

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI BORAT ESTERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

NAZIM ALKIŞ

EKİM 2006

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

02.10.2006

Doç. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Yrd. Doç. Dr. Mustafa TOMBUL

Danışman

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Hamza YILMAZ

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

\_\_\_\_\_

Yrd. Doç. Dr. Mustafa TOMBUL

\_\_\_\_\_

## ÖZET

### BAZI BORAT ESTERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ALKIŞ, Nazım

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Mustafa Tombul

Ekim 2006, 80 sayfa

Bu tezde sunulan araştırma, esas olarak Grup 1 katyonu içeren yeni borat esterleri sentezinin incelenmesini içermektedir. Borat esterleri hakkında yürütülen deneysel çalışmalar iki alt bölüme ayrılabilir.

Çalışmanın ilk bölümünde,  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidroksilli asit içeren çeşitli bileşiklerle susuz ortamdaki tepkimeleri incelenmiştir. Elde edilen analitik ve spektroskopik verilere göre, bu tepkimeler gerçekleşebilmektedir ve sodyum katyonu borat yapı iskeletine destek olacak şekilde davranmaktadır.

Çalışmanın ikinci bölümünde, borik asidin dikarboksilik asitlerle bazik ortamdaki tepkimeleri incelenmiştir. Kullanılan metal katyonunun, pH'ın ve tepkime sıcaklığının elde edilen metal borat yapıları üzerinde önemli rolünün olduğu bulunmuştur.

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, FT-IR, ESI-MS ve X-ışını kristalografisi içeren analitik ve spektroskopik yöntemlerle borat esterlerin yapıları karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler** : Bor Kimyası, Borat Esterleri, Metal Boratlar, Sodyum Bor Bileşikleri, Potasyum Bor Bileşikleri, X-ışını Kırınımı

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME BORATE ESTERS

ALKIŞ, Nazım

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Mustafa Tombul

October 2006, 80 pages

The research presented in this thesis, concerns mainly the investigation of the synthesis of novel borate esters containing Grup 1 cation. Experimental studies conducted on borate esters can be subdivided into two sections.

In the first part of the study, the reactions of  $\text{NaBH}_4$  with compounds containing various hydroxy carboxylic acids in anhydrous media were investigated. On the basis of the analytical and spectroscopic data obtained, the reactions are accessible and sodium cation acts as a support to borate structure framework.

In the second part of the study, the reactions of boric acid with dicarboxylic acids in the presence of different bases were investigated. The role of the metal cation used, pH and the reaction temperature were found to be important factors on the metal borate structures obtained.

The structures of the borate esters were characterised by means of analytical and spectroscopic methods including  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR, FT-IR, ESI-MS and X-ray crystallography.

**Key Words** : Boron Chemistry, Borate esters, Metal Borates, Sodium Boron Compounds, Potassium Boron Compounds, X-Ray Diffraction

## TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında hiçbir yardımını esirgemedен destek olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa Tombul'a, büyük destekleri ve yardımları için Araş. Gör. Dr. Kutalmıő Güven'e ve analiz çalışmalarında yardımcı olan hocam Yrd. Doç. Dr. Adnan Bulut'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca manevi destekleri ve fedakarlıklarından dolayı sevgili aileme çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
1.1. GİRİŞ.....	1
1.2. Borun Bulunuşu ve Tarihi.....	3
1.3. Bor Elementinin Özellikleri.....	4
1.4. Bor ve Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları.....	5
1.5. Ticari Bor Mineralleri.....	13
1.6. Borun Oksijen Bileşikleri.....	14
1.6.1. Bor Oksit.....	14
1.6.2. Ortoborik Asit.....	15
1.6.3. Metaborik Asit.....	18
1.6.4. Boratlar.....	19
1.6.5. Metal Boratlar.....	23
1.6.5.1. Sulu Metal Boratlar.....	23
1.6.5.2. Susuz Metal Boratlar.....	25
1.7. NaBH <sub>4</sub> 'ün Özellikleri.....	28



1.8. Borat Esterleri.....	30
1.9. Çalışmanın Amacı.....	39
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
2.1. Kimyasal Maddeler.....	41
2.2. Cihazlar.....	42
2.2.1. X -Işınları Difraktometresi.....	42
2.2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi.....	42
2.2.3. Kütle Spektrometresi.....	42
2.2.4. Infrared Spektrofotometresi.....	42
2.2.5. pH Metre Cihazı.....	42
2.3. Yöntem.....	43
2.3.1. Susuz Çözelti Yöntemi.....	43
2.3.2. Sulu Çözelti Yöntemi.....	43
2.4. Deneysel Bölüm.....	44
2.4.1.1. NaBH <sub>4</sub> ile 1-Hidroksinaftalin -2 karboksilik asidin tepkimesi .....	44
2.4.2.1. B(OH) <sub>3</sub> ve KOH'in Maleik asit ile tepkimesi .....	45
2.4.2.2. B(OH) <sub>3</sub> ve Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 'ün Pirazin -2,3 dikarboksilik asit ile tepkimesi .....	45
2.4.2.3. NaOH ve B(OH) <sub>3</sub> 'ün Maleik asit ile tepkimesi .....	46
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	47
3.1. [Na(py)][{OCO(Ph) <sub>2</sub> O} <sub>2</sub> B] Kristali Üzerine Tartışmalar.....	47
3.2. [K <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )B(OH) <sub>3</sub> ] Kristali Üzerine Tartışmalar .....	59

3.3. Na <sup>+</sup> [C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .2H <sub>2</sub> O Kristali Üzerine Tartışmalar.....	67
3.4. Na <sup>+</sup> [C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .3H <sub>2</sub> O Kristali Üzerine Tartışmalar.....	71
4. SONUÇ.....	76
KAYNAKLAR.....	77

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
Çizelge 1.2. Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları.....	12
Çizelge 1.3. Ticari bor mineralleri.....	13
Çizelge 1.4. Borat yapılarının sınıflandırılması.....	20
Çizelge 1.5. Okso bileşiklerinde bor Koordinasyonu.....	21
Çizelge 1.6. Önemli bor oksijen bileşikleri.....	27
Çizelge 3.1. [Na(py)][{OCO(Ph) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> } <sub>2</sub> B] kristalinin atomlar arası bağ uzunlukları.....	55
Çizelge 3.2. [Na(py)][{OCO(Ph) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> } <sub>2</sub> B] kristalinin atomlar arası bağ açıları.....	56
Çizelge 3.3. [K <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )B(OH) <sub>3</sub> ] kristalinin atomlar arası bağ uzunlukları.....	65
Çizelge 3.4. [K <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )B(OH) <sub>3</sub> ] kristalinin atomlar arası bağ açıları.....	65
Çizelge 3.5. [Na(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kristalinin atomlar arası bağ uzunlukları.....	69
Çizelge 3.6. [Na(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kristalinin atomlar arası bağ açıları.....	69
Çizelge 3.7. Na <sup>+</sup> [C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .3H <sub>2</sub> O kristalinin atomlar arası bağ uzunlukları.....	72
Çizelge 3.8. Na <sup>+</sup> [C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .3H <sub>2</sub> O kristalinin atomlar arası bağ açıları.....	73

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	$B_2O_3 - H_2O$ sistemi faz diyagramı.....	15
Şekil 1.2.	$H_3BO_3$ 'ün tabaka kısmı.....	16
Şekil 1.3.	$H_3BO_3$ 'ün kristal yapısı.....	16
Şekil 1.4.	Borik asidin bazı tepkimeleri.....	17
Şekil 1.5.	Tek tabakalı $HBO_2$ 'de atomların düzeni.....	18
Şekil 1.6.	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 'nun kimyasal yapısı.....	22
Şekil 1.7.	Boraksta hidrojen bağlı $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ iyonu sistemi.....	23
Şekil 1.8.	Borat yapılarının temel birimleri.....	24
Şekil 1.9.	Triborat iyonlarının yapısal değişimi.....	24
Şekil 1.10.	$\{Cu_4O[B_{20}O_{32}(OH)_8]\}^{-6}$ kompleksinin yapısı.....	25
Şekil 1.11.	$[C_2H_6O_4B]^-$ iyonu.....	30
Şekil 1.12.	$[C_4H_8O_4B]^-$ iyonu.....	30
Şekil 1.13.	$[B_3O_3(OH)_4]^-$ iyonu.....	31
Şekil 1.14.	$B_4Cl_4$ yapısı.....	31
Şekil 1.15.	$[(THF)_2Na\{B(OPh)_3H\}]_2$ kristal yapısı.....	33
Şekil 1.16.	$[(THF)_2Na\{B(OPh)(OH_2)H\}]_2$ kristal yapısı.....	34
Şekil 1.17.	Na katyonları ve $B(O_2C_6H_{10})_2^-$ anyonları içeren sonsuz polimer yapısının oluştuğu $[(DMSO)Na\{B(O_2C_6H_{10})_2\}]_\infty$ kristal yapısının bir parçası.....	34
Şekil 1.18.	$[Na(py)_2][B\{O_2CC(O)Ph\}_2]$ kristal yapısında sonsuz iki boyutlu tabakanın bir parçası.....	35

Şekil 1.19. Amonyum borodilaktat (veya lityum borodilaktat) kristali içindeki $[B(OR)_4]^-$ yapısı.....	37
Şekil 1.20. $[CH_3C(CH_2O)_3B(OH)]$ kompleks iyonunun yapısı.....	38
Şekil 3.1. $[Na(py)][\{OCO(Ph)_2O\}_2B]$ kristalinin birim hücresinin yapısı.....	47
Şekil 3.2. $[Na(py)][\{OCO(Ph)_2O\}_2B]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 3.3. $[Na(py)][\{OCO(Ph)_2O\}_2B]$ bileşiğinin $^1H$ -NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.4. $[Na(py)][\{OCO(Ph)_2O\}_2B]$ bileşiğinin $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	52
Şekil 3.5. $[Na(py)][\{OCO(Ph)_2O\}_2B]$ bileşiğinin kütle spektrumu.....	53
Şekil 3.6. $[Na(py)][\{OCO(Ph)_2O\}_2B]$ kristalinin yapısı.....	54
Şekil 3.7. $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$ kristalinin birim hücresinin yapısı.....	59
Şekil 3.8. $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	60
Şekil 3.9. $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$ bileşiğinin $^1H$ -NMR spektrumu.....	62
Şekil 3.10. $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$ bileşiğinin $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	63
Şekil 3.11. $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$ kristalinin yapısı.....	64
Şekil 3.12. $Na^+[C_6H_3N_2O_4]^- \cdot 2H_2O$ kristalinin yapısı.....	68
Şekil 3.13. $Na^+[C_4H_3O_4]^- \cdot 3H_2O$ kristalinin yapısı.....	72

## 1. GİRİŞ

Bor elementi kendisine has bazı özelliklere sahiptir, bu özelliklerinden dolayı çok fazla sayıda bileşik yada alaşım oluşturabilmektedir. Son yüzyılda bilim ve teknolojinin gelişmesiyle bor elementinin ileri teknolojilerde ne kadar önemli bir yer tuttuğu anlaşılmıştır. Bor elementi yeni ileri teknolojilerin geliştirilmesinde kilit madde haline gelmiştir ve bu özelliğini halen korumaktadır. Bor ve bileşikleri farklı sanayi alanlarında üretilen ürünlere onları daha da üstün hale getirecek yeni özellikler katmaktadır. Bugünün sanayisinde, her alanda borun ham, rafine ve özel bor bileşikleri kullanılmaktadır <sup>(1)</sup>.

Önceleri ilaç, inşaat, boya, tekstil, deterjan, sabun, ısıya dayanıklı cam, emaye, fiberglas, seramik, elektrik, izolasyon ve tarımda kullanılan kimyasal maddelerin üretiminde kullanılmakta olan bor ve bileşikleri günümüzde bu kullanım alanlarına ek olarak enerji depolama, su arıtma, atık temizleme işlemlerinde, otomobillerde hava yastığı ve hidrolik fren imalatında, bilgisayar teknolojisinde, otomobil ve silah teknolojisinde hafif ve kurşun geçirmez zırh malzemesi olarak, jet ve roket yakıtlarında, atom enerji denetim rotlarında, çelik güçlendirmede, ısı ve radyasyondan koruyucu levhalar yapımında, yanmayı geciktirici malzeme üretimi ile son derece hafif ve dayanıklı malzemenin imali gibi alanlarda kullanılmasıyla bor mineralinin önemi gün geçtikçe artmaktadır.

Ham ve rafine ürünler dışında, genellikle yüksek teknoloji gerektiren metotlar ile rafine ürünleri kullanılarak dünyada ticari olarak üretilen ve

değişik kullanım alanları olan, 175 civarında bor sektöründe nihai ürün olarak da sınıflandırılan “özel bor bileşikleri” mevcuttur. Bu özel bor bileşiklerinin her biri farklı sektörlerde belirli amaçlar için kullanılmaktadır. Bor elementi, bor alaşımları, bor tuzları, organometalik bor kompleksleri ya kendi başlarına ileri teknoloji malzemesidir ya da başka malzemelere katılarak onlara ileri teknoloji malzemesi özelliği kazandırır.

Bu ürünlerden en yaygın kullanım alanına sahip olanları; susuz borik asit (bor oksit), sodyum borhidrür, potasyum borhidrür, boranlar, metal borürler, disodyum oktaborat tetrahidrat, bor triklorür, çinko borat, metalik (elementel) bor, ferrobör, bor karbür, bor nitrür ve bor fiberler olarak sıralanabilir. Örneğin H<sub>2</sub> gazı ile çalışan arabalarda kullanılan NaBH<sub>4</sub> bileşiği asitli ve sulu çözeltide H<sub>2</sub> vererek oksitlenir ve bu arada suyu da indirgeyerek fazladan H<sub>2</sub> gazı çıkışı sağlar. Böylece hem taşıyıcı, hem de üretici niteliği bir arada bulundurması yüzünden, iyi bir H<sub>2</sub> kaynağı olarak kullanılmasını sağlamıştır <sup>(2)</sup>.

Borun dünyadaki en büyük rezervleri Türkiye’de bulunmaktadır. Toplam bor rezervlerinin bir milyar ton olduğu varsayılmaktadır ve bunun yaklaşık %65’i Türkiye’de, %11’i Rusya’da ve %9’u ise ABD’de bulunmaktadır. Ülkemiz sadece geniş rezervler açısından değil aynı zamanda ticari öneme sahip bor oksit içeriği yüksek bor madeni yatakları açısından da son derece iyi konumda bulunmaktadır.

Geçmişte bir çok farklı uygarlık tarafından genelde ham bor minerallerinden ve çoğunlukla da boraks mineralinden yararlanılmış olan borun, ilk kullanımı binlerce yıl öncesine dayanır <sup>(1)</sup>.

## 1.2. Borun Bulunuşu ve Tarihi

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde kullanmışlardır. Mısırlıların da boru, mumyalamada, tıpta ve metalürji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet göllerinden elde edilmiştir. Boraks, koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmışlardır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700'lü yılların başında borakstan elde edilmiş, 1800'lü yılların başında ise saf elementel bor izole edilmiştir <sup>(3)</sup>.

Ondokuzuncu yüzyılın başlarında, Fransız bilimadamları Joseph Louis Gay Lussac ve Louise Jacques Teanard ile İngiliz bilimadamı Sir Humphrey Davy, yaklaşık olarak aynı tarihlerde bor elementini ayrıştırmayı başardılar, dolayısıyla bor elementini keşfetmiş oldular. Ancak %99 saflıkta bor elementinin ilk kristalize hali 1909 yılında elde edilmiştir <sup>(1)</sup>.

Modern bor endüstrisi ise 13. yüzyılda Marco Polo tarafından boraksın Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarından Sassolit (bor minerali) bulunduğu anlaşılmış, 1852 yılında ise Şile'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye başlanmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir.



Türkiye’de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizamnamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başlanmıştır.

1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet bölgesinde Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka bölgesinde de Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde %3 olan payını 1962’de %15, 1977’de %39 seviyelerine çıkartmıştır <sup>(3)</sup>.

### 1.3. Bor Elementinin Özellikleri

Bor elementi periyodik tabloda 3A (13.Grup) grubunda yer alır. 3A grubunun B simgesiyle gösterilen ilk ve en hafif üyesidir. Atom numarası 5’tir. Temel hal elektron dizilişi  $1s^2 2s^2 2p^1$  şeklindedir. Kimyasal özellikleri bakımından ametal olan borun yaygın değeri  $+3$ ’tür. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800.6, 2427.1 ve 3659.7 kJ/mol’ dür ve diğer 3A grubu elementlerin den iyonlaşma enerjisi büyüktür.

Bor kimyasal özellikleri bakımından diğer grup üyelerinden alüminyum, galyum, indiyum ve talyumdan daha çok 4A grubundan silisyumun kimyasal özelliklerine benzer. Elementel bor hem metal hem ametal özellik gösterir. Yarıiletken olup, metalik iletkenliği yoktur ve kimyasal olarak ametal sınıfında yer alır <sup>(3,4)</sup>.

Borun iki kararlı izotopu vardır bunlar  $^{11}\text{B}$  (bolluk oranı %80.4) ve  $^{10}\text{B}$  (bolluk oranı %19.6)’dir.  $^{10}\text{B}$  çok yüksek nötron soğurma yarı kesitine sahiptir.

Bu özelliği ile BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) adı verilen bir işleme kanser tümörlerinin tedavisinde kullanılmaktadır. Her iki izotop da çekirdek spinine sahip oldukları için nükleer magnetik rezonans araştırmalarında kullanılır. Bor elementinin radyoaktif olan  $^8\text{B}$  ve  $^{12}\text{B}$  izotopları da vardır <sup>(3,5)</sup>.

Çizelge 1.1. Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Atom kütleği	10.811 ± 0.005 veya 0.007 akb
Yoğunluğu	Katı (2.34 g/cm <sup>3</sup> ) sıvı (2.08 g/cm <sup>3</sup> )
Ergime noktası	2076 °C
Kaynama noktası	3927 °C
Erime ısısı	50.2 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	480 kJ/mol
Görünüş	Siyah/kahverengi
Kristal yapısı	rombohedral
Yükseltgenme basamağı	3 (hafif asidik oksit)
Elektronegatiflik	2.04 (Pauling ölçeği)
Atom yarıçapı	85 pm
Sertliği	9.3 (Mohs)

#### 1.4. Bor ve Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları

Bor elementi kendisine özğü yapısından dolayı birçok maddenin geliştirilmesinde ve yeni ileri teknoloji maddelerinin üretilmesinde kullanılmaktadır. Çok çeşitli sektörlerde kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin

%10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak kullanılırken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır.

Bor; pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde nadir olarak kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilmeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal halleriyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında camın vizkozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırdığından ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır.

Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve camsı durumun bozulmasını engelleyen bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı aside ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine göre; cam eriyiğinin %0.5 ile %0.23'ü bor oksitten oluşmaktadır.

Kullanılan bor oksidin A.B.D'de %40'ı, Batı Avrupa'da %14'ü yalıtımlı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-propertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sanayi elyafında, lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv ve uçak sanayi lerinde, çelik ve diğer metallerin yerini almaya başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde (kayaklar, tenis raketleri v.b.) kullanılmaktadır. Yapılmakta

olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamullerde cam elyafı kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilir. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını azaltmakta ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca, araçlarda paslanmayı geciktirmektedir.

Bor oksit, işın fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon'un ürettiği yeni bir elyaf, saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler %6 borik asit ihtiva etmektedir<sup>(6)</sup>.

Emayelerin vizkozitesini ve doğgunlaşma ısısını azaltan bor oksit %20 kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si bor oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde bor oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye, onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. elik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı arttırır. Mutfak eşyalarının birçoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de emaye ile kaplanır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır.

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini arttırmak için de toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ( $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların amaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55 C'nin

üstünde aktif hale geçerler. Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engeller. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit talebinin artmasına yol açmıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum floroborat gelir.

Bor minerali bitki örtüsünün gelişmesini arttırmak veya önlemek maksadıyla da kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen maddeler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), kaba yoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks dekahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok çözünebilen sodyum pentaborat ( $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) veya disodyum oktaboratın ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ ) mahsulün üzerine püskürtülmesi sureti ile uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda kullanılmaktadır.

Boratlar yüksek sıcaklıkta düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayisinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergimeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayisinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve

fluoborik asitler ise; kalay, kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini arttırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleşme niteliğini geliştirmektedir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır.

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında  $^{10}\text{B}$  kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır.

Termal depolama pillerindeki sodyum sülfat, su ve yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dekahidrat çözeltisi, gündüz güneş enerjisini depolayıp, gece ısınma amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir. Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde doğru akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır <sup>(6)</sup>.

Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin ve hava yastıklarının

harekete geçirilmesi için geçen toplam süre 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır <sup>(6)</sup>.

Sodyum borhidrür, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır <sup>(6)</sup>.

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır. Diboran, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ve B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> gibi bor hidrürler; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmaktadır. Boranlar, hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat boranlar, pahalı ve toksiktir. Yakıldığında ise açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir.

Bor, BNTC kanser tedavisinde de kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih edilmektedir. İnsan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır <sup>(6)</sup>.

Ahşap malzeme koruması için sodyum oktoborat kullanılır. %30'luk sodyum oktoborat çözeltisi ile işlenmiş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir.

Bor triklorür, silisyum üretiminde, polimer sanayisinde, esterleşme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır.

Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme, püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir.

Tekstil sanayisinde, nişastalı yapıştırıcıların vizkozitelerinin ayarlanması, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde olarak boraks kullanılmaktadır.

Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayisidir <sup>(6)</sup>.

Yukarıda kısaca anlatılan bor ürünlerinin başlıca kullanım alanları özet olarak aşağıdaki çizelgede verilmiştir.



Çizelge 1.2. Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları

Ürün	Kullanım Alanları
Amorf Bor ve Kristalin Bor	askeri piroteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde muhafaza amaçlı
Bor Flamentleri	havacılık için kompozitler, spor malzemeleri için kompozitler
Bor Halojenler	İlaç sanayii, katalizörler, elektronik parçalar, bor flamentleri ve fiber optikler
Özel Sodyum Boratlar	fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil, "finishing" bileşikleri, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiricileri, gübre ve zirai araçlar
Fluoborik Asit	kaplama çözeltileri, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrür
Trimetil Borat	kaplama çözeltileri, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrür
Sodyum Bor Hidrürler	özel kimyasalları saflaştırma, kağıt hamurunu beyazlatma, metal yüzeylerin temizlenmesi
Bor Esterleri	polimerizasyon tepkimeleri için katalizör, polimer stabilizatörleri, yangın geciktiriciler
Kalsiyum Bor Cevherleri (Kolemanit)	tekstil cam elyafı, bor alaşımları, cüruf yapıcı, nükleer atık muhafazası
Borik Asit	antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktiriciler, nylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalist, cam, cam elyafı, emaye, sır
Susuz Boraks	gübre, cam, cam elyafı, metalürjik cüruf yapıcı, emaye, sır, yangın geciktirici
Sodyum Perborat	deterjan ve beyazlatıcı, tekstil
Sodyum Metaborat	yapıştırıcı, deterjan, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Sodyum Pentaborat	yangın geciktirici, gübre

## 1.5. Ticari Bor Mineralleri

Aşağıdaki tabloda ticari öneme sahip bor minerallerinin formülleri ve bor oksit yüzdeleri, ülkemizde bulunduğu yer ile birlikte verilmiştir <sup>(6)</sup>.

Çizelge 1.3. Ticari bor mineralleri

Mineral	Formülü	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bulunduğu Yer
Boraks(Tinkal)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	36.6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D.
Kernit(Razorit)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .4H <sub>2</sub> O	51.0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .H <sub>2</sub> O	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .5H <sub>2</sub> O	49.6	Kestelek, Emet, A.B.D.
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .5H <sub>2</sub> O	50.8	Emet, Bigadiç Küçükler, A.B.D.
Pandermit(priseit)	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> .7H <sub>2</sub> O	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl	62.2	Almanya
Szaybelit	MgBO <sub>2</sub> (OH)	41.4	B.D.T. (Eski S.S.C.B.)
Hidroborasit	CaMgB <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .6H <sub>2</sub> O	50.5	Emet

## 1.6. Borun Oksijen Bileşikleri

Bor oksijen bağlarını içine alan organik türevlerin birçok çeşitleri bilinmektedir; borun üçgen düzlem yapısını içeren başlıca örnekler, ortoboratlar,  $B(OR)_3$ , açıl boratlar,  $B(OCOR)_3$ , peroksoboratlar,  $B(OOR)_3$  ve boronik asitler,  $RB(OH)_2$ 'dir. Bunların hepsini borik asidin,  $B(OH)_3$ , türevi olarak düşünmek uygundur <sup>(7)</sup>.

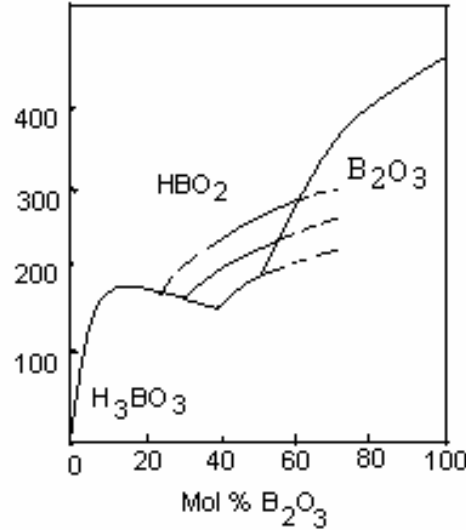
### 1.6.1. Bor Oksit

Bor bileşikleri içinde bor yüzdesi en fazla olan bileşiktir. Bor oksit bileşiği bor elementinin ana oksididir ve  $B_2O_3$  formülü ile gösterilir (e.n: 450 °C ve k.n: 2250 °C'dir). Bor oksit bileşiğini kristallendirmek oldukça güçtür bu yüzden 1937 yılına kadar sadece camsı hali biliniyordu. Genellikle borik asidin yavaş yavaş dehidratasyonu ile hazırlanabilir. Borik asit önce suyunu kaybederek metaborik aside dönüşür, sonra metaborik asit suyunu kaybederek bor oksidi oluşturur <sup>(2,8)</sup>.

Bor oksit, en derişik bor kaynağı olarak bir çok özel bor kimyasallarının üretiminde borik asidin yerine, proses sırasında ürünün kalitesini etkileyen su buharı çıkmamasından dolayı kullanılır.

Normal kristal yapısı ( $d=2.56 \text{ g/cm}^3$ ) oksijen atomlarının içerisine katılmış  $BO_3$  gruplarının üç boyutlu ağını içerir, fakat 525 °C'de 35 kbar basınç altında yoğun bir formda olup düzensiz iç bağlantılı tetrahedral  $BO_4$ 'ten oluşur.

$B_2O_3$ 'ün ( $d=1.83 \text{ g/cm}^3$ ) camsı hali, muhtemelen 6 üyeli  $(BO)_3$  halkasının hakim olduğu sıralı trigonal  $BO_3$  birimlerinin ağını içerir; yapı yüksek sıcaklıkta düzensizleşmeye başlar ve  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde polar  $-B=O$  grupları oluşur (Şekil 1.1).



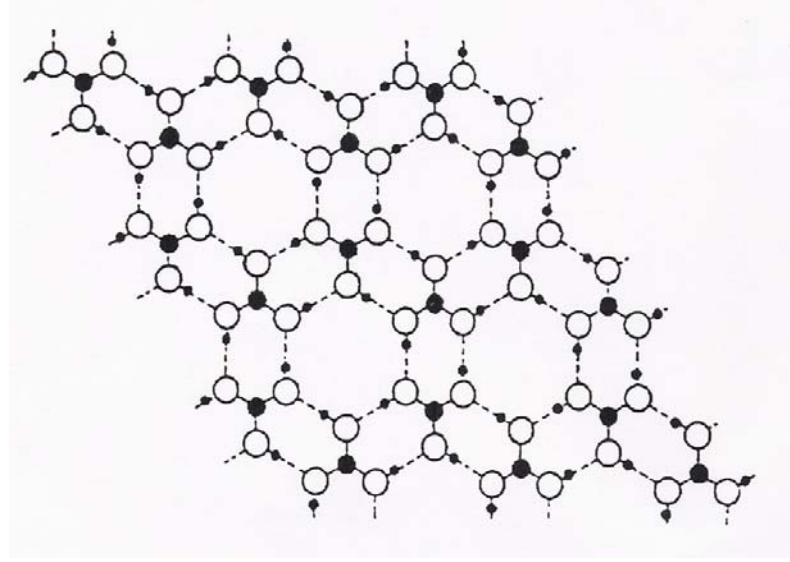
Şekil 1.1.  $B_2O_3$  –  $H_2O$  sistemi faz diyagramı

Erimiş  $B_2O_3$  karakteristik olarak borat camlarına renk vermek için metal oksitlerin çoğunu çözer. En önemli kullanım alanı, termal genleşme katsayısının küçüklüğü ve kolay uygulanabilirliği sebebiyle bor silikat camlarının yaygın olarak kullanıldığı cam endüstrisidir <sup>(8)</sup>.

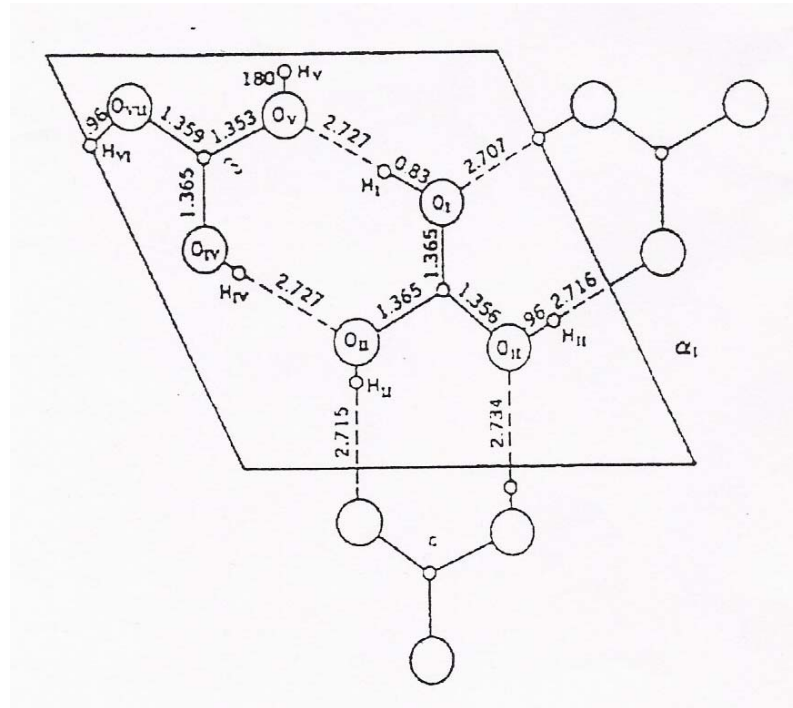
### 1.6.2. Ortoborik Asit

Ortoborik asit,  $B(OH)_3$ , bor bileşiklerinin çoğunun hidrolizinin son ürünüdür ve genellikle boraksın sulu çözeltisinin asitlendirilmesiyle elde edilir.  $B(OH)_3$ 'ün kristal yapısı, düzlemsel sıralı  $BO_3$  birimlerine asimetrik hidrojen

bağlarının katıldığı kristallerden oluşmuş olup, beyaz, şeffaf ve kar tanesi yapısındadır (şekil 1.2). Düzlem içindeki kısa O—H···O 272 pm uzaklığının aksine kristaldeki ardışık tabakalar arasındaki uzaklık 318 pm dir (şekil 1.3).

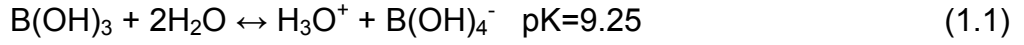


Şekil 1.2. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün tabaka kısmı

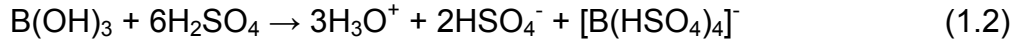


Şekil 1.3. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün kristal yapısı

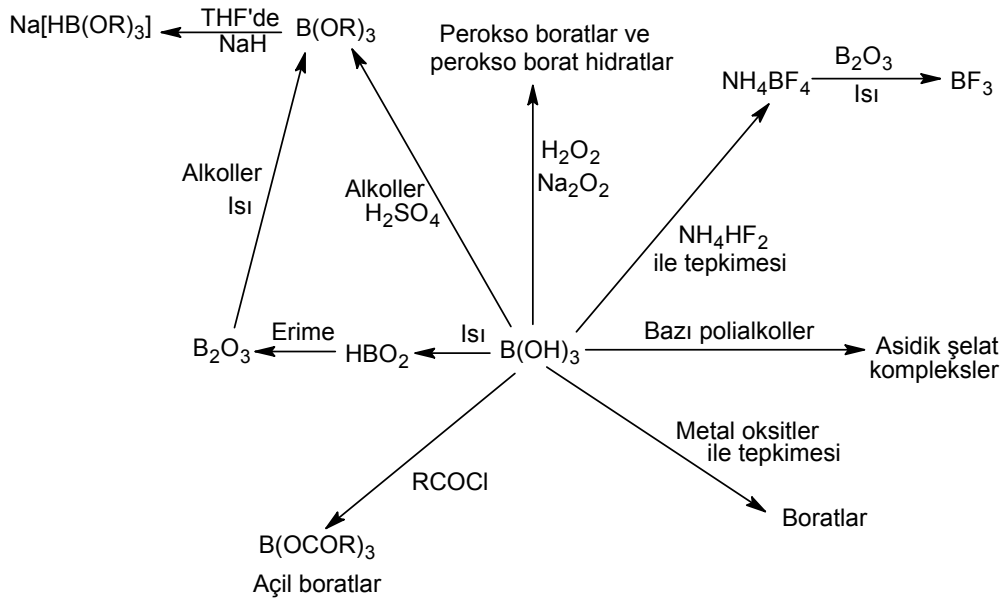
$B(OH)_3$  çok zayıf bir asittir ve proton vermektense suyun hidroksil iyonunu alacak şekilde davranır.



Borik asidin polihidroksi alkollerle şelatlaşması asitliğini artırır ve bu analitik kimyada kullanılmasının temelini oluşturur.



Diğer tepkimeleri  $B(OR)_3$  vermek için  $ROH/H_2SO_4$ 'le ve güçlü indirgen ayıracı  $Na[HB(OR)_3]$  vermek için THF'de, NaH ile koordinasyonunun esterleşmesini içerir.  $H_2O_2$  ile tepkimesi muhtemelen mono peroksiborat anyonu içeren peroksoborik asit çözeltilerini verir. Aşağıda borik asidin tepkimeleri şema halinde verilmiştir <sup>(7)</sup>.



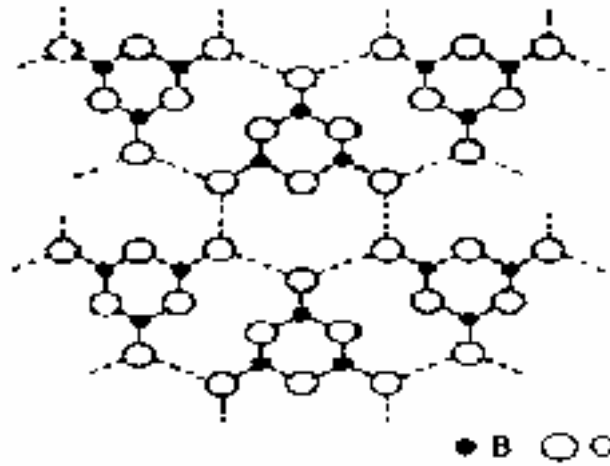
Şekil 1.4. Borik asidin bazı tepkimeleri

Floroborik asitlerin sulu çözeltilerinin, tam bir serisi bilinir ve birkaçı saf olarak izole edilebilir.  $H[B(OH)_4]$ ,  $H[BF(OH)_3]$ ,  $H[BF_2(OH)_2]$ ,  $[H(BF_3(OH))]$ ,  $HBF_4$  hipohalojen analogları  $[B(OH)_3(OX)]^-$  ( $X=Cl, Br$ ) son zamanlarda,  $NaOX$  içeren  $B(OH)_3$ 'ün çözeltilisinde karakterize edilmektedir <sup>(8)</sup>.

### 1.6.3. Metaborik Asit

$B(OH)_3$ 'ün  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde kısmi dehidratasyonu birkaç kristal modifikasyonu bulunan metaborik asidin ( $HBO_2$ ) oluşmasını sağlar (şekil 1.5).

Ortorombik  $HBO_2$ , hidrojen bağlarıyla tabakalar içerisinde halka oluşturan trimerik  $B_2O_3(OH_3)$  birimlerini içerir; tüm B atomları 3 koordinasyon yapar. Monoklinik  $HBO_2$ , atomlarının bazılarının 4 koordinasyon yaptığı  $B_3O_4(OH)(H_2O)$  zincirleriyle meydana getirilir. Halbuki kübik  $HBO_2$ , hidrojen bağlarıyla tetrahedral  $BO_4$  gruplarının oluşturduğu kafes bir yapıya sahiptir <sup>(8)</sup>.



Şekil 1.5. Tek tabakalı  $HBO_2$ 'de atomların düzeni

#### 1.6.4. Boratlar

Bor, oksijenle bağ kurmaya yatkın olduğundan pek çok değişik oksijen içeren bileşik oluşturur. Basitten karmaşığa, sonsuz sayıda değişik molekül yapılarına sahip olabilen bu bor-oksijen bileşikleri bilim dünyasında borat olarak isimlendirilir. Borun bu özelliğinden dolayı doğada, yaklaşık 230 farklı bor minerali bulunmaktadır ve bunlar yerbilimcilerin günümüze kadar saptayabildikleri farklı bileşimli bor minerallerini kapsamaktadır. Gelecekte, ölçüm aygıtlarının duyarlılığının artması, bilgisayar donanımının geliştirilmesi, dolayısıyla mineral kristal yapılarının daha büyük bir kesinlikle ayırt edilebilmesinin sağlanması ile bu sayının artması beklenmektedir.

Bor mineralinin sınıflandırılması kristal yapılarına, kristal yapılarındaki karmaşık bor-oksijen polianyonlarına göre yapılmaktadır. Bor üç oksijenle çevrelenerek bir üçgen veya dört oksijenle bağlanarak bir dörtyüzlü oluşturur. Bu B-O üçgenleri ve dörtyüzlüleri köşe paylaşarak polianyonları oluştururlar.

Hidroksilli boratların polianyonlarında iki bor ile paylaşılmayan oksijenlere bir proton eklenir ve bunlar hidroksil gruplarını oluşturur. Polianyonlar bir molekül su bırakarak çeşitli biçimlerde birleşirler ve değişik bor mineralleri meydana getirirler.

Metal boratların yapı kimyası, sitokiyometrisi ve faz bağıntıları jeokimyasal karmaşıklıklar ve teknolojik önemlerinden dolayı yaygın olarak çalışılmaktadır. Boratların yapısal biriminde mononükleer, bi, tri, tetra veya pentanükleer çok boyutlu ağ içeren yapılanmaların var olduğu bilinmektedir. Kristal metal boratlarında bağların temelini oluşturan temel yapı prensipleri aşağıdaki gibi özetlenebilir <sup>(3)</sup>.



1) Hidratlanmış boratlarda, proton alabilen oksijen atomları aşağıdaki sırada protonlanır. Mevcut protonlar ilk önce serbest  $O^{2-}$  iyonlarını serbest  $OH^-$  iyonlarına dönüştürür. İlave protonlar borat iyonunda tetrahedral oksijen ve üçgen düzlem oksijen atomları tarafından kullanılır. Daha sonra ilave edilen protonlar da serbest  $OH^-$  iyonlarını suya dönüştürür.

2) Hidratlanmış ada gruplar ayrıştırılmadan, çeşitli yollarla polimerize edilebilir. Bu işlem polianyon kafes içinde, bor-oksijen bağlarının kırılmasıyla meydana getirilebilir.

3) Kompleks borat polianyonları tek bir kenar grubunun bağlanmasıyla değiştirilebilir.

4) İzole edilmiş  $B(OH)_3$  grupları veya onların polimerleri diğer anyonların varlığında mevcuttur.

Borat yapıları içerdikleri  $BO_3$  koordinasyon grupları birim alınarak şöyle sınıflandırılır:

Çizelge 1.4. Borat yapılarının sınıflandırılması

Oksijen : Bor Oranı	Borat Yapısı
3:1	Ortoboratlar (Bağımsız $BO_3^{-3}$ iyonları)
5:2	Piroboratlar (Bağımsız $B_2O_5^{-4}$ iyonları)
2:1	Metaboratlar ( $B_3O_6^{-3}$ ve $B_2O_4^{-2}$ gibi siklik ve zincir anyonları)
3:2	$(B_4O_7)_n^{2n-}$ gibi ara şekillerle birlikte, $B_2O_3$ ve $B_5O_{10}^{-5}$ de olduğu gibi $BO_3$ gruplarının yapının bütün köşelerini paylaştığı iki boyutlu tabaka zincir yapısı

Yukarda verilen bilgilerin ışığında borat kimyasının yapısal sınıflandırılmasına ait bazı örnekler Çizelge 1.5'te verilmiştir <sup>(8)</sup>.

Çizelge 1.5. Okso bileşiklerinde bor koordinasyonu

<b>BO<sub>3</sub></b>	<b>BO<sub>3</sub> ve BO<sub>4</sub></b>	<b>BO<sub>4</sub></b>	<b>Karışık Koordi. Grubu örnekleri</b>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , InBO <sub>3</sub> , YBO <sub>3</sub> , ScBO <sub>3</sub> CaSn(BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Be <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> )OH, Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Co <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (BO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> <sup>n-</sup> metaborat, Ca(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , NaBO <sub>2</sub> , KBO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , HBO <sub>2</sub> (monoklinik), KH <sub>4</sub> B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> .2H <sub>2</sub> O , CaB <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> .H <sub>2</sub> O , Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> .8H <sub>2</sub> O	BPO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub> , CaB <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl , Na <sub>2</sub> CIB(OH) <sub>4</sub> , CuCIB(OH) <sub>4</sub>	Mg(OH) <sub>3</sub> BOB(OH) <sub>3</sub> 'de BO(OH) <sub>3</sub> CaB <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O 'da BO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CaBSiO <sub>4</sub> (OH)'da BO <sub>3</sub> (OH)

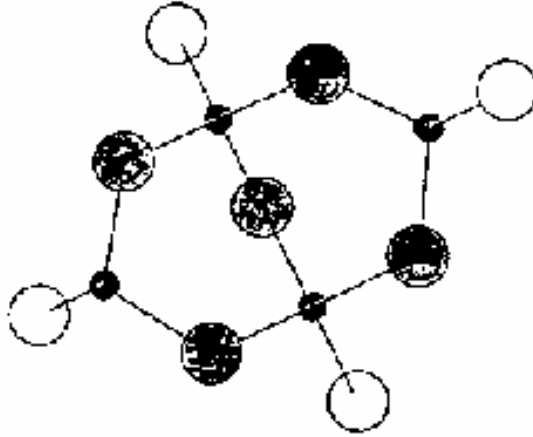
Monomerik üçgen BO<sub>3</sub> birimi içeren mineral ve bileşiklere örnek olarak, nadir toprak metali ortoboratlari, M<sup>III</sup>BO<sub>3</sub> (M=3A grubu), CaSn<sup>IV</sup>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> minerali ve Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verilebilir.

Binükleer düzlem üçgen birimleri Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Co<sup>II</sup><sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gibi poliboratlari da bulunur. Trinükleer siklik birimleri ise NaBO<sub>2</sub> ve KBO<sub>2</sub> gibi metaboratlari da bulunur.

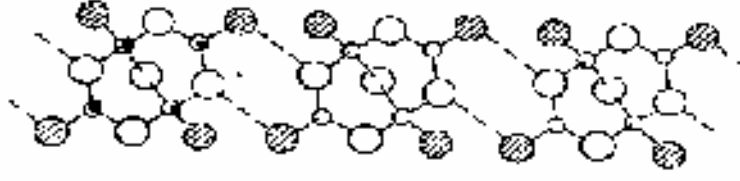
Stokiyometrik BO<sub>2</sub>'nin sonsuz zincirleri içerisinde BO<sub>3</sub> birimlerinin polinükleer bağlantısı ve düzlem BO<sub>3</sub> birimlerinin üç boyutlu bağlantısı B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> camlarında meydana gelir <sup>(3)</sup>.

Monomerik tetrahedral  $\text{BO}_4$  birimi,  $\text{Ta}^{\text{V}}\text{BO}_4$  zirkon türü bileşikte,  $\text{TaNbBO}_4$  ve  $\text{Ca}_2\text{H}_4\text{BaS}^{\text{V}}\text{O}_8$  gibi minerallerde bulunur. Tetrahedral  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$  birimi  $\text{Na}_2[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$  ve  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$  bileşiklerinde gözlenir. Binükleer tetrahedral birimler  $\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$ 'da, siklik binükleer tetrahedral yapıda  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'da bulunur. Tetrahedral olarak koordine olmuş  $\text{BO}_3(\text{OH})$  birimlerinin tabakaları sıkıştırılarak oluşan kompleks polinükleer yapı  $\text{CaB}(\text{OH})\text{SiO}_4$ 'te bulunur. Tamamen üç boyutlu polinükleer yapı  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  ve  $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  minerallerinde ve  $\text{BaSO}_4$  ve  $\text{BPO}_4$ 'te bulunur. Hem düzlem  $\text{BO}_3$  hem de tetrahedral  $\text{BO}_4$  birimi içeren polinükleer birimi paylaşılmış genel oksijen atomları katıldığı zaman son derece karmaşık bir yapı meydana gelir.

Boraksın tetramerik yapısı,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Şekil 1.6), genel bir köprü oksijen atomuyla bağlı iki tetrahedral grupla, iki üçgen düzlem grupların sıralandığı  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$  polianyonundan oluşur (Şekil 1.7) <sup>(3)</sup>.



Şekil 1.6.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'nun kimyasal yapısı



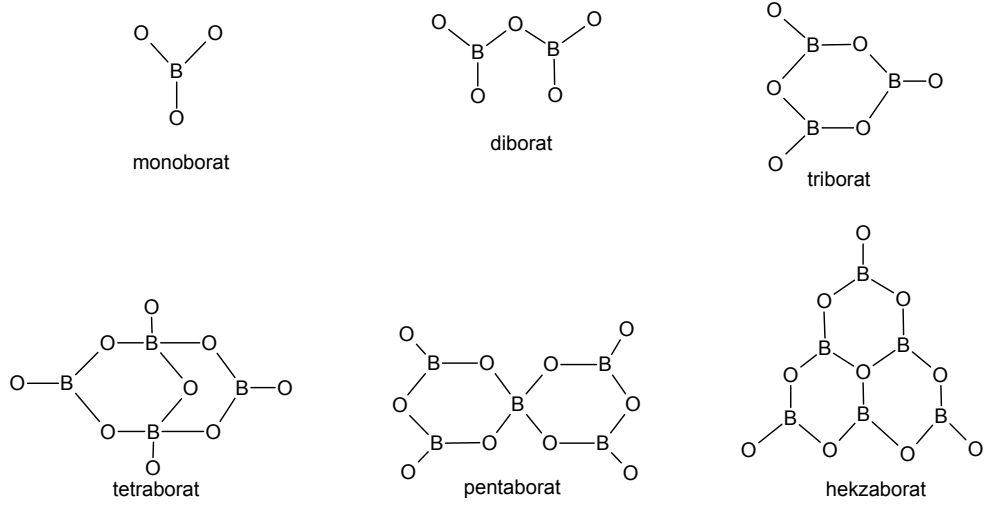
Şekil 1.7. Boraksta hidrojen bağlı  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$  iyonu sistemi

### 1.6.5. Metal Boratlar

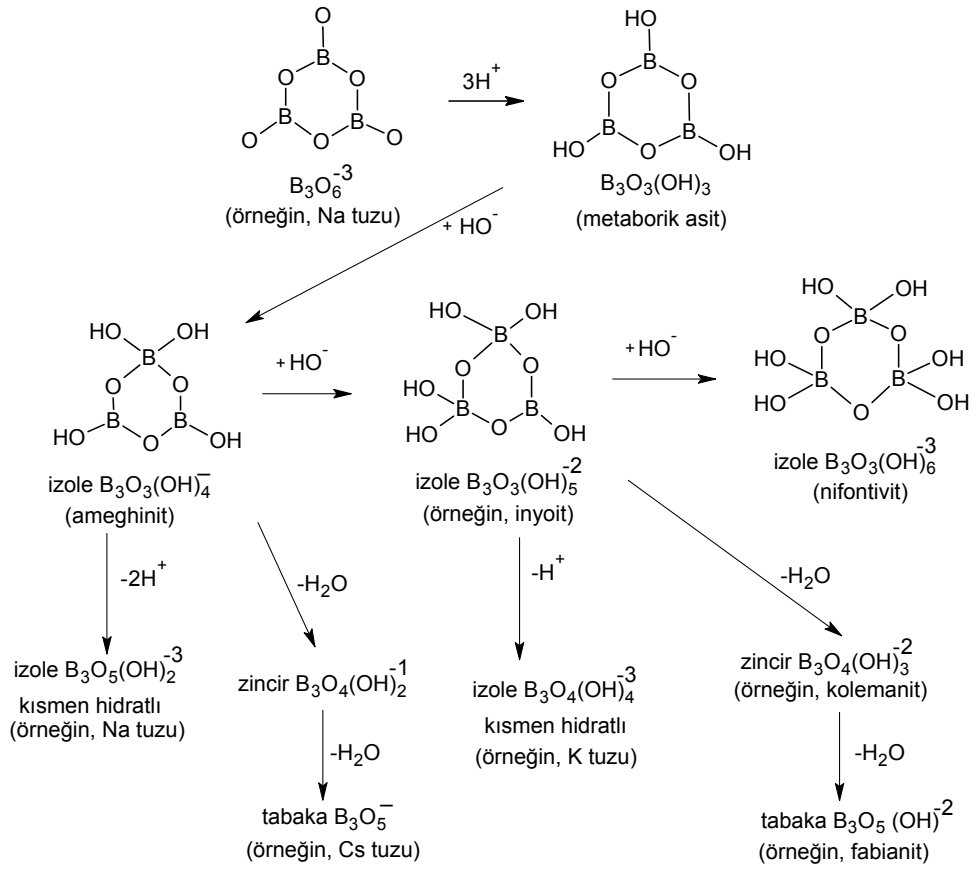
Genel olarak, boratlar protonların veya hidroksil gruplarının (borun koordinasyonunu trigonalden tetragonale değiştiren) sayısını temel alan iki ana gruba, sulu ve susuz boratlara ayrılabilir.

#### 1.6.5.1. Sulu Metal Boratlar

Şekil 1.8'de iyi bilinen bazı sulu borat yapıları gösterilmektedir <sup>(9)</sup>. Geçtiğimiz yıllarda,  $Ca_2Mn_2[B_4O_7(OH)_4]$  <sup>(10)</sup>,  $M_3[B_3O_4(OH)_4].2H_2O$  ( $M=K$  <sup>(11)</sup>,  $Rb$  <sup>(12)</sup>) veya  $Na_3B_3O_5(OH)_2$  <sup>(13)</sup> yapıları içinde görüldüğü gibi kısmen sulu borat iyonların bulunduğu, tetrahedral bor koordinasyonuna sahip birçok yapı belirlenmiştir. En yaygın triborat iyon  $B_3O_5(OH)_5^{-2}$  'dir ve başlıca kalsiyum ve magnezyum ile birlikte bulunur. Şekil 1.9'da triborat birimin yapısal değişimi gösterilmektedir.

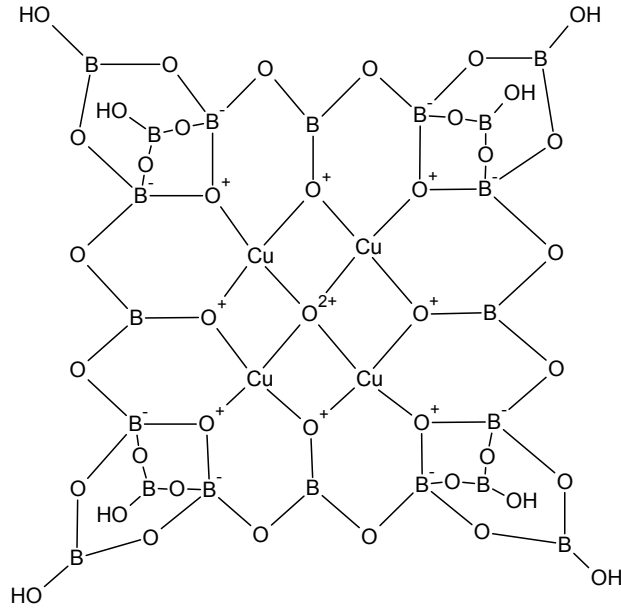


Şekil 1.8. Borat yapılarının temel birimleri



Şekil 1.9. Triborat iyonlarının yapısal değişimi

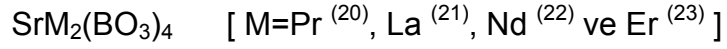
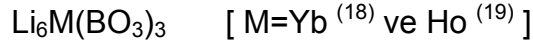
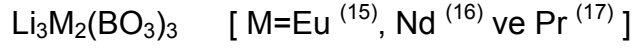
Boraks bir tetraborat birimi  $B_4O_5(OH)_4^{-2}$  'nin örneğidir (Şekil 1.7). Tetraboratların en yaygın yapıları çift halka içerir ama barcarite,  $Ca_4M_9(Co)_3[B_4O_6(OH)_4]$ , sekiz üyeli  $B_4O_4$  halkasına sahip bir örnek sunmaktadır ve bor atomları hidrat birimleri ile birlikte tetrahedral koordinasyondadır <sup>(14)</sup>. Şekil 1.10'da yüksek hidratlı boratların yapısına ait bir örnek gösterilmiştir.



Şekil 1.10.  $\{Cu_4O[B_{20}O_{32}(OH)_8]\}^{-6}$  kompleksinin yapısı

### 1.6.5.2. Susuz Metal Boratlar

Susuz metal boratların kimyasal yapısı çeşitli birimlerden oluşabilir. Üçgen düzlem  $BO_3^{-3}$  iyonu (ortoborat) nadir toprak elementi içeren birçok bileşiğin yapısında bulunur. Geçtiğimiz yıllarda, birçok susuz metal boratın yapısı belirlenmiştir :



$\text{BO}_2^-$  iyonu (metaborat) içeren borat yapıları içinde çeşitli şekiller alabilir.  $\text{LiBO}_2^{(24)}$  ve  $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2^{(25)}$  'ın düşük sıcaklıkla sonsuz doğrusal  $(\text{BO}_2)_n^{-n}$  iyonlarının olduğu bulunmuştur, ancak yüksek sıcaklık ve basınçta, lityum bileşiminde borun dört koordinasyona sahip olduğu bulunmuştur<sup>(26)</sup>.  $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  baryum boratın içindeki bütün bor atomları tetrahedral iken, yüksek sıcaklıktaki şekilde triborat  $\text{B}_3\text{O}_6^{-3}$  grupları olduğu bulunmuştur<sup>(27)</sup>.

Bazı borat mineralleri içinde iki trigonal ve iki tetrahedral bor atomlarından oluşan tetraborat iyonu  $\text{B}_4\text{O}_7^{-2}$  bulunur<sup>(28,29)</sup>.  $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3^{(30)}$  ve  $\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3^{(31)}$  örneklerindeki gibi boratlar, triborat ve pentaborat blokların birbirine bağlanmasıyla olduğu gözlemlenmiştir.  $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  formülüne sahip alüminyum stronsiyum borat bir trigonal  $\text{BO}_3$  ve iki tetrahedral  $\text{AlO}_4$ 'ün altı üyeli halkasından olduğu gösterilmiştir<sup>(32)</sup>. Lityum alüminyum borat  $3\text{LiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , iki trigonal  $\text{BO}_3$  grubu ve iki tetrahedral  $\text{AlO}_4$  tarafından oluşturulan halkaların, ve diğer iki  $\text{BO}_3$  trigonal birimleri vasıtasıyla aynı yönde halkalarla birbirine bağlandığı belirtilmiştir<sup>(33)</sup>.

Doğada çok rastlanan bor elementinin oluşturduğu bazı önemli bor oksijen bileşikleri Çizelge 1.6'da verilmiştir<sup>(6)</sup>.

Çizelge 1.6. Önemli bor oksijen bileşikleri

<b>1. Kristal Suyu İçeren Boratlar</b>	Tercit : $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Kernit(razorit) : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ginorit : $\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Pinnoit : $\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Boraks(tinkal) : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Kaliborit : $\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Sborgit : $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Kurnakavit : $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit : $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	İnderit : $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Propertit : $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Predorazhenskit : $\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 4 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Üleksit : $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hidroborasit : $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nobleit : $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	İnderborit : $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Growerit : $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Larderellit : $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Flovorit : $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ammonioborit : $(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20} \cdot (\text{OH}) \cdot 8.4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit : $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Veatçit : $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit : $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	P-Veatçit : $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{B}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
İnyoit : $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	Preseit(pandermit) : $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
<b>2. Bileşik Boratlar (Hidroksil ve/veya diğer Tuzlar İle)</b>	
Teepleit : $\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH}) \cdot 4\text{Cl}$	Szaybelit : $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Bandilit : $\text{CuB} \cdot (\text{OH}) \cdot 4\text{Cl}$	Sülfoborit : $\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Hilgardit : $\text{Ca}_2\text{BO}_8 \cdot (\text{OH}) \cdot 4\text{Cl}$	Borasit : $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit : $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$	Lüneburgit : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Hambergit : $\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F}) \text{BO}_3$	Kahnit : $\text{Ca}_2\text{BAs}$
Suseksit : $\text{MnBO}_3\text{H}$	Viserit : $\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH}, \text{Cl})_4$



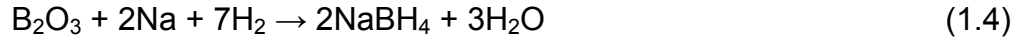
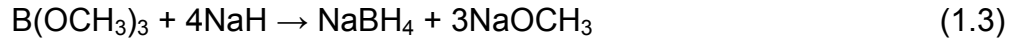
Çizelge 1.7. Önemli bor oksijen bileşikleri (devam)

<b>3. Susuz Boratlar</b>	
Jenemejevit : $Al_6BO_{15}(OH)_3$	Nordenskiöldine : $CaSnB_2O_6$
Kotoit : $Mg_3B_2O_8$	Rodozoit : $CsB_{12}Be_4Al_4O_{28}$
Varvikit : $(Mg,Fe)TiB_2O_8$	
<b>4. Borofluoritler</b>	
Avagadrit : $(K,Cs)BF_4$	Ferruksit : $NaBF_4$
<b>5. Borosilikat Mineralleri</b>	
Homolit : $(Ca,Fe)_3B_2Si_2O_{10}$	
Akzinit grubu : $(Ca,Mn,Fe,Mg)_3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$	Howlit : $Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$
Bakerit : $Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)_3(OH)3H_2O$	Danburit : $CaB_2Si_2O_8$
Kapelenit : $(Ba,Ca,Ce,Na)_3(V,Ce,La)_6(BO_3)Si_3O_9$	Grandidyerit : $(Mg,Fe)Al_3BSiO_9$
Karyoserit : Melanoseritin toryumca zengin türüdür.	Manondonit : $LiAl_4(AIBSi_2O_{10})(OH)_8$
Serendebit : $Ca_4(Mg,Fe,Al)_6(Al,Fe)_9(Si,Al)_63O_4$	Melanoserit : $Ce_4CaBSiO_{12}(OH)$
Datolit : $CaBSiO_4OH$	Dumortiyerit : $Al_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$
Kornerupin : $Mg_3Al_6(Sr,Al,B)_5O_{21}(OH)$	Searlesit : $NaBSi_2O_6H_2O$
Hyalotekit : $(Pb,Ca,Ba)_4BSi_6O_{17}(OH,F)$	
<b>6. Turmalin Grubu mineralleri</b>	
Tritom : $(Ce,La,YTh)_5(Si,B)_3(O,OH,F)_{13}$	
İdokreyz(Vezüvyanit) : $Ca_{10}Mg_2Al_4(Si_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_4$	

### 1.7. $NaBH_4$ 'ün Özellikleri

Sodyum bor hidrür hidrojen enerjisi kullanımında yeni bir devrim oluşturacak alkali karakterli çözücülerde kararlı bulunabilen bir sodyum tuzudur. Sodyum bor hidrür, trimetoksiboran ve sodyumhidrür'ün tepkimesin

den elde edildiği gibi, bor oksit, elementel sodyum ve hidrojenin tepkimesinden de üretilmektedir.



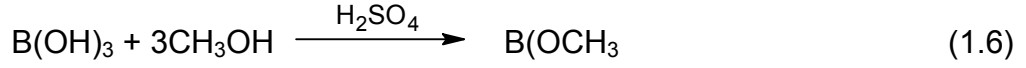
Genel olarak alkali borürler ve metal hidrürler hidrojen taşıyıcı özelliğe sahiptir.  $\text{NaBH}_4$ , asitler ve sulu asitler içinde  $\text{H}_2$  vererek oksitlenir. Bu arada suyu da indirgeyerek fazladan  $\text{H}_2$  çıkışına neden olur. Bünyesindeki hidrojenin yanında sudan da hidrojenin çıkışını sağlar. Böylece hem taşıyıcı hem de üretici nitelik kazanır.



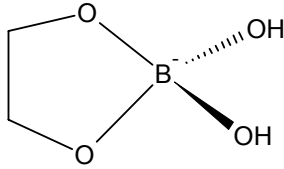
Sodyum bor hidrür, ağırlıklı olarak özellikle geri kazanılan kağıtların mürekkeplerinden arındırılmasına yönelik yüksek kaliteli kağıtların beyazlaştırılmasında ve parlaklaştırılmasında kullanılır. Öte yandan endüstride atık sulardan safsızlıkların arındırılmasında ve ağır metallerin bu sulardan arındırılarak geri kazanılmasında sodyum bor hidrür kullanılması maliyet ve uygulanabilirlik açısından bir avantaj sağlamaktadır. İlaç sanayisinde ve bazı bor bileşiklerinin üretilmesinde indirgen olarak, alkol üretiminde, renk değişimine yol açmasından dolayı organik kimyasallardan metal iyonların, karbonil ve peroksit safsızlıklarının arındırılmasında kullanılmaktadır. Olefinlerin stabilizasyonunu ve füze yakıtlarında kullanımı diğer önemli kullanım alanlarıdır <sup>(2)</sup>.

## 1.8. Borat Esterleri

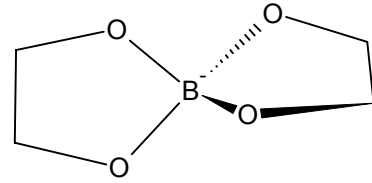
Sülfürik asit varlığında, borik asidin bir alkolle tepkimesi basit borat esterlerin oluşumu ile sonuçlanır. Esterler  $B(OR)_3$  genel formülüne uyar :



Borat esterleri, bor trihalojenürlerinden daha zayıf Lewis asitleridir. Çünkü  $BF_3$  deki F atomu gibi, O atomu molekül içi  $\pi$ -verici olarak davranmakta ve elektron yoğunluğunu B atomunun p-orbitaline vermektedir. Sadece, Lewis asitliğine bakarak, O atomunun F atomuna göre daha iyi  $\pi$ -verici olduğu söylenebilir. Borat esterleri oluşturmak için 1,2-diollerin kelat etkiden kaynaklanan kuvvetli bir ester oluşturma eğilimi vardır. Sonuçta bu dioller halkalı borat esterleri (Şekil 1.11 ve Şekil 1.12) gibi türleri verir <sup>(34)</sup>.

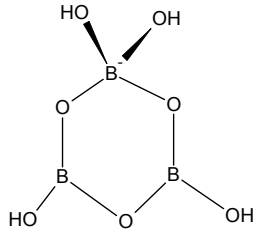


Şekil 1.11.  $[C_2H_6O_4B]^-$  iyonu

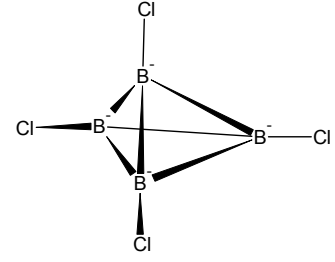


Şekil 1.12.  $[C_4H_8O_4B]^-$  iyonu

Silikatlar ve alüminatlar gibi, çok sayıda polinükleer borat vardır. Hem halkalı hem de zincir türleri bilinmektedir. Şekil 1.13'de bir halkalı poliborat anyonu olan  $[B_3O_3(OH)_4]^-$  iyonunun yapısı verilmektedir. Şekil 1.14'ün eşlenik bazı olan  $[B_3O_6]^{3-}$  (Şekil 1.9) de bir poliborat anyonudur.



Şekil 1.13.  $[B_3O_3(OH)_4]^-$  iyonu



Şekil 1.14.  $B_4Cl_4$  yapısı

Borat oluşumunun dikkat çekici bir özelliği bor atomunun, hem şekil 1.9 da görüldüğü gibi üç koordinasyonlu, hem de  $B_4Cl_4$  yapısında görüldüğü gibi (Şekil 1.14) dört koordinasyonlu türler verebilmesidir. Bu tür poliboratlar, bir oksijen atomunun komşu bir B atomu ile paylaşılmasıyla oluşur (Şekil 1.9 ve Şekil 1.13). Birbirine komşu iki B atomunun iki veya üç O atomunu paylaştığı yapılar bilinmemektedir <sup>(34)</sup>.

Sulu çözelti içinde, polihidroksi bileşikler ile tepkimeye giren borat iyonları Şekil 1.11 ve Şekil 1.12’de görüldüğü gibi iyonize yapılar oluştururlar. 1910’dan beri varlığı bilinmesine rağmen, yapısal olarak tanımlanan sınırlı sayıda anyonik borat vardır.  $[B(OR)_4]^-$  iyonunun yapısı NMR spektroskopisi ile kapsamlı olarak çalışılmış ama çoğunlukla alkali metal olan katyonlarının bağlanmadaki rolleri nadiren incelenmiştir <sup>(35)</sup>.

Borik asit ve özellikle de borat iyonu,  $[B(OH)_4]^-$ , birçok polihidroksi bileşiği ile tepkimeye girerek şelat esterlerini oluştururlar<sup>(36,37)</sup>. 1,2-Dioller, 5 üyeli halkalar oluştururken, 1,3-dioller ise mono ve bis-şelatlı yapılardan oluşan 6 üyeli halkalar oluştururlar<sup>(38)</sup>.  $RC(CH_2OH)_3$  gibi uygun trioller ise kafes bileşiği oluşturabilirler <sup>(39,40)</sup>.

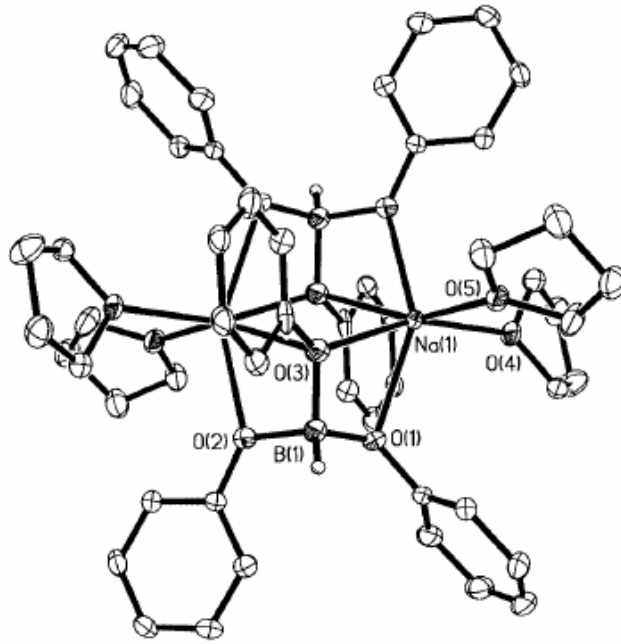
$B(OH)_3$ 'in çözültisine NaOH eklenirse, pH 7 ile 9 arasında iki diol'ün çapraz bağlanmasıyla sonuçlanan diol türleri meydana gelir. Borat esterinin kararlılığı ve çapraz bağlanma kabiliyeti sodyumun ve diğer 1A (Grup 1) katyonlarının konsantrasyonlarına bağlıdır.  $^{11}B$  NMR spektroskopisi çalışmaları sonucu, Şekil 1.11 ve Şekil 1.12'de gösterilen yapılara benzer bileşiklerin, polialkoller ile oluşturulabileceği görülmüştür.

Tepkimelerin oluşumu nötr bor esterlerinden,  $B(OR)_3$ , ziyade bor tetraalkoksi anyonların,  $B(OR)_4^-$ , oluşumu lehinde yürümektedir <sup>(35)</sup>.

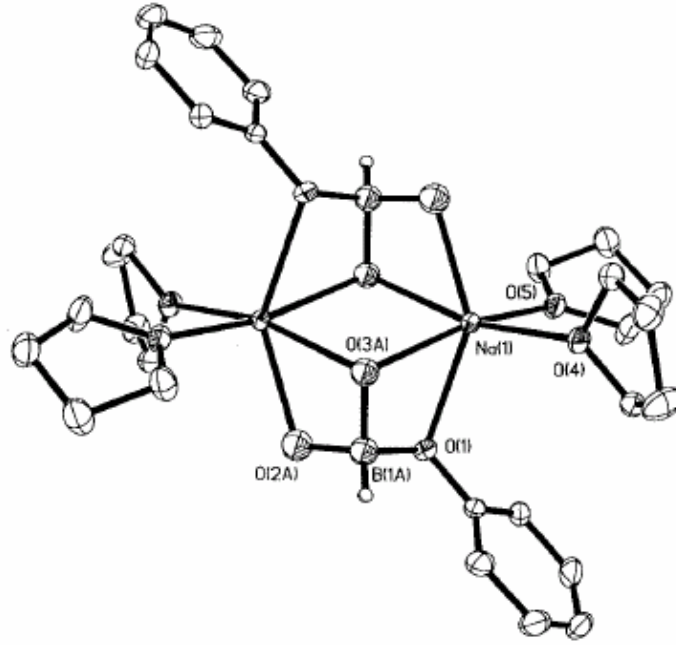
Borat esterleri üzerinde geçtiğimiz yıllarda yapılan çalışmalarda, fenol, trans-sikloheksan-1,2-diol ve mandelik asidin  $NaBH_4$ 'den türemiş borat esterlerinin oluşumu bildirilmiştir ve X-ışını kristallografisi ile yapıları tayin edilmiştir.  $NaBH_4$ 'ün fenol ile tepkimesinden  $[(THF)_2Na\{B(OPh)_3H\}]_2$  (Şekil 1.15) ve  $[(THF)_2Na\{B(OPh)(OH_2)H\}]_2$  (Şekil 1.16) ürünleri elde edilmiştir. Her iki bileşikte Na katyonuna bağlı borat köprü grupları ile dimerik bir yapı elde edilmiştir. DMSO içinde trans-sikloheksan-1,2-diol ile tepkimesinden Na katyonuna bağlanan  $[B(O_2C_6H_{10})_2]^-$  anyonları içeren sonsuz polimer, yapısının  $[(DMSO)Na\{B(O_2C_6H_{10})_2\}]_\infty$ , olduğu bildirilmiştir (Şekil 1.17). Bu yapıda sodyumun 5-koordinatlı nadir geometrisi bozulmuş bir DMSO molekülünün koordinasyonu ile tamamlanmıştır. Benzer yolla, mandelik asit bir sonsuz örgü oluşumuyla tepkimeye girmiş ve  $[Na(py)_2][B\{O_2CC(O)Ph\}_2]$  yapısı elde edilmiştir (Şekil 1.18). Bu yapıda, her bir sodyum üç  $[B\{O_2CC(O)Ph\}_2]^-$  anyonuna koordine olmuştur, komşu anyonlar arasındaki etkileşimin mandelik asit şelatının karboksil ve alkol gruplarını içine alan bir etkileşim olduğu bildirilmiştir <sup>(35)</sup>.

Sentezlenen bu bileşiklerde sodyumun (veya tahminen diğer grup 1 kationlarının) çatı yapısını destekler biçimde davrandığını görülmüştür.

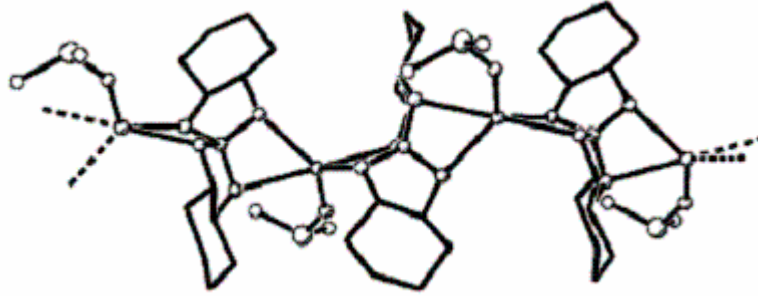
Genellikle borat esterlerin oluşumunda, oligomerizasyona karşı monomerlerin oluşumu borat sübstituentlerinin sterik hacimlerinden çok grup 1 kationlarının kimliğine bağlı olduğu düşünülmektedir. Li tuzları dimetalik monomerik yapılar oluşturma eğiliminde iken, ağır metal tuzları (Na, K, vs...) oligomerik yapı oluştururlar. Oligomerizasyonun büyüklüğüse, borat sübstituentlerinin sterik hacmine ve grup 1 kationuna bağlanan ligandların kimliğine bağlıdır<sup>(35)</sup>.



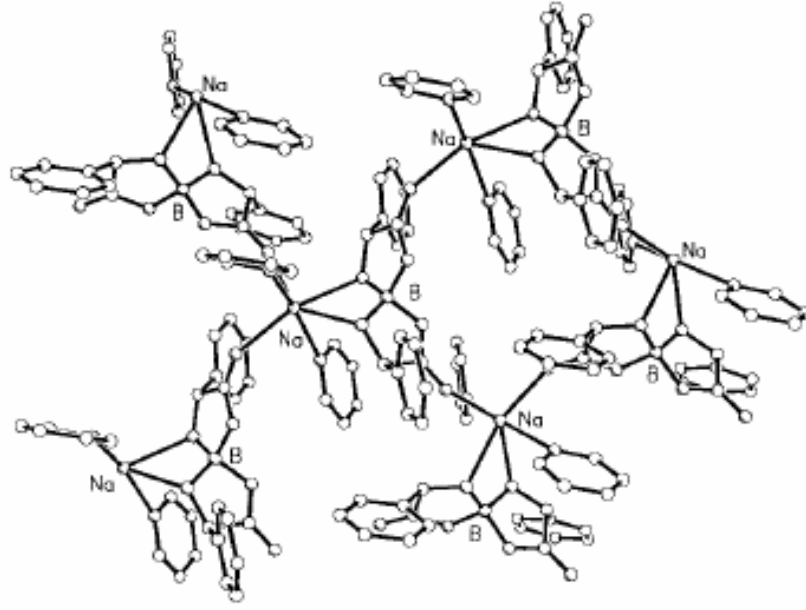
Şekil 1.15.  $[(\text{THF})_2\text{Na}\{\text{B}(\text{OPh})_3\text{H}\}]_2$  kristal yapısı



Şekil 1.16.  $[(\text{THF})_2\text{Na}\{\text{B}(\text{OPh})(\text{OH}_2)\text{H}\}]_2$  kristal yapısı



Şekil 1.17. Na kationları ve  $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_{10})_2^-$  anyonları içeren sonsuz polimer, yapısının oluştuğu  $[(\text{DMSO})\text{Na}\{\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_{10})_2\}]_\infty$  kristal yapısının bir parçası



Şekil 1.18.  $[\text{Na}(\text{py})_2][\text{B}\{\text{O}_2\text{CC}(\text{O})\text{Ph}\}_2]$  kristal yapısında sonsuz iki boyutlu tabakanın bir parçası

Boratlar, kendilerine özgü kristal ve elektronik yapıları, yüksek ölçüde polarize olabilmeleri, mükemmel şeffaflık ve lineer olmayan özellikleri, iyi mekanik ve kimyasal parametrelere sahip olmaları nedeniyle yeni lineer olmayan optik malzemelerin keşfi ve tanımlanmasında oldukça ilgi çeken bir aday olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sebeple, son zamanlarda yapılan araştırmalar, boratların sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerinde odaklanmıştır.

Ultraviyole (UV) ışın kaynakları, yüksek yoğunluklu optik disk yapımı, elektronik, malzeme hazırlama ve medikal işlemlerde lineer olmayan optik malzeme fazla miktarda talep edilmektedir. Pek çok uygulamada lazer ışınlarının doğrudan üretimi için uygun frekans ve güç özelliklerine sahip kaynak bulunmamaktadır. İstenilen güç ve frekans, lazer demetinin lineer olmayan optik kristalden geçirilmesi ile elde edilmektedir.



En çok bilinen lityum borat bileşiği olan  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO), keşfinden günümüze dek lineer olmayan optik uygulamalarda kullanılan en önemli kristal haline gelmiştir. Yüksek bozulma eşiği, çok geniş geçiş aralığı ve kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahip olması nedeniyle LBO, kaynak, radar, lazer silahları yapımı, cerrahi ve haberleşme gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

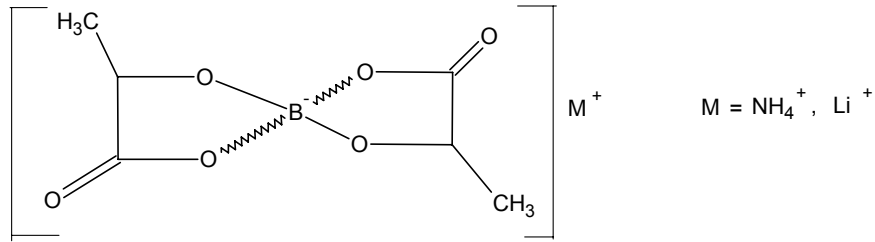
Lineer olmayan optik (non-linear optical, NLO) malzemeler optik iletişim, optik veri depolama, optik hesaplama gibi opto-elektronik uygulamalar ve lazer teknolojilerinin geliştirilmesinde hayati bir rol oynamaktadır. İnorganik tuzların uygun kristal büyüme özellikleri ve organik bileşiklerin büyük doğrusal olmama (non-linearity) özellikleri birleştirilerek yarı-organik NLO malzemelerin üretimi literatürde bildirilmiştir <sup>(41)</sup>.

Geçtiğimiz yıllarda, yarı-organik NLO malzemelerin üretimine yönelik bazı çalışmalar yapılmıştır. Lityum karbonatın (veya amonyum karbonatın), borik asit ve laktik asidin değişik oranlarda sulu çözeltisi içinde hidrotermal olarak 50 °C sabit sıcaklıkta karıştırılmasıyla lityum ve amonyum borodilaktat bileşikleri sentezlenmiştir.

Amonyum borodilaktat,  $\text{NH}_4^+.\text{C}_6\text{H}_8\text{BO}_6^-$ , bileşiğinde üç değerlikli bor her biri bir kiral karbona sahip iki laktat iyonunun dört oksijen atomuna tetrahedral olarak bağlanmıştır (Şekil 1.19). Oksijen atomlarının ikisi bor atomuna (1.4259 Å) kovalent bağlı iken diğer oksijen atomlarının her biri ve bor arasında (1.5117 Å)'a genişleyen B—O bağları yapmıştır. 104.47°'den 115.35°'ye kadar değişen borun çevresindeki tetrahedral açılar içinde bükülme vardır. Yapı boradilaktat'ın oksijen atomları ve amonyum

kationunun H atomlarını içine alan N—H····O bağlarının ağı ile kararlı bir yapı oluşturmuştur <sup>(41)</sup>.

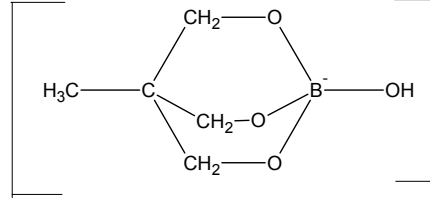
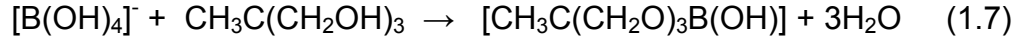
Lityum borodilaktat,  $\text{Li}^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{BO}_6^-$  ise iki borodilaktat yarımından oluşur.  $\text{Li}^+$  kationları borodilaktat anyonlarının oksijen atomları tarafından tetrahedral olarak sarılmıştır. Üç değerlikli bor atomuna borodilaktat yarımlarının dört oksijen atomu tetrahedral olarak bağlanmıştır. Bor oksijen atomları ile iki kısa ve iki uzun kovalent bağ yapmıştır, ve uzunlukları 1.430 'dan 1.507 Å 'a uzanmıştır. Bu bileşiğin kimyasal olarak oldukça kararlı olduğu ve lineer olmayan optik (NLO) özellikler gösterdiği belirtilmiştir <sup>(42)</sup>.



Şekil 1.19. Amonyum borodilaktat (veya lityum borodilaktat)

kristali içindeki  $[\text{B}(\text{OR})_4]^-$  yapısı

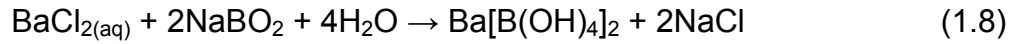
Alkali sulu çözelti içerisinde oluşturulan tetrahidroksi borat  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$  ile tepkimeye giren triol, 1,1,1-tri(hidroksimetil)etan kristallendirilerek bir kompleks anyon karışımı oluşturmuştur.  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{B}(\text{OH})]$ 'ın yapısı X-ışını kristalografisi ile belirlenmiştir. Kompleks anyon, 1,1,1-tri(hidroksimetil)etan'ın üç oksijen atomunun bor atomuna tetrahedral koordinasyonla bağlandığı bir kafes yapısındadır. Sodyum iyonu altı oksijen atomu tarafından oktahedral olarak sarılmıştır. Bu yapıda, su molekülleri anyon kafesinin oksijen atomları ile hidrojen bağı yapmıştır <sup>(40)</sup>.



Şekil 1.20.  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{B}(\text{OH})]$  kompleks iyonunun yapısı

Organik katyon ( $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2^+$ ) içeren başka bir kompleks, 8-amino quinolinyum bis(sitrato)bortetrahidrat,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2 [(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2\text{B}].4\text{H}_2\text{O}$ , bileşiği sentezlenmiştir. Anyon kompleksinin iki sitrat (sitrik asidin tuzu) iyonu etrafında bor atomuna tetrahedral olarak bağlanmasıyla oluştuğu bildirilmiştir <sup>(43)</sup>.

Geçtiğimiz yıllarda,  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  bileşiğinin mükemmel bir NLO özelliği göstermesinden yeni sentez yöntemleri denenmiştir. Bunlardan en önemlisi, baryum tetrahidrokso borat  $\text{Ba}[\text{B}(\text{OH})_4]$ , tek kristal yapısıdır. Kristal, saf su içinde baryum klorür ( $\text{BaCl}_2$ ) ve sodyum borat ( $\text{NaBO}_2$ ) arasındaki basit bir tepkimeden elde edilmiş olup  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$  iyonunun farklı şekilde oluşturulması açısından önemli bir tepkimedir <sup>(44,45)</sup>.



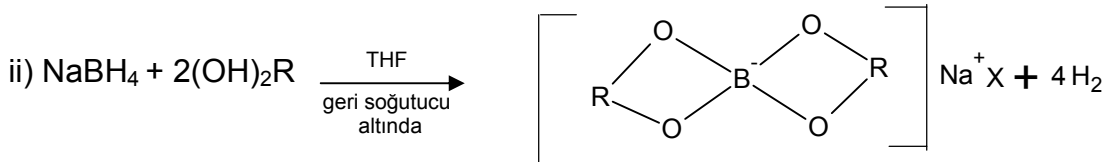
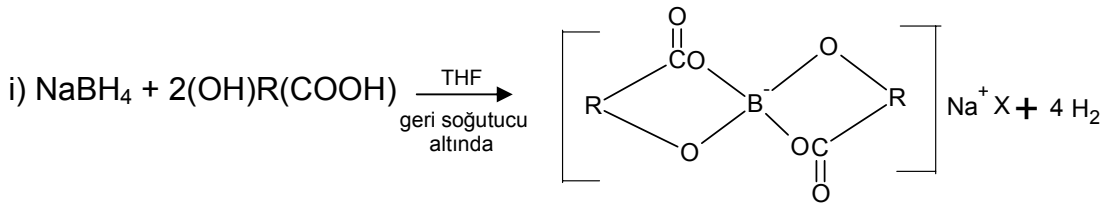
Başlangıçta bileşik  $\text{B}_2\text{O}_8\text{H}_8$  gibi formüle edilmiş olup dehidratasyonla  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  formülündeki bir bileşiği oluşturduğu bildirilmiştir.

## 1.9. Çalışmanın Amacı

Ülkemizin sahip olduğu maden kaynaklarından biri olan bor mineralinin gittikçe artan değerinin daha iyi anlaşılmasıyla, dünyada bor ve bileşikleri üzerine yapılan araştırmalar hız kazanmıştır. Sadece mevcut maden yataklarındaki borun çıkarılması yeterli olmayıp, bor ve bileşiklerinin endüstriyel kullanımını ülkemiz adına bir avantaja dönüştürmek ancak yeni bor bileşiklerinin sentezlenmesine katkı sağlayarak gerçekleştirilebilir.

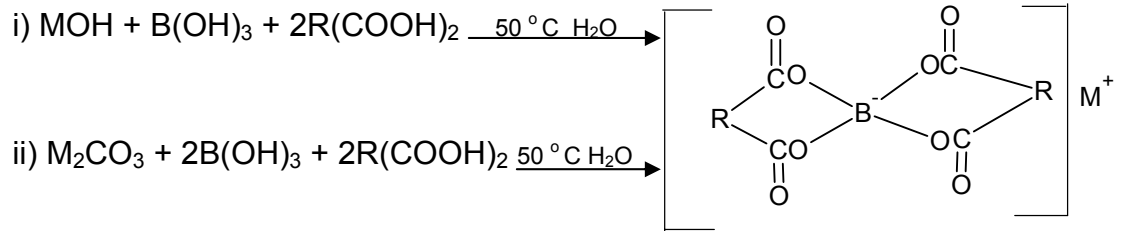
Bu çalışmada yeni bor bileşiklerinin sentezlenmesi ve X-ışını kırınımı analiz cihazıyla kristal yapılarının aydınlatılarak literatüre ve endüstriye katkı sağlanması amaçlanmıştır. Bu sebeple yürütülen çalışma iki ana başlık altında toplanabilir.

1) Susuz ortamda uygun bir çözücü içinde (genellikle THF)  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidroksil grubu içeren organik asitler veya diollerle tepkimesi sonucu borat esterlerin sentezi



R = Aril grubu ;      X : Çözücü

2) Sulu ortamda borik asidin kuvvetli bazların varlığında dikarboksilli organik asitlerle tepkimesi sonucu yeni borat esterlerin sentezi



M = Na, K ; R : Aril grupları

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kimyasal Maddeler

**NaBH<sub>4</sub>** : Merck firmasından alınmıştır ve alındığı saflıkta (%96) kullanılmıştır.

**B(OH)<sub>3</sub>** : Merck firmasından alınmıştır ve alındığı saflıkta (%99) kullanılmıştır.

**KOH** : Merck firmasından alınmıştır ve sulu çözelti olarak kullanılmıştır.

**NaOH** : Merck firmasından alınmıştır ve sulu çözelti olarak kullanılmıştır.

**Maleik asit** : Acros Organics firmasından alınmıştır ve alındığı saflıkta (%99) kullanılmıştır.

**1-Hidroksinaftalin-2 karboksilik asit** : Merck firmasından alınmıştır ve ticari ambalajından alınarak kullanılmıştır.

**Pirazin-2,3 dikarboksilik asit** : Fluka firmasından alınmıştır ve alındığı saflıkta (%99) kullanılmıştır.

**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (susuz)** : Merck firmasından alınmıştır ve ticari ambalajından alınarak kullanılmıştır.

**THF** : Sigma – Aldrich firmasından alınmıştır ve damıtıldıktan sonra kullanılmıştır.

**Aseton** : Sigma – Aldrich firmasından alınmıştır ve ticari ambalajından alınarak kullanılmıştır.

**Piridin** : Lab – San firmasından alınmıştır ve moleküler elek üzerinde kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

## **2.2. Cihazlar**

### **2.2.1. X-Işınları Difraktometresi**

X-Işınları verileri, Kırıkkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümündeki RIGAKU AFC7S Tek Kristal Difraktometresi ve özel yazılım programları (SHELXS-97 ve SHELXL-97) kullanılarak kaydedildi.

### **2.2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi**

NMR spektrumları, ( $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ ), TÜBİTAK-Ankara Merkez Laboratuvarındaki BRUKER AVANCE DPX-400, 400 MHz cihazı kullanılarak kaydedildi.

### **2.2.3. Kütle Spektrometresi**

Kütle spektrumları, (LC/MSD) TÜBİTAK-Ankara merkez laboratuvarındaki AGİLENT 1100 series LC/MSD API - ES cihazı kullanılarak kaydedildi.

### **2.2.4. İnfrared Spektrofotometresi**

İnfrared spektrumları, Jasco 680 Plus FTIR spektrofotometresi kullanılarak  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi.

### **2.2.5. pH Metre Cihazı**

Çözelti içindeki pH ölçümleri, HANNA instrument HI 221 Calibration Check Microprocessor pH Meter cihazı ile yapılmıştır.

## **2.3. Yöntem**

### **2.3.1. Susuz Çözelti Yöntemi**

Tepkime eşitliğine göre maddeler mol oranlarına uygun olarak alınmıştır. Tepkime ortamına uygun çözücü (genellikle damıtılmış THF) 100 ml balon içine 30-40 ml olacak şekilde konulmuştur. Tartılan maddeler balon içine sırayla eklenmiştir. Geri soğutucu düzeneği kurulmuş ve karışım gün aşırı tepkimeye bırakılmıştır. Tepkime sonunda karışım içindeki çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulmuştur. Katı maddenin çeşitli çözücüler kullanarak çözünmesi sağlanmış ve daha sonra açık havada kristallenmeye bırakılmıştır. Bir süre sonra kristallenen maddeden alınan tek kristal X-ışını cihazıyla incelenmiştir. Geri soğutucu altında gerçekleştirilen deneylerde aynı işlemler tekrarlanmıştır.

### **2.3.2. Sulu Çözelti Yöntemi**

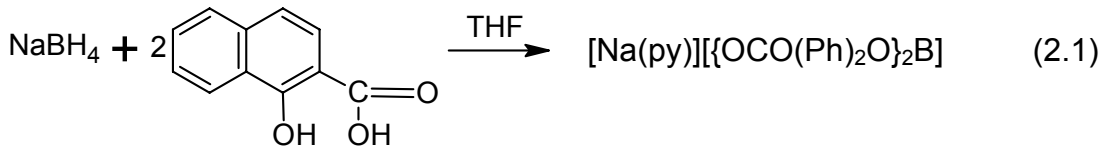
Tepkime için gerekli miktarda  $B(OH)_3$  alınarak bir miktar su içinde çözülmüştür. Sonra kullanılacak organik asit alınarak borik asit çözeltisine eklenmiştir. Organik asidi tamamen çözecek kadar su ilave edilmiştir. Daha sonra PH 8-9 arasına gelinceye kadar KOH veya NaOH çözeltileri damla damla eklenmiştir. Karıştırıcının sıcaklık ayarı 50-55 °C'ye getirilerek tepkimeye bırakılmıştır. Beher içindeki su tamamen buharlaşmaya kadar bu işleme devam edilmiştir. Oluşan katı madde su içinde çözülerek açık havada kristallenmeye bırakılmıştır. Elde edilen maddeden alınan tek kristal X-ışını cihazıyla incelenmiştir. Sulu çözelti deneylerinde aynı işlemler tekrarlanmıştır.



## 2.4. Deneysel Bölüm

NaBH<sub>4</sub> organik kimyada yaygın olarak indirgen olarak kullanıldığından istenilen türü elde etmek için kullanılan çözücünün mutlaka kuru olması gereklidir. Bu yüzden kullanılan çözücü daha önceden damıtılmıştır ve geri soğutucu düzeneğinin deney sırasında nem almamasına özen gösterilmiştir. Susuz çözelti yöntemiyle yapılan 2.4.1.1. deneyi aşağıda verilmiştir.

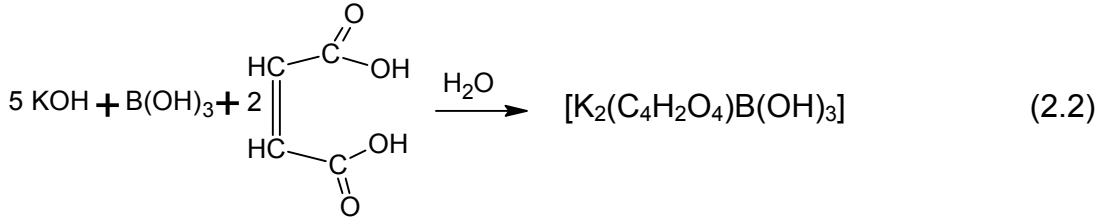
### 2.4.1.1. NaBH<sub>4</sub> ile 1-Hidroksinaftalin –2 karboksilik asidin tepkimesi



Susuz çözelti yöntemi ile gerçekleştirilen tepkimede, 0.01 mol 1-Hidroksinaftalin–2–karboksilik asidin 40 ml THF içindeki çözeltisine NaBH<sub>4</sub>'ün 0.005 molü eklendiğinde H<sub>2</sub> gazı çıkışı gözlenmiş ve karışım 20 dk sonunda açık sarı süspansiyon haline gelmiştir. Karışım 26 saat süre ile geri soğutucu altında tepkimeye bırakılmıştır. Çözeltideki THF uzaklaştırıldıktan sonra sarı renkte bir katı elde edilmiştir. Bu katının piridinde çözünmediği ve bu karışım üzerine su eklendiğinde ise çözündüğü gözlenmiştir. Daha sonra çözelti açık havada kristallenmeye bırakılmıştır.

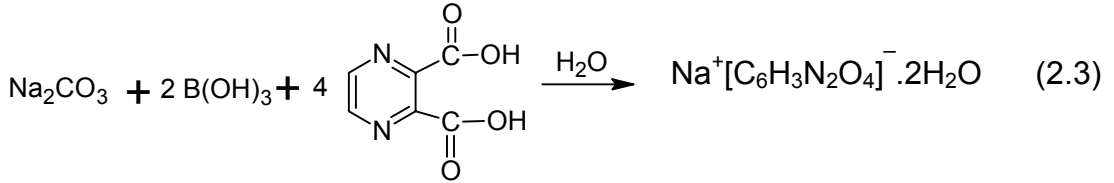
Sulu çözelti yöntemi kullanılarak yapılan 2.4.2.1. , 2.4.2.2. ve 2.4.2.3. deneyleri aşağıda verilmiştir.

#### 2.4.2.1. B(OH)<sub>3</sub> ve KOH'in Maleik asit ile tepkimesi



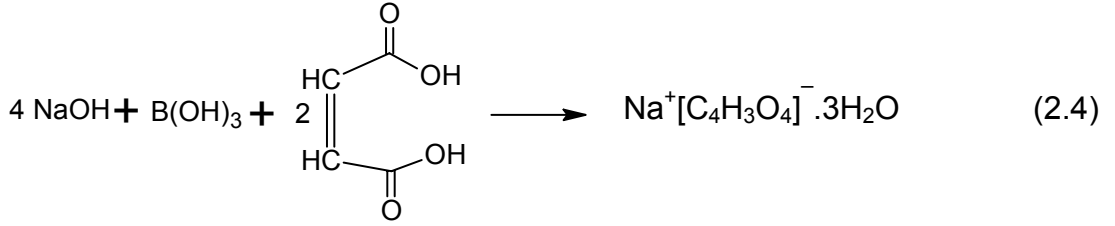
0.05 mol KOH ve 0.01 mol B(OH)<sub>3</sub> 10 ml su içinde çözülmüştür (pH~14.2). Bu çözelti içine, 0.02 mol maleik asidin 20 ml su içindeki çözeltisi (pH~1.12) damla damla eklenmiştir (32.7 °C'de pH~8.7'dir). Elde edilen karışım 50 °C 'de, çözültideki su tamamen buharlaşınca kadar tepkimeye devam edilmiştir. Tepkime sonunda beherdeki katı madde bir miktar suyla çözümlenerek açık havada kristallenmeye bırakılmıştır.

#### 2.4.2.2. B(OH)<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün Pirazin-2,3-dikarboksilik asit ile tepkimesi



0.002 mol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 0.004 mol B(OH)<sub>3</sub>'ün 50 ml sulu çözeltisine 0,008 mol pirazin-2,3-dikarboksilik asit eklendiğinde H<sub>2</sub> gazı çıkışı gözlenmiştir. Elde edilen karışım 60 °C'de 7 saat karıştırıcıda ısıtılmıştır. Bu sürenin sonunda yaklaşık olarak 15 ml kalan çözelti oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmıştır.

### 2.4.2.3. NaOH ve B(OH)<sub>3</sub>'in Maleik asit ile tepkimesi



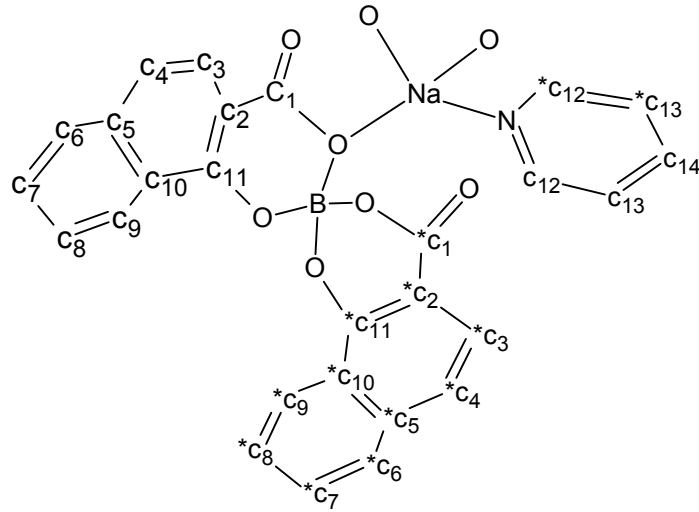
0.0534 mol NaOH ve 0.0133 mol B(OH)<sub>3</sub> 'in 10 ml su içindeki çözeltisine, 0.0265 mol maleik asidin 15 ml su içindeki çözeltisi damla damla eklenmiştir. Çözeltinin 38.9 °C'de son pH'ı 7.51 olarak ölçülmüştür. Çözelti 60 °C'de 5 saat tepkimeye bırakılmış ve yağımsı bir ürün elde edilmiştir. Oluşan ürün 10 ml su içinde çözülmüş ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmıştır.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Elde edilen kristallerin yapıları X-ışını kristalografisi tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca diğer karakterizasyonlar için kütle spektroskopisi, NMR ( $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ ) ve FT-IR teknikleri kullanılmıştır.

#### 3.1. $[\text{Na}(\text{py})][\{\text{OCO}(\text{Ph})_2\text{O}\}_2\text{B}]$ Kristali Üzerine Tartışmalar

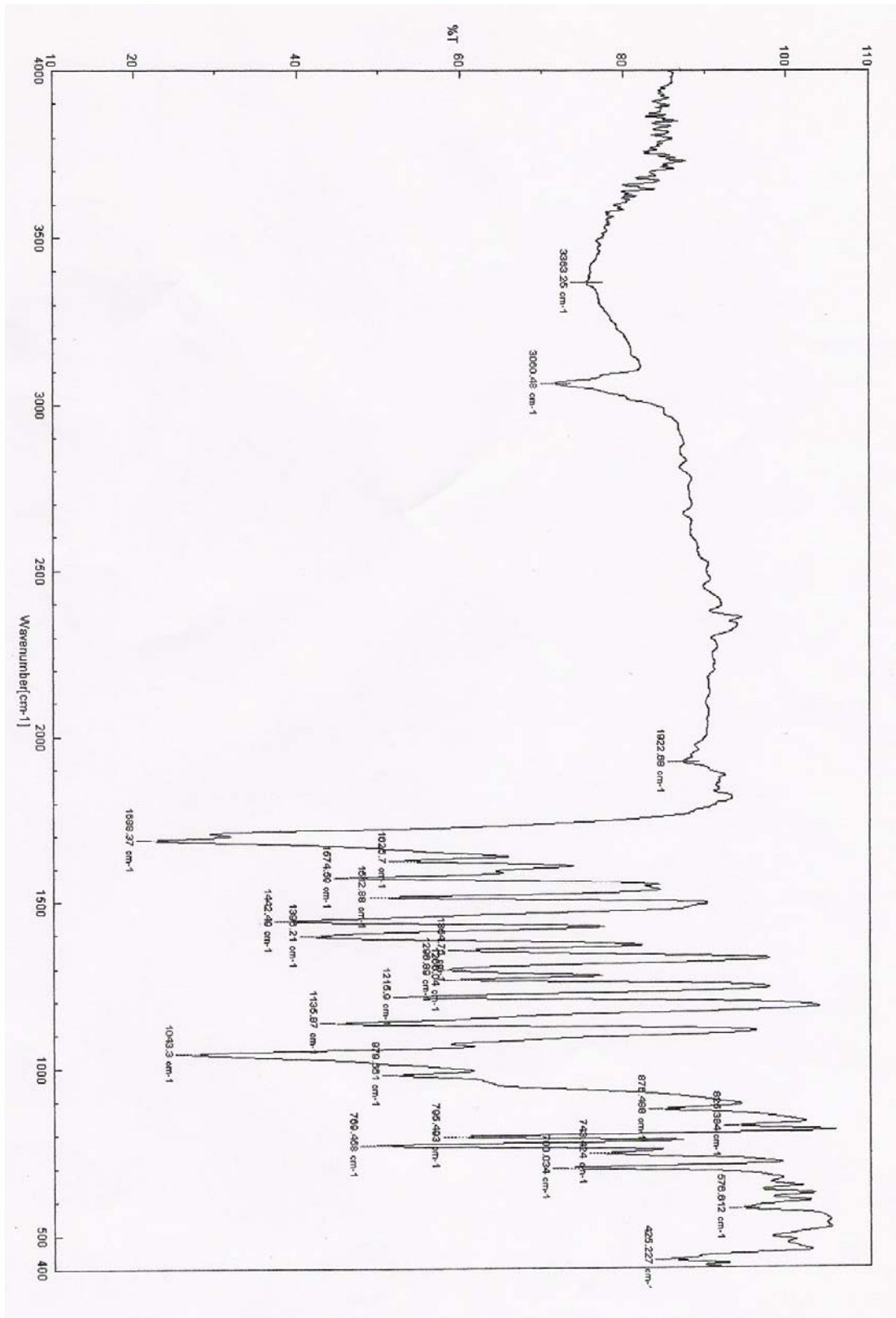
THF içinde  $\text{NaBH}_4$  ile 1-Hidroksinaftalin–2 karboksilik asidin tepkimesi sonucu  $[\text{Na}(\text{py})][\{\text{OCO}(\text{Ph})_2\text{O}\}_2\text{B}]$  kristali elde edilmiştir (verim=%67).



Şekil 3.1.  $[\text{Na}(\text{py})][\{\text{OCO}(\text{Ph})_2\text{O}\}_2\text{B}]$  kristalinin birim hücresinin yapısı

#### $[\text{Na}(\text{py})][\{\text{OCO}(\text{Ph})_2\text{O}\}_2\text{B}]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu değerlendirilmesi

$[\text{Na}(\text{py})][\{\text{OCO}(\text{Ph})_2\text{O}\}_2\text{B}]$  bileşiği —OH bandının kaybolduğu görülmektedir. 1574 ve 1512 de aromatik C=C gerilme titreşimleri, 3060 da aromatik C-H gerilme titreşimleri, 1396 B-O gerilme titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 3.2. [Na(py)][{OCO(Ph)<sub>2</sub>O}<sub>2</sub>B] bileşiğinin FT-IR spektrumu

### **[Na(py)][{OCO(Ph)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>B}] bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu değerlendirmesi**

DMSO çözücüsü içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda dokuz pik gözlenmiştir. 3.5 ppm civarındaki pik DMSO çözücüsüne aittir. 2.5 ppm civarındaki pik ise DMSO'daki H<sub>2</sub>O'ya aittir.

7.5 ppm'deki pik C7 ve \*C7 karbonlarına bağlı hidrojen atomlarına aittir.

7.6 ppm'deki pik C8 ve \*C8 karbonlarına bağlı hidrojen atomlarına aittir.

7.8 ppm'deki pik C4 ve \*C4 karbonlarına bağlı hidrojen atomlarına aittir.

7.9 ppm'deki pik C6 ve \*C6 karbonlarına bağlı hidrojen atomlarına aittir.

8.2 ppm'deki pik C3 ve \*C3 karbonlarına bağlı hidrojen atomlarına aittir.

8.6 ppm'deki pik C9 ve \*C9 karbonlarına bağlı hidrojen atomlarına aittir.

Piridin molekülünde C12 ve C12 karbonlarına bağlı hidrojen atomlarının piki

7.4 ppm iken, C13, \*C13 ve C14 karbonlarına bağlı hidrojen atomlarının piki

7.5 ppm'dir.

### **[Na(py)][{OCO(Ph)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>B}] bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu değerlendirmesi**

DMSO çözücüsü içinde alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda toplam onbeş pik gözlenmiştir. 39.93 ppm'deki pik çözücü DMSO'ye aittir.

164.13 ppm'deki pik C1 ve \*C1 numaralı karbon atomlarına aittir.

156.89 ppm'deki pik C11 ve \*C11 numaralı karbon atomlarına aittir.

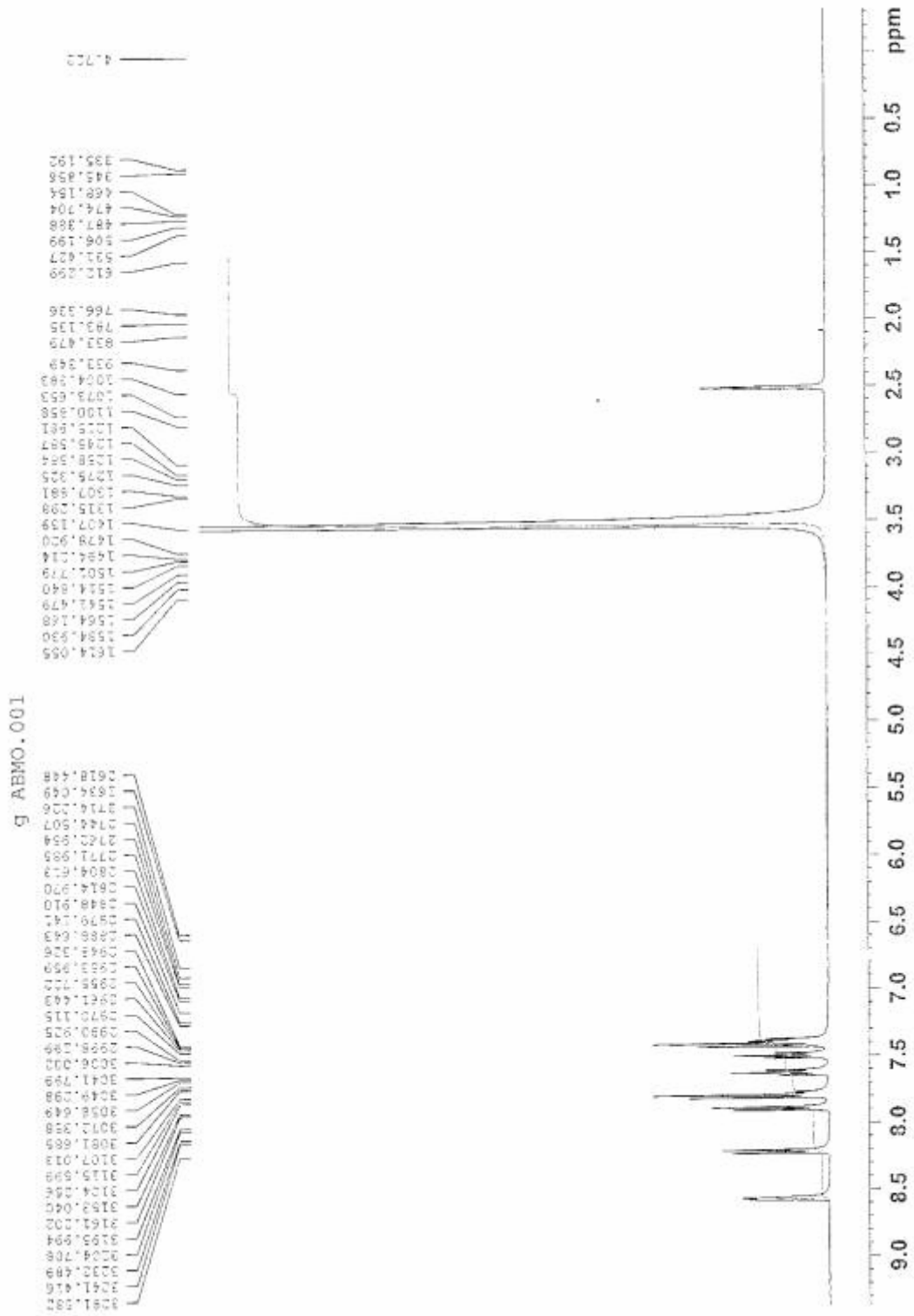
149.47 ppm'deki pik piridindeki C12 ve \*C12 numaralı karbon atomlarına

aittir. 136.70 ppm'deki pik piridindeki C13 ve \*C13 numaralı karbon atomlarına aittir.

136.22 ppm'deki pik C5 ve \*C5 numaralı karbon atomlarına aittir.  
128.71 ppm'deki pik C7 ve \*C7 numaralı karbon atomlarına aittir.  
127.56 ppm'deki pik pridindeki C14 numaralı karbon atomuna aittir.  
125.55 ppm'deki pik C6 ve \*C6 numaralı karbon atomlarına aittir.  
125.17 ppm'deki pik C8 ve \*C8 numaralı karbon atomlarına aittir.  
124.73 ppm'deki pik C10 ve \*C10 numaralı karbon atomlarına aittir.  
123.93 ppm'deki pik C3 ve \*C3 numaralı karbon atomlarına aittir.  
123.22 ppm'deki pik C9 ve \*C9 numaralı karbon atomlarına aittir.  
118.19 ppm'deki pik C4 ve \*C4 numaralı karbon atomlarına aittir.  
108.51 ppm'deki pik C2 ve \*C2 numaralı karbon atomlarına aittir.

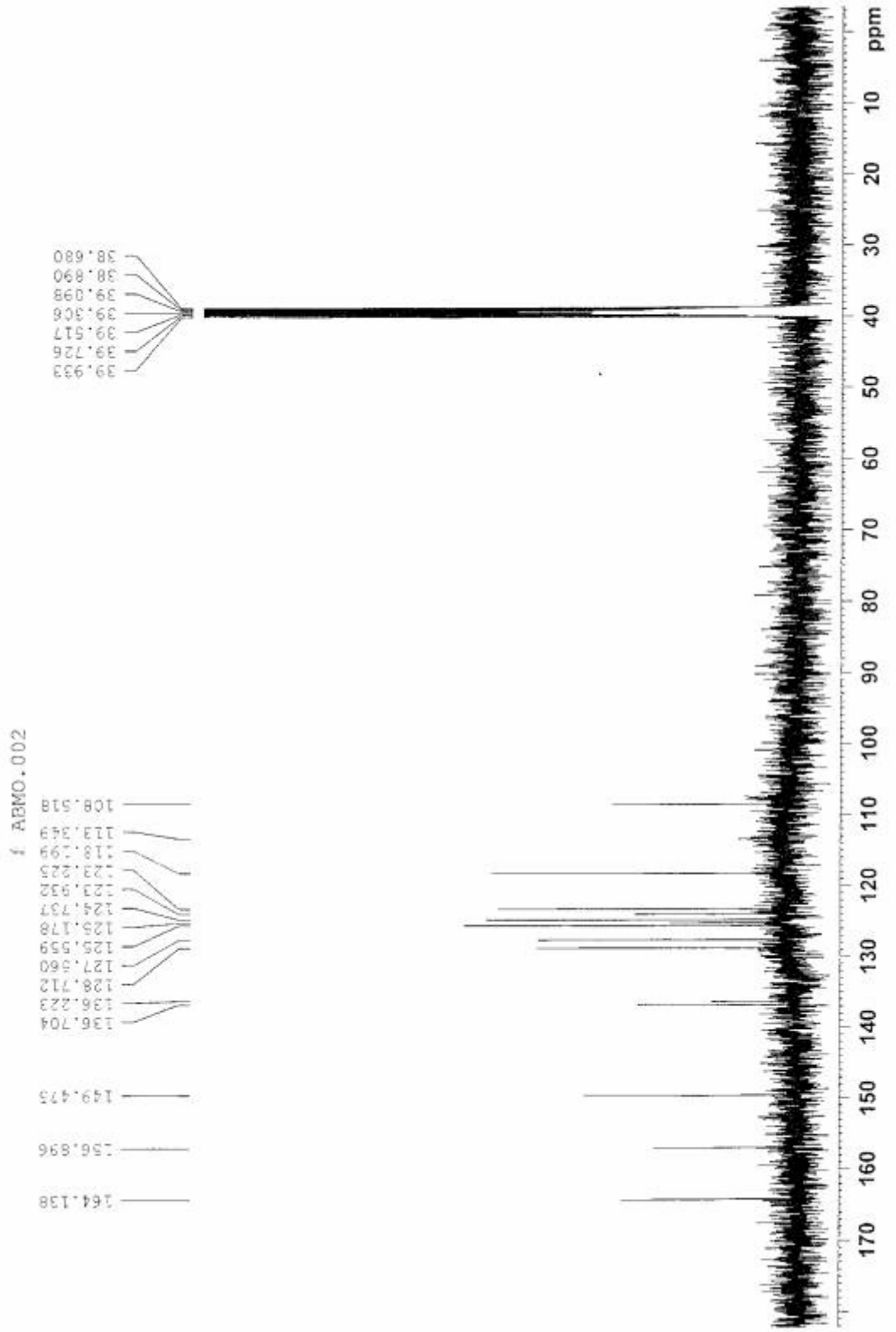
### **[Na(py)][{OCO(Ph)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>B}] bileşiğinin kütle spektrumu değerlendirmesi**

[Na(py)][{OCO(Ph)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>B}], bileşiğinin kristal yapısının toplam kütesine bakıldığında 485 olduğu görülmektedir. Kütle spektrumu incelendiğinde ilk kopan grubun piridin molekülüne ait olduğu görülüyor (406). Diğer kuvvetli pik ise 383 civarında görülüyor ki buda sodyum katyonunun kopmasından sonra geriye kalan  $[{OCO(Ph)_2O_2B}]^-$ , anyonudur.



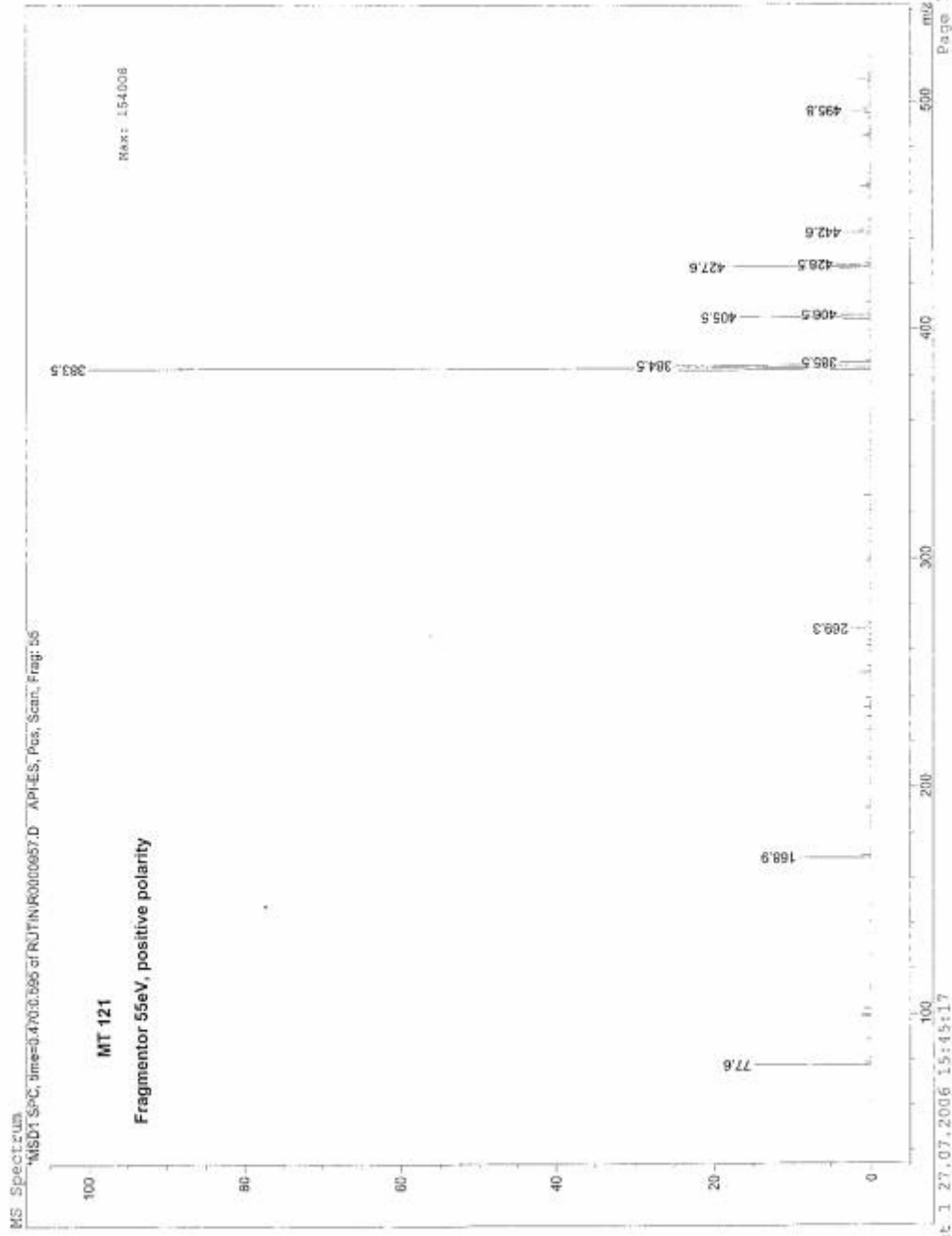
Şekil 3.3.  $[\text{Na}(\text{py})][\{\text{OCO}(\text{Ph})_2\text{O}\}_2\text{B}]$  bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu





Şekil 3.4.  $[\text{Na}(\text{py})][\{\text{OCO}(\text{Ph})_2\text{O}\}_2\text{B}]$  bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Print of window 80: MS Spectrum



Instrument 1 27.07.2006 15:45:17

Page 1 of 1

Şekil 3.5.  $[\text{Na}(\text{py})][\{\text{OCO}(\text{Ph})_2\text{O}\}_2\text{B}]$  bileşiğinin kütle spektrumu



Çizelge 3.1. [Na(py)][{OCO(Ph)<sub>2</sub>O}<sub>2</sub>B] kristalinin  
atomlar arası bağ uzunlukları

Atom-Atom	Uzaklık (Å)	Atom-Atom	Uzaklık (Å)
Na1-O1	2.314(4)	C18-C19	1.410(6)
Na1-O2	2.334(4)	C18-C17	1.472(6)
Na1-N1	2.457(5)	C10-C9	1.416(7)
Na1-O5	2.460(4)	C10-C11	1.420(6)
Na1-O2	2.566(4)	C26-C25	1.407(7)
Na1-O3	2.671(4)	C6-C7	1.467(7)
O3-C6	1.334(6)	C15-C14	1.409(7)
O3-B1	1.462(7)	C19-C20	1.363(6)
O4-C16	1.349(5)	C16-C7	1.387(6)
O4-B1	1.464(6)	C24-C25	1.364(6)
O5-C17	1.343(6)	C24-C23	1.402(7)
O5-B1	1.472(7)	C21-C22	1.403(6)
O6-C27	1.344(5)	C23-C22	1.355(8)
O6-B1	1.469(6)	C21-C20	1.396(7)
N1-C1	1.316(7)	C13-C14	1.375(6)
N1-C5	1.339(6)	C15-C16	1.427(6)
C2-C3	1.362(9)	C15-C10	1.400(7)
C2-C1	1.382(9)	C7-C8	1.410(7)
C3 C4	1.355(8)	C9-C8	1.352(6)
C4-C5	1.350(8)	C26-C21	1.413(7)
C12-C11	1.361(7)	C26-C27	1.433(6)
C12-C13	1.391(7)	C27-C18	1.362(7)

Çizelge 3.2. [Na(py)][{OCO(Ph)<sub>2</sub>O}<sub>2</sub>B] kristalinin atomlar arası bağ açıları

Atom-Atom-Atom	Bağ Açısı (°)	Atom-Atom-Atom	Bağ Açısı (°)
O1-Na1-O2	83.5(2)	C15-C10-C11	118.6(6)
O1-Na1-N1	99.5(2)	C9-C10-C11	122.2(6)
O2-Na1-N1	112.4(2)	C16-C7-C8	118.8(5)
O1 Na1-O5	155.2(2)	C16-C7-C6	119.6(6)
O2-Na1-O5	83.9(1)	C8-C7-C6	121.5(6)
N1-Na1-O5	105.1(2)	C24-C25-C26	120.8(5)
C6-O3-B1	121.8(4)	O6-B1-O5	112.6(5)
C16-O4-B1	115.1(4)	C15-C10-C9	119.3(5)
C17-O5-B1	123.1(5)	C23-C22-C21	121.9(6)
C17-O5-Na1	116.6(3)	O3-B1-O5	106.1(5)
B1-O5-Na1	120.1(4)	O4-B1-O5	108.4(5)
C27-O6-B1	117.6(4)	C12-C11-C10	120.1(6)
C1-N1-C5	115.6(6)	O3-B1-O4	112.2(5)
C1-N1-Na1	112.1(5)	O3-B1-O6	108.8(5)
C5-N1-Na1	129.1(5)	C19-C20-C21	120.9(6)
C3-C2-C1	117.3(7)	O4-B1-O6	108.8(5)
C14-C13-C12	119.4(6)	C8-C9-C10	120.9(6)
N1-C1-C2	124.4(7)	C9-C8-C7	121.3(6)
C22-C23-C24	120.9(6)	C18-C27-C26	119.9(5)
C4-C3-C2	119.6(8)	C10-C15-C14	119.8(5)
C25-C24-C23	119.0(6)	C10-C15-C16	118.9(6)
C5-C4-C3	118.7(7)	C14-C15-C16	121.2(6)
C20-C19-C18	120.2(5)	C20-C21-C22	123.3(6)
N1-C5-C4	124.2(7)	C20-C21-C26	119.6(5)
C11-C12-C13	121.6(6)	C22-C21-C26	117.1(6)
C13-C14-C15	120.5(6)	O4-C16-C7	121.2(5)
O5-C17-C18	116.3(5)	O4-C16-C15	118.1(5)
C25-C26-C21	120.2(5)	C7-C16-C15	120.7(6)
C25-C26-C27	121.1(5)	O3-C6-C7	116.3(5)
C21-C26-C27	118.7(5)	C27-C18-C19	120.7(5)
O6-C27-C18	122.0(5)	C27-C18-C17	120.3(5)
O6-C27-C26	118.1(5)	C19-C18-C17	119.0(6)

Sodyum destekli yeni borat esterleri sentezlemek amaçlı kullanılan en yaygın ana madde sodyum bor hidrürdür. NaBH<sub>4</sub>'ün diol, triol, veya polialkollerle tepkimelerinde kullanılan en yaygın çözücü genellikle THF'dir (35,46-50). [Na(py)][{OCO(Ph)<sub>2</sub>O}<sub>2</sub>B] bileşiğini elde etmek için NaBH<sub>4</sub>, 1-Hidroksi naftalin-2 karboksilik asit ile THF içinde tepkimeye sokulmuştur. İlk denemelerde, spektroskopik analizler sonucunda arzu edilen bileşiğin bu şekilde elde edilemeyeceği görülmüş ve çözücü olarak kullanılan THF'in mutlak suretle kuru olmasına dikkat edilmiştir.

Bunun için THF, damıtılarak anlık olarak kullanılmıştır. Tepkime süreleri, kullanılan maddelerin sterik büyüklüklerine göre literatürde farklı değerler almasından dolayı  $[\text{Na}(\text{py})][\{\text{OCO}(\text{Ph})_2\text{O}\}_2\text{B}]$ , bileşiği sentezlenirken denemeler sonucu 25-26 saat olarak belirlenmiştir.

$[\text{Na}(\text{py})][\{\text{OCO}(\text{Ph})_2\text{O}\}_2\text{B}]$ , bileşiğinin kristal yapısı incelendiğinde, her bir Na atomu iki  $[\{\text{OCO}(\text{Ph})_2\text{O}\}_2\text{B}]^-$  anyonu tarafından bor atomuna tetrahedral olarak dört oksijen atomuyla koordine olmuştur. Bu etkileşimlerden biri karboksilat O atomu üzerinden (O5, O1 ve O2), diğeri ise komşu anyonun karboksilat O atomları üzerinden ( $\text{O2}^{\text{I}}$  ve  $\text{O3}^{\text{I}}$ ) yaptığı etkileşimdir. Sodyum atomu son olarak bir piridin molekülüyle bağlanarak koordinasyon sayısını 6'ya çıkarmıştır.

$[\{\text{OCO}(\text{Ph})_2\text{O}\}_2\text{B}]^-$  anyonu içinde altı oksijen atomundan üçü (O1, O4 ve O6) iki koordinasyonludur. O1 atomu bir  $\text{Na}^+$  kasyonu ile bir C atomuna bağlanırken, diğeri iki oksijen atomu bir B atomu ile bir C atomuna bağlanmıştır. Diğeri oksijen atomları (O2, O3 ve O5) ise üç koordinasyonludur. O2 atomu iki  $\text{Na}^+$  kasyonu ve bir C atomu arasında köprü oluştururken, diğeri iki oksijen atomu bir B atomu, bir C atomu ve bir  $\text{Na}^+$  kasyonu arasında bağ oluşturur.

Kristal yapının çözümü ve arıtımı sonucu elde edilen bağ uzunlukları incelendiğinde; tetrahedral yapıdaki B–O bağ uzunluklarının ortalaması 1.466 Å uluslararası literatürde bulunan benzer kristal yapılarındaki 1.4623 Å – 1.480 Å aralığı ile iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmüştür <sup>(35,51-55)</sup>.

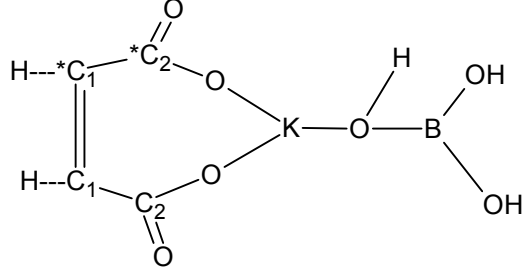
[Na(py)][{OCO(Ph)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>B}], bileşiği incelendiğinde B–O (alkoksit) ve B–O (karboksilat) mesafeleri arasında ciddi anlamda bir farkın olmadığı görölmüştür. Bu durum karboksilat oksijen atomlarının oldukça lokalize olduğunu göstermektedir. Benzer yapılar incelendiğinde bu durumun normal olarak kabul edildiği literatürde belirtilmiştir <sup>(35)</sup>.

Kristal yapıda bulunan B-O tetrahedral yapısını oluşturan O-B-O bağ açılıarı incelendiğinde; [Na(py)][{OCO(py)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>B}] kristalindeki O-B-O bağ açılarının (Çizelge 3.2), literatürdeki benzer yapılara ait tetrahedral BO<sub>4</sub>'deki 104.55(14)<sup>0</sup> ile 116.0(6)<sup>0</sup> aralığı içerisinde yer aldığı ve uyum içerisinde olduğu sonucuna varılmıştır <sup>(35,51-53,56)</sup>.

Kristal yapıda bulunan sodyum atomunun çevresindeki oksijen atomları ile yaptığı bağ uzunlukları (Na1-O1=2.314(4) Å, Na1-O2=2.334(4) Å ve Na1-O5=2.460(4) Å) dikkate alındığında; literatürde bulunan benzer yapılardaki Na-O bağ uzunluğu 2,335(5) Å – 2,650(6) Å aralığı ile uyum içerisinde olduğu görölmüştür <sup>(35,53,56)</sup>.

### 3.2. $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$ Kristali Üzerine Tartışmalar

$[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$  , bileşigi KOH,  $B(OH)_3$  ve maleik asidin belirli pH da su içinde çözülerek tepkimeye sokulması ile elde edilmiştir (verim=%84).

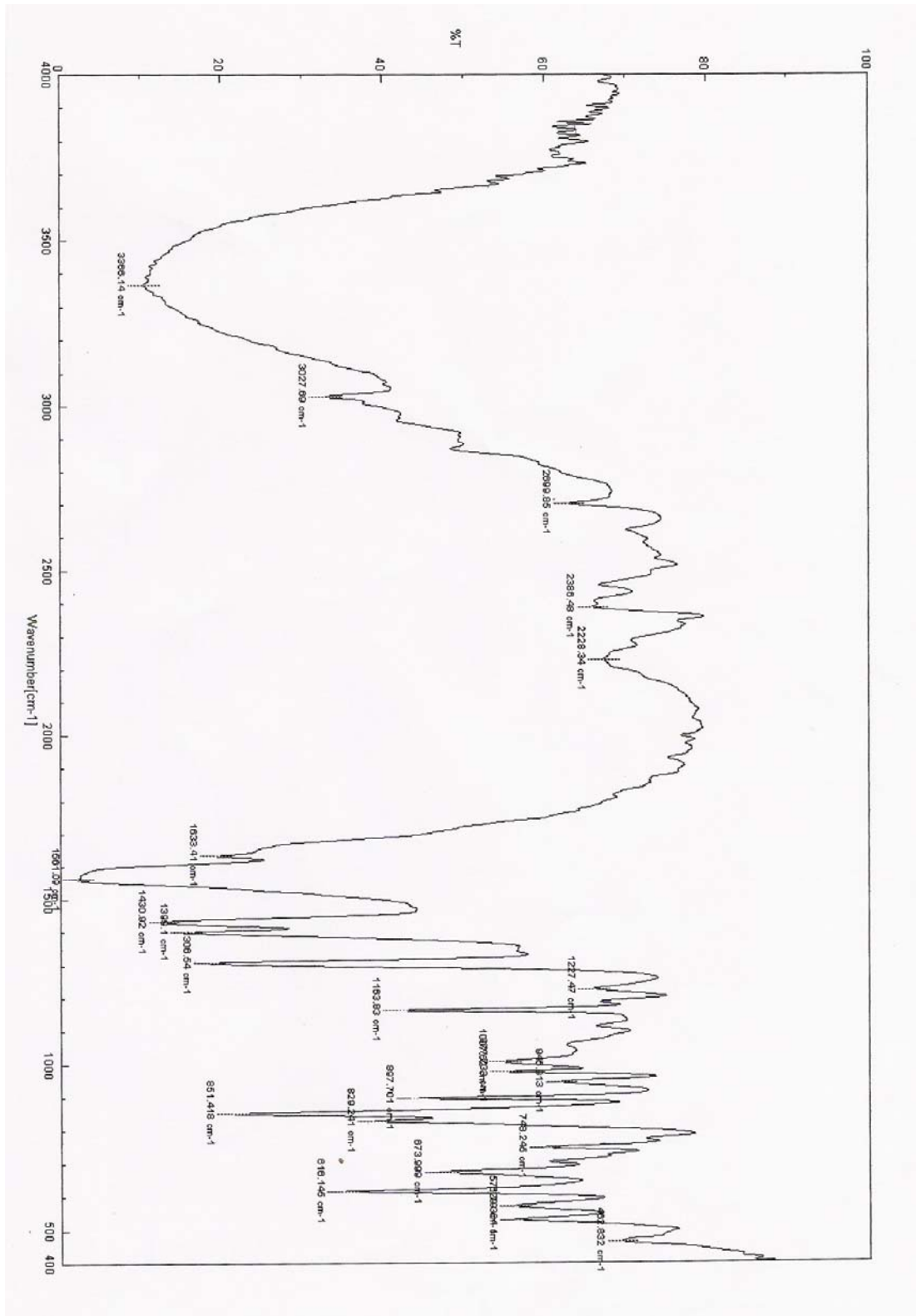


Şekil 3.7.  $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$  kristalinin birim hücresinin yapısı

#### $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$ bileşiginin FT-IR spektrumu değerlendirmesi

$[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$  bileşigi için 3336'da oldukça geniş bir O—H gerilme titreşimi görülmektedir. 1561'de C=O gerilme titreşimi, 1633'de C=C gerilme titreşimi, 673 ve 616 da alifatik C-H gerilme titreşimleri ve 1399'da B-O gerilme titreşimleri tespit edilmiştir.





Şekil 3.8.  $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$  bileşiğinin FT-IR spektrumu

### **[K<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)B(OH)<sub>3</sub>] bileşiminin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu değerlendirilmesi**

Bileşimin D<sub>2</sub>O içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda iki pik yer almaktadır. Bu piklerden 4.71 ppm'deki pik D<sub>2</sub>O aittir.

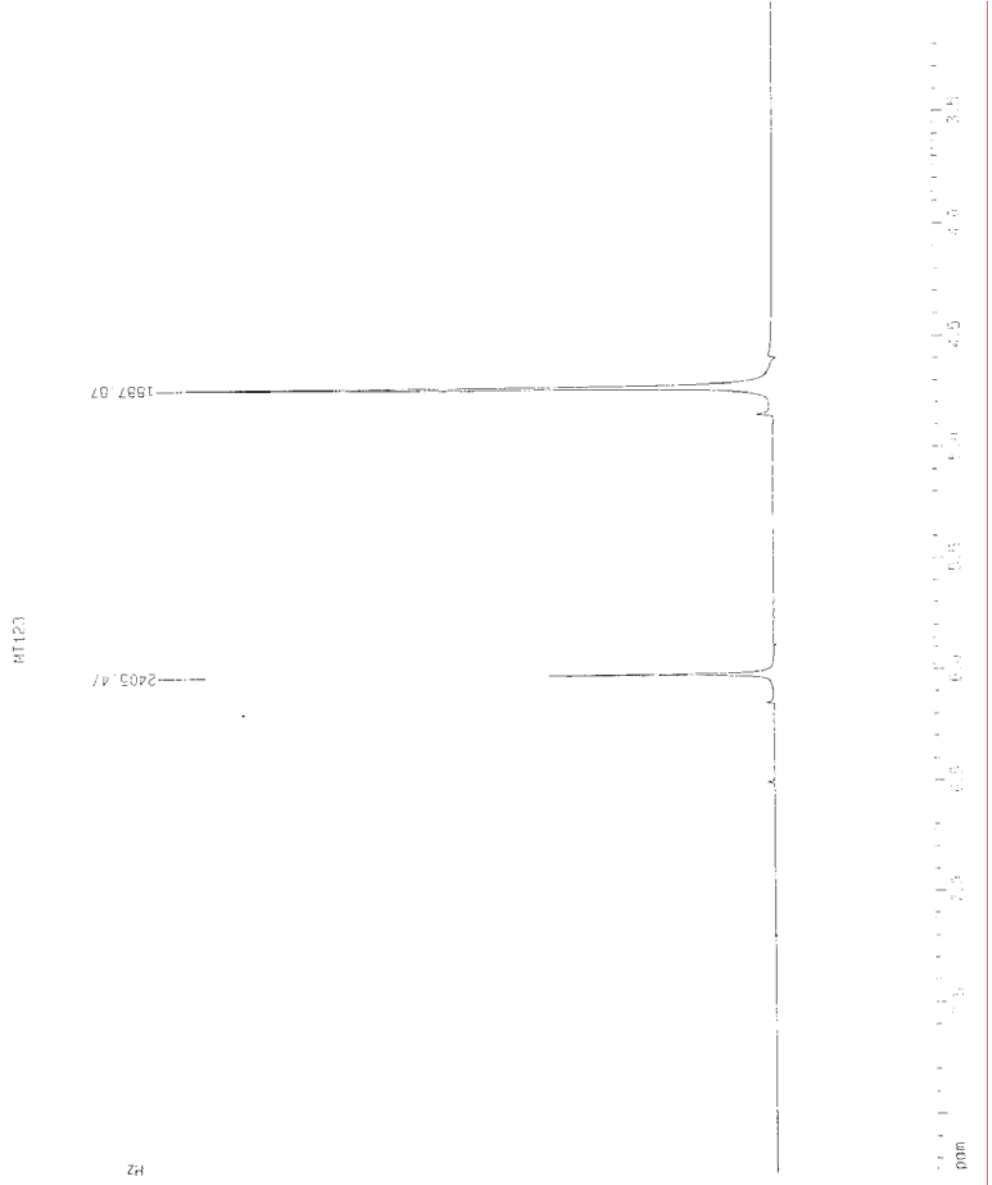
Diğer pik ise maleik asidin çift bağ karbonundaki (C1 ve \*C1) hidrojenlere aittir. Bu pik 6.01 ppm'de gözlenmektedir.

### **[K<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)B(OH)<sub>3</sub>] bileşiminin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu değerlendirilmesi**

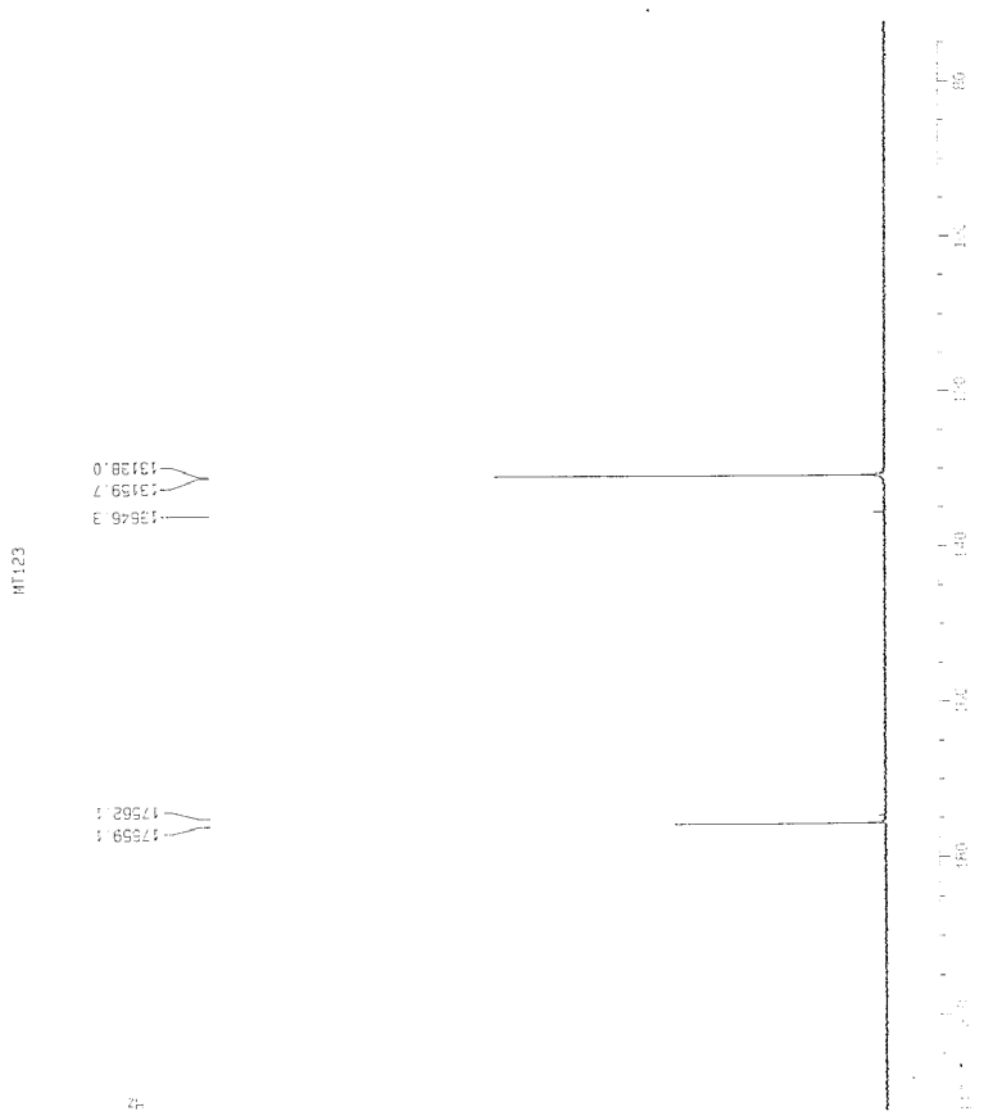
Bileşimin D<sub>2</sub>O içinde alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda ikiye yarılmış iki farklı pik gözlenmektedir.

Bu piklerden 130.79 ppm ve 130.57 ppm civarında ikiye yarılmış pik çift bağdaki C1 ve \*C1 numaralı karbonlara aittir.

175.51 ppm ve 174.55 ppm civarında ikiye yarılmış pik ise C2 ve \*C2 numaralı karbonlara aittir.



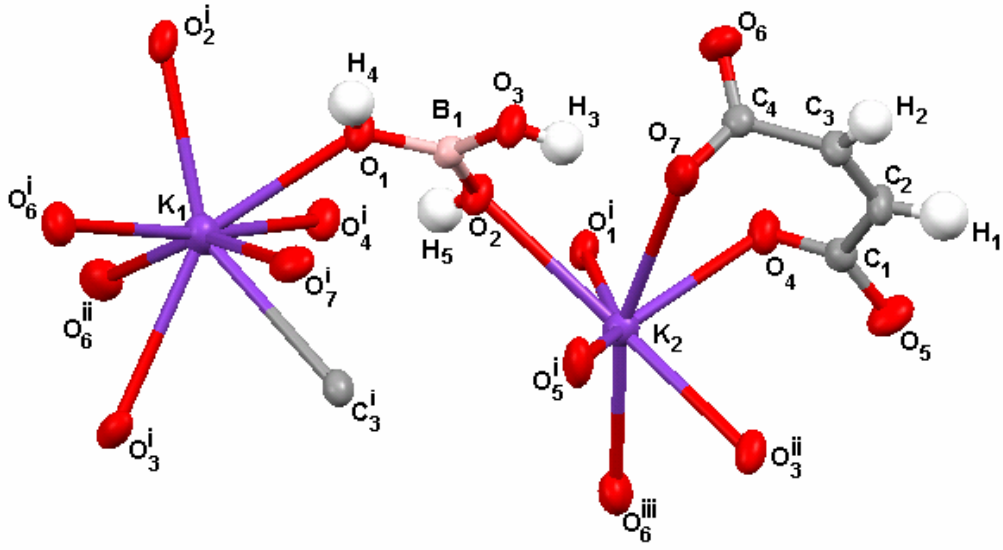
Şekil 3.9. [K<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)B(OH)<sub>3</sub>] bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3.10.  $[\text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)\text{B}(\text{OH})_3]$  bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

### [K<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)B(OH)<sub>3</sub>] bileşiğinin X-ışını kristalografisi

Aşağıda [K<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)B(OH)<sub>3</sub>] bileşiğinin X-ışını ORTEP diyagramı Şekil 3.11'de verilmiştir. Bileşiğin bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4 'de verilmiştir.



Şekil 3.11. [K<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)B(OH)<sub>3</sub>] kristalinin yapısı

Çizelge 3.3.  $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$  kristalinin atomlar arası bağ uzunlukları

Atom-Atom	Uzaklık (Å)
K1-O4	2.777(3)
K1-O1	2.895(2)
K1-O6	2.966(3)
K2-O2	2.765(2)
O1-B1	1.373(3)
O4-C1	1.262(4)
O6-C4	1.253(4)
C1-O5	1.258(3)
C1-C2	1.493(4)
C3-C2	1.332(4)
C3-C4	1.499(4)
C4-O7	1.255(4)
O3-B1	1.364(4)
B1-O2	1.368(3)

Çizelge 3.4.  $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$  kristalinin atomlar arası bağ açıları

Atom-Atom-Atom	Bağ Açısı (°)
O4-K1-O1	102.4(1)
O4-K1-O6	67.1(1)
O1-K1-O6	72.2(1)
O4-K1-C1	19.3(1)
O1-K1-C1	118.2(1)
O6-K1-C1	65.8(1)
B1-O1-K1	123.0(2)
C1-O4-K1	113.9(2)
C4-O6-K1	117.8(2)
O5-C1-O4	125.2(3)
O5-C1-C2	114.6(3)
O4-C1-C2	120.2(2)
O5-C1-K1	112.8(2)
O4-C1-K1	46.9(1)
C2-C1-K1	111.6(1)
C2-C3-C4	127.6(2)
O6-C4-O7	125.6(3)
O6-C4-C3	116.7(3)
O7-C4-C3	117.5(2)
C3-C2-C1	125.5(2)
O3-B1-O2	120.4(2)
O3-B1-O1	120.6(2)
O2-B1-O1	118.9(2)
B1-O2-K2	134.0(1)

$B(OH)_3$ 'ün ve özellikle de  $[B(OH)_4]^-$  anyonun birçok alkol ve organik asitlerle tepkimesinde, karışımın pH değerinin yaklaşık olarak pH=8 olması gerektiği bilinmektedir. Bu amaçla, borik asitin, KOH ve maleik asit ( $C_4H_4O_4$ ) ile tepkimesi sonucu elde edilen  $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$  kristali sentezlenirken, tepkime ortamının pH değerinin yaklaşık olarak pH=8 olması sağlanmıştır. Bu yöntem uygulanırken, kristalin sentezlenmesi sırasında, karışımın pH değeri ölçülüp kontrol edilmiştir.

Potasyum hidroksit ve borik asit karışımına, 1 ml'lik damlalar halinde maleik asit ( $C_4H_4O_4$ ) eklenmesi sırasında, tepkime ortamının pH değeri takip edilmiş ve pH=7.5 değerini aştıktan sonra, tepkime ortamının pH değerinin aniden arttığı gözlenmiştir.

$[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$ , potasyum katyonları, maleat dianyonu ve borik asit kısımlarından oluşmaktadır.  $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$ , bileşiği içinde iki bağımsız  $K^+$  katyonu için iki farklı koordinasyon vardır.  $K^+$  katyonunun birine yedi oksijen atomu koordine olurken (bunlardan üçü borik aside ait oksijen atomları diğerleri maleat oksijenleridir), diğer  $K^+$  ise sekiz koordinasyonludur [dördü maleat oksijeni, üçü borik asit oksijeni ve biri  $\eta^1$ -tipinde beklenmedik bir şekilde bağlanan maleat C atomudur ( $K2-C3=3.302(2) \text{ \AA}$ )]. Yapıda her iki maleat dianyonu ve borik asidin oksijen atomları potasyum iyonlarını birleştiren bir köprü oluşturmuştur.

Kristal yapı analizi sonrası  $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$  kristali için elde edilen atomlar arası bağ uzunlukları ve açıları incelendiğinde; trigonal yapıda bulunan  $BO_3$  gruplarına ait B–O bağ uzunluğu (B1–O1=1.373(3) Å, B1–O2=1.368(3) Å ve B1–O3=1.364(4) Å) ve O–B–O bağ açısı (O3–B1–O2=120.4(2)<sup>0</sup>, O3–B1–O1=120.6(2)<sup>0</sup> ve O2–B1–O1=118.9(2)<sup>0</sup>) değerlerinin literatürdeki diğer çeşitli kristal yapıları içerisinde bulunan trigonal yapıdaki  $BO_3$  gruplarına ait 1.336(4) Å–1.379(4) Å ve 113.72(9)<sup>0</sup>–124.50(10)<sup>0</sup> aralıkları içerisinde bulunduğu tespit edilmiştir <sup>(51,52,57,58)</sup>.

K2 atomu yedi koordinasyonludur ve yaklaşık olarak beşgen çift pramit geometrisine sahiptir. K2–O koordinasyon mesafesi 2.84 Å'dur ve  $KO_7$  kısmı içinde ortalama K–O mesafesi literatürle (2.80 Å) uyumaktadır <sup>(59)</sup>.

K1 atomu sekiz koordinasyonludur ve borik asidin üç oksijen atomu, maleat ligandının dört oksijen atomu ve  $\eta^1$ -tipinde koordinasyonla C=C bağına bağlanarak yapı oluşmuştur. Ortalama K1–O koordinasyon mesafesi 2.95 Å'dur. Potasyum metalinin organometalik komplekslerinde  $\eta^1$ - veya  $\eta^2$ -koordinasyonu sergilediği bilinmektedir <sup>(60-62)</sup>. Potasyum atomları arasında en yakın mesafe ise 3.8773 Å'dur.

### 3.3. $Na^+[C_6H_3N_2O_4]^- \cdot 2H_2O$ Kristali Üzerine Tartışmalar

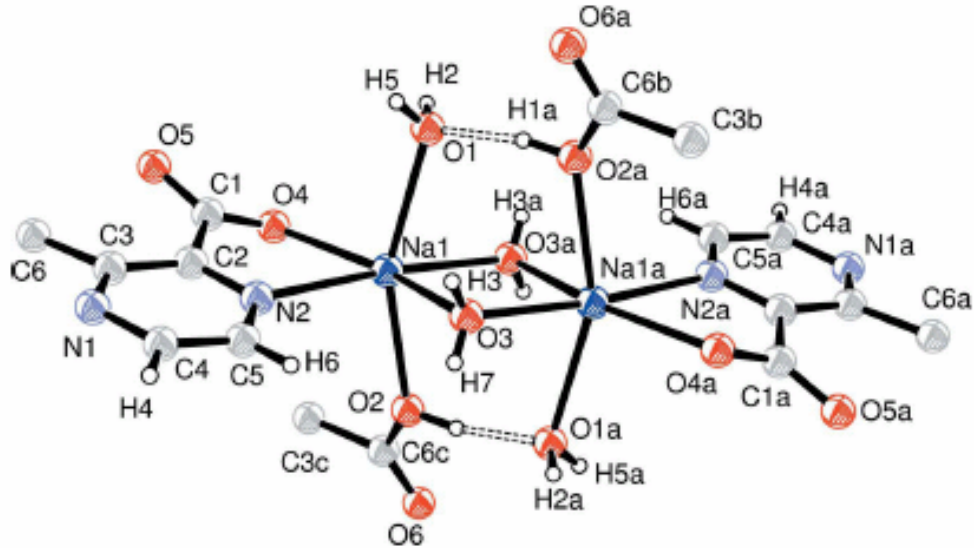
Yarı-organik NLO malzemelerin endüstride birçok kullanım alanı bulması ve literatürde rastladığımız bu konu ile çalışılıp sentezlenmiş lityum ve amonyum borodilaktat örnekleri bizi yeni arayışların içine itmiştir.



Bu amaçla, yeni NLO malzeme üretmek ümidiyle benzer tepkimeler denenmiştir.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{B}(\text{OH})_3$  ve pirazin-2,3-dikarboksilik asidin sulu çözeltisindeki tepkimesi sonucu yukardaki borat esterlere benzer bir bileşiğin oluşabileceği düşünülmüştür. Ancak bu tepkimede borik asidin tepkimeye girmediği görülmüştür. Tek kristal yapı incelendiğinde bileşiğin sodyum katyonu ve hidrojen pirazin-2,3-dikarboksilat anyonundan oluşmuş bir yapı olduğu belirlenmiştir (verim=%84).

### $\text{Na}^+[\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin X-ışını kristalografisi

Aşağıda  $\text{Na}^+[\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , bileşiğinin X-ışını ORTEP diyagramı Şekil 3.12'de verilmiştir. Bileşiğin bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6 da verilmiştir.



Şekil 3.12.  $\text{Na}^+[\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristalinin yapısı

Çizelge 3.5.  $[\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$  kristalinin atomlar arası bağ uzunlukları

Atom-Atom	Uzunluk (Å)
Na1-O4	2.3333(12)
Na1-O3	2.3407(12)
Na1-O3 <sup>l</sup>	2.3976(12)
Na1-O2	2.4523(10)
Na1-O1	2.4734(10)
Na1-N2	2.5093(13)
O4-C1	1.2570(14)
O5-C1	1.2402(14)
C2-N2	1.3388(14)
N1-C3	1.3387(13)
N1-C4	1.3381(15)
N2-C5	1.3333(15)
C6-O6	1.2081(14)

Çizelge 3.6.  $[\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$  kristalinin atomlar arası bağ açıları

Atom-Atom-Atom	Bağ Açısı (°)
O4-Na1-O3	118.02(4)
O4-Na1-O2	105.90(4)
O3-Na1-O2	80.13(4)
O4-Na1-O1	92.02(4)
O3-Na1-O1	78.04(4)
O2-Na1-O1	156.50(3)
O4-Na1-N2	68.81(4)
O3-Na1-N2	172.79(4)
O2-Na1-N2	96.00(49)
O1-Na1-N2	104.74(4)
O4-Na1-O3 <sup>l</sup>	155.24(4)
O3-Na1-O3 <sup>l</sup>	86.07(4)
O2-Na1-O3 <sup>l</sup>	82.79(4)
O1-Na1-O3 <sup>l</sup>	87.15(4)
N2-Na1-O3 <sup>l</sup>	87.42(4)
C6-O2-Na1	135.32(7)
Na1-O3-Na1 <sup>l</sup>	93.93(4)

$\text{Na}^+[\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  yapısı incelendiğinde, aşağıdan ve yukarıdan iki su molekülü ile köprü oluşturan şerit yapısına benzer Na-O göbeğinden oluştuğu gözlenmiştir. Şerit, bozulmuş oktahedral düzen içinde beş oksijen ve bir azot atomu tarafından sarılan Na katyonlarından oluşur. Her bir Na atomu üç su oksijen atomu tarafından (bunlardan iki su molekülü köprü olarak bağlanıyor) koordine olmuştur. Ligand içindeki bağ uzunlukları ve açıları, literatürde bu asit için verilen değerlerle büyük bir uyum göstermektedir<sup>(63)</sup>. Na-O (karboksilat) etkileşimi, beklenen Na koordinasyonu ve Na-O bağ uzunlukları literatürde verilen sodyum karboksilat örnekleri ile iyi bir uyum sergilemektedir<sup>(64)</sup>. Na-Na köprüsünün 3.464 Å olan mesafesi benzer yapıdaki diğer köprü sistemleri için literatürde verilenlerle uyumludur<sup>(65)</sup>.

Bileşik içinde görülen ilgi çekici bir diğer durum ise, koordine su molekülünün O atomları ile komşu grupların hidroksil O atomları arasında gözlenen 2.563 Å mesafesinde asimetrik moleküller arası hidrojen bağının varlığıdır.

Bileşik içinde kristalografik açıdan birbirinden farklı iki su molekülü mevcuttur; O1 atomu içeren su molekülüne ait atomun dışında, akseptörler karboksilat O atomlarıdır. Köprü pozisyonunda bulunan su molekülüne ait O3 atomu iki sodyum katyonuna koordine olmuştur. Değerlik bağı teorisine göre bu etkileşim bir  $sp^3$  hibritleşmesini gerektirir. Bunun aksine, O1 atomu sadece bir Na katyonuna koordine olmuştur ve bu etkileşim bir  $sp^2$  hibritleşmesini gerektirir. Bu koordinasyon durumuna uyan su molekülleri tek değerlikli hidrat tuzları için tipiktir<sup>(66)</sup>. Bileşik içinde, iki karboksil grubu arasında kayda değer

farklılıklar gözlenmiştir. C6'da C-O mesafeleri sırasıyla 1.208 ve 1.304 Å'dur ve bu karboksilik asit grubu için tamamen tipik bir durumdur<sup>(67)</sup>. Diğer taraftan, C1 atomunda gözlenen C-O mesafeleri sırasıyla 1.245 ve 1.253 Å'dur ve bu grubun karboksilat iyonlarına ait olduğuna dair bir işarettir.

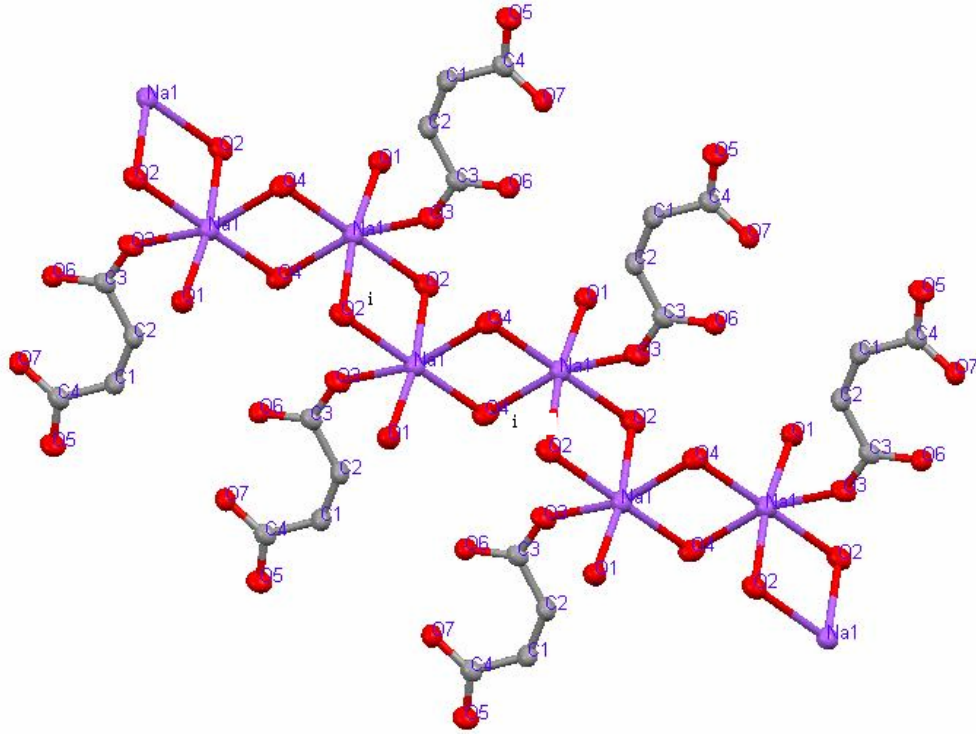
Tipik olarak bu yapıda da olduğu gibi, farklı karboksil/karboksilat grupları için iki C-O mesafelerinin verilen değeri hemen hemen aynı olup sırasıyla 1.256 ve 1.249 Å'dur.

### 3.4. Na<sup>+</sup>[C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.3H<sub>2</sub>O Kristali Üzerine Tartışmalar

Na<sup>+</sup>[C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.3H<sub>2</sub>O bileşiği Na<sup>+</sup>[C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.2H<sub>2</sub>O bileşiğinde olduğu gibi yeni NLO malzeme üretmek amacıyla çalışılırken elde edilmiştir. NaOH, B(OH)<sub>3</sub> ve maleik asidin sulu çözeltisindeki tepkimesinden renksiz bir toz olarak elde edilmiştir. Ancak bileşiğin tek kristal yapısı incelendiğinde bor atomunun bu yapıda da yer almadığı görülmüştür. Na<sup>+</sup>[C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.3H<sub>2</sub>O bileşiğinin sodyum katyonu ile hidrojen maleat trihidrat anyonundan oluşmuş bir yapı olduğu tespit edilmiştir (verim=%80).

### Na<sup>+</sup>[C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.3H<sub>2</sub>O bileşiğinin X-ışını kristalografisi

Aşağıda Na<sup>+</sup>[C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.3H<sub>2</sub>O, bileşiğinin X-ışını ORTEP diyagramı Şekil 3.13'de verilmiştir. Bileşiğin bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8 de verilmiştir.



Şekil 3.13.  $\text{Na}^+[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4]^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kristalinin yapısı

Çizelge 3.7.  $\text{Na}^+[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4]^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kristalinin atomlar arası bağ uzunlukları

Atom-Atom	Uzunluk (Å)
Na1-O3	2.3791(15)
Na1-O1	2.3859(18)
Na1-O2	2.4175(17)
Na1-O4	2.4200(17)
O3-C3	1.224(2)
O5-C4	1.246(2)
O6-C3	1.297(2)
O7-C4	1.269(2)
C1-C2	1.327(2)
C1-C4	1.496(3)
C2-C3	1.488(3)
O1-H4	0.85(3)
O2-H3	0.83(3)
O4-H7	0.82(3)

Çizelge 3.8.  $\text{Na}^+[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4]^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kristalinin atomlar arası bağ açıları

Atom-Atom-Atom	Bağ Açısı (°)
O3-Na1-O1	93.14(6)
O3-Na1-O4	99.72(6)
O1-Na1-O4	99.05(7)
O3-Na1-O2	82.37(6)
O1-Na1-O2	170.30(6)
O4-Na1-O2	90.21(7)
O3-C3-O6	120.65(17)
O3-C3-C2	118.91(16)
O6-C3-C2	120.45(15)
O5-C4-O7	123.00(16)
C2-C1-C4	130.91(18)
C1-C2-C3	130.79(17)
H4-O1-H9	107.00(2)

Bileşiğin kristal yapısı incelendiğinde  $\text{Na}^+[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$ , oktahedral  $\text{NaO}_6$  birimlerini kapsayan şeritlerden oluştuğu görülür. İki komşu sodyum atomu dört su molekülü ile köprü kurmuştur. Her bir Na merkezi bir karboksil grubunun oksijen atomları tarafından sarılmıştır. Ayrıca her bir Na atomu koordinasyon sayısını altıya tamamlamak için suyun oksijen atomu ile koordine olmuştur. Karboksil gruplarının biri sahip olduğu hidrojen atomu ile moleküller arası hidrojen bağı oluşturmuştur (2.442 Å).

$\text{Na}^+[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$ , bileşiği su molekülleri tarafından kurulan köprü ile kurdela şeklinde oluşan Na-O merkezi içermektedir. Sodyum iyonlarının çevresi bozulmuş oktahedral düzen içinde altı oksijen atomu tarafından [maleat karboksil grubuna ait O(3) haricindekiler su moleküllerinin oksijen atomudur] sarılmıştır. En kısa Na-Na köprü mesafeleri 3.492 Å dan 3.493 Å'a kadar değişmektedir ve literatürde bildirilen benzer köprü sistemleriyle uyum göstermektedir <sup>(64)</sup>.

Na-O (karboksilat) etkileşimleri, Na koordinasyon düzenlenmesi ve Na-O bağ uzunluklarının dağılımı karboksilat ligandları ile Na komplekslerden oluşmuş literatürde verilen yapılarla uyusmaktadır <sup>(64)</sup>.

$\text{Na}^+[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$ , bileşiminin dikkat çeken bir özelliğide moleküller arasında aynı ligandın birinci karboksilat grubunun protonsuz oksijen atomuyla ikinci karboksilat grubunun hidroksil oksijen atomları arasında 2.442 Å uzunluğunda kısa ve asimetrik hidrojen bağı oluşmasıdır. O(6)-H(8) ve H(8)-O(7) mesafeleri sırasıyla 1.0036 Å ve 1.4417 Å'dur.

H(8) atomu bu moleküller arası gözlenen hidrojen bağından sorumlu olup kristal içinde yük denliğini sağlamıştır. Su moleküllerinin koordinasyon biçimi açısından kristal yapı incelendiğinde üç farklı koordinasyon gözlenmiştir. O(4)-H(7)...O(3) ve O(6)-H(7)...O(7) bağlarının dışında (moleküller arası hidrojen bağının olduğu) kalan karboksil oksijenleri elektron verici olarak davranmıştır. O(4) ve O(2) atomları iki Na atomuna koordine olmuştur ve değerlik bağı teorisine göre bu bir  $sp^3$  tipi etkileşimdir. Bunun aksine, O(1) atomu sadece tek bir Na atomuna koordine olmuştur ve bu yüzden  $sp^2$  tipi etkileşim yapmıştır. Böyle bir koordinasyon durumu tek değerlikli metal tuz hidrat bileşikleri için tipik olarak gözlenir <sup>(66)</sup>. Yapıda üç su molekülünün ikisi tetrahedral olarak iki katyon veya hidrojen bağı vericileri tarafından sarılmıştır ancak bir su molekülü trigonal olarak bir katyon tarafından koordine olmuştur.

$\text{Na}^+[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$ , bileşigi içinde iki karboksil grubu arasında kayda değer farklılıkların olduğu gözlemiştir. C-O mesafeleri C(3) çevresinde sırasıyla 1.226 Å ve 1.306 Å ölçülmüştür ve kristal içindeki bir karboksil grubu için oldukça tipiktir <sup>(67)</sup>. Diğer taraftan C(4) çevresindeki uzunluklar sırasıyla 1.245 Å ve 1.281 Å ölçülmüştür ve karboksilat iyonuna oldukça yakındır. Farklı karboksil grupları arasındaki C-O mesafelerinin ortalama değeri hemen hemen aynı olup sırasıyla 1.226 Å ve 1.263 Å'dur.



#### 4. SONUÇ

1) Tetrahidrofuran ortamında  $\text{NaBH}_4$  ile hidroksil grubu içeren organik asitlerin  $[(\text{OH})\text{R}(\text{COOH})]$  tepkimeleri sonucu bor atomunun tetrahedral koordinasyona sahip olduğu borat esterleri sentezlenebilmektedir. Kullanılan çözücünün mutlak kuru olması ve tepkime sırasında hava ile temasın kesilmesi bu esterlerin oluşum verimini arttırmaktadır.

2) Sulu çözelti ortamında borik asidin dikarboksilik asitlerle  $[\text{R}(\text{COOH})_2]$  zayıf bazik ortamda (pH~8-9 arasında) tepkimesi sonucu bor atomunun trigonal koordinasyona sahip olduğu borat esterleri sentezlenebilmektedir. Kullanılan metal katyonun, pH'ın ve tepkime sıcaklığının, esterlerin oluşum verimini etkilediği görülmüştür.

## KAYNAKLAR

1. A. Yılmaz, "Her Derde Deva Hazineimiz Bor", TÜBİTAK-Bilim ve Teknik Dergisi, Ankara, Mayıs 2002.
2. Metalurji Odası Raporu, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, 2003.
3. E. Demir Baykal, Hidrotermal ve Mikrodalga Enerjiyle, Lityum İçeren Boratlı, Fosfatlı ve Borfosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Termokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2003.
4. D. Bilen Kaya, Bazı Bor-Fosfor Bağlı Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 2002.
5. N. Karacan, P. Gürkan, İnorganik Kimya, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
6. DPT, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri, Cilt II, Çalışma Grubu Raporu, (Bor Tuzları-Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum), Ankara, 2001.
7. F.A.Cotton, G. Wilkinsin, P.L. Gaus, Basic İnorganic Chemistry, Second Edition, 1987.
8. F. Demirel Kurtuluş, Bazı Metal İçerikli Borat, Fosfat ve Borfosfat Bileşiklerinin Hidrotermal ve Mikrodalga Enerji Yöntemleri ile Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2003.
9. J. B. Farmer, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **25**, 187(1982).
10. P. B. Moore and T. Araki, Am. Mine., **59**, 60(1974).
11. J. Ozals, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis., Kim. Ser., 356(1977).
12. I. Zviedre and A. I. Evins, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis., Kim.Ser., 395 (1974).

13. E. Corozzo, S. Menchetti and C. Sobelli, *Acta Crystallogr.*, **B31**, 1993 (1975).
14. N. A. Yamnova, M. A. Simanov, E. V. Kazanskaya and N. V. Below, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **225**, 823(1975).
15. G. K. Abdullaev, K. S. Mamedov and G. G. Dzhafarov, *Azerb. Khim. Zh.*, 115(1977).
16. G. K. Abdullaev and K. S. Mamedov, *Kristallografia*, **22**, 271(1977).
17. G. K. Abdullaev, K. S. Mamedov, I. R. Amiraslanov and A.I. Mogerromov, *Zh. Struktr. Khim.*, **18**, 410(1977).
18. G. K. Abdullaev and K. S. Mamedov, *Kristallografia*, **22**, 389(1977).
19. G. K. Abdullaev, K. S. Mamedov and G. G. Dzhafarov, *Azerb. Khim. Zh.*, 125(1978).
20. K. K. Palkina, V. G. Kuznetsov, and L. G. Maruga, *Zh. Struktr. Khim.*, **14**, 1053(1973).
21. G. K. Abdullaev, K. H. Mamedov and S. T. Amirov, *Kristallografia*, **18**, 1075(1973).
22. G. K. Abdullaev and K. S. Mamedov, *Zh. Struktr. Khim.*, **15**, 157(1974).
23. G. K. Abdullaev and K. S. Mamedov, *Zh. Struktr. Khim.*, **17**, 188(1976).
24. W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, **17**, 749(1964).
25. S. Block, A. Perloff and C. E. Weir, *Acta Crystallogr.*, **17**, 314(1964).
26. M. Marezio and J. P. Remeika, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3348(1966).
27. A. D. Mighell, A. Perloff and S. Block, *Acta Crystallogr.*, **20**, 819(1966).
28. J. K. Moe, *Acta Crystallogr.*, **B24**, 179(1968)
29. M. Natarajan, R. Faggiani and I. D. Brown, *Crys. Struct. Commun.*, **8**, 367(1979).
30. S. Block and A. Perloff, *Acta Crystallogr.*, **19**, 297(1965).
31. J. K. Moe and M. Ihara, *Acta Crystallogr.*, **B25**, 2153(1969).

32. T. Nagai and M. Ihare, Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi, **80**, 432(1972).
33. G. K. Abdullaev and K. H. Mamedov, Kristallografia, **19**, 165(1974).
34. S. Özkar, B. Çetinkaya, A. Gül ve Y. Gök, Anorganik Kimya, Bilim Yayıncılık ,1999.
35. M. Bishop, S. G. Bott and A. R. Barron, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3100(2000).
36. M. Mazurek and A. S. Perlin, Can. J. Chem., **41**, 2403(1963).
37. P. R. Oertel, Inorg. Chem., **11**, 544(1972).
38. J. M. Coddington and M. J. Taylor, J. Coord. Chem., **20**, 27(1989).
39. J. Dale, J. Chem. Soc., 922(1961).
40. M. J. Taylor, J. A. Grigg and C. E. F. Rickard, Polyhedron, **11**, 889 (1992).
41. P. A. A. Mary, S. Dhanuskadi, S. Thamatharon and V.Parthasarathi, Acta Cryst., **E58**, o45-o47(2002).
42. S. Dhanuskadi, P. A. A. Mary, S. Thamatharon and V.Parthasarathi, Acta Cryst., **E58**, m212-m214(2002).
43. I. Zviedre, D. Zaruma, Latv. J. Chem., **N4**, 387(2003).
44. K. Watanabe, M. Ichikava and S. Sato, Chem. Lett., 1247(1993).
45. K. Watanabe and S. Sato, Bulletin., Chem. Soc. Jpn., **67**, 379(1994).
46. Y. Suseela and M. Periasamy, Tetrahedron, **48-2**, 371(1992).
47. J. A Marshall and W. S. Johnson, Notes, February, **595**(1962).
48. C. Narayana and M. Periasamy, Tetrahedron Lett., **26**, 1757(1985).
49. C. Narayana and M. Periasamy, Tetrahedron Lett., **26**, 6361(1985).
50. E. W. Ainscough, A. M. Brodie, A. D. Lowe and J. M. Waters, Inorganica Chimica Acta, **303**, 128(2000).

51. H.-X. Zhang, S.-T. Zheng and G.-Y. Yang, *Acta Cryst.*, **C60**, o545-o546 (2004).
52. L.-Y. Li, G.-B. Li, M. Xiong, Y.-X. Wang and J.-H. Lin, *Acta Cryst.*, **C59**, i115-i116(2003).
53. P. Y. Zavalij, S. Yang and M. S. Whittingham, *Acta Cryst.*, **B59**, 753 (2003).
54. K. Benner and P. Klüfers, *Carbohydrate Research*, **327**, 287(2000).
55. C. William, J. S. Andrew, J. L. Fiona, C. N. Nicholas, B. M. Todd, D. Chaoyang and N. Paul, *Acta Cryst.*, **C54**, 1875(1998).
56. G. J. Gainsford and T. Kemmitt, *Acta Cryst.*, **C61**, m136(2005).
57. M. David, D. Schubert, Z. Mandana, L. Visi and C. B. Knobler, *Inorg. Chem.*, **39**, 2250(2000).
58. R. A. Baber, J. P. H. Charmant, N. C. Norman and A. G. Orpen, J. Rossi, *Acta Cryst.*, **E60**, o1086(2004).
59. F. H. Allen, *Acta Cryst.*, **B58**, 380-388(2002).
60. O. Kuhl, J. Sieler and E. Hey-Howkinns, *Z. Kristallogr.*, **214**, 496-499, (1999).
61. S. Chitsaz, B. Neumuller, *Organometallics*, **20**, 2338-2344(2001).
62. M. Ganesan, C. D. Berube, S. Gamborotta and G. P. A Yap, *Organometallics.*, **21**, 1707-1713(2002).
63. T. Takusagawa and A. Shimada, *Chem. Lett.*, 1121-1126(1973).
64. M. B. Evans, A. Kapitan, G. M. Rosair, J. K. Roberts and G. White, *Acta Cryst.*, **C57**, 1277-1278(2001).
65. J. Albertson, I. Grenthe, H. Herbertson, *Acta Cryst.*, **B29**, 1855-1860, (1973).
66. G. Chari and G. Ferraris, *Acta Cryst.*, **B38**, 2331-2341(1982).
67. J. C. Speakman, *Struct. Bonding (Berlin)*, **12**, 141-199(1972).