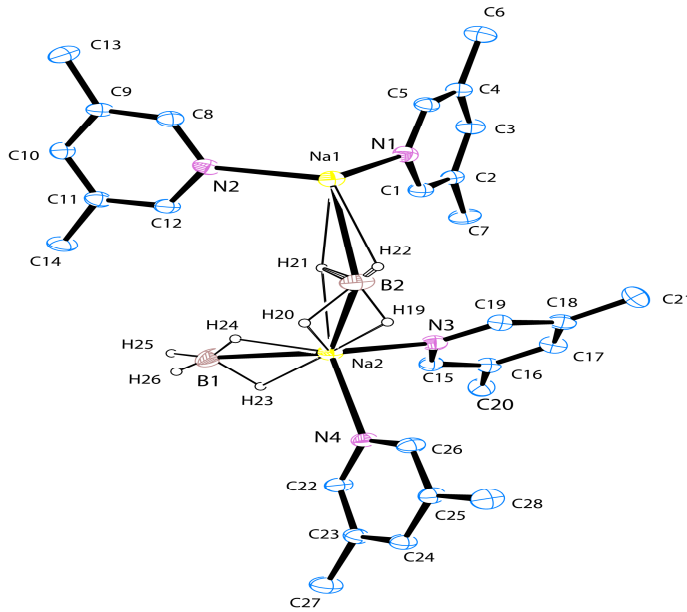
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.13. Sodyum Bor Hidrür ile Dietilen Glikol Dimetil Eterden Kiral Kristallerinin Bulgu ve Sonuçları [$C_6H_{14}NaO_3^+$, H_4B^-] (B^1)



$NaBH_4$ ve dietilen glikol dimetil eterden elde edilen kristaller, 230 uzay grubundan kirale olanları içeren *Sohncke* uzay gruplarının (65 tane) içerisinde yer almaktadır. Elde edilen kristaller oldukça higroskopiktir ve oda koşullarında erimektedir. Kiral yapılı olmasından dolayı kirale indirgemede kullanılmıştır.

4.14. 3,5-Lutidin ve $NaBH_4$ Reaksiyonundan [$C_{14}H_{22}BN_2Na$] Tek Kristallerinin Bulgu ve Sonuçları (B^2)

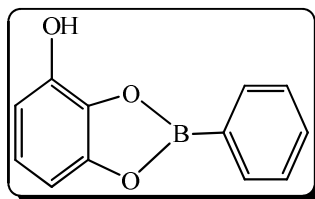


$NaBH_4$ katısı ve 3,5-lutidinden oluşan kristaller oldukça higroskopiktir ve oda koşullarında erimektedir. Kristaller triklinik *P*-1uzay grubundadır. Na atomlarına 2 mol 3,5-lutidin atomu koordine olmuş ve Na atomları da birbirine BH_4 köprüsü üzerinden bağlanmıştır. Kristale ilişkin parametreler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4. 12 C₂₈H₄₄B₂N₄Na₂ kristaline ilişkin parametreler

Parameter	
Kapalı Formül	C ₂₈ H ₄₄ B ₂ N ₄ Na ₂
<i>Mw</i>	504,28 g/mol
Kristal Sistemi	Triclinic
Uzay Grubu	<i>P</i> -1
a(Å)	8.501 (2)
b(Å)	9.260 (2)
c(Å)	20.708 (5)
α(°)	90.093(10)
β(°)	89.974(13)
γ(°)	89.187(15)
Hacim (Å³)	2277.9
Z	4
D_c/g cm⁻³	1.03
Absorpsiyon Katsayısı (Mo Kα)mm⁻¹	0.083
Kristal Ölçüleri (mm)	0.3×0.3×0.2
Theta range for data collection(θ Range/°)	2.20 to 25.50°
Index Ranges	-9<=h<=9, -10<=k<=11, -25<=l<=24
Toplanan Yansıma	10754
Unique reflections, R_{int}	5563 [R(int)=0.1759]
Completeness of theta=25.50°	91.5 %
Refinement Method	Full matrix least-square on F ²
Data / restraints parameters	5563 / 0 / 369
Goodness of fit on F²	0.825
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0853, wR ₂ =0.1723
R indices	R ₁ =0.1756, wR ₂ =0.2154
Largest Diff. peak and hole(e.Å⁻³)	0.230 and -0.311

4.15. 2-fenilbenzo[d][1,3,2]dioksaborol-4-ol Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları

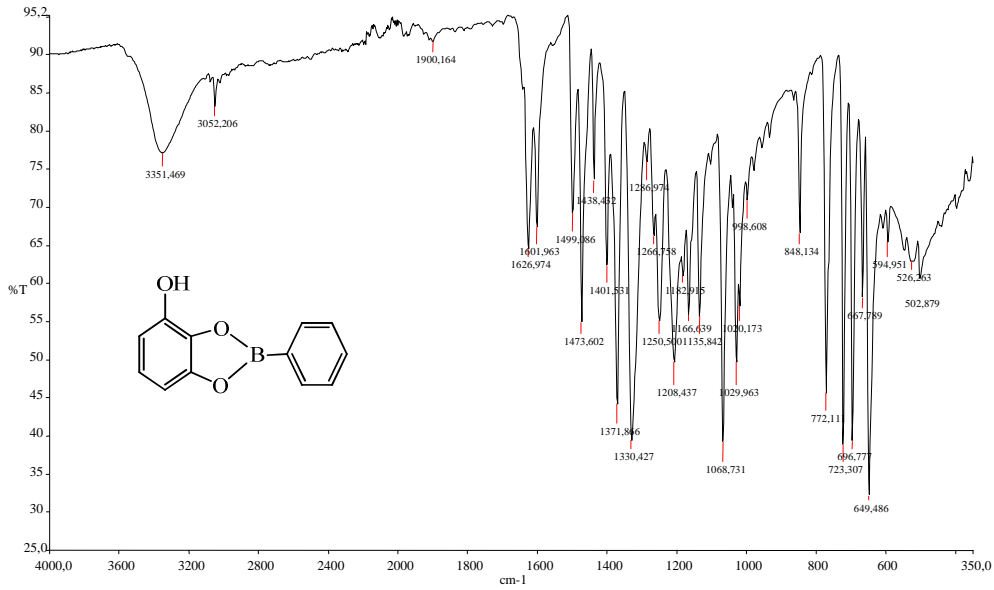
(B³)

Bulgular: Elde edilen B³ kodlu bileşiğin karakterizasyonu literatürde (Kaupp, et al., 2003). yapıldığından dolayı burada sadece birkaç spesifik bilgileri özetlenmiştir. Elde

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

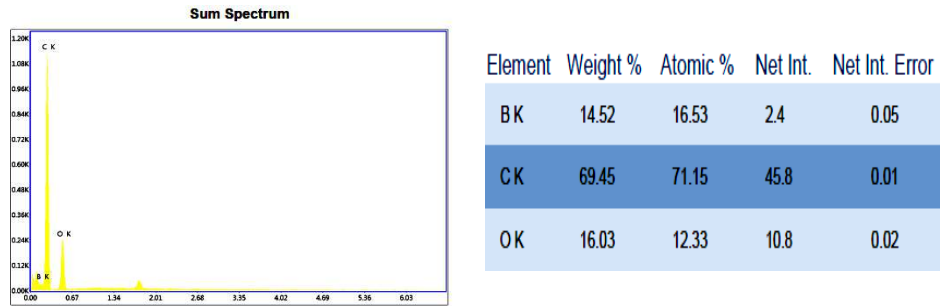
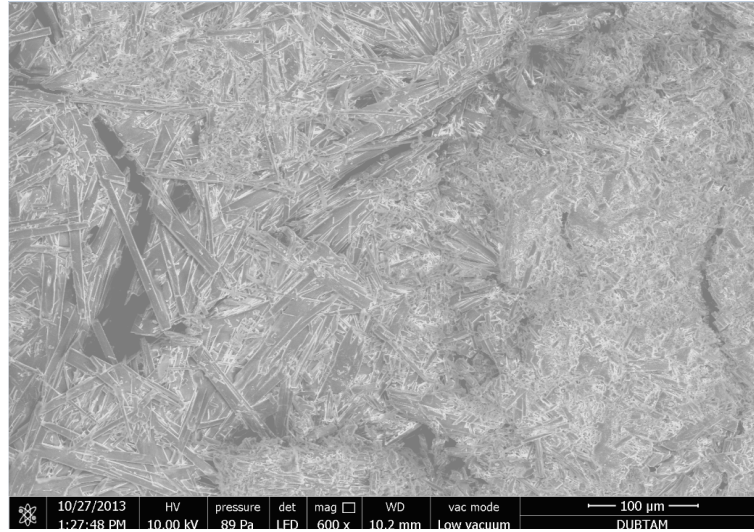
edilen bulgular yapının literatürdeki ile aynı değerlerde olduğunu göstermiştir. **Renk:** Açık Kahverengi **Erime Noktası:** 163-165°C

FT-IR (cm⁻¹): B-O: 1330–1371 cm⁻¹, B-C: 1250 cm⁻¹, ν (Ar-C): 3052, ν (Ar-OH): 3351 cm⁻¹, ν (Ar-O): 1158.



Şekil 4. 79 B³ Bileşiğinin FTIR Spektrumu

SEM-EDX SONUÇLARI: B³ bileşiğinin yüzey morfolojisine bakıldığında homojen bir dağılım sergilediği ancak heterojen bir parçacık boyutunda olduğu görülmektedir. Bileşiğin görüntüsü ise iğnemsı yapıdadır. Uzunlukları ise 50-100 µm arasında değişmektedir. Eş zamanlı EDX analizi kullanılarak, lokal haritalama tekniğiyle % 16.53 bor içerdiği tespit edilmiştir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).

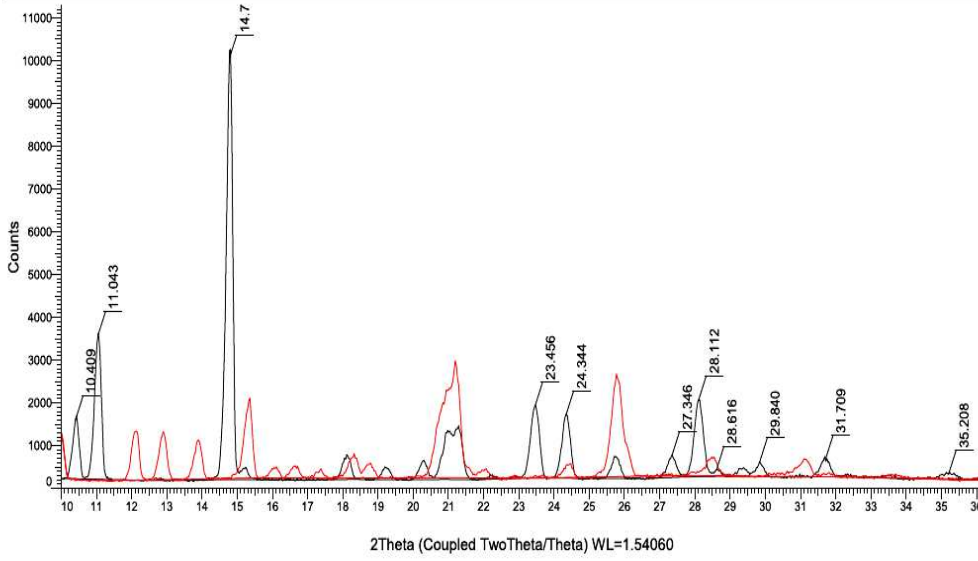


Şekil 4. 80 B³ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

XRD Sonuçları: Sentezlenen B³ bileşiğinin başlangıç maddeleriyle kıyaslanması sonucu 2θ(Teta); 11°, 14°, 23°, 24°, 28° ve 31°'de yeni pikler görülmüştür. X-ray kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranının % 84.5, amorf oranının ise % 15.5 olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında piklerin integrasyonu ve matematiksel hesaplaması sonucu kristal boyutunun yaklaşık olarak 312-460 Å civarında, FWHM değerinin ise 0.193-0.288 aralığında çıkmıştır. Bu değerlerin küçük, piklerin de keskin olması kristal içeriğinin % 85 gibi yüksek bir değerde olması ile uyumludur. (Neelakantan ve ark. 2008; Raman ve ark. 2014; Raman ve ark. 2014; Singh ve Baranwal 2012).

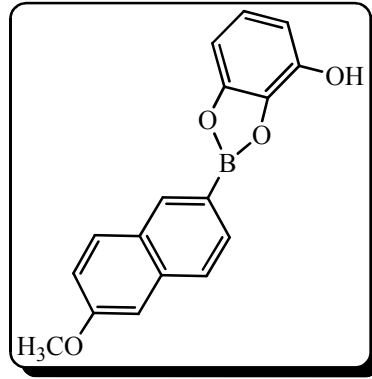
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

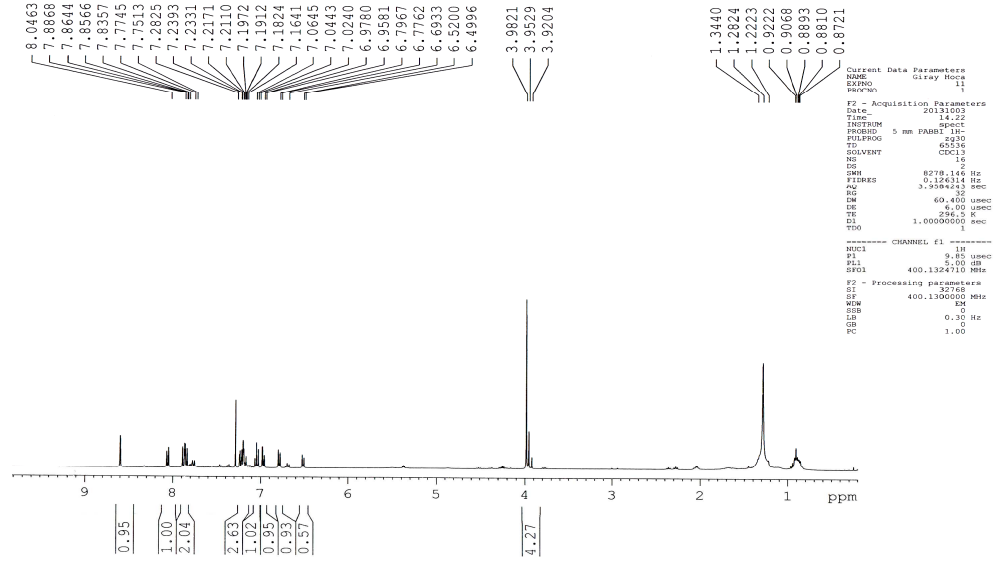


Şekil 4. 81 B³ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

4.16. 2-(6-metoksi naftalen-2-il)benzo[d][1,3,2]dioksa borol-4-ol Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (B⁴)

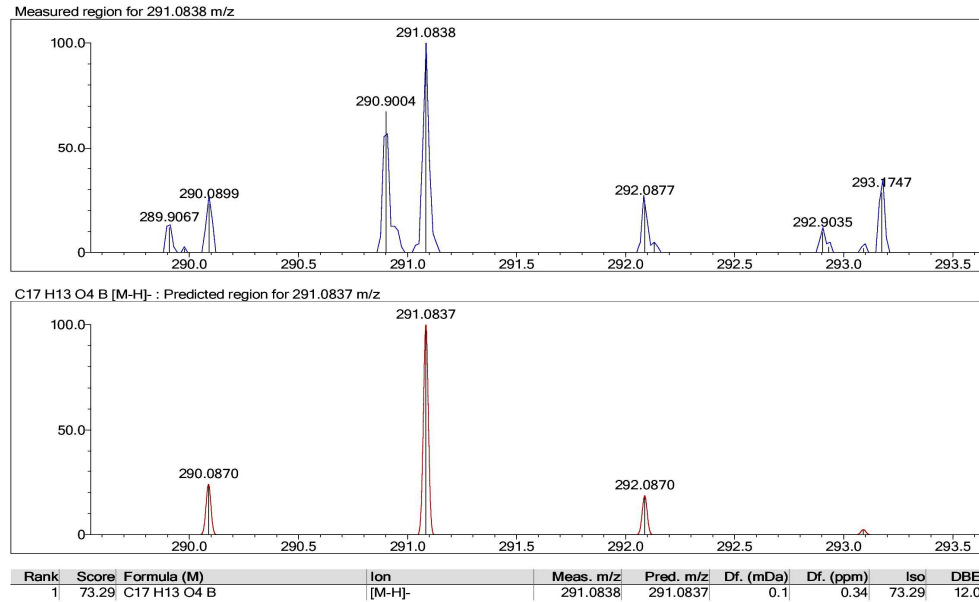


¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=5.40$ ppm'de görülen zayıf pik Ar-OH'a bulunan protona ait piktir. $\delta=6.49-7.88$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H ve naftalin yapısındaki proton pikleridir. $\delta=3.95$ ppm'de görülen singlet ise naph-OCH₃'deki metil protonlarına aittir. (Barba ve Santillan 2005; Knapp ve ark. 2009).



Şekil 4. 82 B⁴ bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 291.08'de gözlenen pik [M-H]⁺ C₁₇H₁₃BO₄ kapalı formülüyle B⁴ yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 292.09 g/mol'dür. Yaklaşık intensite ise MS kromatogramında 1x10⁶ dolaylarındadır.

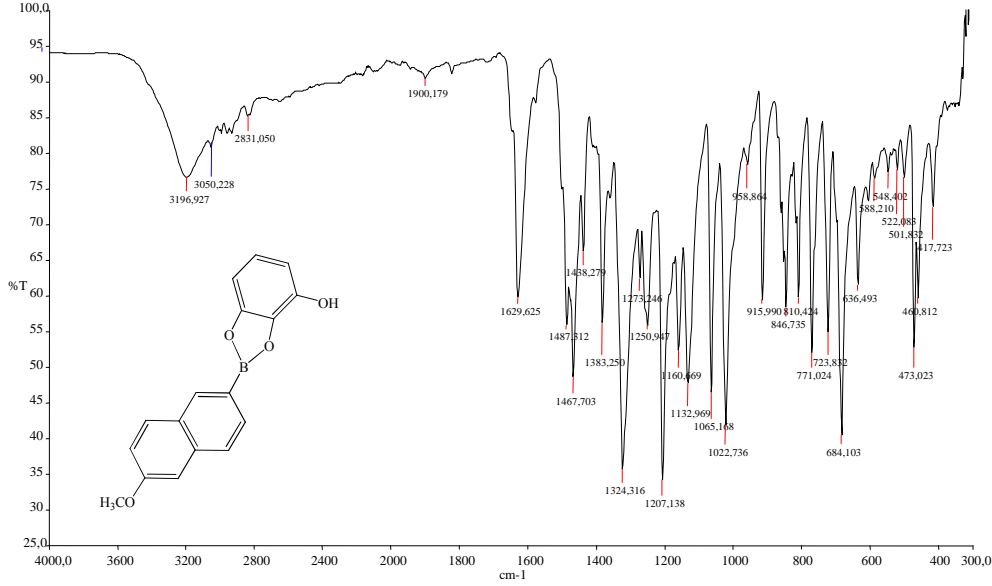


Şekil 4. 83 B⁴ bileşiğinin kütle spektrumu

IR Spektrum Sonuçları: 1383 - 1324 cm⁻¹ B-O gerilmesi, 1065 cm⁻¹ ve 1022 cm⁻¹ B-C titreşimi, 723 cm⁻¹ B-Ph titreşimi, 3050 cm⁻¹ deki aromatik C-H gerilmesi, 3196 cm⁻¹

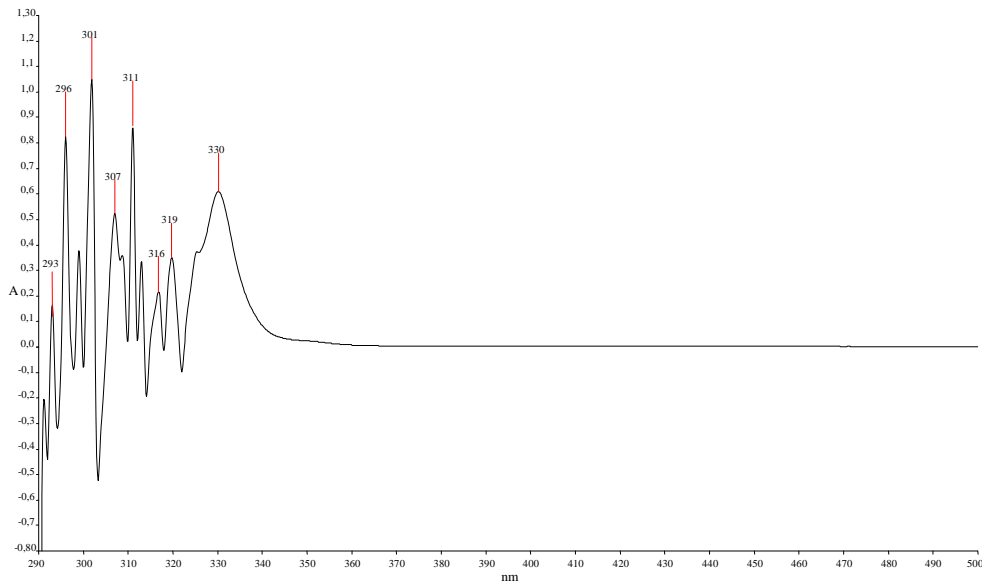
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Ar-OH titreşimi, 3127 cm^{-1} 'de alifatik C-N titreşimi, 1160 cm^{-1} 'de Ar-O gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1629 cm^{-1} de görülen titreşim ise aromatik C=C gerilmesine aittir. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. 84 B⁴ Bileşiğinin IR Spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: Aseton içerisinde çözülerek elde edilen λ_{max} değerlerinden;



Şekil 4. 85 B⁴ Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

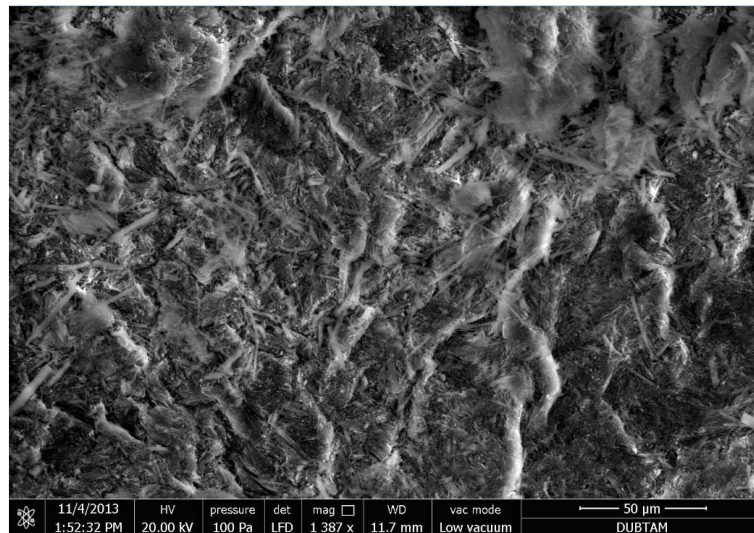
296-311 nm aralığında görülen pikler benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 319 ve 330 nm'deki pikler ise serbest OH ve B(OH) gruplarındaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).

Elementel Analiz Sonuçları: Teorik C, 69.90; H, 4.49; B, 3.70; O, 21.91 şeklinde bulunmuştur. Deneysel olarak ise aşağıdaki çizelgedeki şekildedir.

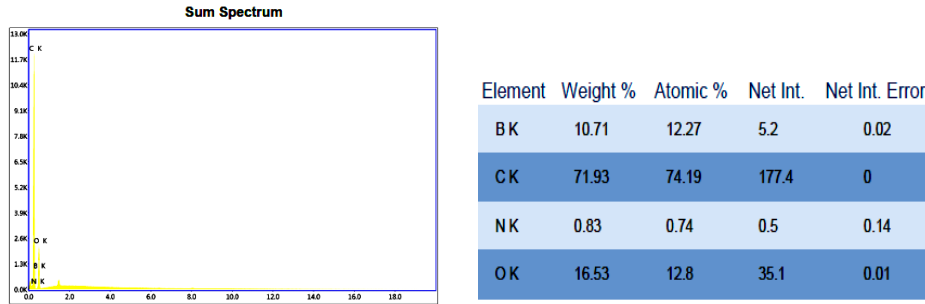
Çizelge 4. 13 B⁴ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
C1	0,920					Nitrogen
2	1,600	5878,352	0,758	70,86	Ordnr	Carbon
3	4,720	1366,752	0,046	4,29	Ordnr	Hydrogen
4	12,397	6,821	0,002	0,17	Ordnr	Sulphur
	Total		1,070	75,33		

SEM-EDX SONUÇLARI: B⁴ bileşiğinin yüzey morfolojisine bakıldığında tek fazlı, heterojen dağılımlı tütün veya pamuk yapısında bir imaja sahiptir. 100 Pa'lık basınç altında, düşük vakumda ve 1500 kata yakın bir oranda büyütme ile görüntü elde edilmiştir. % 12.27 oranında bor içeren bileşiğin EDX sonuçları spektrum ve tablo olarak aşağıda verilmiştir. Gözlenen bor yüzdesi yapıdaki bor elementini doğrulamaktadır. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).

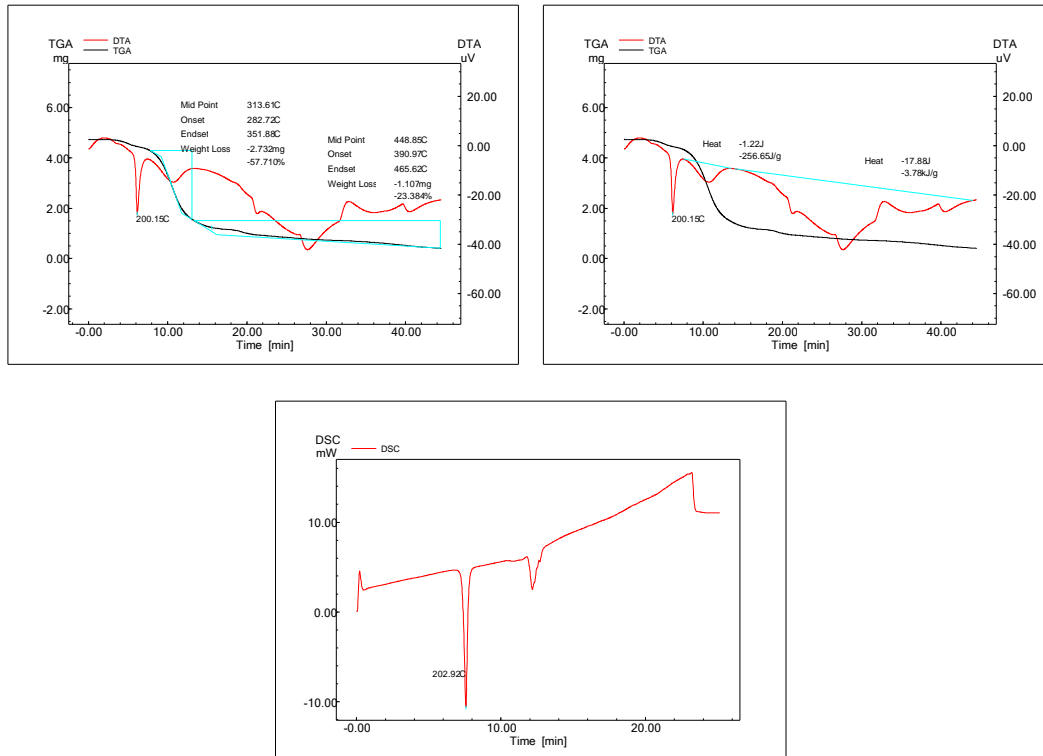


4.BULGULAR VE TARTIŞMA



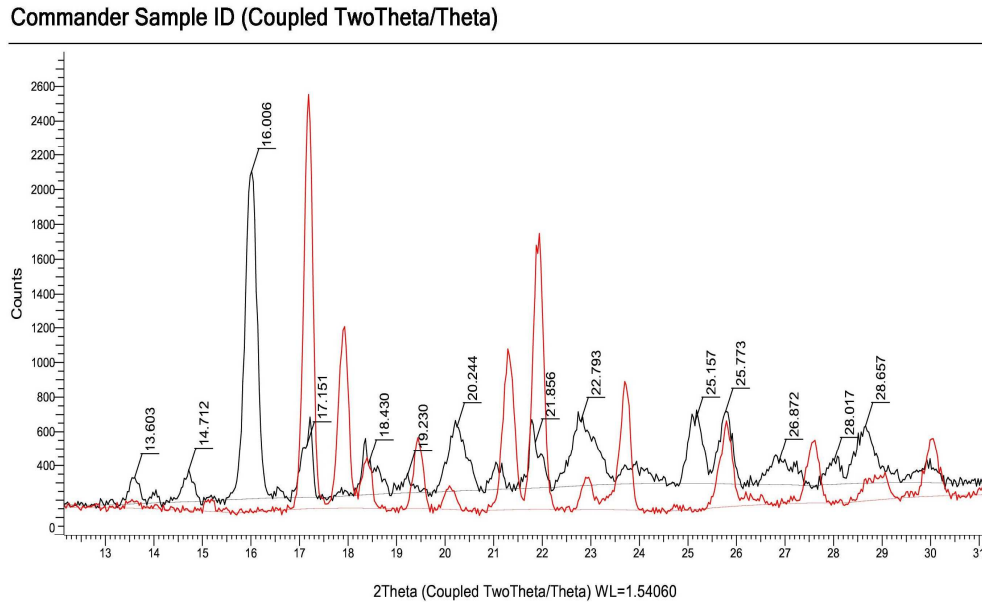
Şekil 4. 86 B⁴ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

TGA/DTA/DSC Sonuçları: B⁴ bileşiğinin termogramları incelendiğinde; yaklaşık 282 °C'ye kadar yapıda belirgin bir kütle kaybı olmamıştır. Bu noktadan sonra ise biri hızlı(kısa sürede) diğeri yavaş(uzun süreli) olmak üzere 2 basamakta bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamakta yaklaşık % 58'lik bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 256 j/g'lık bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. İkinci basamaktaki bozunma ise % 23.5'lik bir kütle kaybıyla 3.78 kJ/g'lık bir ısı açığa çıkmıştır. 202 °C'de görülen DSC piki erime noktasından ileri gelmektedir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).



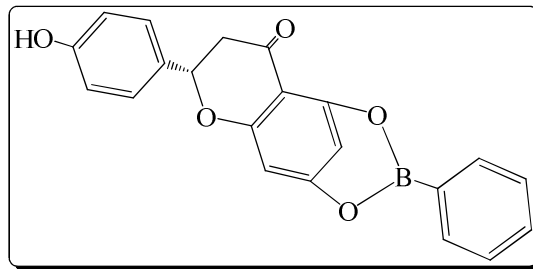
Şekil 4. 87 B⁴ bileşiğinin TGA, DTA ve DTG Termogramı

XRD Sonuçları: Sentezlenen B⁴ bileşiğinin başlangıç maddeleriyle kıyaslanması sonucu 2θ(Teta); 13°, 14°, 16°, 20°, 22° ve 25°'de yeni pikler görülmüştür. X-ray kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranının % 47.6, amorf oranının ise % 52.4 olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında piklerin integrasyonu ve matematiksel hesaplaması sonucu kristal boyutunun yaklaşık olarak 270-405 Å civarında, FWHM değerinin ise 0.220-0.331 aralığında çıkmıştır. Veritabanından elde edilen piklerin yorumlanması sonucu da bor türevi bileşiklere rastlanmıştır. Bu da bize maddemizin bor destekli yeni bir bileşik olduğunu gösterir. (Neelakantan ve ark. 2008; Mahalakshmi ve ark. 2014; Raman ve ark. 2014; Singh ve Baranwal 2012).



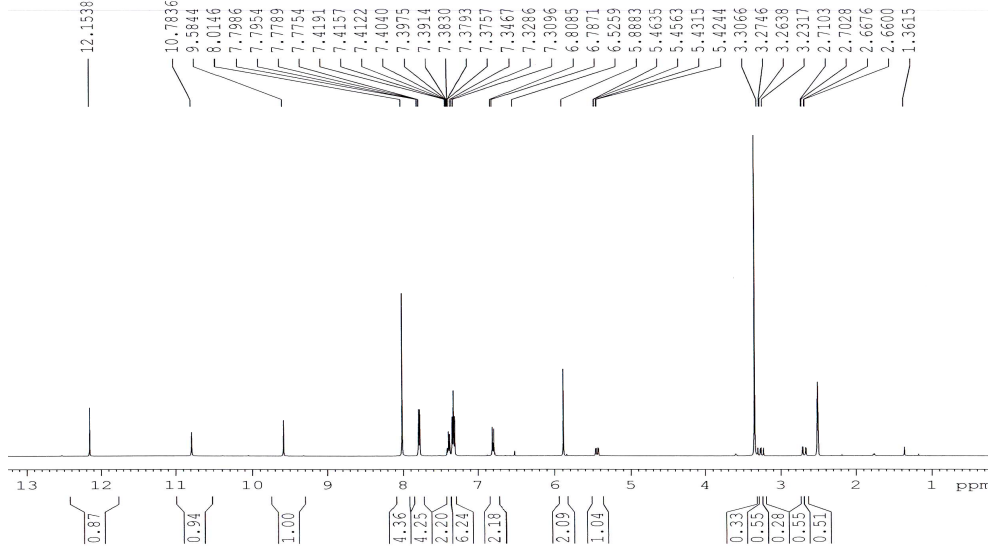
Şekil 4. 88 B⁴ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

4.17. (5S)-5-(4-hidroksifenil)-11-fenil-6,10,12-trioksa-11-boratri siklo [7.3.1.0^{2,7},7] trideka-1(13),2(7),8-trien-3-on Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (B⁵)



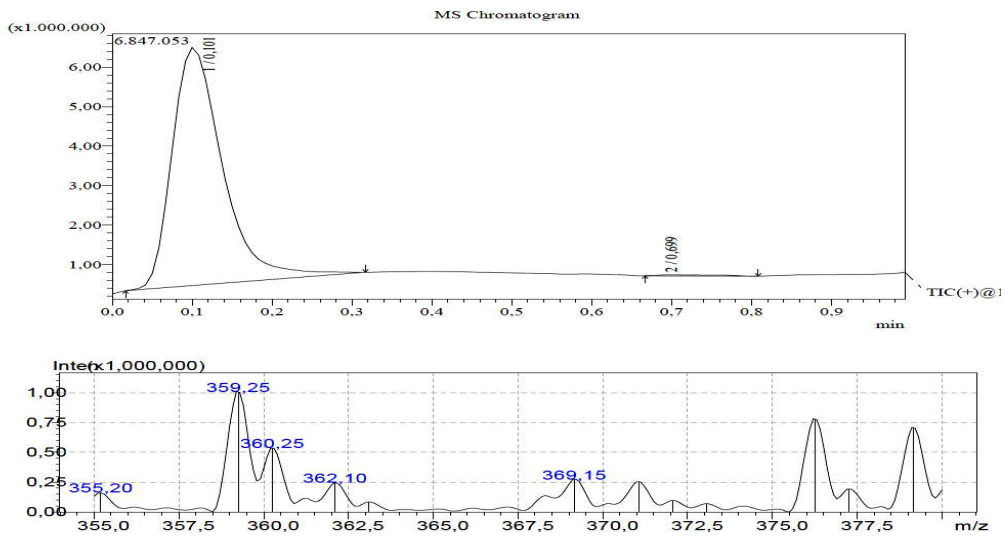
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=5.44$ ppm'de görülen zayıf pik Ar-OH'a bulunan protona ait piktir. $\delta=6.52-8.01$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H yapılarındaki proton pikleridir. Çözünürlük az olduğundan alifatik protonlar net bir şekilde gözlenememiştir. (Knapp ve ark. 2009).



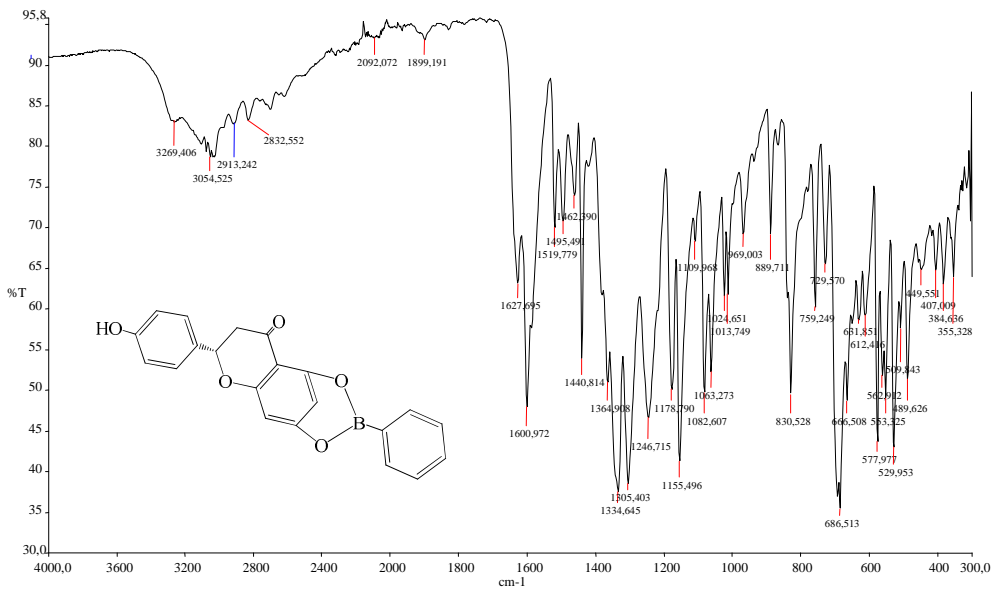
Şekil 4. 89 B⁵ Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 359'da gözlenen pik [M+H⁺] C₂₁H₁₅BO₅ kapalı formülüyle B⁵ yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 358.15 g/mol'dür. Yaklaşık intesite ise MS kromatogramında 1x10⁶ dolaylarındadır.



Şekil 4. 90 B⁵ Bileşiğinin Kütle Spektrumu

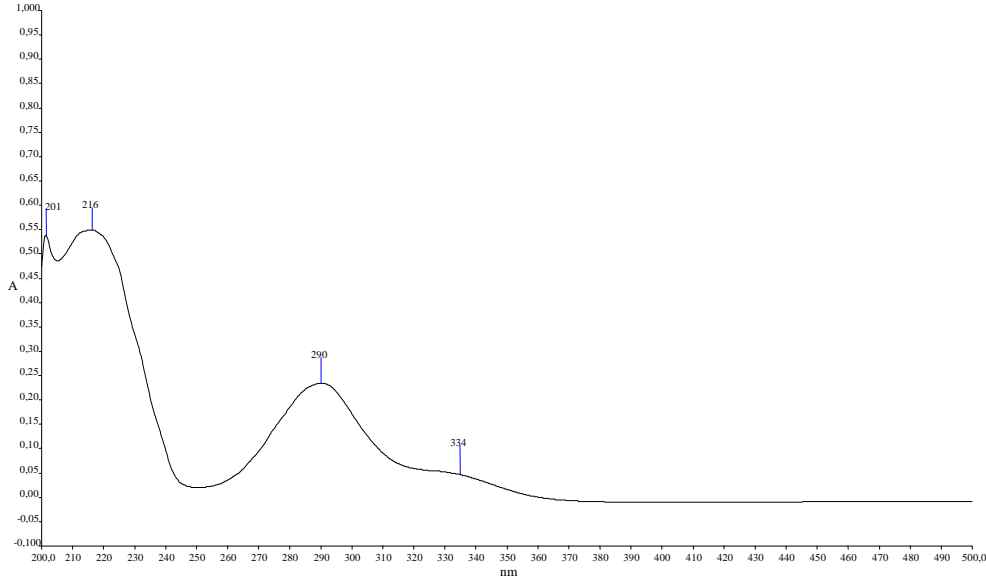
IR Spektrum Sonuçları: 1364 - 1334 cm^{-1} B-O gerilmesi, 1063 cm^{-1} ve 1024 cm^{-1} B-C titreşimi, 759 cm^{-1} B-Ph titreşimi, 3054 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilmesi, 2913 cm^{-1} deki aromatik olmayan halka üzerindeki metilen $-\text{CH}_2-$ gerilmesi, 3269 cm^{-1} Ar-OH titreşimi, 1155 cm^{-1} de Ar-O gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1600 cm^{-1} de görülen titreşim karbonil grubuna (C=O), 1627 cm^{-1} de görülen titreşim ise aromatik C=C gerilmesine aittir. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. 91 B⁵ Bileşiğinin IR Spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: Etanol içerisinde çözülerek elde edilen λ_{max} değerlerinden; 216 ve 290 nm'de görülen pikler benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 334 nm'deki pik ise serbest ve halka üzerindeki OH grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).

4.BULGULAR VE TARTIŞMA



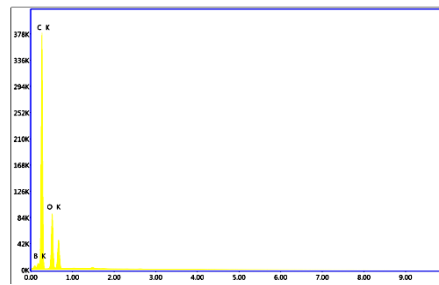
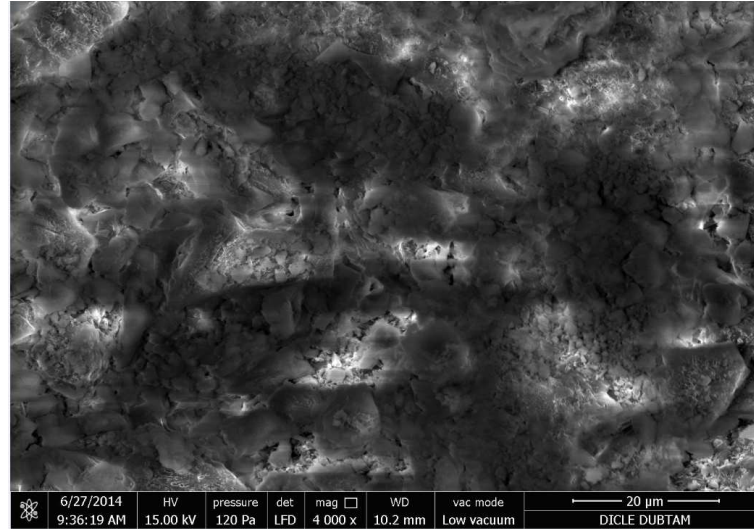
Şekil 4. 92 B⁵ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

Elementel Analiz Sonuçları: Teorik % C, 68.42; H, 4.02; B, 3.02; O, 22.34 olarak elde edilmiştir. Deneysel olarak aşağıdaki çizelgede yer aldığı şekildedir.

Çizelge 4. 14 B⁵ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,997	4,406	0,001	0,14	Ordnr	Nitrogen
2	1,520	5250,148	0,734	66,93	Ordnr	Carbon
3	5,417	780,414	0,034	3,08	Ordnr	Hydrogen
C4	11,877					Sulphur
	Total		1,096	70,14		

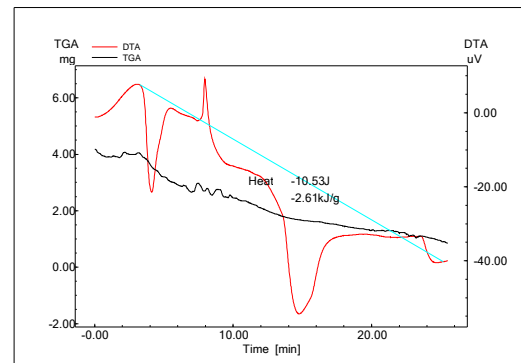
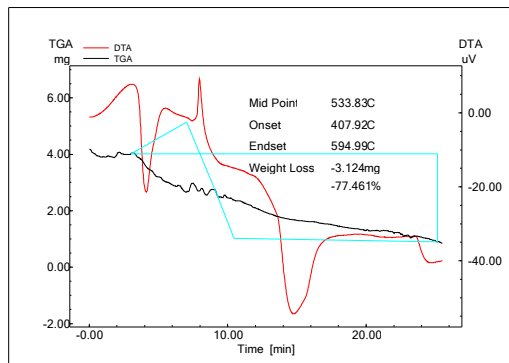
SEM-EDX SONUÇLARI: B⁵ bileşiğinin yüzey morfolojisine bakıldığında heterojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Bileşiğin 120 Pa basınçta 4000 kat büyütme ile elde edilen görüntüsü ufalanmış kaya parçalarına benzemektedir. Bileşiğin eş zamanlı EDX analizi kullanılarak, lokal haritalama tekniğiyle (mapping) % 13.58 bor içerdiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra naringeninden ve fenil boronik asitten kaynaklanan % C, N ve O miktarları da tespit edilmiştir. (Alaghaz 2014; Alaghaz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).



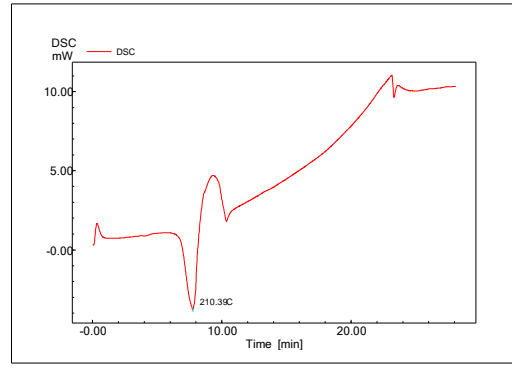
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int. Error
BK	11.78	13.58	10.7	0
CK	68.45	71.03	304.6	0
OK	19.77	15.4	83	0

Şekil 4. 93 B⁵ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

TGA/DTA/DSC Sonuçları: B⁵ bileşiğinin termal eğrileri incelendiğinde; yaklaşık 400 °C'ye kadar yapıda belirgin kütle kaybı olmamıştır. Bu noktadan sonra ise kütle hızlı bir şekilde bozunmaya uğramıştır. Toplam olarak % 77.5'lik bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 2.6 kJ/g'lık bir ısı açığa çıktığı belirlenmiştir. DSC eğrisinde 210 °C dolaylarında görülen endotermik pik erime noktasını göstermektedir. (Alag haz 2014; Alag haz ve ark. 2014; Khan ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).



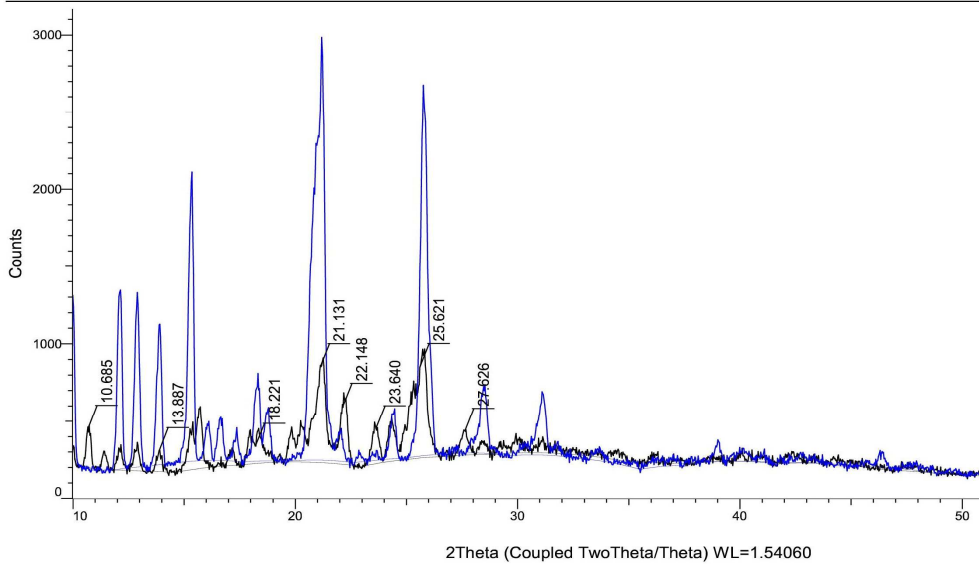
4.BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4. 94 B⁵ bileşiğinin TGA, DTA ve DSC Termogramı

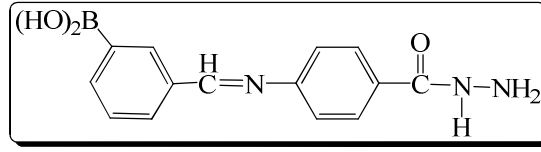
XRD Sonuçları: Sentezlenen B⁵ bileşiğinin başlangıç maddeleriyle karşılaştırılması sonucu 2θ (Teta); 10° , 22° , 23° ve 27° de yeni pikler görülmüştür. Ayrıca bazı piklerin şiddetlerindeki azalma da yine bir yeni ürün oluştuğunu göstermektedir. X-ray kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranının % 51, amorf oranının ise % 49 olduğu tespit edilmiştir. Kristal boyutunun ise yaklaşık olarak 271-358 Å civarında, FWHM değerinin ise 0.248-0.331 aralığında olduğu gözlenmiştir. XRD cihazının veritabanından yapılan eşleştirme çalışması ile bu desenlerin, bor elementinin farklı bileşiklerindeki benzer değerlerde çıktıkları görülmüştür. (Neelakantan ve ark. 2008; Raman ve ark. 2014; Raman ve ark. 2014; Singh ve Baranwal 2012).

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

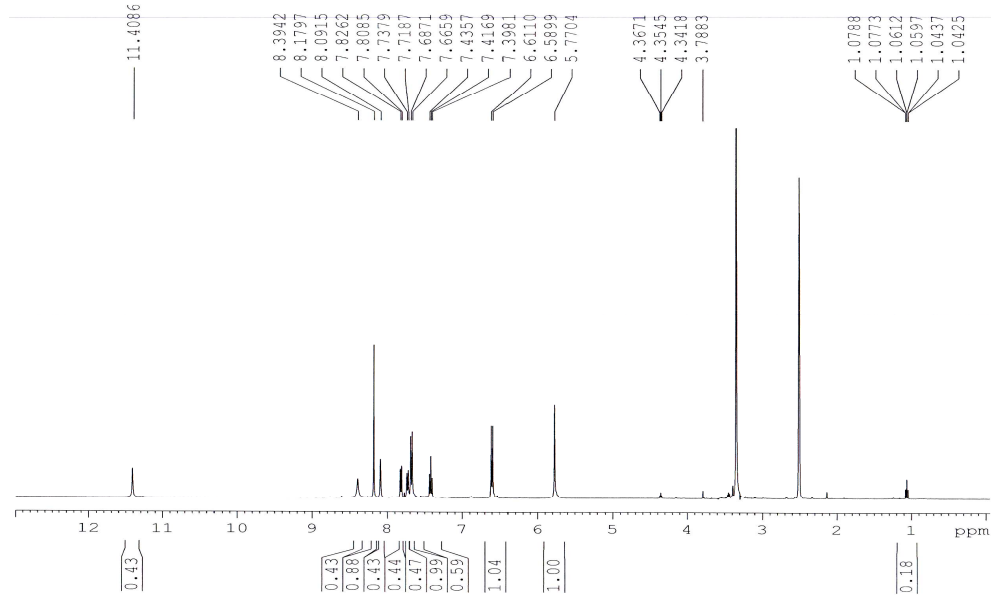


Şekil 4. 95 B⁵ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

4.18. 3-((4-(hidrazin karbonil)fenilimino)metil)fenil boronik asit Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (B⁶)



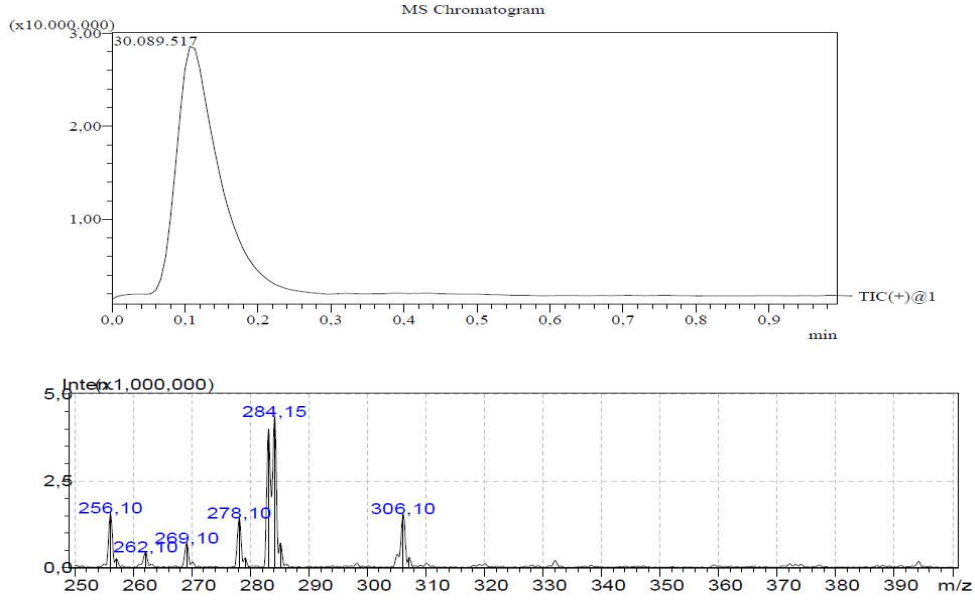
¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.39$ ppm'de görülen küçük pik azometin (-CH=N-) grubundaki protona, $\delta=4.77$ ppm'de görülen pik Ar-B(OH)₂'daki protonlara aittir. (Erno Pretsch, 2008) $\delta=6.58-8.09$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H yapılarındaki proton pikleridir. $\delta=4.36$ ppm'deki pik N-H'a, $\delta=1.06$ ppm'deki pik ise -NH₂ grubundaki protonlara aittir.



Şekil 4. 96 B⁶ Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu

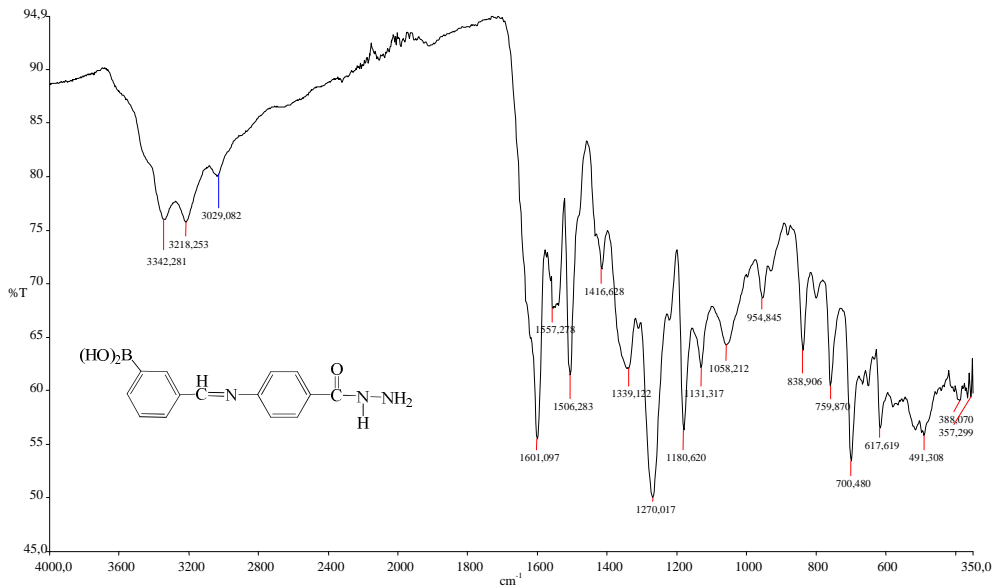
Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 284'de gözlenen pik [M+H⁺] C₁₄H₁₄N₃O₃B kapalı formülüyle B⁶ yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 283.09 g/mol'dür. Yaklaşık intesite ise MS kromatogramında 5x10⁶ dolaylarındadır.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA



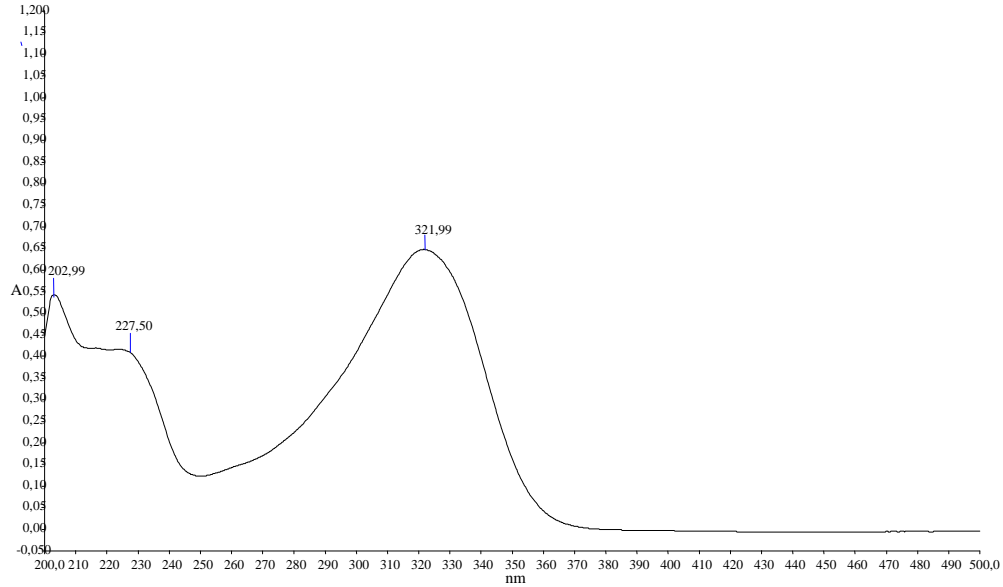
Şekil 4. 97 B⁶ Bileşiğinin Kütle Spektromu

IR Spektrum Sonuçları: 3342-3218 cm⁻¹ primer amine ait titreşim, 3300-3200 cm⁻¹ arasındaki geniş band BO-H titreşimi, 1058 cm⁻¹ B-C titreşimi, 759 cm⁻¹ B-Ph titreşimi, 3029 cm⁻¹ deki aromatik C-H gerilmesi, 3269 cm⁻¹ Ar-OH titreşimi, 1180 cm⁻¹'de Ar-O gerilme titreşimi, 1131 cm⁻¹'de C-N titreşimi gözlenmektedir. 1601 cm⁻¹ de görülen titreşim ise -CH=N gerilmesine aittir. (Oueslati 2011; Buechi 1971; Faniran ve Shurvell, 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. 98 B⁶ Bileşiğinin IR spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: Etanol içerisinde çözülerek elde edilen λ_{\max} değerlerinden; 202 ve 227 nm’de görülen bandlar benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 321 nm’deki band ise B(OH) ve imin (C=N) grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).



Şekil 4. 99 B⁶ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

Elementel Analiz Sonuçları: Teorik % C, 59.40; H, 3.98; B, 3.82; N, 14.84; O, 16.96 olarak elde edilmiştir. Deneysel olarak aşağıdaki çizelgede yer aldığı şekildedir.

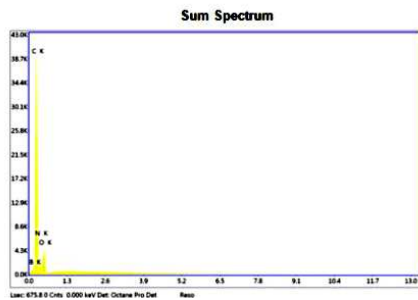
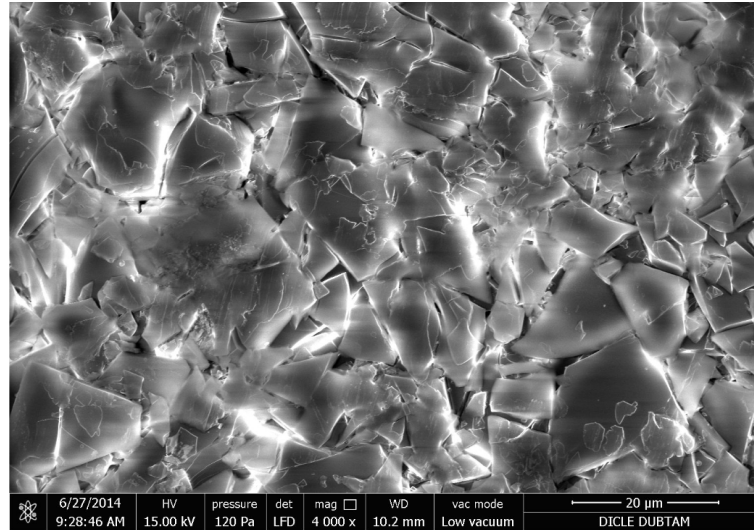
Çizelge 4. 15 B⁶ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,893	290,621	0,098	14,00	Ordnr	Nitrogen
2	1,550	3157,300	0,423	60,16	Ordnr	Carbon
3	5,403	522,562	0,022	3,17	Ordnr	Hydrogen
C4	11,877					Sulphur
	Total		0,703	77,32		

SEM-EDX SONUÇLARI: B⁶ bileşiğinin sem görüntüsü incelendiğinde kopmuş kaya parçaları şeklindedir. Tek fazlı bir yapıda görünen molekülün EDX analizi sonucu % 11.37 oranında da bor içerdiği tespit edilmiştir. Sonuçlar düşük vakum altında, 120 Pa basınç uygulanarak 4000 kat büyütme ile elde edilmiştir. yüzey morfolojisine

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

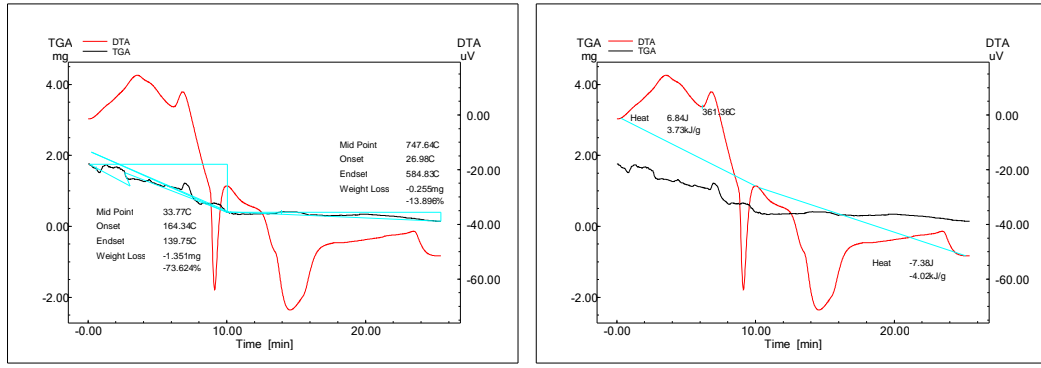
bakıldığında homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. (Alaghaz ve ark. 2014; Ansari ve Quraishi 2014; Khan ve ark. 2013; Oz ve ark. 2013; Refat ve ark. 2013).



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int. Error
B K	9.82	11.37	15	0.01
C K	62.81	65.46	525.6	0
N K	15.77	14.09	30.6	0.01
O K	11.61	9.08	67.5	0.01

Şekil 4. 100 B⁶ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

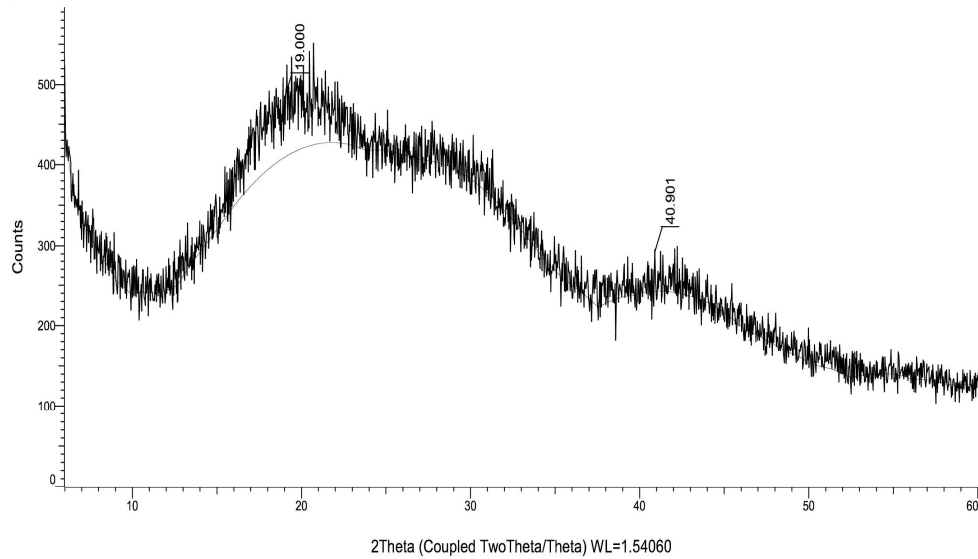
TGA/DTA Sonuçları: DTA eğrisinde 361 °C dolaylarında görülen pik erime noktasından ileri gelmektedir. TGA eğrisinde 48.07-94.09 °C aralığındaki kütle kaybı (%2.260) bileşikteki nemden kaynaklanmaktadır. Ayrıca eğriye göre bozunma yaklaşık 310 °C’de başlamıştır. Toplam kütle kaybının % 62.851 olduğu belirlenmiştir. DTA eğrisinde 83.70, 241.51, 323.90 ve 358.41 ve 442.96 °C’lerde endotermik pik, 540.19 °C’de ekzotermik pik gözükmemektedir. DTG eğrisine bakıldığında bozunmanın iki aşamada gerçekleştiği, maksimum bozunma sıcaklıklarının (T_{max}) 322.86 ve 356.98 °C olduğu belirlenmiştir. (Alaghaz ve ark. 2014; Ansari ve Quraishi 2014; Khan ve ark. 2013; Oz ve ark. 2013; Refat ve ark. 2013).



Şekil 4. 101 B⁶ bileşiğinin TGA, DTA ve DTG Termogramı

XRD Sonuçları: Sentezlenen B⁶ bileşiğinin kırınım desenine bakıldığında büyük yayvan pikler (2θ (Teta); 19° ve 40°'de) görülmektedir. Bunun da yapının amorf olmasından kaynaklandığı ve kristal oranının % 13.5, amorf oranının ise % 86.5 olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında FWHM değerinin ise 2.3-2.6 gibi büyük bir değerde olduğu ve bunun da yapıdaki kristal içeriğinin çok az olmasından ortaya çıktığı söylenebilir. Yine veritabanından yapılan araştırma sonucu XRD deseninin, bor türevi bileşiklerin değerlerine benzer olduğu da görülmüştür. (Neelakantan ve ark. 2008; Raman ve ark. 2014; Raman ve ark. 2014; Singh ve Baranwal 2012).

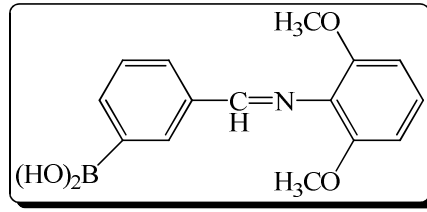
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



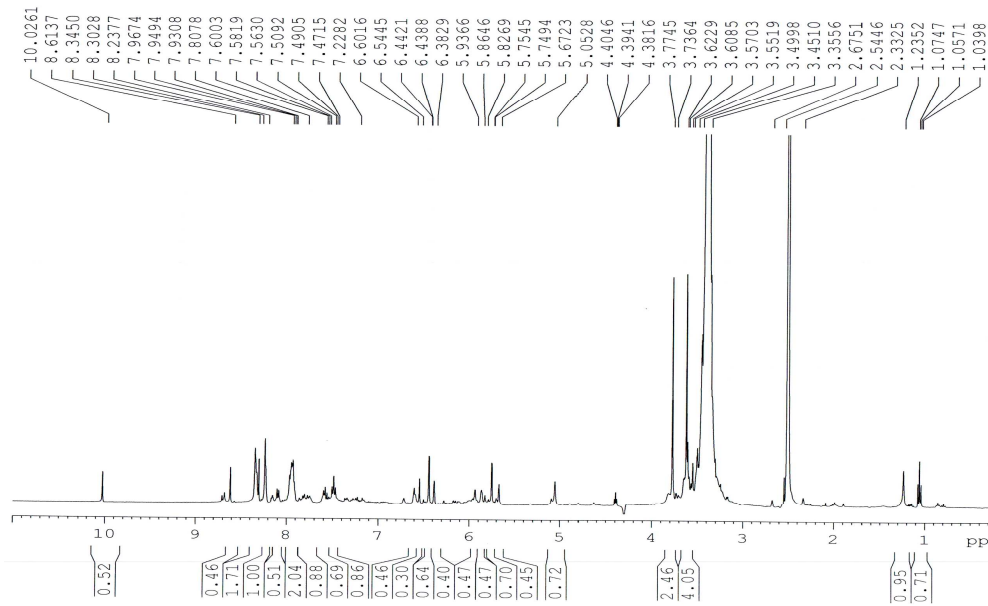
Şekil 4. 102 B⁶ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.19. 3-((2,6-dimetoksifenilimino)metil)fenilboronik asit Bileşiminin Bulgu ve Sonuçları (B⁷)

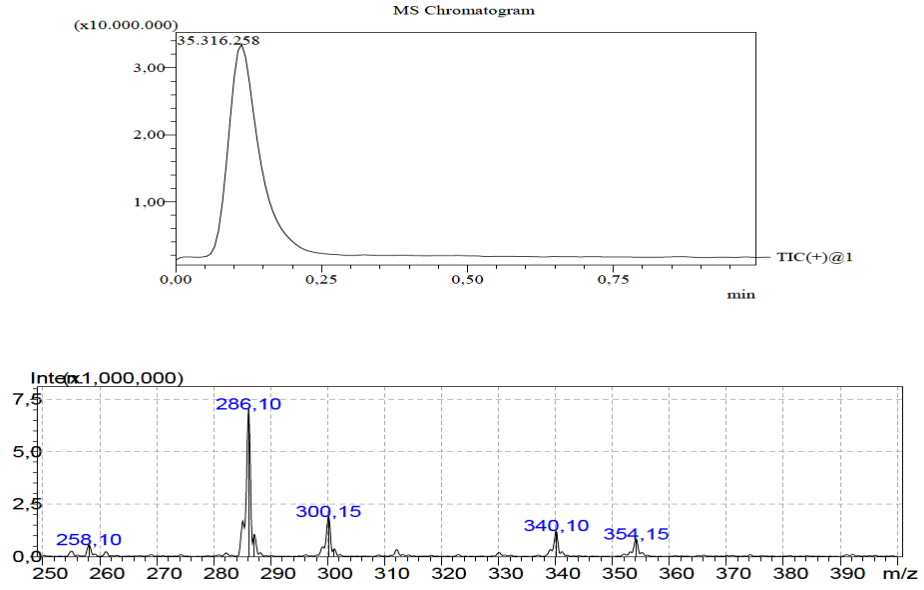


¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.61$ ppm'de görülen pik azometin (-CH=N-) grubundaki protona, $\delta=5.05$ ppm'de görülen pik Ar-B(OH)₂'daki protonlara aittir. $\delta=6.38-7.96$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H yapılarındaki proton pikleridir. $\delta=3.60$ ve $\delta=3.77$ ppm'de görülen pikler Ar-OCH₃'e aittir. (Pretsch 2008; Knapp ve ark. 2009).



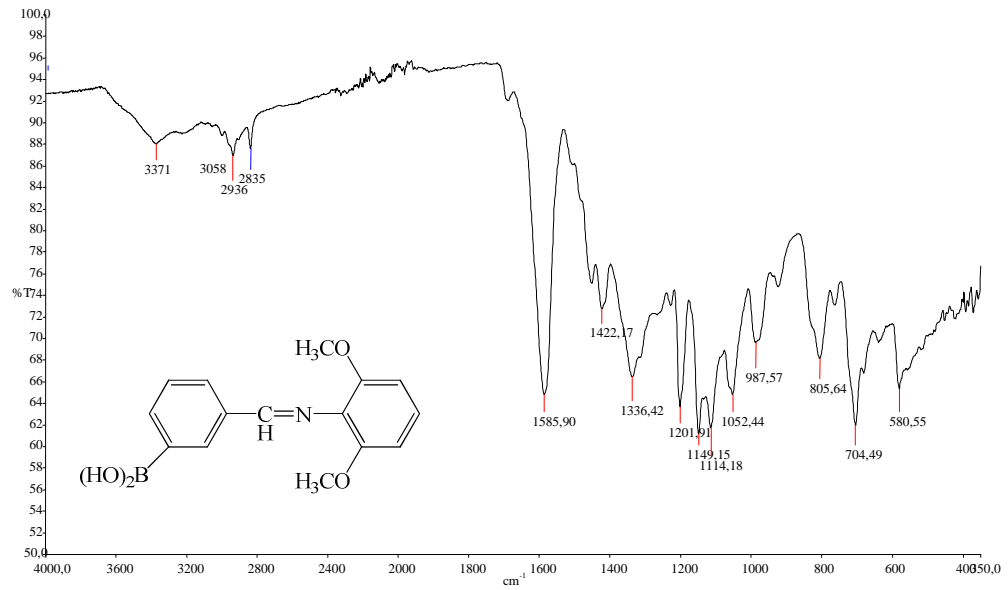
Şekil 4. 103 B⁷ Bileşiminin ¹H NMR Spektrumu

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 286'da gözlenen pik [M-H⁺] C₁₅H₁₆NO₄B kapalı formülüyle B⁸ yapısına aittir. Bileşimin molekül ağırlığı 287.12 g/mol'dür. Yaklaşık intesite ise MS kromatogramında 7.5x10⁶ dolaylarındadır.



Şekil 4. 104 B⁷ Bileşiğinin Kütle Spektrumu

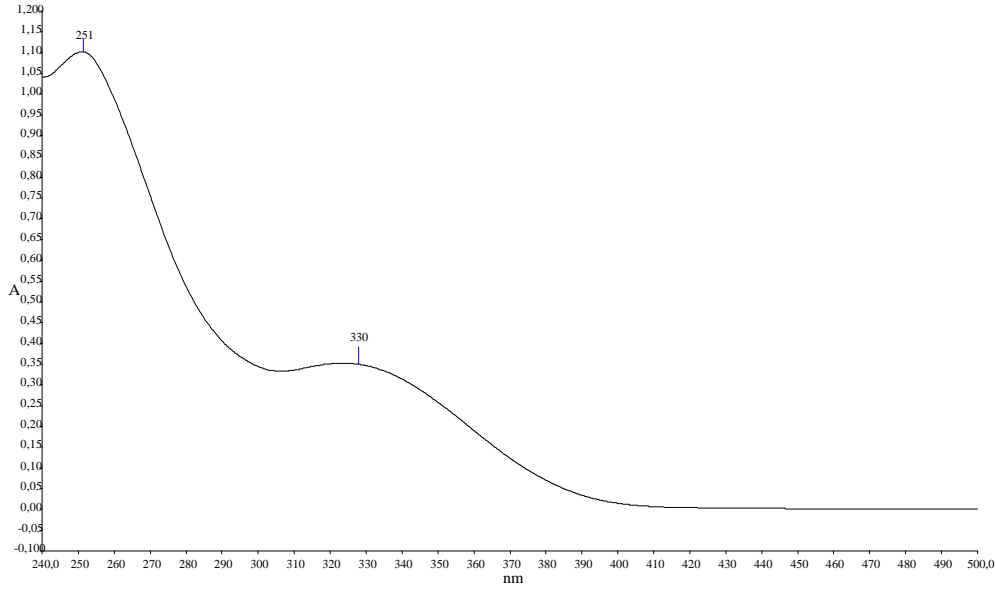
IR Spektrum Sonuçları: 3371 cm⁻¹'deki pik BO-H titreşimi, 1052 cm⁻¹ B-C titreşimi, 704 cm⁻¹ B-Ph titreşimi, 3058 cm⁻¹ deki aromatik C-H gerilmesi, 1149 cm⁻¹'de Ar-O gerilme titreşimi, 1149 cm⁻¹'de Ar-O gerilme titreşimi, 1201 cm⁻¹'de aromatik metoksi gruplarının titreşimi, 1585 cm⁻¹ de görülen titreşim ise -CH=N gerilmesine aittir. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. 105 B⁷ Bileşiğinin IR spektrumu

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: Etanol içerisinde çözülerek elde edilen λ_{\max} değerlerinden; 251 nm’de görülen pik benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 330 nm’deki pik ise B(OH) ve imin gruplarındaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).



Şekil 4. 106 B⁷ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

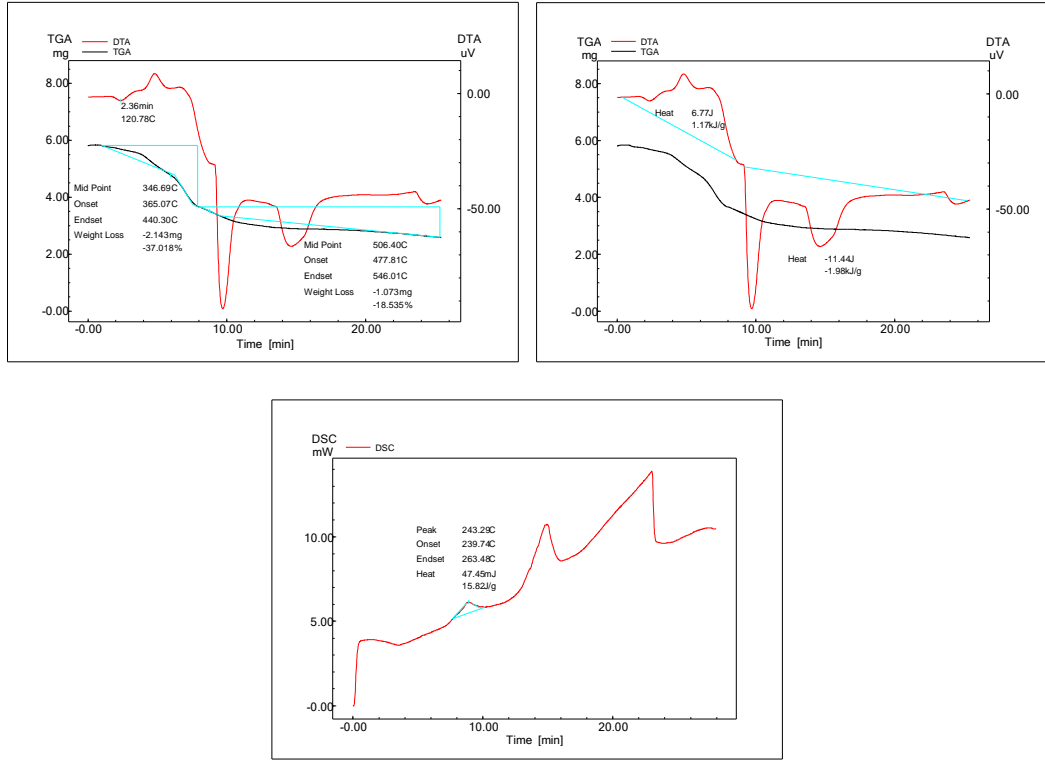
Elementel Analiz Sonuçları: Teorik % C, 63.19; H, 5.66; B, 3.79; N, 4.91; O, 22.45 olarak elde edilmiştir. Deneysel olarak aşağıdaki çizelgede yer aldığı şekildedir.

Çizelge 4. 16 B⁷ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,913	136,693	0,046	4,87	Ordnr	Nitrogen
2	1,540	4399,132	0,607	63,92	Ordnr	Carbon
3	5,177	926,624	0,040	4,25	Ordnr	Hydrogen
	Total		0,950	73,04		

TGA/DTA/DSC Sonuçları: B⁷ bileşiğinin termogramları incelendiğinde; yaklaşık 346 °C’ye kadar yapıda hiçbir kütsel kayıp olmamıştır. Bu noktadan sonra ise biri hızlı(kısa sürede) diğeri yavaş(uzun süreli) olmak üzere 2 basamakta bozunmaya uğramaktadır. İlk basamakta yaklaşık % 37’lik bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 1.17 kJ/g’lık bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. İkinci basamaktaki bozunma ise % 18’lik bir kütle kaybıyla 1.9 kJ/g’lık bir ısı açığa çıkmıştır.

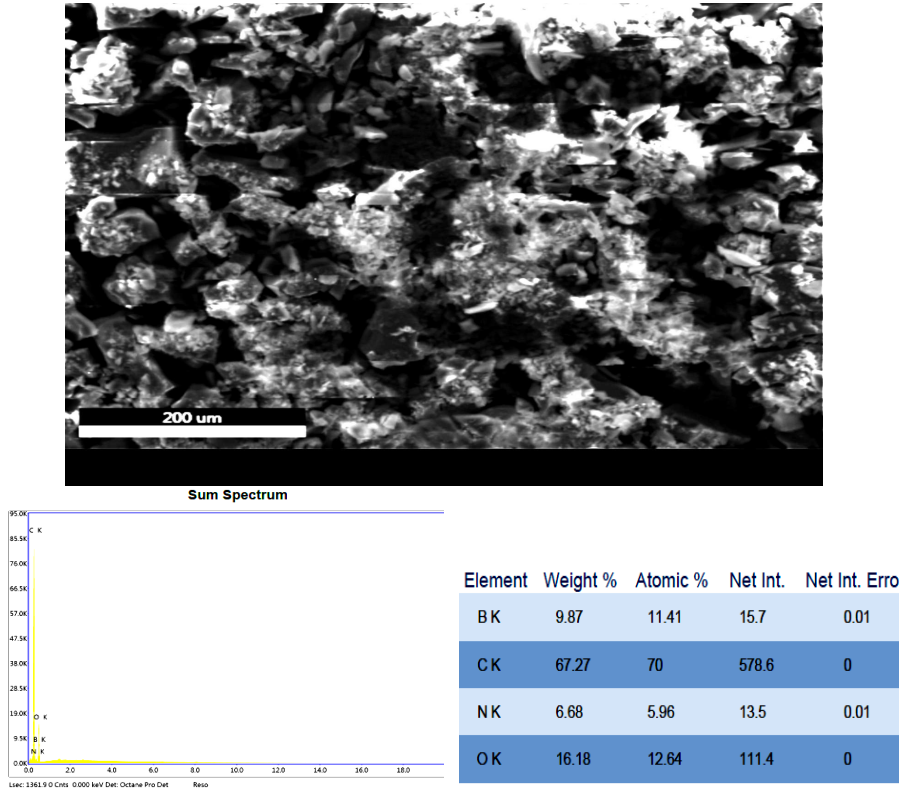
Yaklaşık olarak 120 °C’de görülen pik yapıya adsorbe olmuş su moleküllerinin uzaklaşmasından ileri gelmektedir.



Şekil 4. 107 B⁷ Bileşiğinin TGA, DTA Ve DTG Termogramı

SEM-EDX SONUÇLARI: B⁷ bileşiğinin yüzey morfolojisine bakıldığında parçacık boyutları farklı olan bir görüntü vardır. Topaklanmış bir yapı sergilemektedir. Bunun da amorf yapıda olmasından ileri geldiği söylenebilir. Tek fazlı olarak elde edilen bileşiğin eş zamanlı EDX analizi kullanılarak, lokal haritalama tekniğiyle (mapping) % 11.41 bor içerdiği tespit edilmiştir. (Alaghaz ve ark. 2014; Ansari ve Quraishi 2014; Khan ve ark. 2013; Oz ve ark. 2013; Refat 2013).

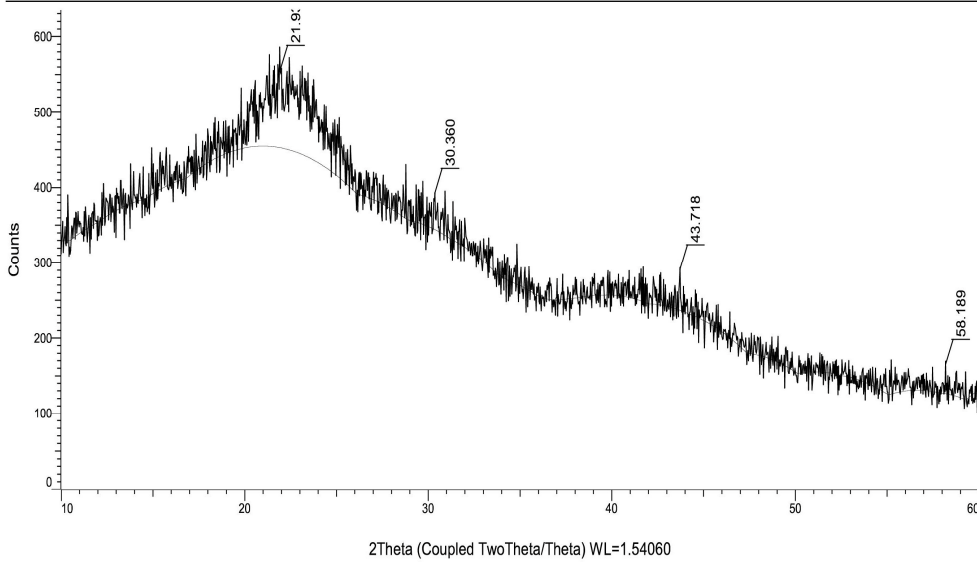
4.BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4. 108 B⁷ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

XRD Sonuçları: Elde edilen B⁷ bileşiğinin kırınım deseni incelendiğinde büyük yayvan pikler (2θ(Teta); 21° ve 43°'de) görülmektedir.

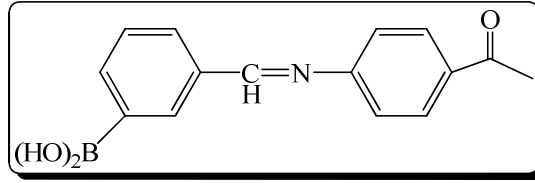
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



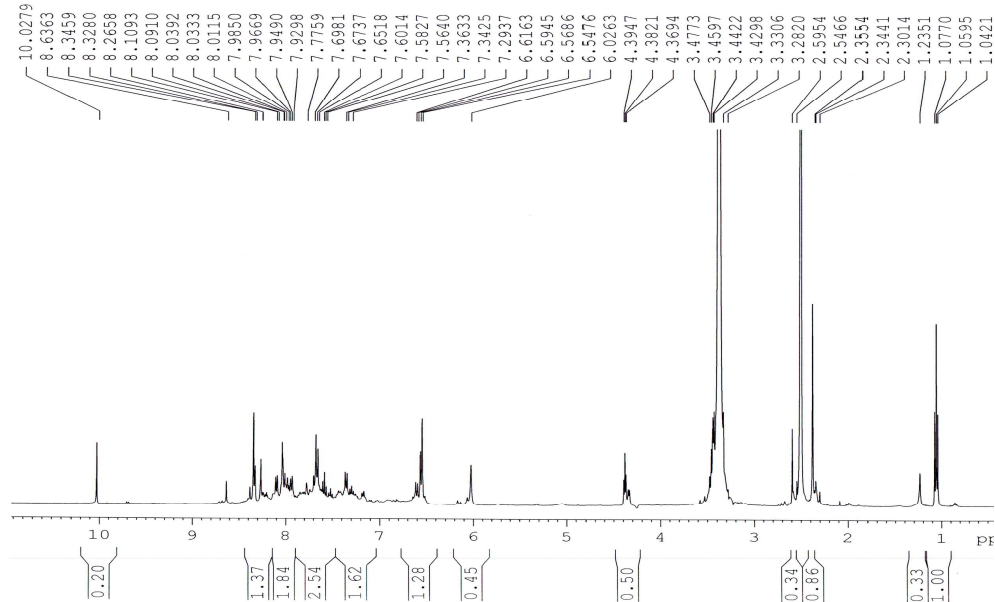
Şekil 4. 109 B⁷ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

Bunun da yapının kristal içeriğinin çok az olmasından kaynaklandığı ve kristal:amorf oranlarının sırasıyla % 17.3 ve % 82.7 olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında FWHM değerinin ise 2.5-3.5 aralığında olduğu ve bunun da yapıdaki kristal gelişiminin iyi olmadığı anlamına geldiği söylenebilir. (Neelakantan ve ark. 2008; Raman ve ark. 2014; Raman 2014; Singh ve Baranwal 2012).

4.20. 3-((4-asetilfenilimino)metil)fenilboronik asit Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (B⁸)



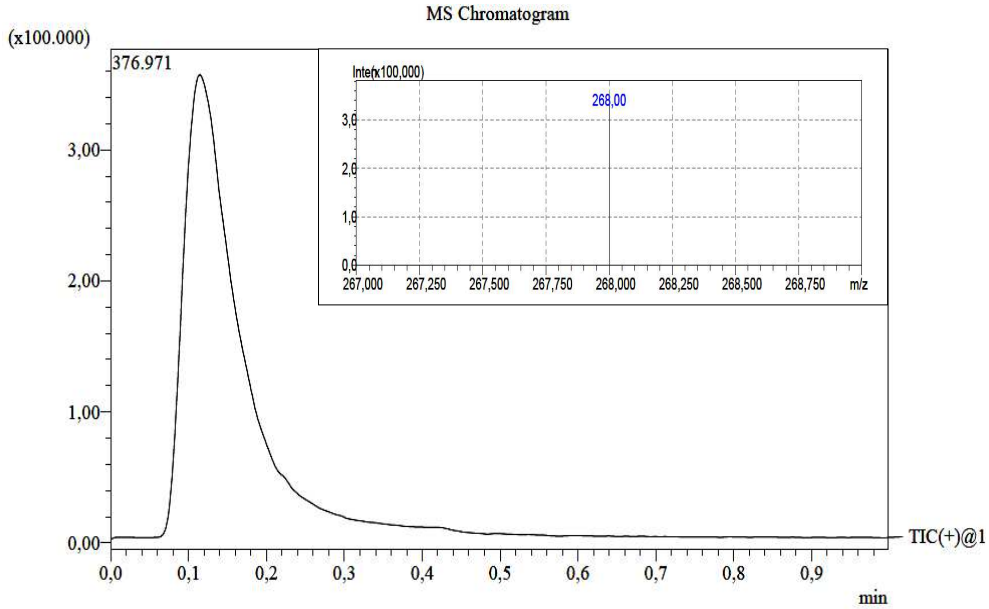
¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.63$ ppm'de görülen pik azometin (-CH=N-) grubundaki protona, $\delta=4.38$ ppm'de görülen pik Ar-B(OH)₂'daki protonlara aittir. $\delta=6.54-8.10$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H yapılarındaki proton pikleridir. $\delta=1.05$ ppm'de ise karbonile bağlı -CH₃ protonları görülmektedir. (Pretsch 2008; Knapp ve ark. 2009).



Şekil 4. 110 B⁸ Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu

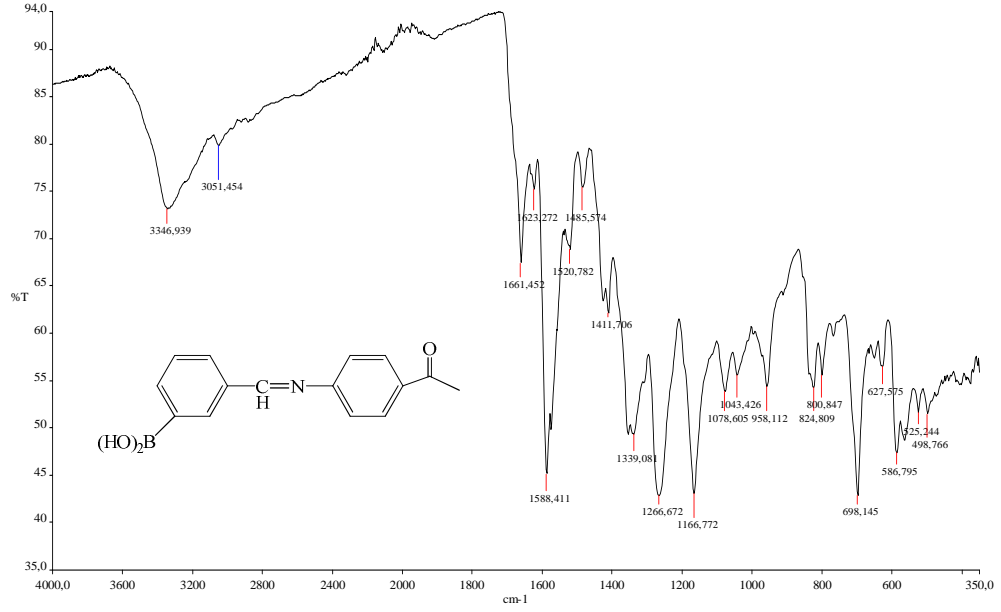
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 268’de gözlenen pik $[M+H^+]$ $C_{15}H_{14}NO_3B$ kapalı formülüyle B⁸ yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 267.09 g/mol’dür. Yaklaşık intensite ise MS kromatogramında 3×10^5 dolaylarındadır.



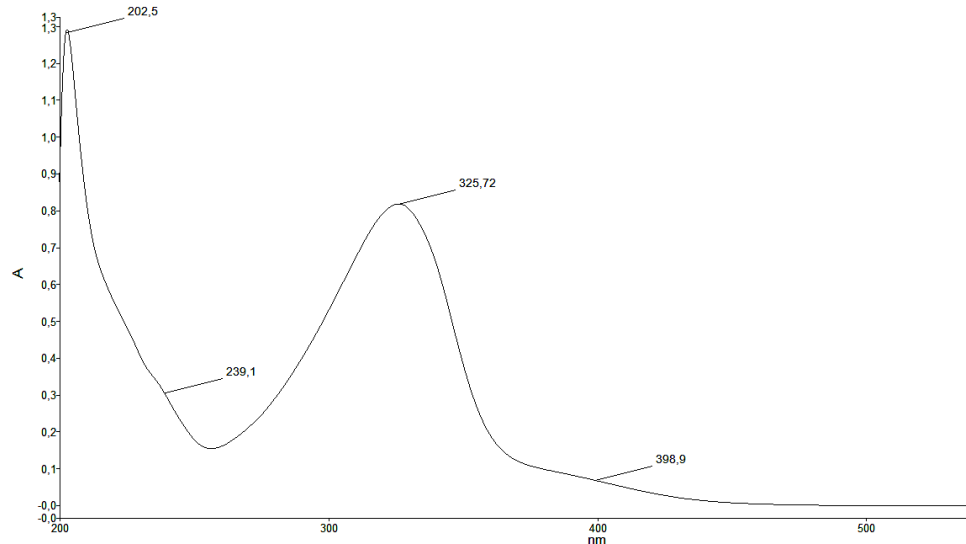
Şekil 4. 111 B⁸ Bileşiğinin Kütle Spektrumu

IR Spektrum Sonuçları: 3344 cm^{-1} ’deki pik BO-H titreşimi, 1078 cm^{-1} ve 1043 cm^{-1} B-C titreşimi, 698 cm^{-1} B-Ph titreşimi, 3051 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilmesi, 1166 cm^{-1} ’de Ar-O gerilme titreşimi, 1661 cm^{-1} de karbonile (C=O) ait titreşim, 1588 cm^{-1} de görülen şiddetli pik ise aromatik yapıdan kaynaklanmaktadır. 1623 cm^{-1} de görülen titreşim ise -CH=N gerilmesine aittir. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. 112 B⁸ Bileşiğinin IR Spektrumu

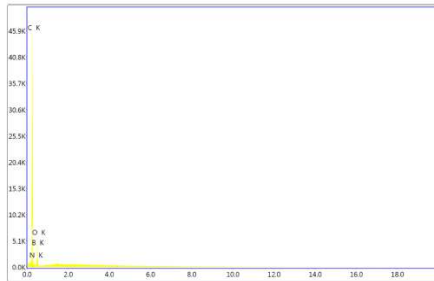
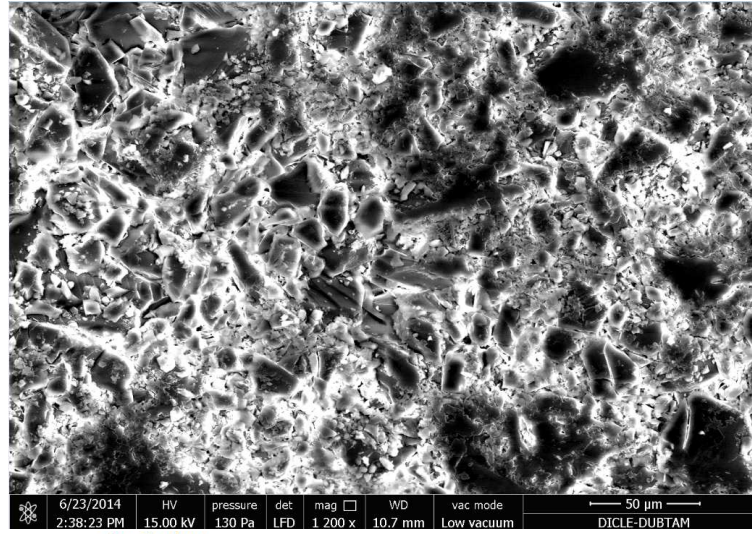
Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: Etanol içerisinde çözülerek elde edilen λ_{\max} değerlerinden; 202 nm’de görülen pik benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 325 ve 398 nm’deki pikler ise serbest B(OH) ve imin gruplarındaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).



Şekil 4. 113 B⁸ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

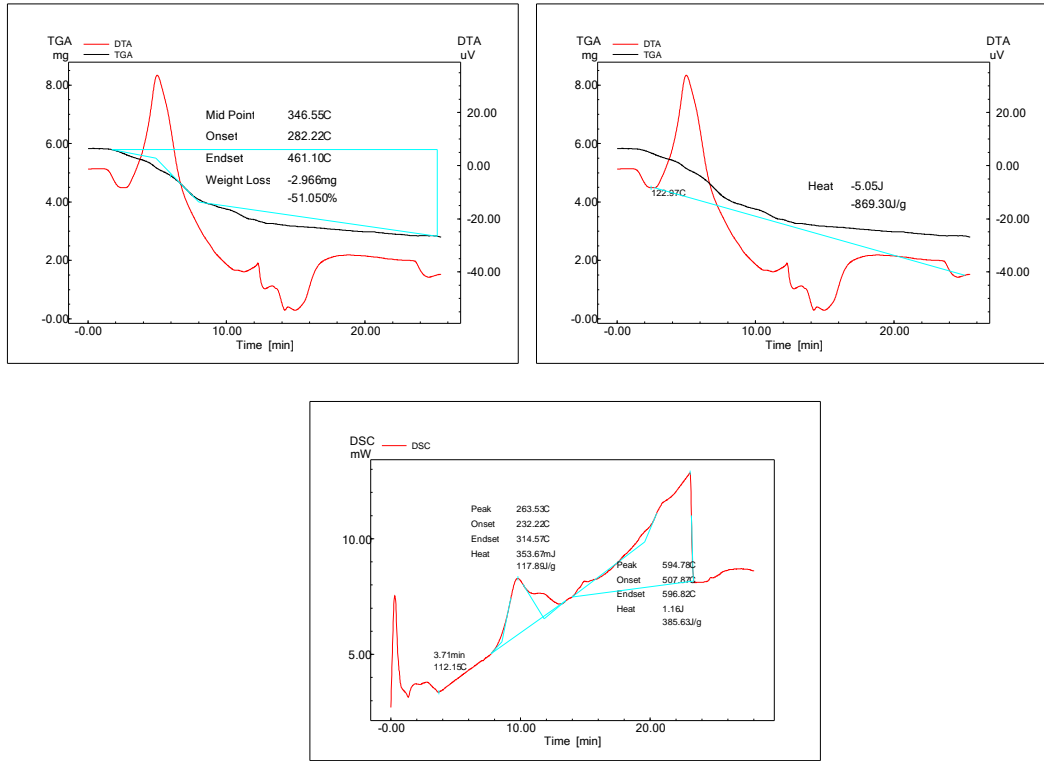
SEM-EDX SONUÇLARI: B⁸ bileşiğinin yüzey morfolojisi incelendiğinde tek fazlı homojen bir yapı sergilediği görülmüştür. Ancak parçacık boyutları farklıdır. Ayrıca ufalanmış farklı boyutlarda kayaç görünümünü andırmaktadır. Amorf yapısının baskın olduğu sonucuna varılabilir. Simültane olarak yapılan EDX analizi sonucu % 11.47 bor içerdiği tespit edilmiştir. (Alaghaz ve ark. 2014; Ansari ve Quraishi 2014; Khan ve ark. 2013; Oz ve ark. 2013; Refat ve ark. 2013).



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int. Error
BK	10.01	11.47	16.6	0.01
CK	70.27	72.48	612.7	0
NK	7.17	6.34	14	0.01
OK	12.56	9.72	83	0

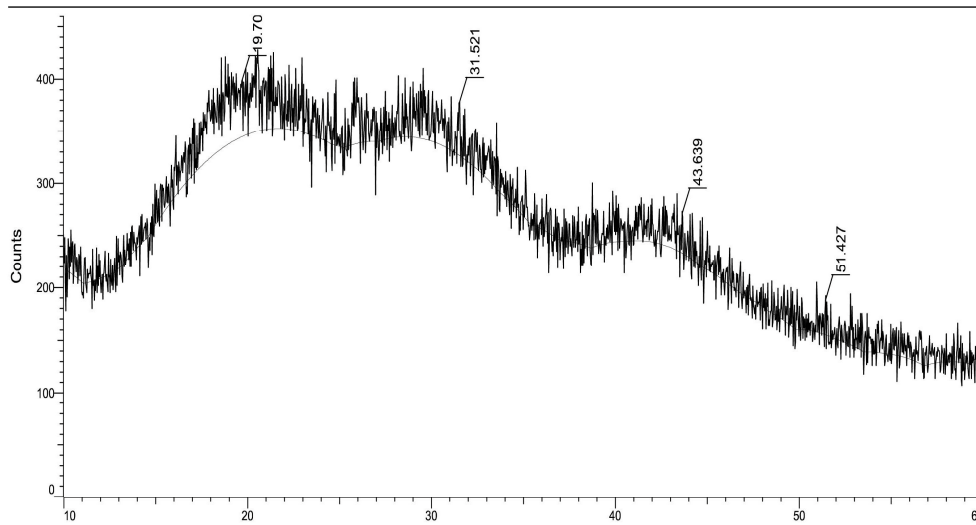
Şekil 4. 114 B⁸ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

TGA/DTA/DSC Sonuçları: B⁸ bileşiğinin termogramları incelendiğinde; yaklaşık 280 °C'ye kadar yapıda hiçbir kütle kaybı olmamıştır. Bu noktadan sonra ise hızla bozunmaya başlamış ve toplamda % 51'lik bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 870 j/g'lık bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. DSC eğrisinde 112-122 °C aralığında erime noktasından ileri gelen endotermik zayıf pikler görülmektedir. (Alaghaz ve ark. 2014; Ansari ve Quraishi 2014; Khan ve ark. 2013; Oz ve ark. 2013; Refat ve ark. 2013).



Şekil 4. 115 B⁸ bileşiğinin TGA, DTA ve DSC Termogramı

XRD Sonuçları: Sentezlenen B⁸ bileşiğinin kırınım desenine bakıldığında yayvan pikler (2θ (Teta); 19°, 31° ve 43° de) görülmektedir. Bunun da yapının amorf olmasından kaynaklandığı ve kristal oranının % 13,9, amorf oranının ise % 86,1 civarında olduğu tespit edilmiştir.

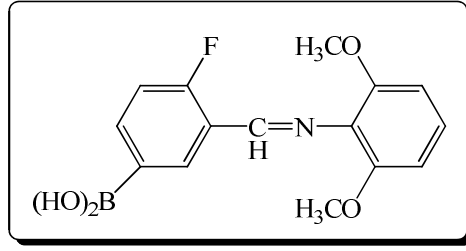


Şekil 4. 116 B⁸ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

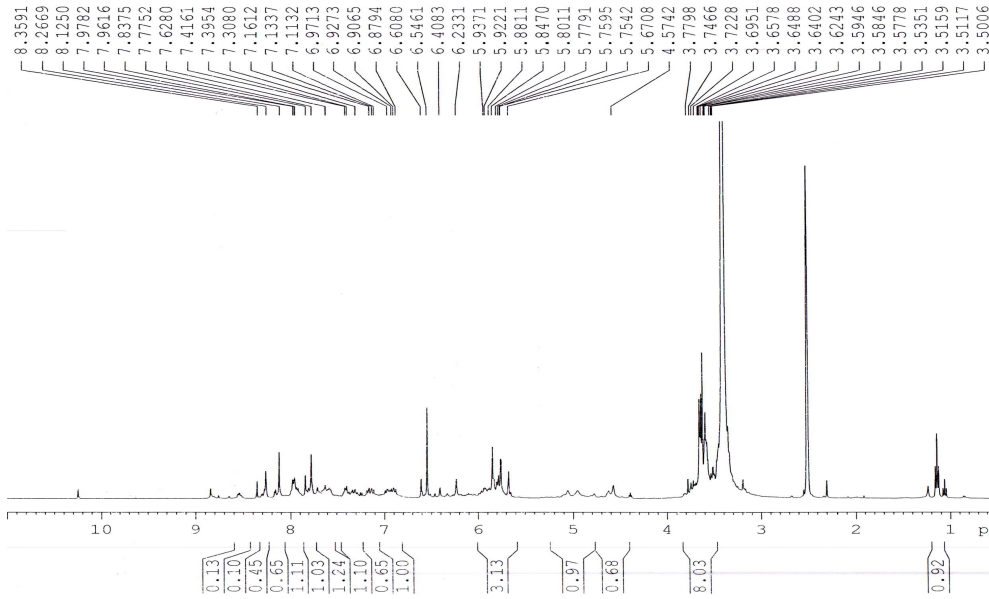
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Bunun yanında FWHM değerinin ise 1.6-3.4 gibi büyük bir değerde olduğu ve bunun da yapıdaki kristal içeriğinin çok az olmasından kaynaklandığı söylenebilir. (Neelakantan ve ark. 2008; Raman ve ark. 2014; Mahalakshmi ve ark. 2014; Singh ve Baranwal 2012).

4.21. 3-((2,6-dimetoksi fenil imino)metil)-4-florofenil boronik asit Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (B⁹)

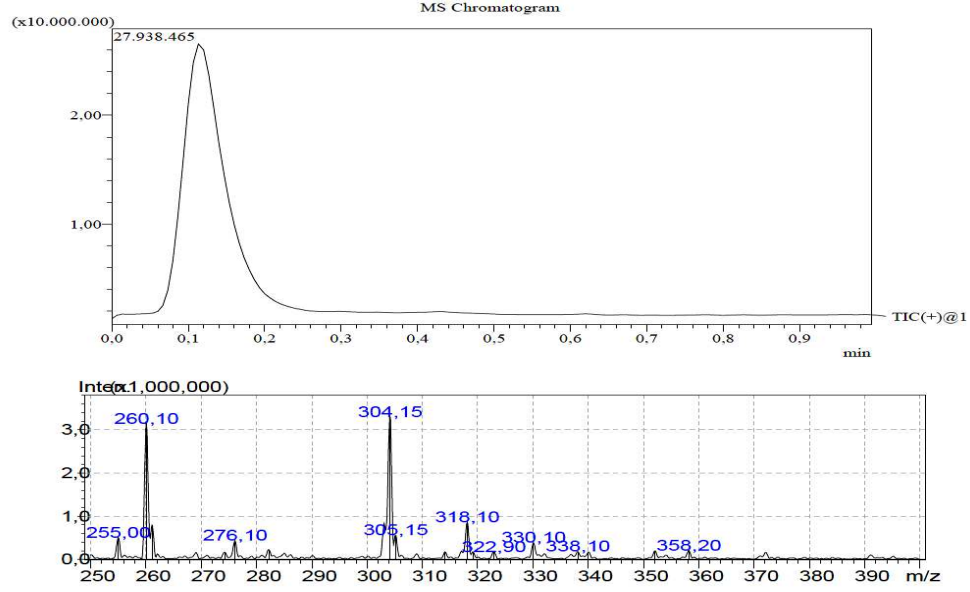


¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.70$ ppm dolaylarında görülen zayıf pik azometin (-CH=N) grubundaki protona, $\delta=8.26$ ppm'de görülen pik Ar-B(OH)₂'daki protonlara aittir. $\delta=6.23-8.12$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H yapılarındaki proton pikleridir. $\delta=3.72$ ve $\delta=3.74$ ppm'de görülen singlet Ar-OCH₃'e ait piklerdir. (Pretsch 2008; Knapp ve ark. 2009; Kumar ve ark. 2009).



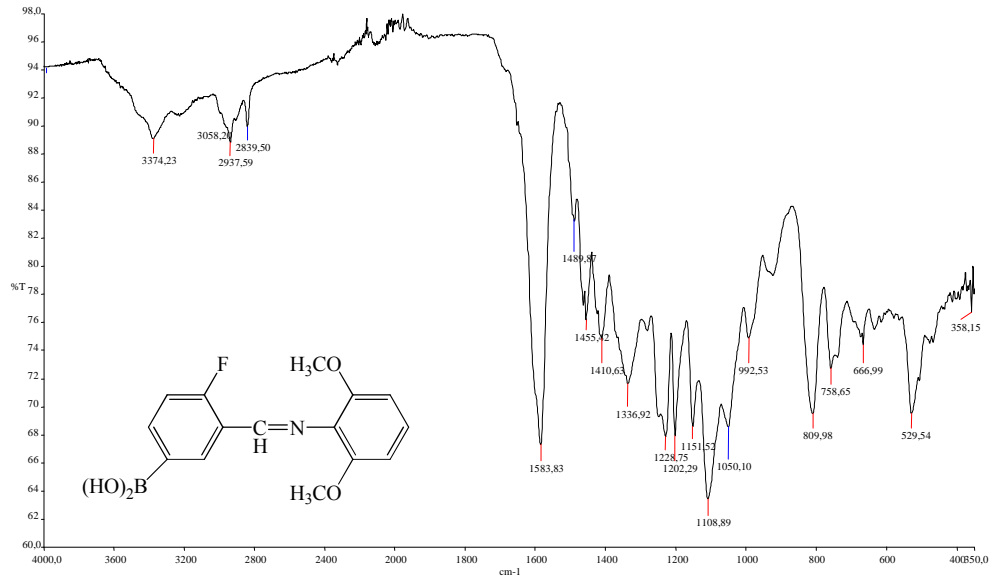
Şekil 4. 117 B⁹ Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 304'de gözlenen pik $[M+H]^+$ $C_{15}H_{15}NO_4BF$ kapalı formülüyle B⁹ yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 303.09 g/mol'dür. Yaklaşık intensite ise MS kromatogramında 2.7×10^7 dolaylarındadır.



Şekil 4. 118 B⁹ Bileşiğinin Kütle Spektrumu

IR Spektrum Sonuçları: 3374 cm^{-1} 'deki pik BO-H titreşimi, 1050 cm^{-1} B-C titreşimi, 758 cm^{-1} B-Ph titreşimi,

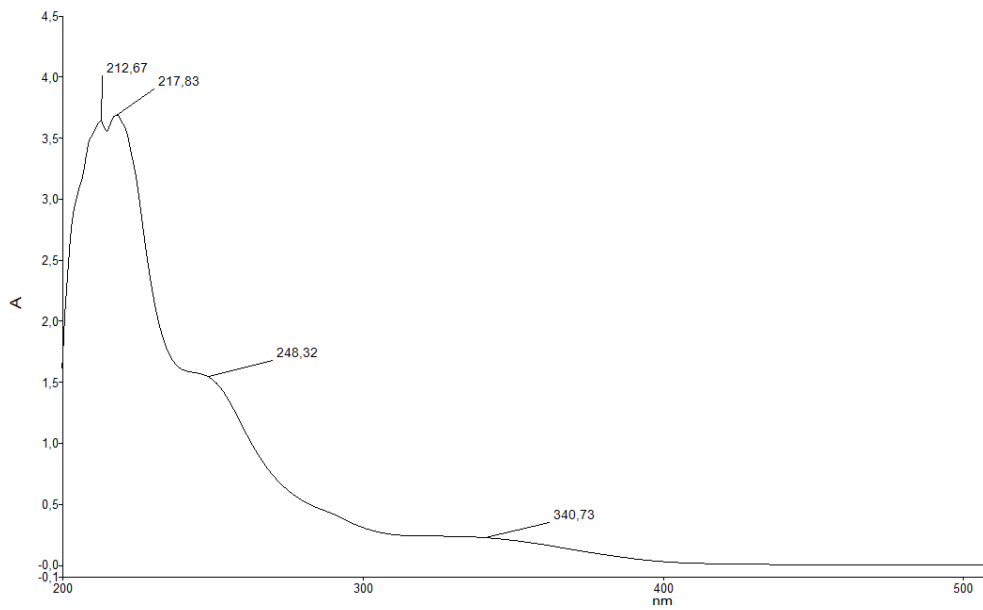


Şekil 4. 119 B⁹ Bileşiğinin IR Spektrumu

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

3058 cm⁻¹ deki aromatik C-H gerilmesi, 1151 cm⁻¹'de Ar-O gerilme titreşimi, 1336 cm⁻¹'de Ar-F titreşimi, 1202 cm⁻¹'de aromatik metoksi gruplarının titreşimine aittir. -CH=N gerilmesi ise 1620 cm⁻¹ dolaylarında beklenmektedir ancak 1583 cm⁻¹ ile çakışmıştır. ((Oueslati 2011; Pretsch 2008; Faniran ve Shurvell, 1968).

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: Etanol içerisinde çözülerek elde edilen λ_{max} değerlerinden; 212, 217 ve 248 nm'de görülen bandlar benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 340 nm'deki band ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Gupta ve Sutar 2007, Kazancı 2010)



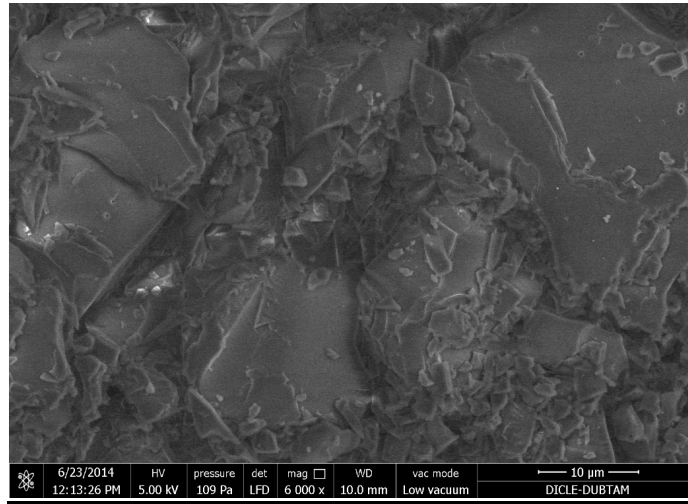
Şekil 4. 120 B⁹ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

Elemental Analiz Sonuçları: Teorik olarak; (%) C, 61.44; H, 4.19; B, 3.57; F, 6.27; N, 4.92; O, 21.11 şeklinde hesaplanmıştır. Deneysel olarak ise aşağıda yer aldığı şekildedir.

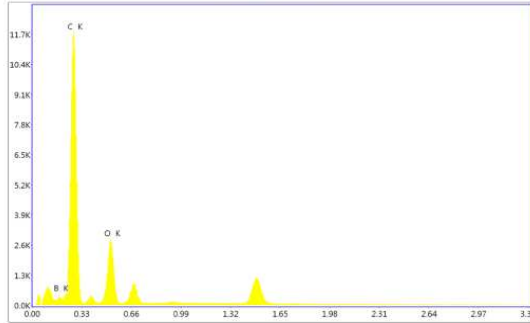
Çizelge 4. 17 B⁹ Bileşiğinin Deneysel Elemental Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,897	199,811	0,068	5,66	Ordnr	Nitrogen
2	1,503	5358,227	0,750	62,67	Ordnr	Carbon
3	5,247	1064,160	0,047	3,90	Ordnr	Hydrogen
	Total		1,196	72,23		

SEM-EDX SONUÇLARI: B⁹ bileşiğinin yüzey morfolojisine bakıldığında tek fazlı ve heterojen dağılımlı bir yapı sergilediği görülmektedir. Bileşiğin görüntüsü ise parçalanmış bir yaprak görünümündedir. 10 µm'lik bir ölçekle 109 Pa basınç altında, 6000 kat büyütme ile elde edilen molekülün EDX sonuçları ise şu şekildedir: % 15.99 bor, % 70.66 karbon, % 4.33 azot, % 10.90 oksijen. (Alaghaz ve ark. 2014; Ansari ve Quraishi 2014; Khan ve ark. 2013; Oz ve ark. 2013; Refat ve ark. 2013).



Sum Spectrum



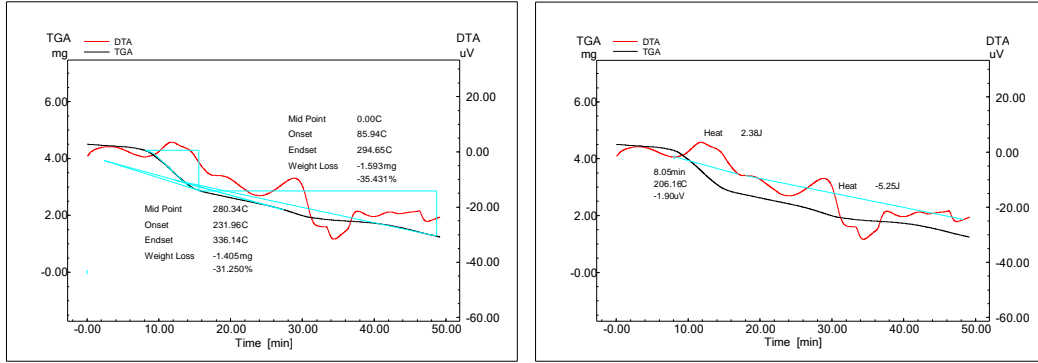
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int. Error
B K	14	15.99	2.7	0.01
C K	68.71	70.66	51.3	0
O K	17.29	13.35	12.7	0.01

Şekil 4. 121 B⁹ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

SEM-EDX SONUÇLARI: B⁹ bileşiğinin yüzey morfolojisine bakıldığında heterojen bir dağılım ve tek fazlı bir yapı sergilediği görülmektedir. Bileşiğin görüntüsü ise kopmuş ve parçalanmış bir kayaya benzemektedir. 10 µm'lik bir ölçekle 121 Pa basınç altında, 6000 kat büyütme ile elde edilen molekülün EDX sonuçları ise şu şekildedir: % 14.90 bor, % 69.87 karbon, % 4.33 azot, % 13.35 oksijen. Elde edilen sonuçlar yapıdaki bor elementinin varlığını desteklemektedir. (Alaghaz ve ark. 2014; Ansari ve Quraishi 2014; Khan ve ark. 2013; Oz ve ark. 2013; Refat ve ark. 2013).

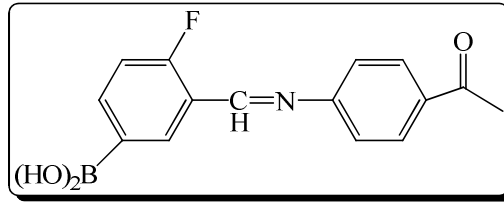
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

TGA/DTA Sonuçları: TGA eğrisinde B⁹ bileşiği 230 °C'ye kadar net bir bozunma göstermemiştir. Daha sonra iki basamaklı kütle kaybı gerçekleşmiştir. Birinci basamakta 2.38 j'lük bir ısısal değişim ile % 31'lik bir kütle kaybı, ikinci basamakta ise -5.25 j'lük bir ısı değişim ile % 35'lik bir enerji kütle kaybı olmuştur.

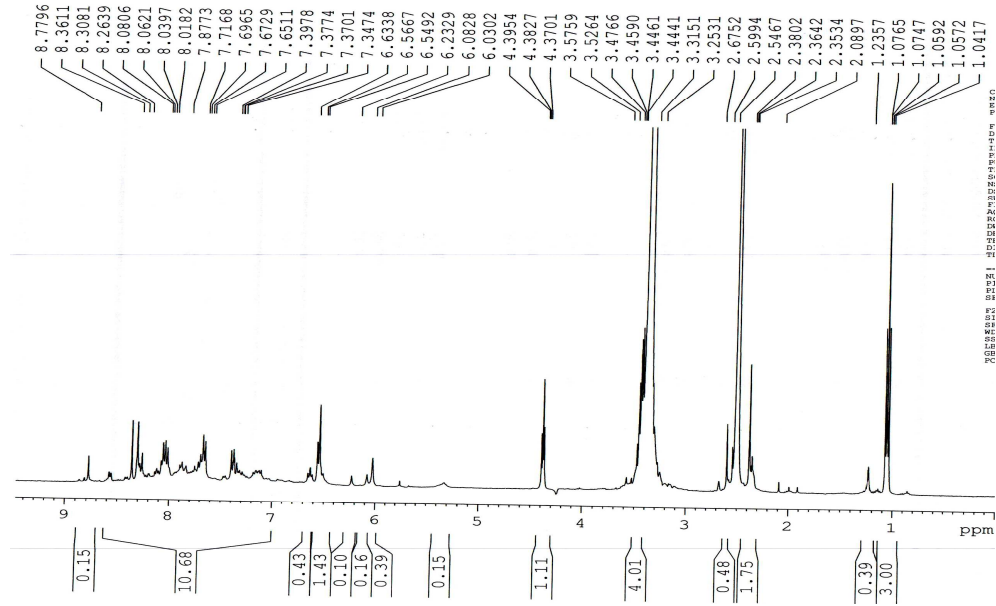


Şekil 4. 122 B⁹ bileşiğinin TGA ve DTA Termogramı

4.22. 3-((4-asetilfenilimino) metil)-4-florofenil boronik asit Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (B¹⁰)



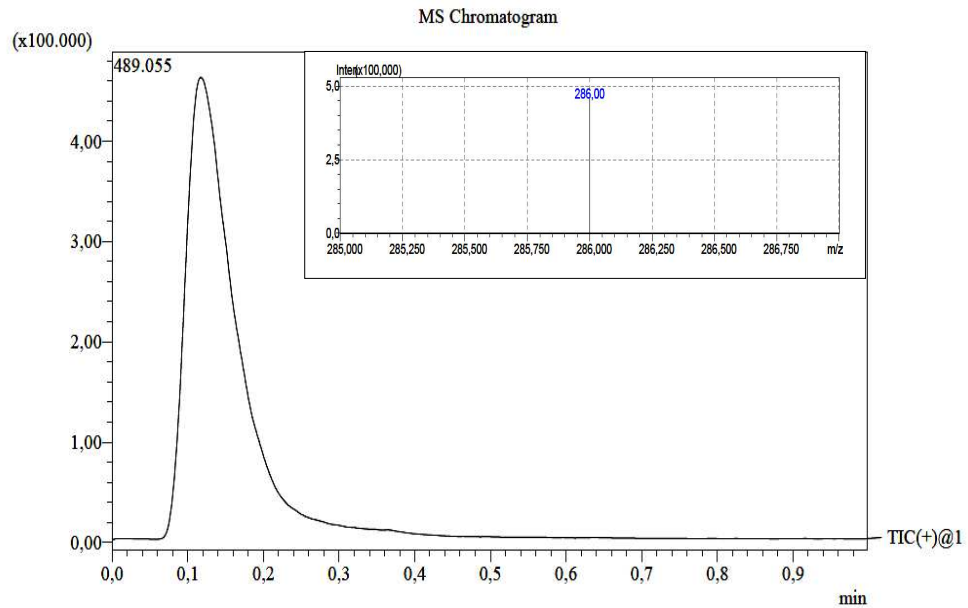
¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.77$ ppm'de görülen zayıf pik azometin (-CH=N-) grubundaki protona, $\delta=4.38$ ppm'de görülen pik Ar-B(OH)₂'daki protonlara aittir.



Şekil 4. 123 B¹⁰ Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu

$\delta=6.08-8.08$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H yapılarındaki proton pikleridir. $\delta=1.05$ ppm'de ise karbonile bağlı $-CH_3$ protonları görülmektedir. (Pretsch 2008; Knapp ve ark., 2009).

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 286'da gözlenen pik $[M+H^+]$ C₁₅H₁₃NO₃BF kapalı formülüyle B¹⁰ yapısına aittir.

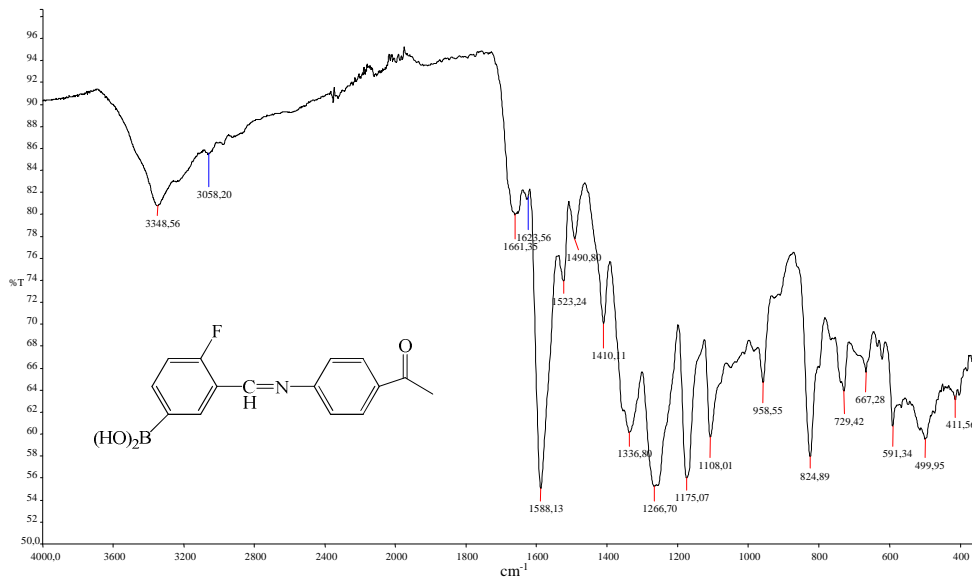


Şekil 4. 124 B¹⁰ Bileşiğinin Kütle Spektrumu

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

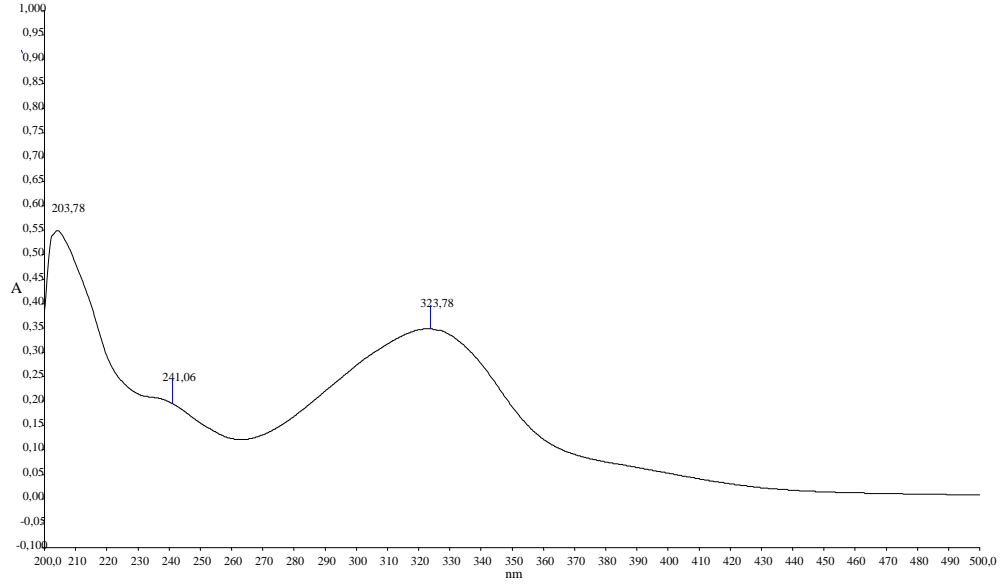
Bileşiğin molekül ağırlığı 285.08 g/mol'dür. Yaklaşık intesite ise MS kromatogramında 4.8×10^5 dolaylarındadır.

IR Spektrum Sonuçları: 3348 cm^{-1} 'deki pik BO-H titreşimi, 1108 cm^{-1} B-C titreşimi, 729 cm^{-1} B-Ph titreşimi, 3058 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilmesi, 1336 cm^{-1} 'de Ar-F titreşimi, 1588 cm^{-1} aromatik yapıdaki titreşimi, 1661 cm^{-1} 'de karbonil (C=O) titreşimi, 1623 cm^{-1} de görülen titreşim ise -CH=N gerilme titreşimine aittir. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



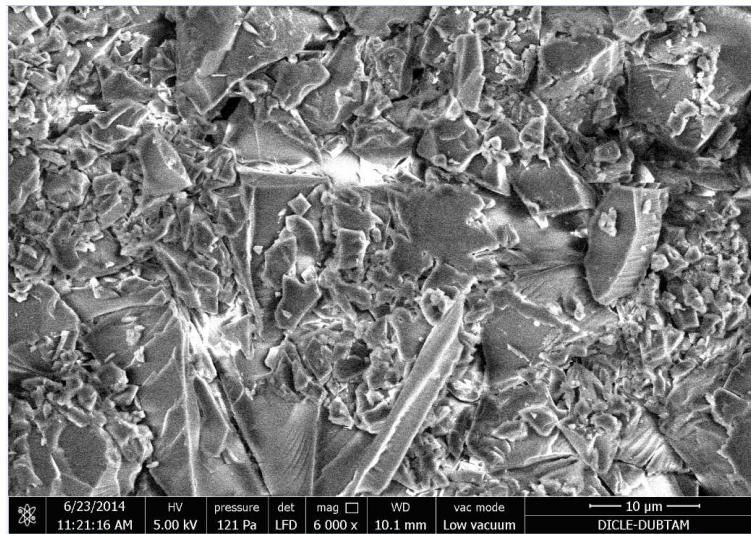
Şekil 4. 125 B¹⁰ Bileşiğinin IR Spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: Etanol içerisinde çözülerek elde edilen λ_{max} değerlerinden; 203 ve 241 nm'de görülen pikler benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 323 nm'deki geniş band ise serbest B(OH) ve imin gruplarındaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).

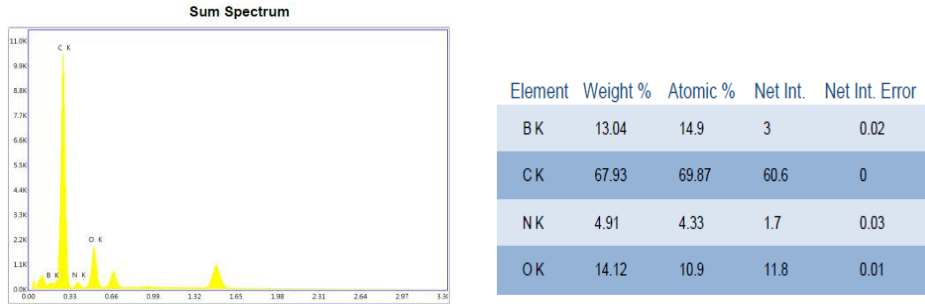


Şekil 4. B^{10} Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

SEM-EDX SONUÇLARI: B^{10} bileşiğinin yüzey morfolojisine bakıldığında heterojen bir dağılım ve tek fazlı bir yapı sergilediği görülmektedir. Bileşiğin görüntüsü ise kopmuş ve parçalanmış bir kayaya benzemektedir. $10\ \mu\text{m}$ 'lik bir ölçekle 121 Pa basınç altında, 6000 kat büyütme ile elde edilen molekülün EDX sonuçları ise şu şekildedir: % 14.90 bor, % 69.87 karbon, % 4.33 azot, % 10.90 oksijen. (Alaghaz ve ark. 2014; Ansari ve Quraishi 2014; Khan ve ark. 2013; Oz ve ark. 2013; Refat ve ark. 2013).

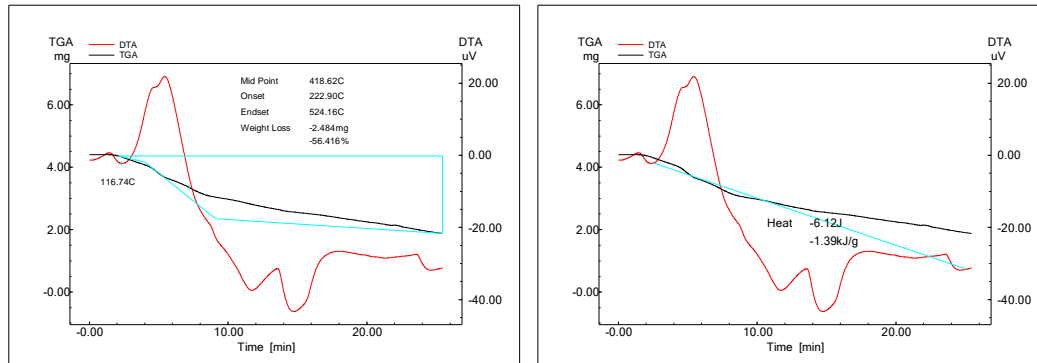


4.BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4. 127 B¹⁰ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

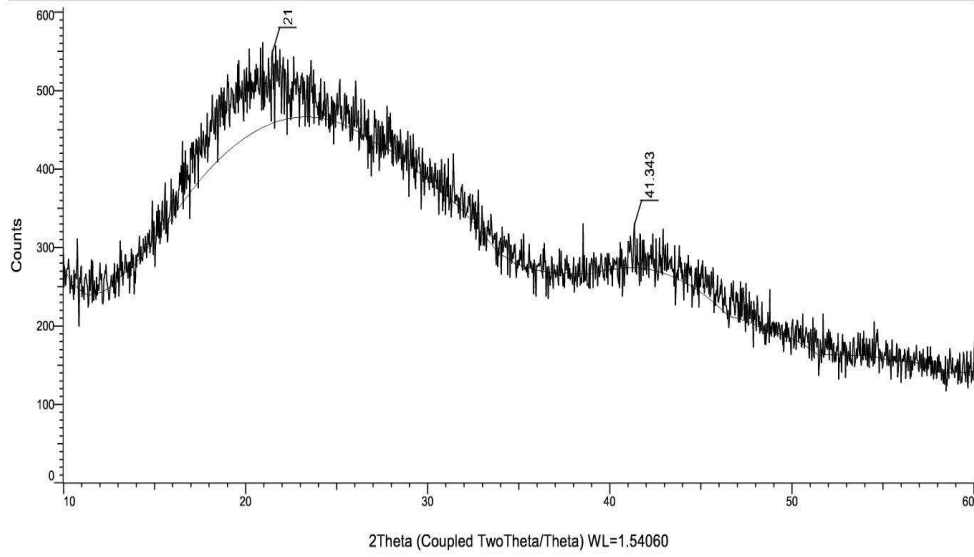
TGA/DTA Sonuçları: B¹⁰ bileşiğinin termogramları incelendiğinde; yaklaşık 222 °C'ye kadar yapıda belirgin bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Bu sıcaklıktan sonra ise hızlıca bozunmaya başlamış ve başlangıç miktarının yaklaşık % 56'lık kısmı bozunmaya uğramıştır. Buna karşılık ise 1.4 kJ/g'lık bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. DTA eğrisindeki 116.74 °C'deki pik erime noktasına karşılık gelmektedir. (Alaghaz ve ark. 2014; Ansari ve Quraishi 2014; Khan ve ark. 2013; Oz ve ark. 2013; Refat ve ark. 2013).



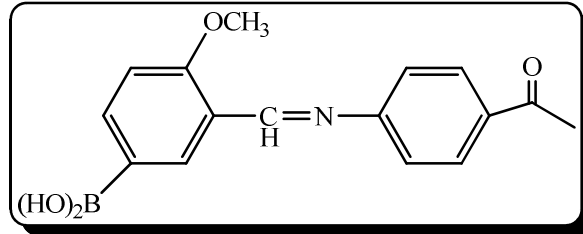
Şekil 4. 128 B¹⁰ Bileşiğinin TGA, DTA ve DTG Termogramı

XRD Sonuçları: B¹⁰ bileşiğinin kırınım desenine bakıldığında yayvan pikler (2θ(Teta); 21° ve 41° de) görülmektedir. Bunun da yapının amorf içeriğinin fazla olmasından kaynaklandığı ve kristal oranının % 12.6, amorf oranının ise % 87.4 civarında olmasıyla doğrulanabilir. Bunun yanında FWHM değerinin ise 2.5-10 gibi büyük bir değer aralığında olması ile de amorf içerik anlaşılabilir. XRD veritabanından yapılan inceleme ile de bor katkılı organik yapılara eşdeğer nitelikte piklere sahip olduğu tespit edilmiştir. (Neelakantan ve ark. 2008; Raman ve ark. 2014; Singh ve Baranwal 2012).

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

Şekil 4. 129 B¹⁰ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

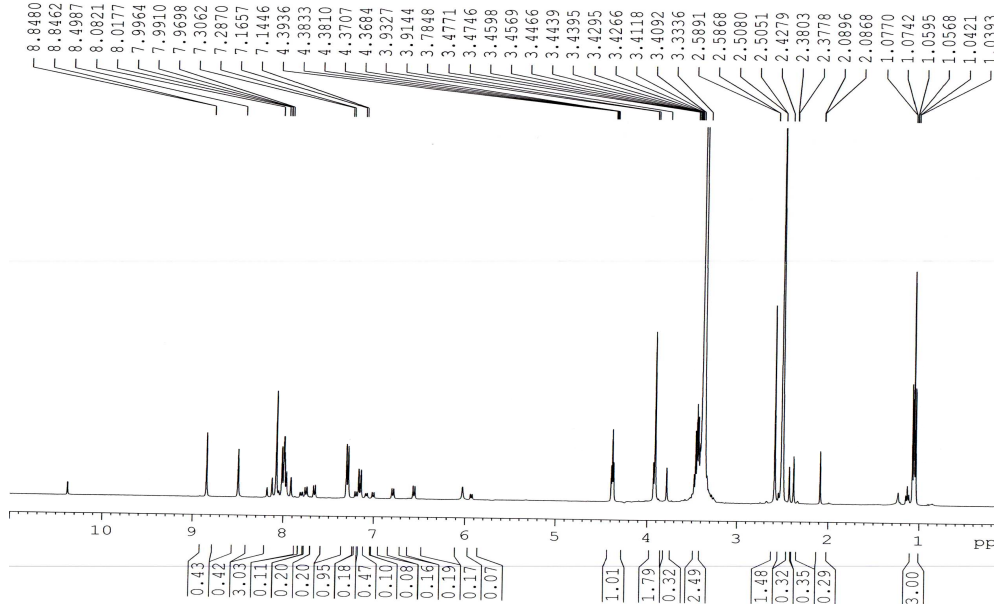
4.23. 3-((4-asetilfenil imino) metil)-4-metoksi fenil boronik asit Bileşiğinin Bulgu ve Sonuçları (B¹¹)



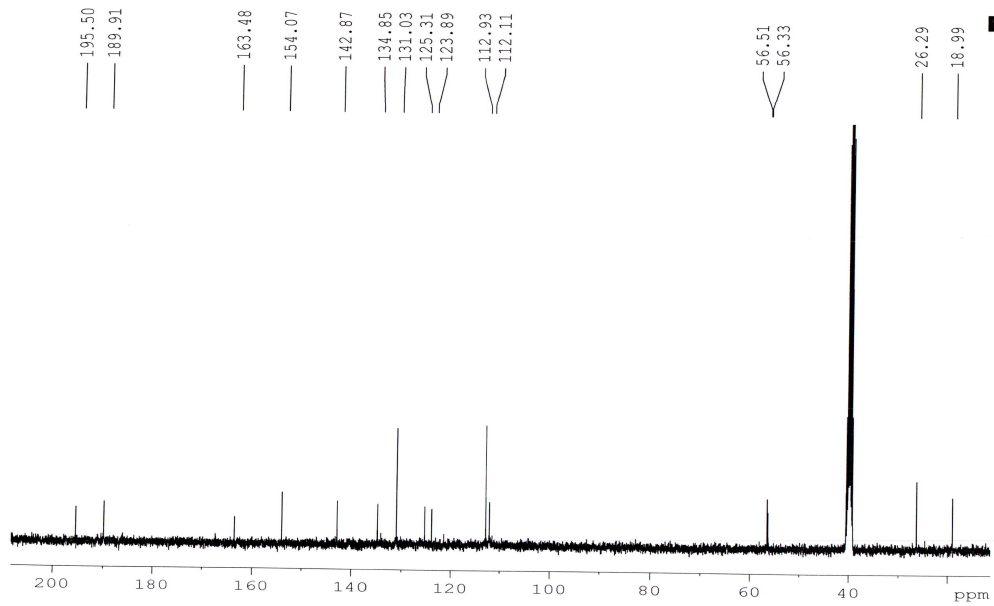
¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=8.84$ ppm dolaylarında görülen pik azometin (-CH=N-) grubundaki protona, $\delta=4.38$ ppm'de görülen pik Ar-B(OH)₂'daki protonlara aittir. $\delta=7.16-8.08$ ppm aralığında görülen çoklu pikler ise Ar-H yapılarındaki proton pikleridir. $\delta=3.78$ ppm'de görülen Ar-OCH₃'e ait piklerdir. $\delta=1.05$ ppm'de ise karbonile bağlı -CH₃ protonları görülmektedir. (Pretsch 2008; Knapp ve ark. 2009).

¹³C NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=163.48$ ppm'deki pik CH=N karbonuna, $\delta=123.31$ ppm Ar-C-B(OH)₂'nin bağlı olduğu C'na, $\delta=125.31-154.07$ ppm Ar-C'lara, $\delta=56.33$ ppm Ar-OCH₃ metil karbonuna, $\delta=195.50$ ppm ise karbonil karbonuna işaret etmektedir. (Pretsch 2008; Knapp ve ark. 2009).

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

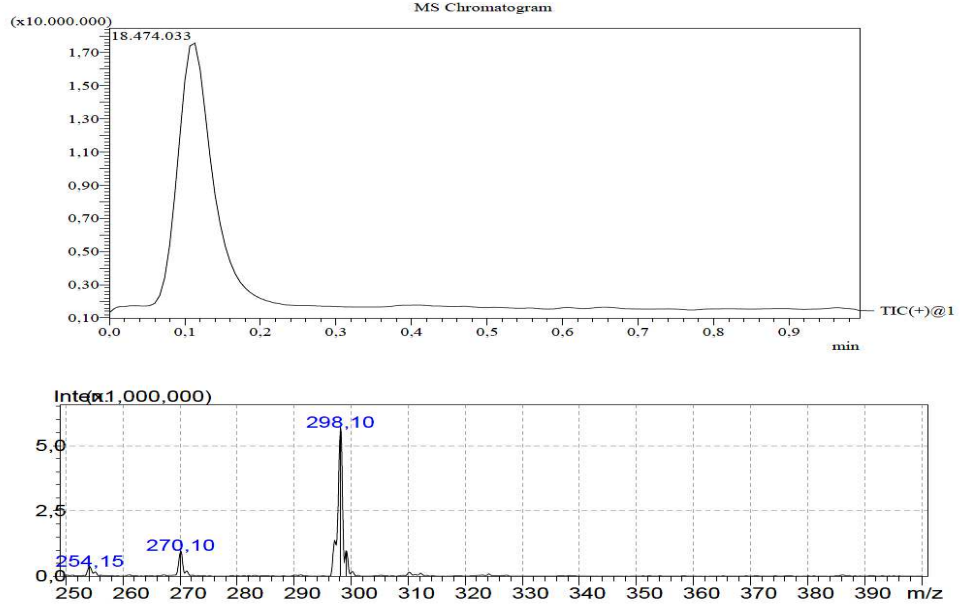


Şekil 4. 130 B¹¹ Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu



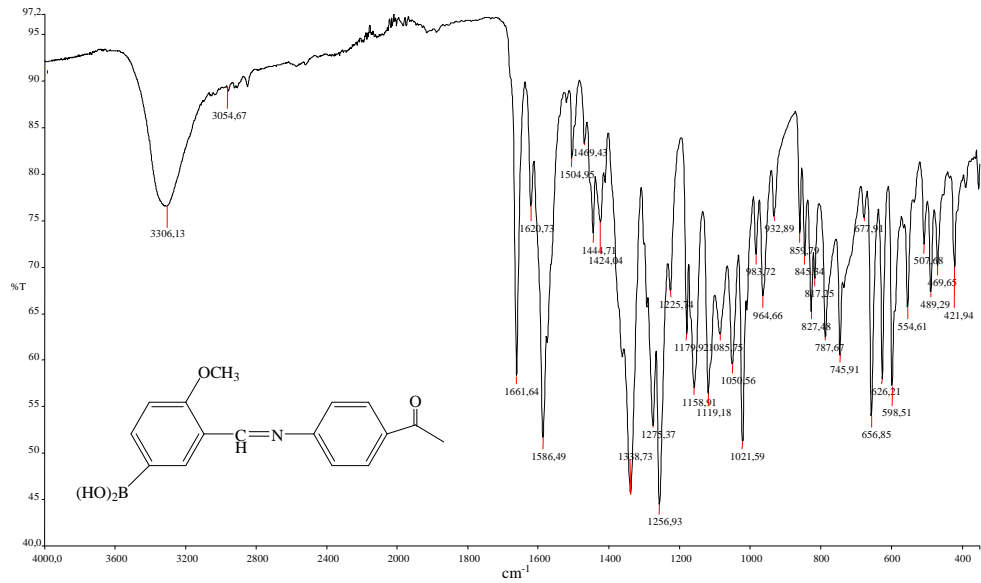
Şekil 4. 131 B¹¹ Bileşiğinin ¹³C NMR Spektrumu

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 298'de gözlenen pik [M+H⁺] C₁₆H₁₆NO₄B kapalı formülüyle L¹-B¹ yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 297.11 g/mol'dür. Yaklaşık intesite ise MS kromatogramında 1.8x10⁷ dolaylarındadır.



Şekil 4. 132 B¹¹ Bileşiğinin Kütle Spektrumu

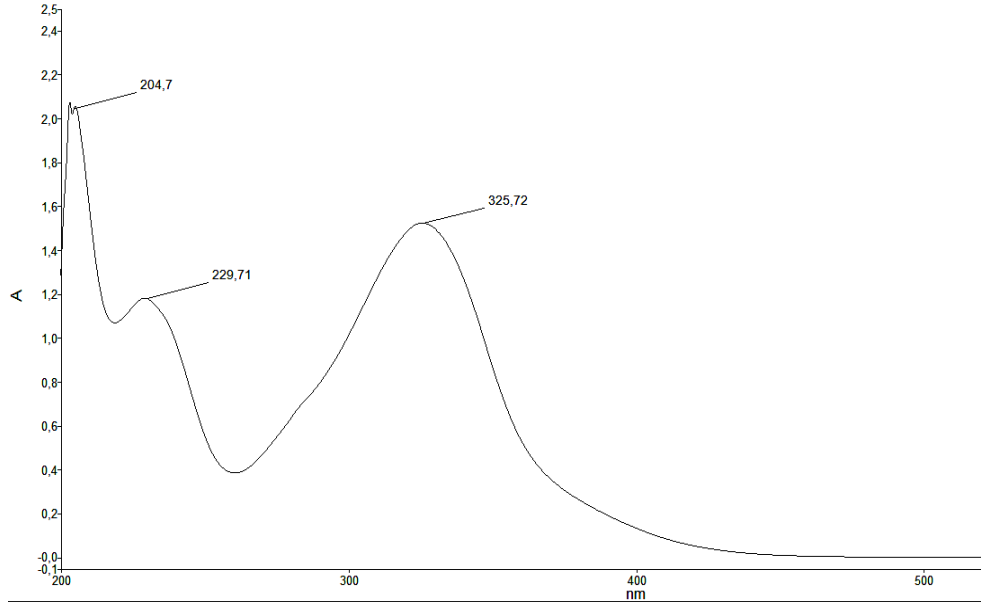
IR Spektrum Sonuçları: 3306 cm⁻¹'deki pik BO-H titreşimi, 1050-1021 cm⁻¹ B-C titreşimi, 745 cm⁻¹ B-Ph titreşimi, 3054 cm⁻¹ deki aromatik C-H gerilmesi, 1256-1275 cm⁻¹'de aromatik metoksi grubunun titreşimi, 1661 cm⁻¹'de karbonil (C=O) titreşimi, 1620 cm⁻¹ de görülen titreşim ise -CH=N gerilmesine aittir. (Oueslati 2011; Buechi ve ark. 1971; Faniran ve Shurvell 1968; Oueslati ve ark. 2011; Singaram ve ark. 1984).



Şekil 4. 133 B¹⁰ Bileşiğinin IR spektrumu

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: Etanol içerisinde çözülerek elde edilen λ_{\max} değerlerinden; 204 ve 229 nm’de görülen pikler benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 325 nm’deki band ise serbest OH ve imin gruplarındaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. (Kilic ve ark. 2014; Nagata ve Chujo 2008; Tokoro ve ark. 2010).



Şekil 4. 134 B¹¹ Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

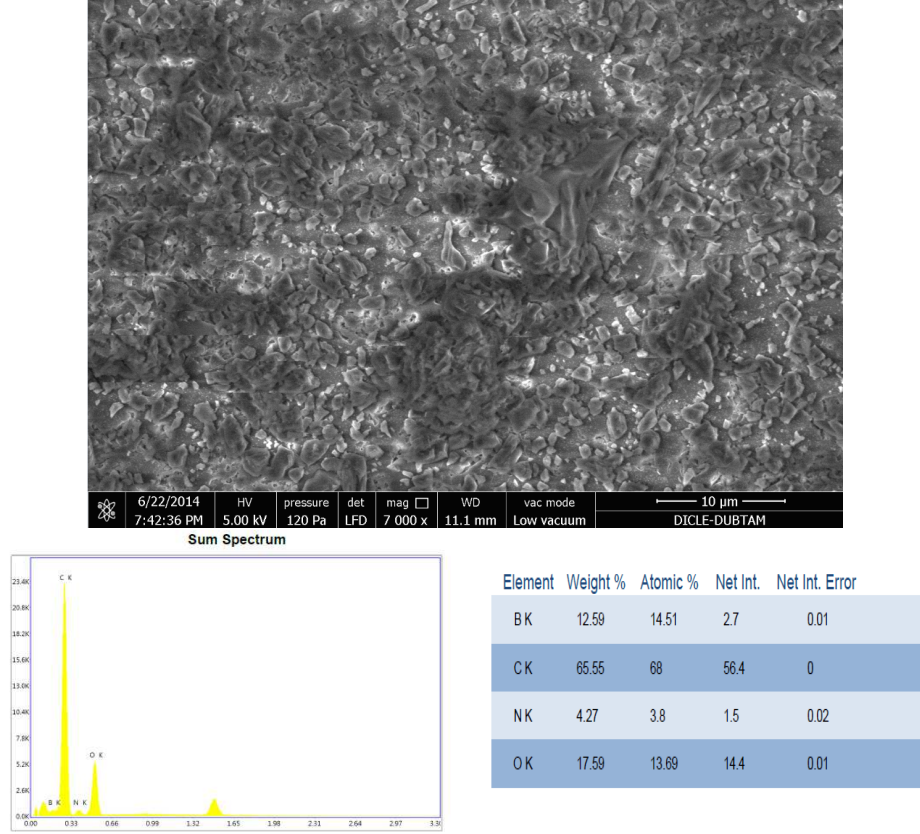
Elementel Analiz Sonuçları: Teorik % C, 61.68; H, 4.43; B, 3.64; N, 4.51; O, 21.54 olarak elde edilmiştir. Deneysel olarak aşağıdaki çizelgede yer aldığı şekildedir.

Çizelge 4. 18 B¹¹ Bileşiğinin Deneysel Elementel Verileri

	Reten. Time [min]	Response	Weight [mg]	Weight [%]	Peak Type	Element Name
1	0,900	103,219	0,035	3,24	Ordnr	Nitrogen
2	1,520	4720,311	0,655	60,69	Ordnr	Carbon
3	3,487	0,680	0,000	0,00		
4	5,273	966,771	0,042	3,91	Ordnr	Hydrogen
	Total		1,079	67,84		

SEM-EDX SONUÇLARI: B¹¹ bileşiğinin SEM imajı ele alındığında heterojen parçacık boyutlu, homojen dağılımlı ve tek fazlı bir yapıda olduğu görülmektedir. Molekülün görüntüsü ufalanmış bir kristal yapısındadır. Düşük vakum altında, 120 Pa basınç uygulanıp 7000 kat büyütme ile elde edilen görüntünün EDX analizi sonucu % 14.51 bor içerdiği görülmüştür. 10 µm ölçekte haritalama (local mapping) ile yapılan analiz sonucu elde edilen bu oran bileşiğin bor destekli olduğunu yani bor ile yeni bir

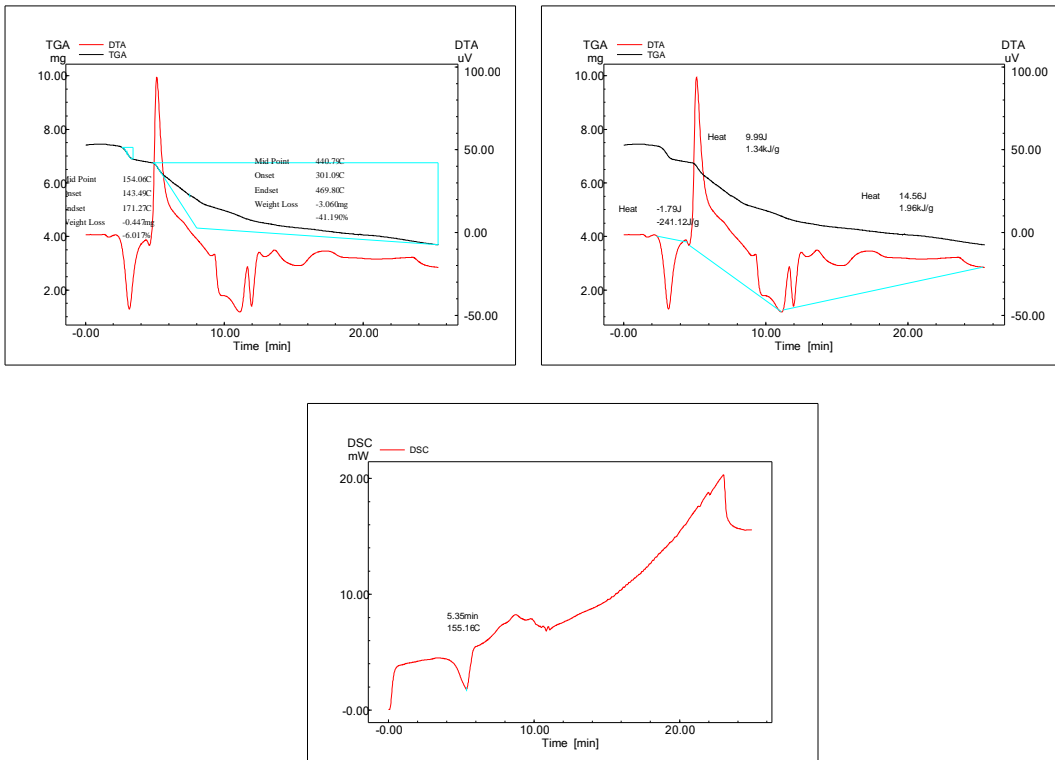
molekülün oluştuğunu doğrulayıcı niteliktedir. (Alaghaz ve ark. 2014; Ansari ve Quraishi 2014; Khan ve ark. 2013; Oz ve ark. 2013; Refat ve ark. 2013).



Şekil 4. 135 B¹¹ Bileşiğinin SEM-EDX Sonuçları

TGA/DTA/DSC Sonuçları: B¹¹ bileşiğinin termogramları incelendiğinde; yaklaşık 143 °C'ye kadar yapıda hiçbir kütle kaybı olmamıştır. Bu noktadan sonra ise biri hızlı(kısa sürede) ve küçük diğeri yavaş(uzun süreli) olmak üzere 2 basamakta bozunmaya uğramaktadır. İlk basamakta yaklaşık % 6'lık bir kütle kaybının olduğu ve buna karşılık ise 1.3 kJ/g'lık bir ısı değişiminin meydana geldiği görülmektedir. İlk basamaktaki kütle kaybının yapıya adsorbe olmuş su veya çözücü moleküllerinden ileri geldiği düşünülmektedir. DSC eğrisinde 155 °C dolaylarında görülen endotermik pikin ise erime sıcaklığına tekabül ettiği söylenebilir. (Alaghaz ve ark. 2014; Ansari ve Quraishi 2014; Khan ve ark. 2013; Oz ve ark. 2013; Refat ve ark. 2013).

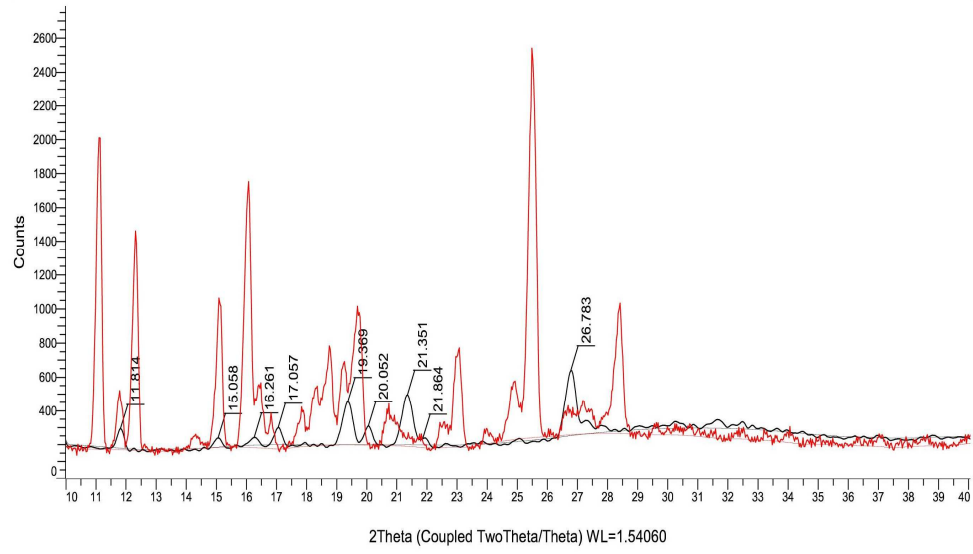
4.BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4. 136 B¹¹ Bileşiğinin TGA, DTA Ve DTG Termogramı

XRD Sonuçları: Sentezlenen B¹¹ bileşiği, reaktantlarla karşılaştırıldığında 2θ (Teta); 17°, 20°, 21° ve 26°'da yeni pikler görülmüştür. Ayrıca pik şiddetlerindeki azalma da elde ettiğimiz maddenin oluşumuna ilişkin bize bilgi vermektedir. X-ray kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu kristal oranının % 29, amorf oranının ise % 71 olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında piklerin integrasyonu ve matematiksel hesaplaması sonucu kristal boyutunun yaklaşık olarak 250-338 Å civarında, FWHM değerinin ise 0.264-0.358 aralığında çıkmıştır. Yine yapılan cihaz veritabanı araştırması sonucu, B¹¹ bileşiğinin organik yapılu bor içeren moleküllerin 2θ değerlerine benzer olduğu görülmüştür. (Neelakantan ve ark. 2008; Raman ve ark. 2014; Singh ve Baranwal 2012).

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



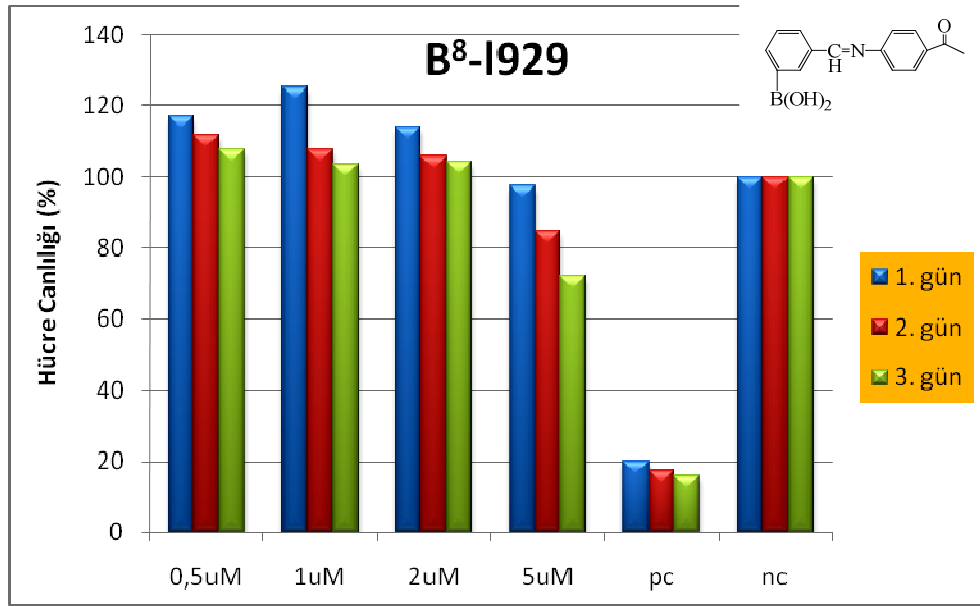
Şekil 4. 137 B¹¹ Bileşiğinin XRD Kırınım Deseni

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Prostat Kanseri Hücrelerine Karşı Hücre Canlılığı Sonuçları

Dört farklı konsantrasyonda (0.5-1-2-5 μ M) hazırlanan kimyasallar içinde B⁸ ve B⁹ kodlu iki kimyasal sağlıklı hücre hattı olarak kullanılan fare fibroblastları üzerinde sitotoksik etki göstermezken, insan prostat hücre hattı üzerinde sitotoksik etki göstermiştir.

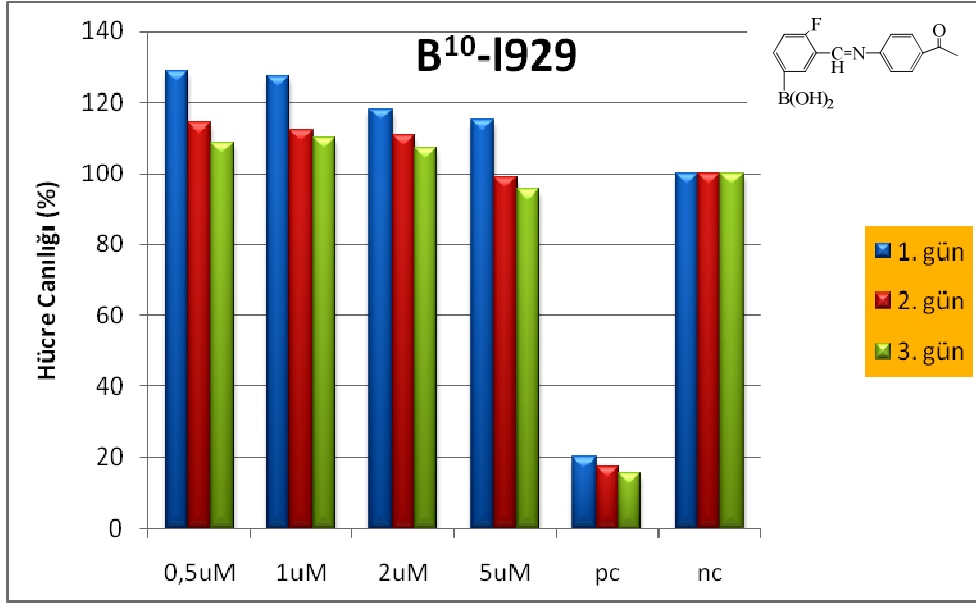
B⁸ kodlu kimyasal konsantrasyon ve zamana bağlı şekilde 5 μ M için 3. gün sonunda hücre canlılığını % 33 e kadar indirmeyi başarmıştır. Aynı dozda yapılan uygulama sağlıklı hücre hattında hücre canlılığını % 71 e düşürmüştür.



Şekil 5. 1 B⁸ Kodlu Bileşiğin Prostat Kanseri Hücreleri Üzerine Canlılık Yüzdeleri

B¹⁰ kodlu kimyasal da aynı şekilde konsantrasyon ve zamana bağlı şekilde 5 μ M için 3. gün sonunda hücre canlılığını % 44 e kadar indirmeyi başarmıştır. Aynı dozda yapılan uygulama sağlıklı hücre hattında hücre canlılığını % 95 e düşürmüştür.

5. SONUC VE ÖNERİLER



Şekil 5. 2 B¹⁰ Kodlu Bileşğin Prostat Kanseri Hücreleri Üzerine Canlılık Yüzdeleri

Elde edilen sonuçlar sentezlenen kimyasalların spesifik olarak prostat kanseri hücrelerinde sitotoksik olduğunu ve sağlıklı hücre hattı için ise hücre canlılığını önemli ölçüde azaltmadığını göstermiştir. Prostat kanser hücreleri üzerine yapılan çalışmalarda sağlıklı hücrelerin canlı kalarak, kanserli hücrelerin canlılığının düşürülmesi bor türevi olarak elde edilen bu tür bileşiklerin ilaç amaçlı da kullanılabileceği ve bu yönde ilaç tasarımının yapılabilceği konusuna ışık tutmaktadır.

5.2. Antimikrobiyal Çalışma Sonuçları

Bakteri ve mantar türü farklı mikroorganizmalar üzerinde yapılan araştırmada bor içeren bileşikler birbirinden farklı olarak etki göstermişlerdir. Biyolojik etkinlikleri bakteri/mantar üzerine eklenen borlu bileşiklerin disk şeklinde gelişimi engellemesi ile ölçülmüştür. İşlem sonunda ortaya çıkan disk şeklinin çapları ölçülerek ne oranda bakteri/mantar çoğalmasımı engellediği yorumlanmıştır.

B⁴ kodlu bileşik tüm bakteri ve mantar türleri için etkin sonuçlar vermiştir. B⁸ kodlu bileşik ile ise gram pozitif bir bakteri türü olan *Staphylococcus aureus* üzerine yaklaşık 13 mm'lik bir inhibisyon çapı, *Methicillin-resistant Staphylococcus aureus* (MRSA) bakterisi üzerine ise 9 mm'lik bir inhibisyon çapı oluşturmuştur. B¹⁰ kodlu boronik imin bileşiği de sadece *Staphylococcus aureus* üzerine etkinlik göstererek 8.5 mm'lik bir inhibisyon çapı oluşturmuştur.

Çizelge 5. 1 Disk Difüzyon Metodu Kullanılarak Test Edilen Maddelerin Zone Çapları*

Mikro-organizmalar	Borlu bileşikler	B ³	B ⁴	B ⁸	B ¹⁰
<i>Staphylococcus aureus</i>		-	7.5±0.5 mm	13±1 mm	8.5±0.5 mm
<i>Escherichiacoli</i>		-	-	-	-
<i>Methicillin-resistant Staphylococcus aureus</i> (MRSA)		-	7±0 mm	9±1 mm	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		-	-	-	-
<i>Candida albicans</i> (mantar)		-	8±0 mm	-	-
<i>Aspergillus niger</i> (küf mantarı)		-	10±0 mm	-	-

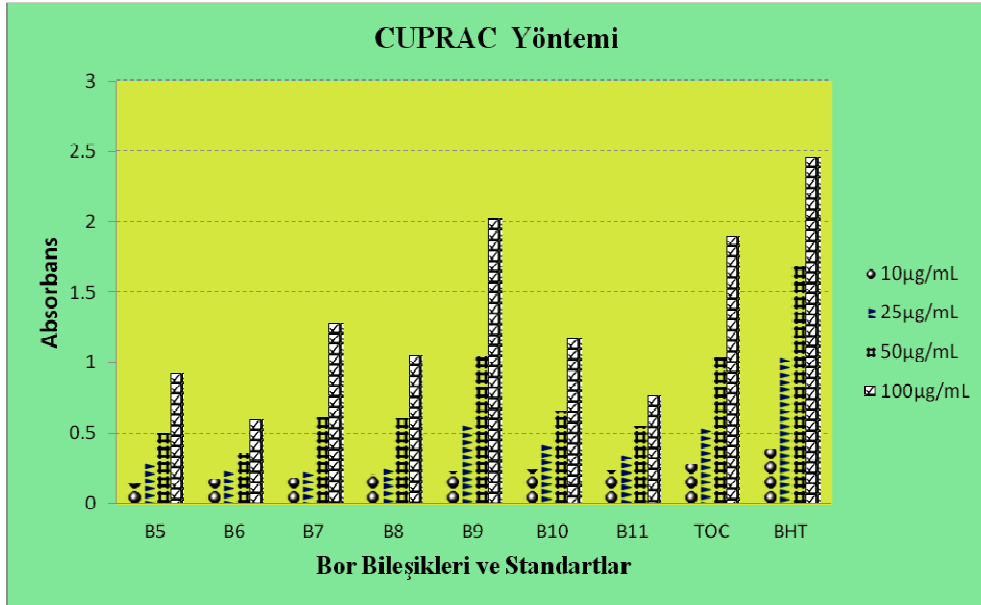
*Madde konsantrasyonları: 5mg/ml

5. SONUC VE ÖNERİLER

5.3. Antioksidan Çalışma Sonuçları

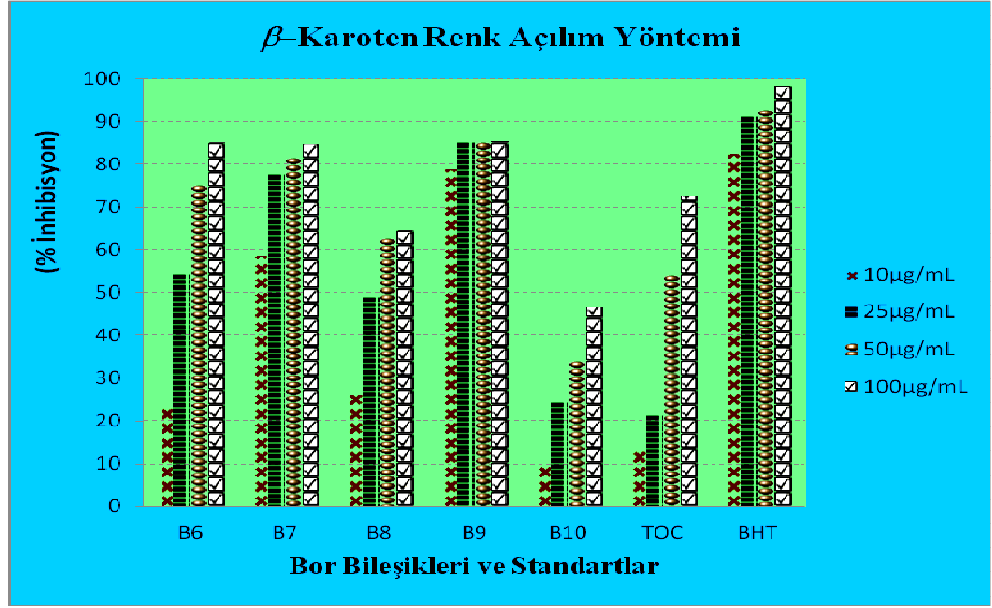
Sentezlenen bor komplekslerinin Beta Karoten Renk Açılım Yöntemi, DPPH Serbest Radikal Giderim Aktivitesi Yöntemi, ABTS Katyon Radikal Giderim Aktivitesi Yöntemi ve CUPRAC Yöntemiyle antioksidan özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla B⁵, B⁶, B⁷, B⁸, B⁹, B¹⁰ ve B¹¹ bileşikleri kullanılmıştır.

CUPRAC yöntemiyle antioksidan aktiviteleri B⁵, B⁶, B⁷, B⁸, B⁹, B¹⁰ ve B¹¹ bileşikleri için hazırlanan dört farklı konsantrasyon (10, 25, 50, 100 µg/mL) ile belirlendi. Standart olarak BHT ve α-tokoferol kullanıldı. Bu yöntemde, B⁹ bileşiğinin 100 µg/mL konsantrasyonda, TOC standardından daha yüksek, diğerlerinin ise daha düşük aktivite gösterdikleri görülmüştür. (Şekil 5.3).



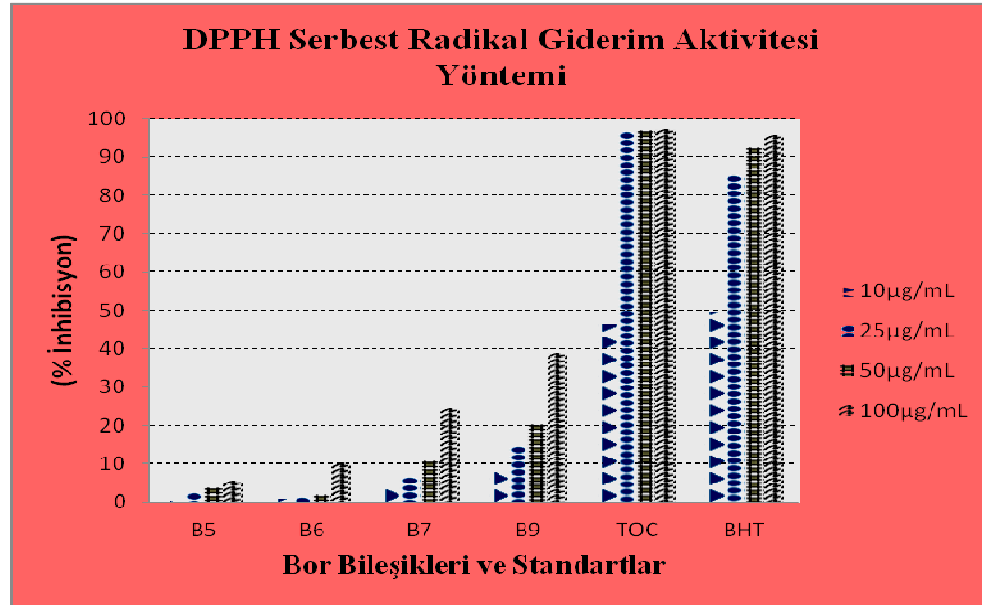
Şekil 5. 3 CUPRAC Yöntemiyle Antioksidan Aktiviteleri

Beta Karoten Renk Açılım Yöntemi ile B⁶, B⁷, B⁸, B⁹ ve B¹⁰ kodlu bileşiklerin dört farklı konsantrasyonda (10, 25, 50, 100 µg/mL), standart olarak kullanılan BHT ve α-TOC'e göre aktivite karşılaştırmaları yapılarak antioksidan özellikleri araştırıldı. B⁹ bileşiği standart olarak kullanılan α-tokoferol'e göre yüksek kativite gösterdi. Diğer bileşiklerinde yine yüksek konsantrasyonda önemli bir antioksidan özellik gösterdikleri tespit edilmiştir.



Şekil 5. 4 Beta Karoten Renk Açılım Yöntemi ile Antioksidan Sonuçları

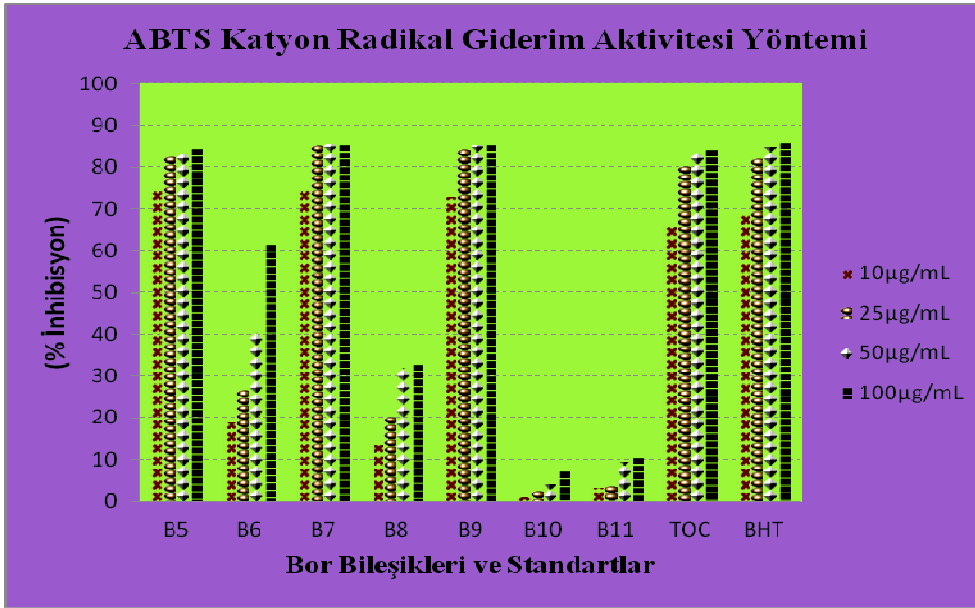
DPPH Serbest Radikal Giderim Aktivitesi Yöntemi ile B⁵, B⁶, B⁷ ve B⁹ bileşiklerinin dört farklı konsantrasyonda (10, 25, 50, 100 µg/mL) aktivite testleri yapılmıştır. TOC ve BHT' ye karşı yapılan karşılaştırmada B⁷ ve B⁹ bileşiklerinin bir miktar antioksidan özelliğe sahip oldukları görülmüştür. B⁵ ve B⁶ ise bu yöntemle çok az bir antioksidan özellik göstermiştir.



Şekil 5. 5 DPPH Serbest Radikal Giderim Aktivitesi Yöntemi ile Antioksidan Sonuçları

5. SONUC VE ÖNERİLER

ABTS Katyon Radikal Giderim Aktivitesi Yönteminde ise dört farklı konsantrasyonda hazırlanan (10, 25, 50, 100 µg/mL) B⁵, B⁶, B⁷, B⁸, B⁹, B¹⁰ ve B¹¹ bileşikleri incelenmiştir. B⁵, B⁷ ve B⁹ bileşikleri standart olarak kullanılan α-tokoferol (TOC) ve Bütillenmişhidroksi toluen (BHT) seviyesinde aktivite gösterdikleri görülmüştür. Bu da bize borlu bileşiklerin antioksidan özelliğe sahip olduklarını çeşitli yöntemlerle doğrulamıştır.



Şekil 5. 6 ABTS Katyon Radikal Giderim Aktivitesi Yöntemi ile Antioksidan Sonuçları

5.4. Transfer Hidrojenasyon Sonuçları

Elde edilen Bor komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonu ile katalitik özellikleri araştırıldı ve hepsinin ayrı ayrı % dönüşüm sonuçları çizelgeler halinde verildi. Öncelikli olarak optimum koşullar araştırılarak en iyi sonuçların minimum % 4 mmol katalizör varlığında, Ar atmosferinde, 85 °C’de ve 24 saatte gerçekleştiği elde edilmiştir. Bu kadar uzun süreli reaksiyon gerektirmesine rağmen, katalizör olarak kullanılan Rh, Ru, Ir gibi pahalı metallerin yerine kullanılabilirliği yüksek dönüşümlerle vurgulanabilir. Ayrıca oda koşullarında ve baz olmaksızın da denemeler yapılmış ve asetofenon substratının kiral alkollere net bir dönüşümü gözlenmemiştir.

Bor komplekslerinden 24 saat sonunda elde edilen sonuçlar şu şekildedir: L^1-B^1 (% 92), L^1-B^2 (% 66), L^1-B^3 (% 70), L^1-B^4 (% 54), L^1-B^5 (% 70), L^2-B^1 (% 44), L^2-B^2 (% 10) ve B^5 (% 55).

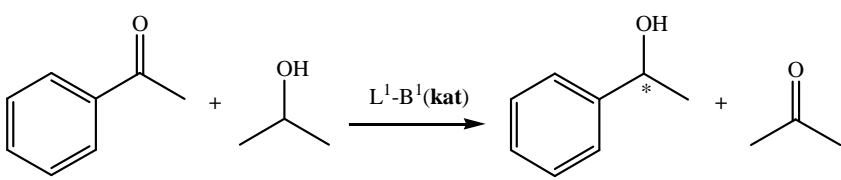
(*S*) enantiyomer yapısında sentezlenen L^3 ligandının bor kompleksleri de transfer hidrojenasyonda kullanıldı ve enantiyomerik fazlalıkları (% ee) hesaplanarak çizelgeler halinde verildi. Genellikle (*S*)-1-fenil etanol dönüşümlerin daha fazla olduğu görüldü. 24 saat sonunda hesaplanan dönüşümler ise şu şekildedir: L^3-B^1 (% 72), L^3-B^2 (% 84), L^3-B^3 (% 69), L^3-B^4 (% 61).

72 saat sonunda ise L^2-B^2 bileşiği hariç tümü yaklaşık % 80 üzerinde dönüşüm sağlamıştır. Bunun nedeninin ise para konumdaki metoksi grubundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Çünkü para konumdaki metoksi fenollerin asitliğini azaltarak H verilmesini azaltır.

Bor türevlerini oluşturan bu bileşikler katalitik çalışmalarda, bor elementinin katalitik etkinliğinin olması sayesinde reaksiyon proseslerindeki maliyeti yüksek olan katalizörlere ihtiyaç bırakmadan planlanan hedefleri sağlayacağı düşünülmektedir. Bor elementinin yapısal olarak oktet boşluğuna sahip olması ve dolayısıyla Lewis asiti olarak davranması nedeni ile de çok kuvvetli elektrofilik özellik gösterir. Bu özelliği de koordine kovalent $B \leftarrow N$ ile kovalent B-O bağlarının oluşmasını sağlar ve dolayısıyla bor kompleksleri yüksek kararlılık gösteren bileşikler oluşturur. Tüm bu özelliklerden dolayı bor komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonunda katalitik etkinlikleri bu tez kapsamında araştırılmıştır. Ketonların indirgenmesi sonucu elde edilen kiral sekonder alkoller, ticari açıdan önemli birçok farmasötikler, zirai maddeler, parfümler, tatlandırıcılar ve özel materyaller için anahtar konumundaki madde görevi üstlenerek bu konudaki çalışmayı cazip hale getirir.

5. SONUC VE ÖNERİLER

Çizelge 5. 2 Katalizör L¹-B¹ Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Sonuçları



İslem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%) ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]	T (°C)
1	L ¹ -B ¹ [a]	100:4:5	24 sa	92	3.8	85
2	L ¹ -B ¹ [b]	100:4:5	48 sa	97	2	85
3	L ¹ -B ¹ [c]	100:4:5	72 sa	98	1.4	85
4	L ¹ -B ¹ [d]	100:4:5	72 sa	1	-	25
5	L ¹ -B ¹ [e]	100:4:0	72 sa	1.3	-	85
6	L ¹ -B ¹ [f]	500:4:5	24 sa	88	3.6	85

Tepkime koşulları: ^[a] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[b] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (48 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[c] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (72 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[d] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat) ^[e] *izo*-PrOH içinde reflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:0. (24 saat, *izo*-PrOH içinde, baz kullanmaksızın gerçekleştirildi) ^[f] *izo*-PrOH içinde reflaks(85°C); asetofenon/Kat/NaOH 500:4:5. ^[g] GC (2 bağımsız deney) ile belirlendi. Kiral siklodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D.x 0.25µm) kullanıldı. ^[h] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat⁻¹.

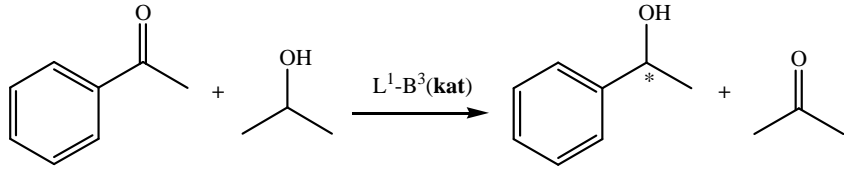
Çizelge 5. 3 Katalizör L^1-B^2 Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Sonuçları.

İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%) ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]	T (°C)
1	L^1-B^2 ^[a]	100:4:5	24 sa	66	2.8	85
2	L^1-B^2 ^[b]	100:4:5	48 sa	84	1.8	85
3	L^1-B^2 ^[c]	100:4:5	72 sa	87	1.4	85
4	L^1-B^2 ^[d]	100:4:5	72 sa	2	-	25
5	L^1-B^2 ^[e]	100:4:0	72 sa	1	-	85
6	L^1-B^2 ^[f]	500:4:5	24 sa	69	2.9	85

Tepkime koşulları: ^[a] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[b] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (48 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[c] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (72 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[d] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat) ^[e] *izo*-PrOH içinde reflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:0. (24 saat, *izo*-PrOH içinde, baz kullanmaksızın gerçekleştirildi) ^[f] *izo*-PrOH içinde reflaks(85°C); asetofenon/Kat/NaOH 500:4:5. ^[g] GC (2 bağımsız deney) ile belirlendi. Kiral siklodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D.x 0.25µm) kullanıldı. ^[h] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat⁻¹.

5. SONUC VE ÖNERİLER

Çizelge 5. 4 Katalizör L¹-B³ Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Sonuçları



İslem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%) ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]	T (°C)
1	L ¹ -B ³ [a]	100:4:5	24 sa	70	2.9	85
2	L ¹ -B ³ [b]	100:4:5	48 sa	77	1.6	85
3	L ¹ -B ³ [c]	100:4:5	72 sa	80	1.1	85
4	L ¹ -B ³ [d]	100:4:5	72 sa	1	-	25
5	L ¹ -B ³ [e]	100:4:0	72 sa	2	-	85
6	L ¹ -B ³ [f]	500:4:5	24 sa	71	3	85

Tepkime koşulları: ^[a] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[b] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (48 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[c] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (72 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[d] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat) ^[e] *izo*-PrOH içinde reflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:0. (24 saat, *izo*-PrOH içinde, baz kullanmaksızın gerçekleştirildi) ^[f] *izo*-PrOH içinde reflaks(85°C); asetofenon/Kat/NaOH 500:4:5. ^[g] GC (2 bağımsız deney) ile belirlendi. Kiral siklodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D.x 0.25µm) kullanıldı. ^[h] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat⁻¹.

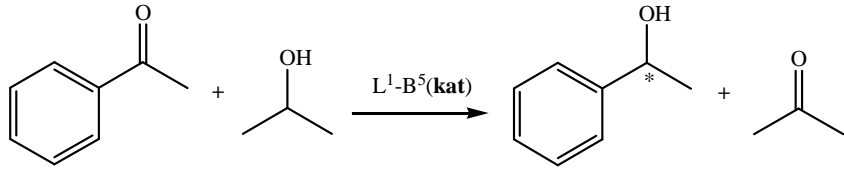
Çizelge 5. 5 Katalizör L^1-B^4 Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Sonuçları

İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%) ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]	T (°C)
1	L^1-B^4 [a]	100:4:5	24 sa	54	2.25	85
2	L^1-B^4 [b]	100:4:5	48 sa	60	1.25	85
3	L^1-B^4 [c]	100:4:5	72 sa	88	1.2	85
4	L^1-B^4 [d]	100:4:5	72 sa	1	-	25
5	L^1-B^4 [e]	100:4:0	72 sa	1	-	85
6	L^1-B^4 [f]	500:4:5	24 sa	56	2.3	85

Tepkime koşulları: ^[a] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[b] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (48 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[c] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (72 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[d] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat) ^[e] *izo*-PrOH içinde reflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:0. (24 saat, *izo*-PrOH içinde, baz kullanmaksızın gerçekleştirildi) ^[f] *izo*-PrOH içinde reflaks(85°C); asetofenon/Kat/NaOH 500:4:5. ^[g] GC (2 bağımsız deney) ile belirlendi. Kiral siklodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D.x 0.25µm) kullanıldı. ^[h] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat⁻¹.

5. SONUC VE ÖNERİLER

Çizelge 5. 6 Katalizör L¹-B⁵ Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Sonuçları



İslem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%) ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]	T (°C)
1	L ¹ -B ⁵ [a]	100:4:5	24 sa	70	2.9	85
2	L ¹ -B ⁵ [b]	100:4:5	48 sa	82	1.7	85
3	L ¹ -B ⁵ [c]	100:4:5	72 sa	98	1.4	85
4	L ¹ -B ⁵ [d]	100:4:5	72 sa	1	-	25
5	L ¹ -B ⁵ [e]	100:4:0	72 sa	2	-	85
6	L ¹ -B ⁵ [f]	500:4:5	24 sa	72	3	85

Tepkime koşulları: ^[a] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[b] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (48 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[c] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (72 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[d] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat) ^[e] *izo*-PrOH içinde reflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:0. (24 saat, *izo*-PrOH içinde, baz kullanmaksızın gerçekleştirildi) ^[f] *izo*-PrOH içinde reflaks(85°C); asetofenon/Kat/NaOH 500:4:5. ^[g] GC (2 bağımsız deney) ile belirlendi. Kiral siklodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D.x 0.25µm) kullanıldı. ^[h] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat⁻¹.

Çizelge 5. 7 Katalizör L^2-B^1 Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Sonuçları

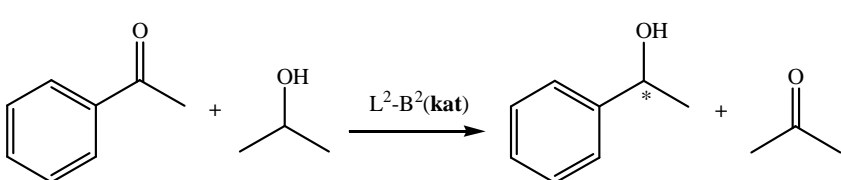
CC(=O)c1ccccc1.CC(O)C>>CC(O)(c1ccccc1)C.CC(=O)C

İslem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%) ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]	T (°C)
1	L^2-B^1 ^[a]	100:4:5	24 sa	44	1.8	85
2	L^2-B^1 ^[b]	100:4:5	48 sa	64	1.3	85
3	L^2-B^1 ^[c]	100:4:5	72 sa	92	1.27	85
4	L^2-B^1 ^[d]	100:4:5	72 sa	1	-	25
5	L^2-B^1 ^[e]	100:4:0	72 sa	2	-	85
6	L^2-B^1 ^[f]	500:4:5	24 sa	45	1.9	85

Tepkime koşulları: ^[a] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[b] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (48 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[c] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (72 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[d] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat) ^[e] *izo*-PrOH içinde reflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:0. (24 saat, *izo*-PrOH içinde, baz kullanmaksızın gerçekleştirildi) ^[f] *izo*-PrOH içinde reflaks(85°C); asetofenon/Kat/NaOH 500:4:5. ^[g] GC (2 bağımsız deney) ile belirlendi. Kiral siklodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D.x 0.25µm) kullanıldı. ^[h] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat⁻¹.

5. SONUC VE ÖNERİLER

Çizelge 5. 8 Katalizör L²-B² Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Sonuçları



İslem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%) ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]	T (°C)
1	L ² -B ² [a]	100:4:5	24 sa	10	0.4	85
2	L ² -B ² [b]	100:4:5	48 sa	12	0.25	85
3	L ² -B ² [c]	100:4:5	72 sa	13	0.18	85
4	L ² -B ² [d]	100:4:5	72 sa	1	-	25
5	L ² -B ² [e]	100:4:0	72 sa	2	-	85
6	L ² -B ² [f]	500:4:5	24 sa	16	0.6	85

Tepkime koşulları: ^[a] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[b] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (48 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[c] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (72 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[d] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat) ^[e] *izo*-PrOH içinde reflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:0. (24 saat, *izo*-PrOH içinde, baz kullanmaksızın gerçekleştirildi) ^[f] *izo*-PrOH içinde reflaks(85°C); asetofenon/Kat/NaOH 500:4:5. ^[g] GC (2 bağımsız deney) ile belirlendi. Kiral siklodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D.x 0.25µm) kullanıldı. ^[h] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat⁻¹.

Çizelge 5. 9 Katalizör L³-B¹ Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Sonuçları.

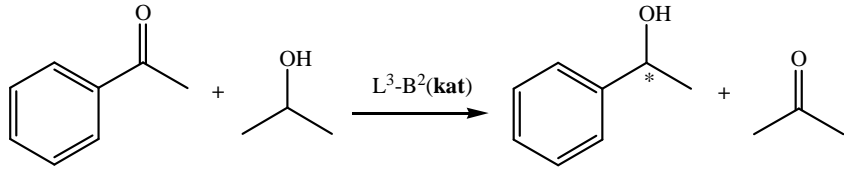
Reaction scheme: Acetophenone + isopropanol $\xrightarrow{\text{L}^3\text{-B}^1(\text{kat})}$ 1-phenylethanol + acetone

İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%) ^[g]	ee % ^[h]	Konf ^[h]	TOF(sa ⁻¹) ^[i]	T (°C)
1	L ³ -B ¹ [a]	100:4:5	24 sa	72	26	S	3	85
2	L ³ -B ¹ [b]	100:4:5	48 sa	89	26	S	1.9	85
3	L ³ -B ¹ [c]	100:4:5	72 sa	91	36	S	1.2	85
4	L ³ -B ¹ [d]	100:4:5	72 sa	1	-	-	-	25
5	L ³ -B ¹ [e]	100:4:0	72 sa	1	-	-	-	85
6	L ³ -B ¹ [f]	500:4:5	24 sa	74	27	S	3.5	85

Tepkime koşulları: ^[a] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[b] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (48 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[c] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (72 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[d] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat) ^[e] *izo*-PrOH içinde reflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:0. (24 saat, *izo*-PrOH içinde, baz kullanmaksızın gerçekleştirildi) ^[f] *izo*-PrOH içinde reflaks(85°C); asetofenon/Kat/NaOH 500:4:5. ^[g] GC (2 bağımsız deney) ile belirlendi. ^[h] Kiral siklodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D.x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. ^[i] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat⁻¹.

5. SONUC VE ÖNERİLER

Çizelge 5. 10 Katalizör L³-B² Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%) ^[g]	ee % ^[h]	Konf ^[h]	TOF(sa ⁻¹) ^[i]	T (°C)
1	L ³ -B ² [a]	100:4:5	24 sa	84	20	S	3.5	85
2	L ³ -B ² [b]	100:4:5	48 sa	90	26	S	1.9	85
3	L ³ -B ² [c]	100:4:5	72 sa	94	32	S	1.3	85
4	L ³ -B ² [d]	100:4:5	72 sa	1	-	-	-	25
5	L ³ -B ² [e]	100:4:0	72 sa	2	-	-	-	85
6	L ³ -B ² [f]	500:4:5	24 sa	85	20	S	3.5	85

Tepkime koşulları: ^[a] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[b] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (48 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[c] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (72 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[d] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat) ^[e] *izo*-PrOH içinde reflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:0. (24 saat, *izo*-PrOH içinde, baz kullanmaksızın gerçekleştirildi) ^[f] *izo*-PrOH içinde reflaks(85°C); asetofenon/Kat/NaOH 500:4:5. ^[g] GC (2 bağımsız deney) ile belirlendi. ^[h] Kiral siklodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D.x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. ^[i] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat⁻¹.

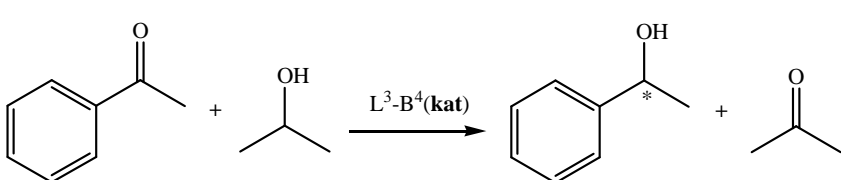
Çizelge 5. 11 Katalizör L³-B³ Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Sonuçları.

İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%) ^[g]	ee % ^[h]	Konf ^[h]	TOF(sa ⁻¹) ^[i]	T (°C)
1	L ³ -B ³ ^[a]	100:4:5	24 sa	67	16	S	2.7	85
2	L ³ -B ³ ^[b]	100:4:5	48 sa	71	24	S	1.5	85
3	L ³ -B ³ ^[c]	100:4:5	72 sa	82	30	S	1.2	85
4	L ³ -B ³ ^[d]	100:4:5	72 sa	1	-	-	-	25
5	L ³ -B ³ ^[e]	100:4:0	72 sa	2	-	-	-	85
6	L ³ -B ³ ^[f]	500:4:5	24 sa	69	16	S	2.9	85

Tepkime koşulları: ^[a] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[b] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (48 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[c] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (72 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[d] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat) ^[e] *izo*-PrOH içinde reflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:0. (24 saat, *izo*-PrOH içinde, baz kullanmaksızın gerçekleştirildi) ^[f] *izo*-PrOH içinde reflaks(85°C); asetofenon/Kat/NaOH 500:4:5. ^[g] GC (2 bağımsız deney) ile belirlendi. ^[h] Kiral siklodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D.x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. ^[i] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat⁻¹.

5. SONUC VE ÖNERİLER

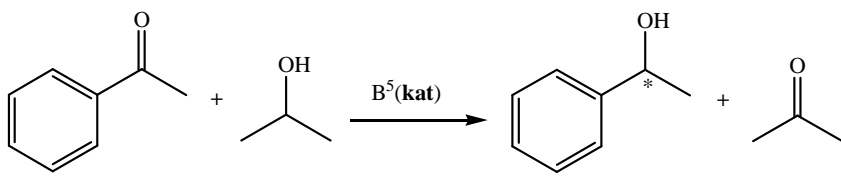
Çizelge 5. 12 Katalizör L³-B⁴ Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Sonuçları



İslem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%) ^[g]	ee % ^[h]	Konf ^[h]	TOF(sa ⁻¹) ^[i]	T (°C)
1	L ³ -B ⁴ ^[a]	100:4:5	24 sa	61	18	S	2.5	85
2	L ³ -B ⁴ ^[b]	100:4:5	48 sa	70	22	S	1.5	85
3	L ³ -B ⁴ ^[c]	100:4:5	72 sa	90	26	S	1.25	85
4	L ³ -B ⁴ ^[d]	100:4:5	72 sa	1	-	-	-	25
5	L ³ -B ⁴ ^[e]	100:4:0	72 sa	1	-	-	-	85
6	L ³ -B ⁴ ^[f]	500:4:5	24 sa	63	19	S	2.6	85

Tepkime koşulları: ^[a] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[b] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (48 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[c] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (72 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[d] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat) ^[e] *izo*-PrOH içinde reflaks; asetofenon /Kat/NaOH, 100:4:0. (24 saat, *izo*-PrOH içinde, baz kullanmaksızın gerçekleştirildi) ^[f] *izo*-PrOH içinde reflaks(85°C); asetofenon/Kat/NaOH 500:4:5. ^[g] GC (2 bağımsız deney) ile belirlendi. ^[h] Kiral siklodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D.x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. ^[i] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat⁻¹.

Çizelge 5. 13 Katalizör B⁵ Varlığında Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Sonuçları

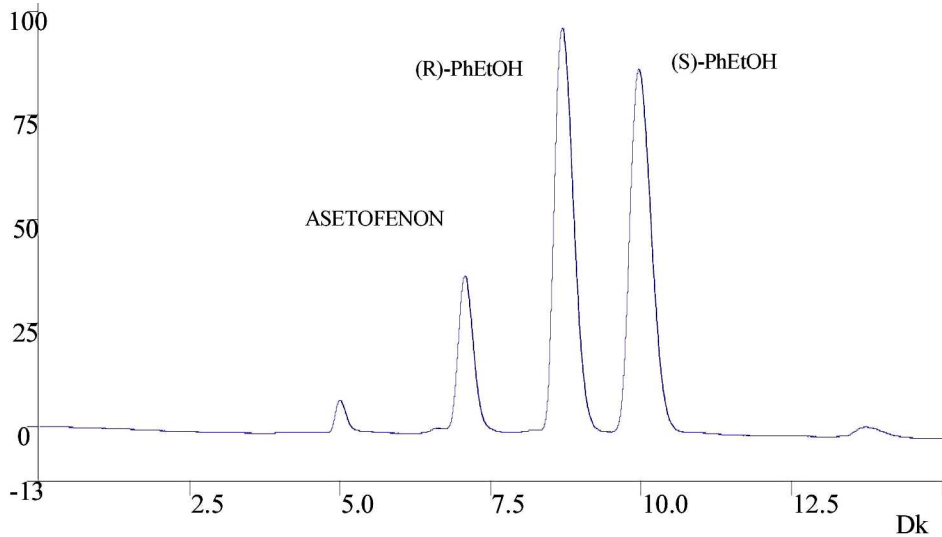


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%) ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]	T (°C)
1	B ⁵ [a]	100:4:5	24 sa	47	2	85
2	B ⁵ [b]	100:4:5	48 sa	52	1	85
3	B ⁵ [c]	100:4:5	72 sa	55	0.8	85
4	B ⁵ [d]	100:4:5	72 sa	1	-	25
5	B ⁵ [e]	100:4:0	72 sa	1	-	85
6	B ⁵ [f]	500:4:5	24 sa	53	2.2	85

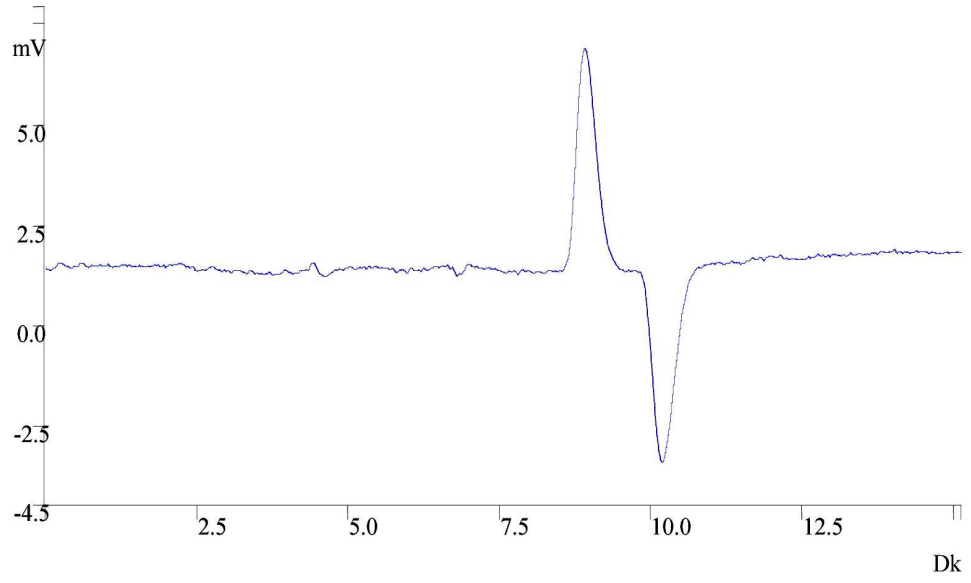
Tepkime koşulları: ^[a] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[b] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (48 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[c] Reflaks Sıcaklığı(85°C); asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (72 saat, Ar, *izo*-PrOH içinde) ^[d] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:5 (24 saat) ^[e] *izo*-PrOH içinde reflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:4:0. (24 saat, *izo*-PrOH içinde, baz kullanmaksızın gerçekleştirildi) ^[f] *izo*-PrOH içinde reflaks(85°C); asetofenon/Kat/NaOH 500:4:5. ^[g] GC (2 bağımsız deney) ile belirlendi. Kiral siklodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D.x 0.25µm) kullanıldı. ^[h] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat⁻¹.

5.4. B¹ Kristallerinin Kiral İndirgemedeki Kullanılması

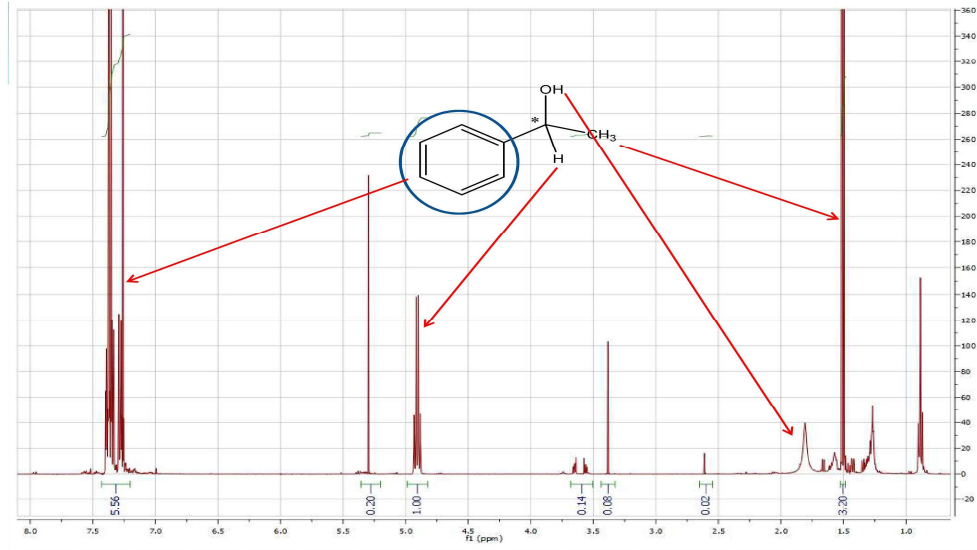
NaBH₄ ve dietilen glikol dimetil eter ile elde edilen tek kristaller *P-1* uzay grubuna sahiptir. Bu uzay grubu ise Sohncke uzay grubu olarak tanımlanan kiral uzay grupları içerisinde. Bu sistemdeki kristaller enantiomerik olarak saf maddelerin kristallenmesi sonucu oluşurlar. Yani kristal kümeleri sadece R veya S enantiomeri, RSR karışımı ya da SRS karışımı şeklinde kristallenir. Bu özelliğinden yararlanarak B¹ kristallerinin asetofenonu katı fazda sadece tek bir enantiomeri şeklinde indirgemesi hedeflenmiştir. Bunun için B¹ kristalleri ‘*grinding*’ yöntemi ile 1, 2 ve 3 haftalık sürelerde, katı-çözücü sisteminde sadece tek bir enantiyomerine dönüşmesi istendi. Elde edilecek saf katı enantiyomerle asetofenon da yalnızca R veya S enantiyomerine dönüştürülecekti. Ancak katı fazlı olarak B¹ kristalleri ile yapılan indirgeme sonucu enantiyomerik bir fazlalık (ee) elde edilmeyip birbirine yakın yüzdelerde indirgenmiş kiral alkol elde edilmiştir. HPLC ile yapılan ayırma, polarimetre ile elde edilen okuma değerleri ve elde edilen kiral alkolün ¹H NMR’ı aşağıda verilmiştir. (Şekil 5.7-9)



Şekil 5. 7 Asetofenonun İndirgenme Kromatogramı



Şekil 5. 8 İndirgeme Prosesinin Polarimetrik Okuması



Şekil 5. 9 İndirgeme Prosesinin Polarimetrik Okuması

5. SONUC VE ÖNERİLER

5.5. Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu (DSSC)

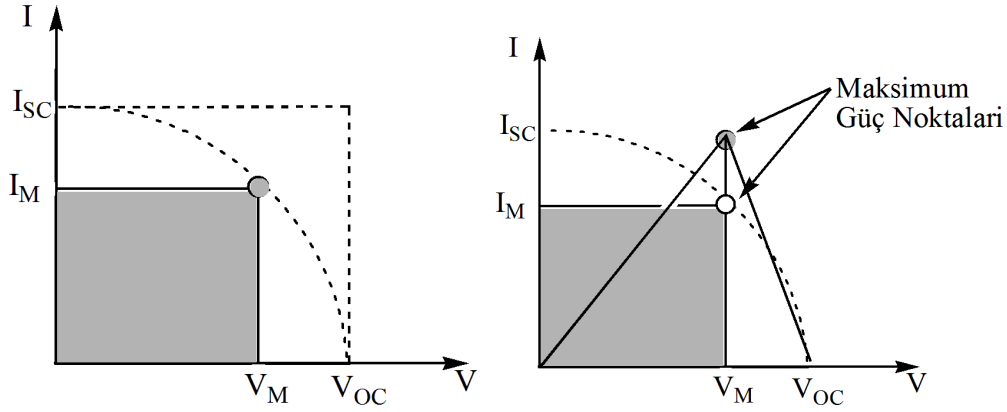
Sentezlenen boronik asit türevi bileşikleri (B⁵, B⁶, B⁷, B⁸, B¹⁰ ve B¹¹) kullanılarak boyaya duyarlı güneş hücreleri elde edildi. Bu güneş hücrelerinin karakterizasyonu için hesaplanan parametreler şu şekildedir:

η : Verim

FF: Doluluk oranı(Fill Factor)

J_{sc} : Kısa devre akımı (short circuit current)

V_{oc} : Açık devre gerilimi (open circuit voltage)



Şekil 5. 10 Güneş hücresinde maksimum gücün elde edildiği noktaların gösterimi

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{P_{max}}{100W/cm^2}$$

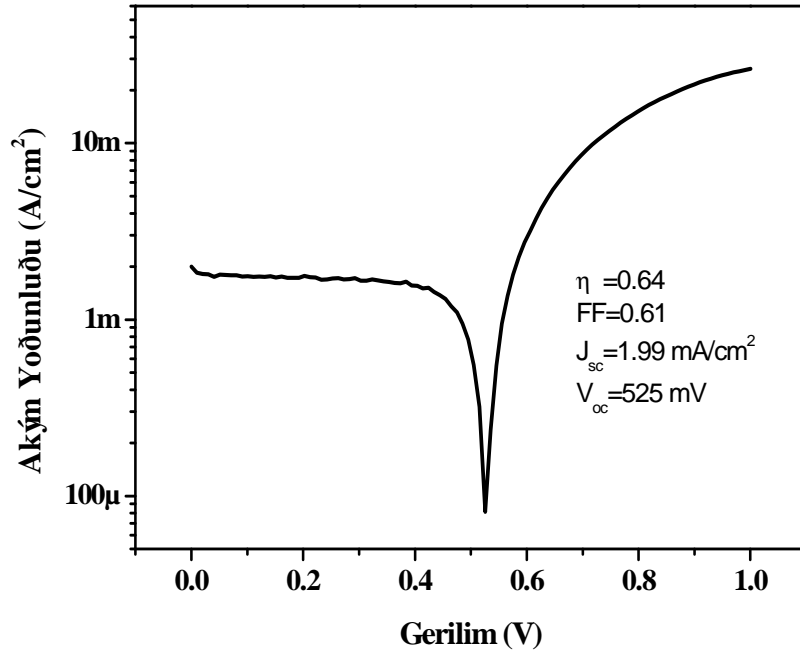
$$FF = \frac{J_m \cdot V_m}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{P_{max}}{100W/cm^2}$$

J_m : max akım yoğunluğu

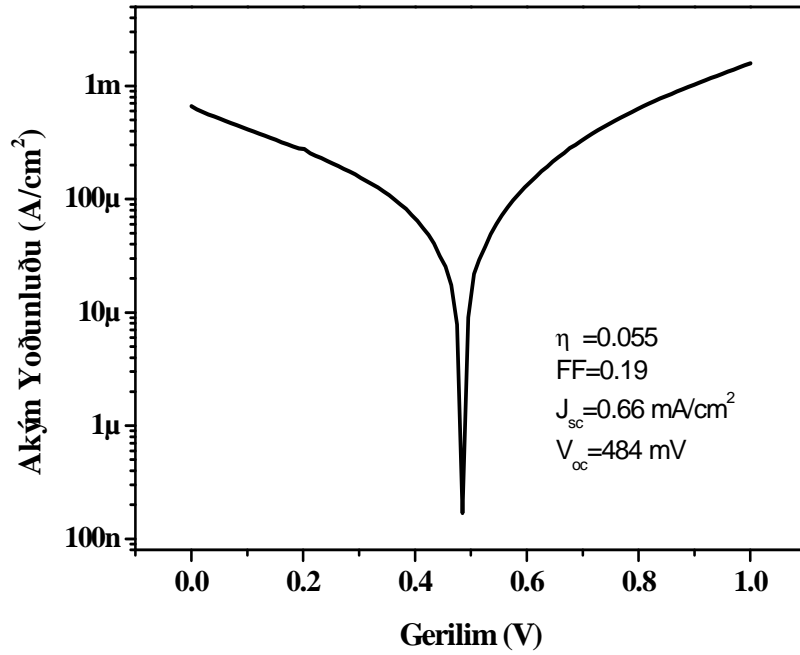
V_m : max gerilim

$$J = \frac{I}{A} = \frac{\text{Amper}}{cm^2}$$

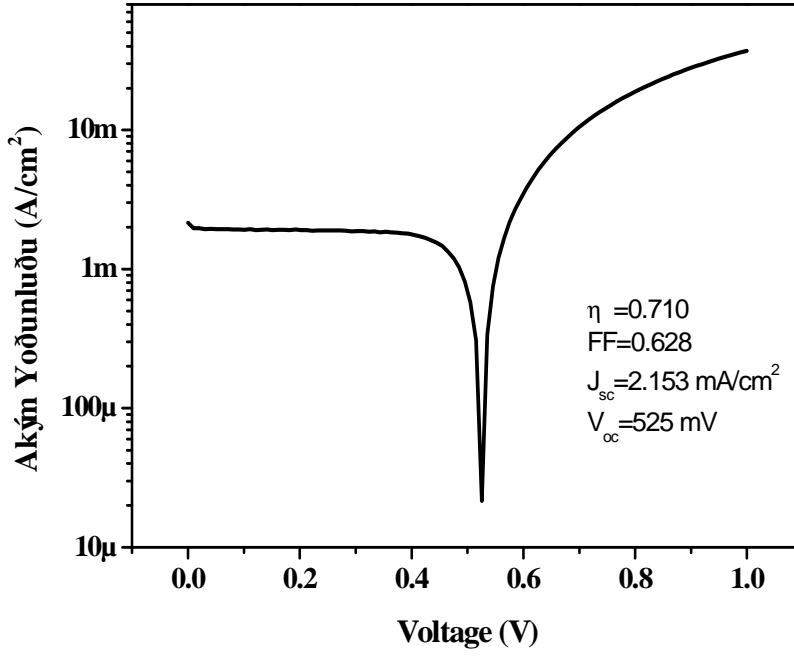
Bu parametrelere göre hesaplanan güneş hücrelerine ait akım gerilim (I-V) grafikleri şu şekilde bulunmuştur;



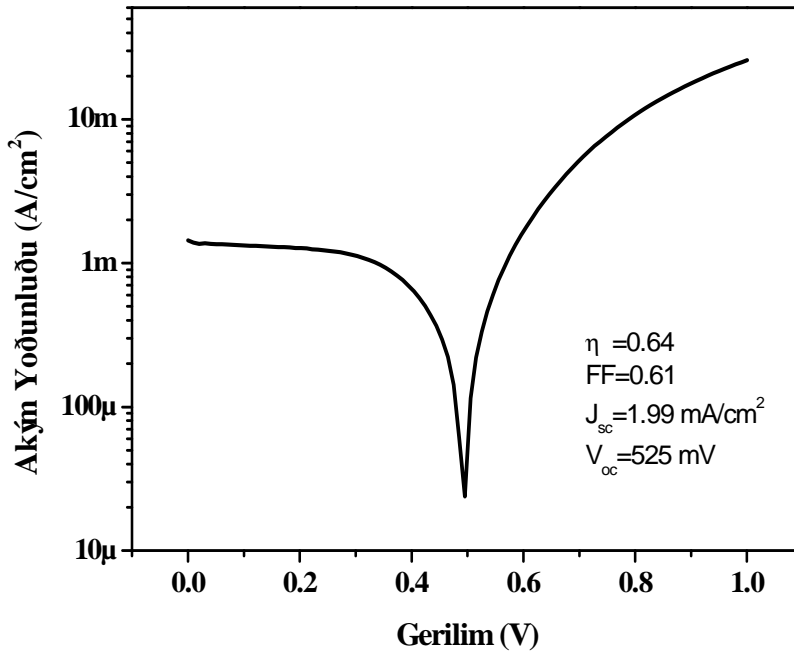
Şekil 5. 11 B⁵ Akım-Gerilim Grafiği



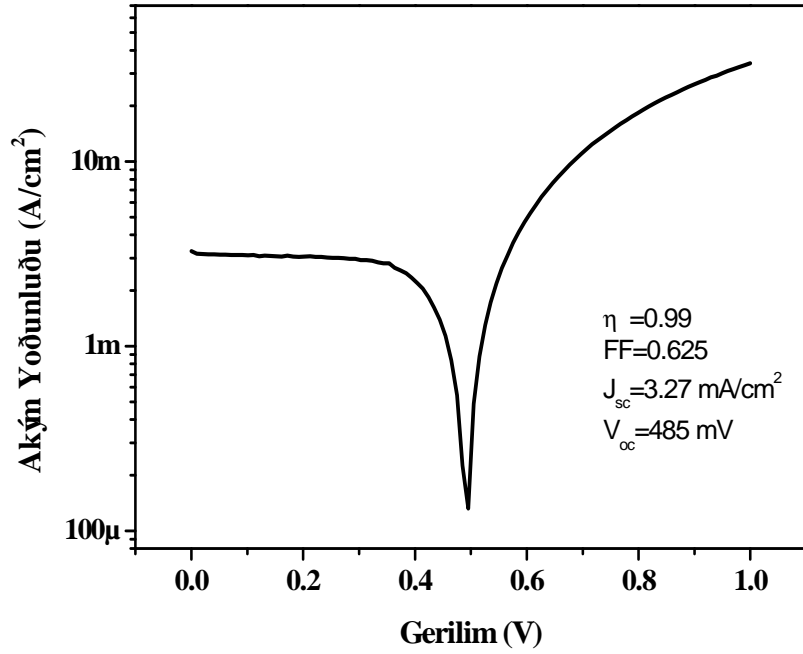
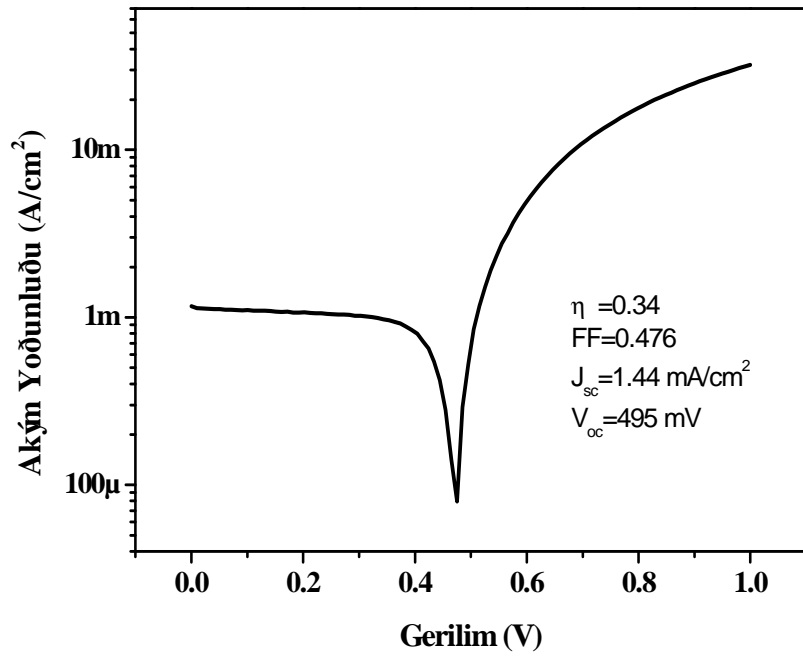
Şekil 5. 12 B⁶ Akım-Gerilim Grafiği



Şekil 5. 13 B⁷ Akım-Gerilim Grafiği



Şekil 5. 14 B⁸ Akım-Gerilim Grafiği

Şekil 5. 15 B¹⁰ Akım-Gerilim GrafiğiŞekil 5. 16 B¹¹ Akım-Gerilim Grafiği

5. SONUC VE ÖNERİLER

Elde edilen hesaplamalar sonucu en iyi güneş hücresi verimini ($\eta=0.99$) B¹⁰ kodlu bileşik göstermiştir. Bunun da, yapıdaki serbest boronik asit (B(OH)₂) grubunun yanı sıra bir halojenür (F) ve karbonil grubunun olması ile elektron aktarımının daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunu ise sırasıyla B⁷, B⁵, B⁸ ve B¹¹ kodlu bileşikler izlemektedir. En düşük güneş hücresi verimi ise B⁵ kodlu bileşikte görülmüştür. Ancak ölçüm sırasında kullanılan elektrolit çözeltisinin sıcaktan etkilenmesi, boya olarak kullanılan bileşiklerin metal oksit yapıya tam olarak adsorbe olmasını engelleyici unsurlar güneş hücresi veriminin düşmesine neden olduğu söylenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Antsyshkina A.S., G. G. S., M.A.Porai-Koshits, V.N.Konoplev, A.S.Sizareva, T.A.Silina. (1993). Russian Coordination Chemistry. *Russian Coordination Chemistry*, 19, 596.
- Abderrazek Oueslati, S. K., Faouzi Hlel, Mohamed Gargouri, Alain Fort. (2011). Real-time FTIR and electrical monitoring of the photopolymerization of a pentaerythritol triacrylate-based resin. *Physical Sciences*, 1.
- Alaghaz, A.-N. M. A. (2014). Synthesis, spectroscopic characterization, molecular modeling and potentiometric studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with 1,1-diaminobutane-Schiff base. *Journal of Molecular Structure*, 1072, 103-113.
- Alaghaz, A.-N. M. A., Ammar, Y. A., Bayoumi, H. A., & Aldhlmani, S. A. (2014). Synthesis, spectral characterization, thermal analysis, molecular modeling and antimicrobial activity of new potentially N2O2 azo-dye Schiff base complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1074, 359-375.
- Amarowicz, R., Shahidi, F. (1996). A rapid chromatographic method for separation of individual catechins for green tea. *Food Research International*, 29, 71-76.
- Anggard, E. (1994). Nitric oxide: Mediator, murderer and medicine. *The Lancet*, 343, 1199-1206.
- Ansari, K. R., & Quraishi, M. A. (2014). Bis-Schiff bases of isatin as new and environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2819-2829.
- Arunachalam, S., Padma Priya, N., Jayabalakrishnan, C., & Chinnusamy, V. (2009). Synthesis, spectral characterization, catalytic and antibacterial studies of new Ru(III) Schiff base complexes containing chloride/bromide and trifenylphosphine/arsine as co-ligands. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74, 591-596.
- Aruoma O.I., S. L. C. (1997). Antioxidant Methodology in vivo and in vitro Concept. In (pp. 241). Illinois: Champaign: AOCS Press.
- Azab, A. K., Abu Ali, H., & Srebnik, M. (2006). Chapter 5 Boron neutron capture therapy. In V. M. D. Hijazi Abu Ali & S. Morris (Eds.), *Studies in Inorganic Chemistry* (Vol. Volume 22, pp. 337-366): Elsevier.
- Backvall, J.-E. (2002). Transition metal hydrides as active intermediates in hydrogen transfer reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 652, 105-111.
- Barba, V., Vázquez, J., López, F., Santillan, R., & Farfán, N. (2005). Mono- and diboronates derived from tridentate ONO ligands and arylboronik acids. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 2351-2357.
- Bubnov, Y. N., Gurskii, M. E., Grandberg, A. I., & Pershin, D. G. (1986). Regioselective β -hydride transfer in reactions of ate complexes of boron bicyclic and cage compounds. Synthesis of metilenesiklohexane derivatives. *Tetrahedron*, 42, 1079-1091.
- Buechi, G., Matsumoto, K. E., & Nishimura, H. (1971). Total synthesis of (+)-vindorosine. *Journal of the American Chemical Society*, 93, 3299-3301.
- Chan-Navarro, R., Jiménez-Pérez, V. M., Muñoz-Flores, B. M., Dias, H. V. R., Moggio, I., Arias, E., Ramos-Ortíz, G., Santillan, R., García, C., Ochoa, M. E., Yousufuddin, M., & Waksman, N. (2013). Luminescent organoboron compounds derived from salicylidenebenzohydrazide: Synthesis,

6. KAYNAKLAR

- characterization, structure, and photophysical properties. *Dyes and Pigments*, *99*, 1036-1043.
- Cheng, K., Zheng, Q.-Z., Qian, Y., Shi, L., Zhao, J., & Zhu, H.-L. (2009). Synthesis, antibacterial activities and molecular docking studies of peptide and Schiff bases as targeted antibiotics. *Bioorg. Med. Chem.*, *17*, 7861-7871.
- Cook, N. C., Saman, S. (1996). Flavonoids-chemistry, metabolism, cardioprotective effects and dietary sources. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, *7*, 66-76.
- Danaee, I., Ghasemi, O., Rashed, G. R., Rashvand Avei, M., & Maddahy, M. H. (2013). Effect of hidroksil group position on adsorption behavior and corrosion inhibition of hidroksibenzaldehyde Schiff bases: Electrochemical and quantum calculations. *J. Mol. Struct.*, *1035*, 247-259.
- Das, S., Das, V. K., Saikia, L., & Thakur, A. J. (2012). Environment-friendly and solvent-free synthesis of symmetrical bis-imines under microwave irradiation. *Green Chem. Lett. Rev.*, *5*, 457-474.
- Dembitsky, V. M., Smoum, R., Al-Quntar, A. A., Ali, H. A., Pergament, I., & Srebnik, M. (2002). Natural occurrence of boron-containing compounds in plants, algae and microorganisms. *Plant Science*, *163*, 931-942.
- Demirci, S., Doğan, A., Şişli, B., & Sahin, F. (2014). Boron increases the cell viability of mesenchymal stem cells after long-term cryopreservation. *Cryobiology*, *68*, 139-146.
- Erno Pretsch, P. B. u., Martin Badertscher. (2008). *Structure Determination of Organic Compounds* (4th ed.). Berlin Heidelberg: Springer-Verlag
- Faniran, J. A., & Shurvell, H. F. (1968). Infrared spectra of fenilboronik asit (normal and deuterated) and difenil fenilboronate. *Canadian Journal of Chemistry*, *46*, 2089-2095.
- Flack, H. D. (2003). Chiral and achiral crystal structures. *Helvetica chimica acta*, *86*, 905-921.
- Floyd, R. A., West, M.S., Eneff, K.L., Hogsett, W.E., Tingey, D.T. . (1988). Hidroksil free radical mediated formation of 8-hidroksiguanine in isolated DNA. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, *262*, 266-272.
- Fridovich, I. (1986). Superoxide dimutases. *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology*, *58*, 61-97.
- Garnovskii, D. A., Antsyshkina, A. S., Sadikov, G. G., Kurbatov, V. P., Eliseeva, A. Y., Vasilchenko, I. S., & Garnovskii, A. D. (2000). Crystal and molecular structure of dicopper bis-(3-amino-5-metilisoxazole)tetraacetate [Cu₂(μ-OCOCH₃)₂L₂]. *Journal of Structural Chemistry*, *41*, 468-475.
- Gladiali, S., Alberico, E. (2006). Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications. . *Chemical Society Reviews*, *35*(3), 226-236.
- Gratzel. M., (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Reviews*, *4*, 145-153.
- Guyton, K. Z., Kensler, T.W. . (1993). Oxidative mechanism in carcinogenesis. *British Medical Bulletin*, *49*, 523-544.
- Hall, D. G. (2005). Structure and Properties of Boronik Asit Derivatives. In D. G. Hall (Ed.), *Boronik Asits*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH.
- Halliwell, B. (1994). Free radicals and antioxidants: A personal view. *Nutrition Reviews*, *52*, 253-265.
- Hasabelnaby, S., Goudah, A., Agarwal, H. K., Abd alla, M. S. M., & Tjarks, W. (2012). Synthesis, chemical and enzymatic hydrolysis, and aqueous solubility of amino

- asit ester prodrugs of 3-carboranyl thymidine analogs for boron neutron capture therapy of brain tumors. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 55, 325-334.
- Heine, A., & Stalke, D. (1997). Lithium tetrahydroborate diethyl ether solvate [Et₂O·LiBH₄]_∞, a structure which consists of polymeric ribbons and contains μ_4 -hydrogen atoms. *Journal of Organometallic Chemistry*, 542, 25-28.
- Ho, C. T., Chen, Q., Shi-Zhang, K.Q., Rosen, R.T. (1992). Antioxidative effect of polyphenol extract prepared from various Chinese teas. *Preventive Medicine*, 21, 520-525.
- Hongyu Zhang, C. H., Kaiqi Ye, Peng Zhang, Wenjing Tian, Yue Wang. (2006). Synthesis, Structures, and Luminescent Properties of Phenol–Pyridyl Boron Complexes. *Inorganic Chemistry*, 45, 2788-2794.
- Husain, S. R., Cillard, J., Cillard, P. (1987). Hidroksil radical scavenging activity of flavonoids. *Phytochemistry*, 26, 2489-2491.
- Kankaanranta, L., Seppälä, T., Koivunoro, H., Saarilahti, K., Atula, T., Collan, J., Salli, E., Kortensniemi, M., Uusi-Simola, J., Välimäki, P., Mäkitie, A., Seppänen, M., Minn, H., Revitzer, H., Kouri, M., Kotiluoto, P., Seren, T., Auterinen, I., Savolainen, S., & Joensuu, H. (2012). Boron Neutron Capture Therapy in the Treatment of Locally Recurred Head-and-Neck Cancer: Final Analysis of a Phase I/II Trial. *International Journal of Radiation Oncology*Biology*Physics*, 82, e67-e75.
- Kaupp, G., Naimi-Jamal, M. R., & Stepanenko, V. (2003). Waste-Free and Facile Solid-State Protection of Diamines, Anthranilic Asit, Diols, and Polyols with Fenilboronik Asit. *Chemistry-A European Journal*, 9, 4156-4161.
- Kelly, A. M. (2008). *Synthesis and application of novel boronates containing intramolecular N→B interactions*. University of Bath, Bath / UK.
- Kelly, G. S. (1997). Boron: A Review of its Nutritional Interactions and Therapeutic Uses *Alternative Medicine Review*, 2(1), 48-56.
- Khan, M. I., Khan, A., Hussain, I., Khan, M. A., Gul, S., Iqbal, M., Inayat Ur, R., & Khuda, F. (2013). Spectral, XRD, SEM and biological properties of new mononuclear Schiff base transition metal complexes. *Inorganic Chemistry Communications*, 35, 104-109.
- Khan, T. K., Bröring, M., Mathur, S., & Ravikanth, M. (2013). Boron dipyrroloporphyrin conjugates. *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 2348-2387.
- Kilic, A., Aydemir, M., Durgun, M., Meriç, N., Ocak, Y. S., Keles, A., & Temel, H. (2014). Fluorine/fenil chelated boron complexes: Synthesis, fluorescence properties and catalyst for transfer hydrogenation of aromatic ketones. *Journal of Fluorine Chemistry*, 162, 9-16.
- Knapp, D. M., Gillis, E. P., & Burke, M. D. (2009). A general solution for unstable boronik asits: slow-release cross-coupling from air-stable MIDA boronates. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 6961-6963.
- Kumar, A., Agarwal, M., Singh, A. K., & Butcher, R. J. (2009). Palladium(II), platinum(II), ruthenium(II) and mercury(II) complexes of potentially tridentate Schiff base ligands of (E, N, O) type (Se, Te): Synthesis, crystal structures and applications in Heck and Suzuki coupling reactions. *Inorganica Chimica Acta*, 362, 3208-3218.

- Kumar, V., Singh, R. G., Singh, F., & Purohit, L. P. (2012). Highly transparent and conducting boron doped zinc oxide films for window of Dye Sensitized Solar Cell applications. *Journal of Alloys and Compounds*, *544*, 120-124.
- Larson, R. A. (1988). The antioxidants of higher plants. *Phytochemistry*, *27*, 969-978.
- Leitao, E. M., Stubbs, N. E., Robertson, A. P. M., Helten, H., Cox, R. J., Lloyd-Jones, G. C., & Manners, I. (2012). Mechanism of metal-free hydrogen transfer between amine-boranes and aminoboranes. *J. Am. Chem. Soc.*, *134*, 16805-16816.
- Locke, J. M., Griffith, R., Bailey, T. D., & Crumbie, R. L. (2009). Competition between cyclization and bisimine formation in the reaction of 1,3-diaminopropanes with aromatic aldehydes. *Tetrahedron*, *65*, 10685-10692.
- Gratzel, M., (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Reviews*, *4*, 145-153.
- Meerwein, H., Schmidt, R. (1925). *Justus Liebigs Ann. Chem.*, *444*, 221-238.
- Moreira, V. M., Salvador, J. A. R., Simões, S., Destro, F., & Gavioli, R. (2013). Novel oleanolic vinyl boronates: Synthesis and antitumor activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, *63*, 46-56.
- Nagata, Y., & Chujo, Y. (2008). Main-Chain-Type N,N'-Chelate Organoboron Aminoquinolate Polymers: Synthesis, Luminescence, and Energy Transfer Behavior. *Macromolecules*, *41*, 3488-3492.
- Nakamura, H. (2009). Chapter 10 - Liposomal Boron Delivery for Neutron Capture Therapy. In D. Nejat (Ed.), *Methods in Enzymology* (Vol. Volume 465, pp. 179-208): Academic Press.
- Neelakantan, M. A., Marriappan, S. S., Dharmaraja, J., Jeyakumar, T., & Muthukumar, K. (2008). Spectral, XRD, SEM and biological activities of transition metal complexes of polydentate ligands containing thiazole moiety. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *71*, 628-635.
- Oueslati, A., Kamoun, S., Hlel, F., Gargouri, M., & Fort, A. (2011). Electrical properties of a photopolymerizable resin during reaction. *Akademeia*, *1*, ea0100.
- Özçelik, Ş., & Gül, A. (2012). Boronik ester of a phthalocyanine precursor with a salicylaldimino moiety. *Journal of Organometallic Chemistry*, *699*, 87-91.
- Özdemir, İ., Yaşar, S., Çetinkaya, B. (2005). Ruthenium(II) N-heterocyclic Carbene Complexes in the Transfer Hydrogenation of ketones. *Transition Metal Chemistry*, *30(7)*, 831-835.
- Packer, L., Cadenoas E. (2002). Oxidative Stress and Disease Handbook of Antioxidants. In (2nd ed., pp. 5-8). New York, Basel, USA: Marcel Dekker.
- Panda, M. K., Ladomenou, K., & Coutsolelos, A. G. (2012). Porphyrins in bio-inspired transformations: Light-harvesting to solar cell. *Coordination Chemistry Reviews*, *256*, 2601-2627.
- Papas, A. M. (1996). Determinants of antioxidant status in humans. *Lipids*, *31*, 77-82.
- Parsons, J. G., Dokken, K. M., McClure, J., & Gardea-Torresdey, J. L. (2013). FTIR, XAS, and XRD study of cadmium complexes with l-cysteine. *Polyhedron*, *56*, 237-242.
- Pasto, D. J., Chow, J., & Arora, S. K. (1969). Transfer reactions involving boron—XVIII : The synthesis and chemical and physical characterization of mono- and bisboronik asits of the feniletil and styryl systems. *Tetrahedron*, *25*, 1557-1569.

- Penland, J. G. (1994). Dietary Boron, Brain Function, and Cognitive Performance. *Environmental health perspectives*, 102(7), 65-72.
- Peter Atkins, T. O., Jonathan Rourke, Mark Weller, Fraser Armstrong, Micheal Hagerman. (2009). Group 13 Elements, Boron Compounds. In T. O. Peter Atkins, Jonathan Rourke, Mark Weller, Fraser Armstrong, Micheal Hagerman (Ed.), *Inorganic Chemistry* (5th Edition ed.). New York: W. H. Freeman and Company.
- Raman, N., Mahalakshmi, R., Arun, T., Packianathan, S., & Rajkumar, R. (2014). Metal based pharmacologically active complexes of Cu(II), Ni(II) and Zn(II): Synthesis, spectral, XRD, antimicrobial screening, DNA interaction and cleavage investigation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 138, 211-222.
- Raman, N., Mahalakshmi, R., & Packiaraj, M. (2014). Synthesis and characterization of efficient chemical nucleases: A joint refinement from XRD, antimicrobial screening, DNA binding and cleavage investigations. *Inorganic Chemistry Communications*, 47, 20-26.
- Refat, M. S., El-Sayed, M. Y., & Adam, A. M. A. (2013). Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of new Schiff base ligand: Synthesis, thermal and spectroscopic characterizations. *Journal of Molecular Structure*, 1038, 62-72.
- Reginato, G., Calamante, M., Dessì, A., Mordini, A., Peruzzini, M., & Zani, L. Cross-coupling reactions: Some applications to the synthesis of thiazolothiazole- and benzobisthiazole-based dyes for new generation solar cells (DSSC). *Journal of Organometallic Chemistry*.
- Rydzewska, A., Ślepokura, K., Lis, T., Kafarski, P., & Młynarz, P. (2009). Unexpected formation of hidroksiborazaphosphonic acid in the reaction of (*N*-benzyl) benzylideneimine-2-boronic acid with diethyl phosphite. *Tetrahedron Letters*, 50, 132-134.
- Safari, J., Zarnegar, Z., & Rahimi, F. (2013). An efficient oxidation of benzoin to benzil by manganese(II) Schiff base complexes using green oxidant. *J. Chem.*, 765376, 765377 pp.
- Samec, J. S. M., Backvall, J-E. Andersson P. G., Brandt P. . (2006). Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions. *Chemical Society Reviews*, 40(12), 1385-1393.
- Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J., Wudl, F. (1992). Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 258, 1474-1476.
- Schmidt-Mende, L., Bach U., Humphry-Baker R., Horiuchi T., Miura H., Ito S., Uchida, S., Gratzel M. (2005). Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, 17, 813-815.
- Shelar, M. D., Quadril, S., Pathan, A., Kamble, S., Farooqui, M., Nuzaat, D. A., Shaikh, J. D., Farooqui, M., & Syed, F. M. (2011). Pharmaceutically fine synthesis and their study of antimicrobial activity of metal complexes with some Schiff's bases. *Pharma Chem.*, 3, 486-490.
- Shimizu, H., Nagasaki, I., Matsumura, K., Sayo, N., Saito, T. . (2007). Developments in Asymmetric Hydrogenation from an Industrial Perspective. *Accounts of Chemical Research*, 40(12), 1385-1393.
- Singaram, B., Cole, T. E., & Brown, H. C. (1984). Addition compounds of alkali-metal hydrides. 25. Rapid reaction of boronic esters and acids with lithium aluminum

- hydride. A novel and quantitative synthesis of lithium monoorganylborohydrides. *Organometallics*, 3, 774-777.
- Singh, A. K., & Baranwal, B. P. (2012). Spectroscopic investigations of nano-sized titanium(IV) complexes containing electron-rich oxygen-based ligands. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 98, 302-306.
- Singh, A. K., Pandey, S. K., Pandey, O. P., & Sengupta, S. K. (2014). Synthesis and spectral characterization of Zn(II) microsphere series for antimicrobial application. *Journal of Molecular Structure*, 1074, 376-383.
- Son J. H., H. F., Carsten B., Yu, L. (2011). Are we there yet? Design of better conjugated polymers for polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 18934-18945.
- Spangaard H., K. F. (2004). A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials Solar Cells*, 83, 125-146.
- Stampfer, M. J., Henneekens, C.H., Manson, J.E., Colditz, G.A., Rosner, B., Willet, W.C. . (1993). Vitamin E consumption and the risk of coronary disease in women. *The New England Journal of Medicine*, 328, 1444-1449.
- Suzuki, S., Kozaki, M., Nozaki, K., & Okada, K. (2011). Recent progress in controlling photophysical processes of donor-acceptor arrays involving perylene diimides and boron-dipyrromethenes. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12, 269-292.
- Takeuchi, T., Nakajima, M. ve Morimoto, K. (1994). Establishment of a human system that generates O₂• and induces 8-hidroksideoxyguanosine, typical of oxidative DNA damage, by a tumor promoter. *Cancer Research*, 54, 5837-5840.
- Taylor, M. J., Richardson, T. (1980). Antioxidant activity of cysteine and protein sulfhydryls in a linoleate emulsion oxidized by hemoglobin. *Journal of Food Science*, 45, 1223-1227.
- Thaker, B. T., & Barvalia, R. S. (2009). Ligating behaviour of Schiff base ligands derived from heterocyclic β-diketone and ethanol or propanol amine with oxovanadium (IV) metal ion. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74, 1016-1024.
- Titus, Oz, S., J., Nazir, H., Atakol, O., Boca, R., Svoboda, I., & Fuess, H. (2013). Synthesis, structure and magnetic properties of Ni(II)-Co(II) heterodinuclear complexes with ONNO type Schiff bases as ligands. *Polyhedron*, 59, 1-7.
- Tokoro, Y., Nagai, A., & Chujo, Y. (2010). Synthesis of π-Conjugated Polymers Containing Organoboron Benzo [h] quinolate in the Main Chain. *Macromolecules*, 43, 6229-6233.
- Victor Barba, J. n. V. z., Fernando Lo'pez., & Rosa Santillan, N. F. n. (2005). Mono- and diboronates derived from tridentate ONO ligands and arylboronik asits. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 2351-2357.
- Von-Sonntag, C. (1987). The Chemical Basis of Radiation Biology. In. London: Taylor & Francis.
- Vyas, K. M., Jadeja, R. N., Gupta, V. K., & Surati, K. R. (2011). Synthesis, characterization and crystal structure of some bidentate heterocyclic Schiff base ligands of 4-toluoyl pyrazolones and its mononuclear Cu(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 990, 110-120.

- Wang, H., Li, H., Wang, J., Wu, J., Li, D., Liu, M., & Su, P. (2014). Nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles better TiO₂ nanotube array photo-anodes for dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, *137*, 744-750.
- Wang, H., Wang, X., & Zhang, C. (2007). Theoretical study on electronic structures and luminescent properties of phenol-pyridyl boron complexes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, *819*, 60-65.
- Yamazaki, E., Inagaki, M., Kurita, O., Inoue, T. (2007). Antioxidant activity of Japanese pepper (*Zanthoxylum piperitum*) fruit. *Food Chemistry*, *100*, 171-177.
- Yermilov, V., Rubio, J. Ohshima, H. . (1995). Formation of 8-nitroguanine in DNA treated with peroxynitrite in vitro and its rapid removal from DNA by depurination. *FEBS Letters*, *376*, 207-210.
- You, Z.-L., Lu, Y., Zhang, N., Ding, B.-W., Sun, H., Hou, P., & Wang, C. (2011). Preparation and structural characterization of hetero-dinuclear Schiff base copper(II)-zinc(II) complexes and their inhibition studies on *Helicobacter pylori* urease. *Polyhedron*, *30*, 2186-2194.
- Zassinovich, G., Mestroni G. . (1992). Asymmetric Hydrogen Transfer Reactions Promoted by Homogeneous Transition Metal Catalysts. *Chemical Reviews*, *92*(2), 1051-1069.
- Zhang, Y.-K., Plattner, J. J., Akama, T., Baker, S. J., Hernandez, V. S., Sanders, V., Freund, Y., Kimura, R., Bu, W., & Hold, K. M. (2010). Design and synthesis of boron-containing PDE4 inhibitors using soft-drug strategy for potential dermatologic anti-inflammatory application. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, *20*, 2270-2274.

ÖZGEÇMİŞ

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Salih PAŞA

Doğum Yeri : Kırıkhan/HATAY

Doğum Tarihi : 22 Haziran 1984

Yabancı Dili : İngilizce

Adres :Dicle Üniversitesi, Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi, Kimya ABD, 21280
Diyarbakır

Tel : 0 412 248 80 30 – 8920/8921

Cep : 0 536 832 06 60

e-posta : spasa@dicle.edu.tr

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya Öğretmenliği	Dicle Üniversitesi	2002 - 2007
Y. Lisans	İnorganik Kimya	Dicle Üniversitesi	2007 - 2010
Doktora	İnorganik Kimya	Dicle Üniversitesi	2010 - 2014

Çalışma Alanları

- Sentez ve Karakterizasyon
- Bor türevi bileşikler
- DNA etkileşimleri ve antimikrobiyal etkinlik
- Güneş pilleri (DSSC)
- Katalitik çalışmalar
- Spektroskopik çalışmalar