

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**SCHIFF BAZLARININ BOR BİLEŞİKLERİ İLE VERDİĞİ KOMPLEKSLERİN
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

RAUF BİLGİÇ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2008**

Her hakkı saklıdır

Rauf BİLGİÇ tarafından hazırlanan “**SCHIFF BAZLARININ BOR BİLEŞİKLERİ İLE VERDİĞİ KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**” adlı tez çalışması 04/02/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Adnan KENAR

Jüri Üyeleri:

Başkan : Prof. Dr. Orhan ATAKOL
(Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Üye : Prof. Dr. Adnan KENAR
(Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Üye : Doç.Dr. Burhanettin ÇİÇEK
(Ankara Üniversitesi Kimya Müh. Anabilim Dalı)

Üye : Doç.Dr. Mustafa TAŞTEKİN
(Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Üye : Doç.Dr. Raif KURTARAN
(Balıkesir Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr.Ülkü MEHMETOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

SCHIFF BAZLARININ BOR BİLEŞİKLERİ İLE VERDİĞİ KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Rauf BİLGİÇ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Adnan KENAR

Bu çalışma, Schiff bazlarının bor bileşikleri ile verdiği komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılmasını kapsamaktadır. Çalışmada toplam 26 adet ON, ONO, ONNO ve ONS tipli Schiff bazları ile bunların bazılarının indirgenmiş türleri ligand olarak kullanılmış ve 12 adet bor kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen bor komplekslerinden X-ışını veri toplamasına uygun olanların yapıları X-ışınları tek kristal yöntemi, IR spektroskopisi, termogravimetrik ve elementel analizlerle aydınlatılmıştır. X-ışını veri toplamasına uygun olmayan kristal yapıları ise; yapısı aydınlatılmış komplekslerin IR ve termogravimetrik spektrumları ile karşılaştırılarak (referans olarak) ve literatürde yayımlanmış benzer bazı yapılar dikkate alınarak olası yapıları ortaya konulmuştur.

Ayrıca, bugüne kadar X-ışınları ile veri toplamasına uygun büyüklükte kristallendirilemeyen ve toz halinde çöktürülen bazı Schiff bazlarının borik veya fenilboronik asit yanında, bor kompleksi vermeyip, bunların katalizörlüğünde X-ışınları ile veri toplamaya uygun büyüklükte düzgün kristaller verdiği gözlenmiştir.

2008, 143 sayfa

Anahtar Kelimeler: Bor kompleksleri, Schiff bazları, X-ışınları tek kristal analizi, IR, TGA.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

THE SYNTHESIS AND STRUCTURAL DETERMINATION OF COMPLEXES FORMED BETWEEN BORON COMPOUNDS AND SCHIFF BASES

Rauf BİLGİÇ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Adnan KENAR

This study focuses on the synthesis and structural determination of complexes formed between boron compounds and Schiff bases. In this study 26 ON, ONO, ONNO and ONS type Schiff bases together with reduced forms were used and twelve boron complexes were synthesized. The structure of synthesized boron complexes whose structure is appropriate for X-ray data collection was identified by X-ray diffraction method, IR spectroscopy, thermogravimetric and elemental analyses. Crystal structures which are not suitable for X-ray data collection were compared to IR and thermogravimetric spectra of complexes whose structures were identified and consequently their possible structures were determined by paying attention to similar structures reported in the literature.

In addition, some Schiff bases, which have been precipitated as powder and which have not been crystallized in sufficiently growth for X-ray data collection, did not yield boron complexes in boric or phenylboronic acids media. However, it was observed that they yielded crystals suitable for X-ray data collection using the acids as catalysts.

2008, 143 pages

Key Words: Schiff bases, Boron Complexes, X-ray Diffraction Method, IR, TGA.

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesinde, çalışmalarımın her aşamasında değerli bilgileri ve önerileri ile beni yönlendiren ve her konuda bana destek olup yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Adnan KENAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca; aynı şekilde deneysel çalışmalarım sırasında değerli bilgileri, önerileri ile beni yönlendiren ve çok büyük yardımlarını gördüğüm Tez İzleme Komitesi üyeleri Sayın Prof.Dr. Orhan ATAKOL ve Sayın Doç.Dr. Burhanettin ÇİÇEK'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm Sayın Doç.Dr. Mustafa TAŞTEKİN'e de teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca her zaman yanımda olan ve çalışmalarımına destek veren çok değerli aileme de teşekkür ederim.

Rauf BİLGİÇ

Ankara, Şubat 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Bor ve Uygulama Alanları.....	3
2.2 Schiff Bazları	8
2.3 Schiff Bazlarının Infrared Spektrumları	16
2.4 Ligand Olarak Schiff Bazları ve Kompleksleri.....	17
2.5 Literatür Verileri	20
2.6 Bor Tayini Yöntemleri.....	38
2.6.1 Kolorimetrik yöntemler	38
2.6.2 Fluorimetrik yöntemler	39
2.6.3 Spektrofotometrik yöntemler.....	40
2.6.4 Plazma kaynaklı yöntemler	42
2.6.5 İyonometrik yöntemler	44
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	46
3.1 Kullanılan Cihazlar.....	46
3.2 Numunelerin Parçalanması.....	47
3.3 Atomik Emisyon Spektrofotometrisi ile Bor Analizleri	48
3.4 Azot Tayinleri.....	48
3.5 Infrared/Raman Spektrumların Alınması.....	48
3.6 Termogravimetrik Spektrumların Alınması	49
3.7 UV-Görünür Alan Spektrumların Alınması	49
3.8 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	49
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	51
4.1 Schiff Bazlarının Hazırlanması.....	51
4.1.1 N-Fenilsalisilaldimin (SAL).....	52
4.1.2 N-(2-hidroksifenil) salisilaldimin (2HFSAL)	53
4.1.3 N,N'-bis(2-hidroksifenil)-1,3-propandiamin (L)	53
4.1.4 N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)1,3- propandiamin (LACH2).....	54
4.1.5 2-salisilidenaminoetanol (H2SAE).....	54
4.1.6 N-salisiliden-(2-hidroksietilamino)etilamin(EtA)	55
4.1.7 N,N'-bis(salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (LOH)	55
4.1.8 N,N'-bis(2-hidroksiasetofenon)-2,2'dimetil-1,3-propandiamin (LACDMH2).....	56
4.1.9 N,N'-bis(salisiliden)-1,2 etilendiamin (Salen)	56
4.1.10 N,N'-bis (salisiliden)- 2,2'-dimetil 1,3-propandiamin (LDMH2).....	57
4.1.11 N-(2-hidroksibenzil)salisilaldimin (2HBSAL)	57
4.1.12 N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftalaldimin (2HA1N)	58
4.1.13 N-(2-hidroksi-1-naftil metil)-4-hidroksi-2-pent-ketimin (2HNAA).....	58
4.1.14 N-(2-merkaptofenil)salisilaldimin (2MSAL)	59

4.1.15 N-(2-metil-1,3-dihidroksipropil)salisilaldimin (SAL2A2MP).....	60
4.1.16 N-(2-hidroksi-5-metilfenil)salisilaldimin (HMFSAL).....	60
4.1.17 N-(5-klor-2-hidroksifenil)salisiladimin (2HCIFSAL).....	61
4.1.18 N-(2-merkaptofenil) 2-hidroksi-1-naftalaldimin (2M1NA).....	61
4.1.19 N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (LACOH).....	62
4.1.20 Schiff bazlarının indirgenmesi.....	62
4.2 Bor Kompleksleri.....	63
4.2.1 C ₂₆ H ₁₈ B ₂ N ₂ O ₅ kompleksinin [(2HFSAL)B] eldesi.....	65
4.2.2 C ₁₉ H ₁₄ BN ₂ O ₂ kompleksinin [(2HFSAL)PhB] eldesi.....	66
4.2.3 C ₂₁ H ₂₀ BNO ₃ kompleksinin [(2HBSAL)PhB] eldesi.....	67
4.2.4 C ₂₃ H ₁₆ BO ₂ N kompleksinin [(2HA1N)PhB] eldesi.....	67
4.2.5 C ₁₉ H ₁₆ BNO ₃ kompleksinin [(2HFSAL)PhB3] eldesi.....	68
4.2.6 C ₁₈ H ₂₄ B ₂ N ₂ O ₄ kompleksinin [(Salen ^H)B] eldesi.....	68
4.2.7 C ₁₈ H ₁₈ B ₂ N ₂ O ₅ kompleksinin [(H2SAE)B] eldesi.....	69
4.2.8 C ₁₉ H ₁₃ BNO ₂ Cl kompleksinin [(2HCIFSAL)PhB] eldesi.....	69
4.2.9 C ₂₆ H ₂₂ B ₂ N ₂ O ₄ kompleksinin [(2HFSAL ^H)B] eldesi.....	69
4.2.10 C ₁₉ H ₁₆ BNO ₂ kompleksinin [(2HFSAL ^H)PhB] eldesi.....	70
4.2.11 C ₂₈ H ₂₆ B ₂ N ₂ O ₅ kompleksinin [(2HBSAL ^H)B] eldesi.....	70
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	71
5.1 Element Analizleri.....	71
5.2 IR ve Raman Spektrumları.....	72
5.3 X-Işınları Tek Kristal Analizi Sonuçları.....	94
5.3.1 C ₁₉ H ₁₄ BNO ₂ kompleksinin kristal verileri [(2HFSAL)PhB].....	94
5.3.2 C ₁₉ H ₁₄ BNO ₂ kompleksinin kristal verileri [(2HFSAL)PhB2].....	97
5.3.3 C ₁₇ H ₁₃ BNO ₂ kompleksinin kristal verileri [(2HA1N)PhB].....	101
5.3.4 C ₂₁ H ₂₀ NO ₃ B kompleksinin kristal verileri [(2HBSAL)PhB].....	104
5.3.5 C ₂₁ H ₃₀ N ₂ O ₂ molekülünün kristal verileri.....	108
5.3.6 C ₃₄ H ₂₄ N ₂ S ₂ O ₂ kompleksinin kristal verileri.....	112
5.4 Termal Analizler.....	116
5.5 UV Spektrumları.....	123
5.6 Tartışma.....	124
KAYNAKLAR.....	134
ÖZGEÇMİŞ.....	143

SİMGELER DİZİNİ

AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
Ac	Asetil
AcN	Asetonitril
AES	Atomik emisyon spektroskopisi
°C	Derece
DCP	Direkt plazma akımı
DMF	Dimetil formamid
DTA	Diferansiyel termal analiz
(EtA)	N-salisiliden-(2-hidroksietilamino)etilamin
ETAAS	Elektrotermal atomik absorpsiyon
EtOH	Etil alkol
FAAS	Alev atomik absorpsiyon spektroskopisi
FAB-MS	Kütle spektrometresi
FTIR	Fourier transform infrared
(H2SAE)	2-salisilidenaminoetanol
(HMFSAL)	N-(2-hidroksi-5-metil fenil)salisilaldimin
ICP-MS	Plazma kaynaklı kütle spektrometrisi
ICP-OES	Plazma kaynaklı optikli emisyon spektrometrisi
IDA	İmino diels-alder reaksiyonları
IR	İnfrared
(2HA1N)	N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftalaldimin
(2HBSAL)	N-(2-hidroksibenzil)salisilaldimin
(2HBSAL ^H)	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)amin
(2HCIFSAL)	N-(5-klor-2-hidroksifenil)salisilaldimin
(2HFSAL)	N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin
(2HFSAL ^H)	N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksibenzilamin
(2HNAA)	N-(2-hidroksi-1-naftil metil)-4-hidroksi-2-pent-ketimin
(2M1NA)	N-(2-merkaptofenil) 2-hidroksi-1-naftalaldimin
(2MSAL)	N-(2-merkaptofenil)salisilaldimin
λ	Dalga boyu
(L)	N,N'-bis(2-hidroksifenil)-1,3-propandiamin
(LACDM ^H)	N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin
(LACDMH2)	N,N'-bis(2-hidroksiasetofenon)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin
(LACH)	N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-1,3-propandiamin
(LACH2)	N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)1,3-propandiamin
(LACOH)	N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin
(LDM ^H)	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin
(LDMH2)	N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil 1,3-propandiamin
(L ^H)	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,3-propandiamin
(LOH)	N,N'-bis(salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin

M	Molarite
MeO	Metoksi
MeOH	Metil alkol
MS	Kütle spektroskopisi
NAA	Nötron aktivasyon analizi
NMR	Nükleer magnetik rezonans
Ph	Fenil
ppb	Milyarda bir kısım
ppm	Milyonda bir kısım
(SAL)	N-Fenilsalisilaldimin
(SAL2A2MP)	N-(2-metil-1,3-dihidroksipropil) salisilaldimin
(Salen)	N,N'-bis(salisiliden)-1,2 etilendiamin
(Salen ^H)	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,2-etilendiamin
TG-DTA	Termogravimetrik-Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analiz
THC	Tetrahedral karakter
THF	Tetrahidrofuran
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Schiff bazlarının oluşumu	8
Şekil 2.2	Schiff bazlarının oluşumuna pH bağımlılığını gösteren mekanizma.....	9
Şekil 2.3	N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin Schiff bazı tautomerisi.....	10
Şekil 2.4	N-Fenilsalisilaldimin (SAL)	11
Şekil 2.5	N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin (2HFSAL).....	11
Şekil 2.6	N,N'-bis(2-hidroksifenil)-1,3-propandiamin (L).....	12
Şekil 2.7	N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)1,3- propandiamin (LACH2).....	12
Şekil 2.8	2-salisilidenaminoetanol (H2SAE)).....	12
Şekil 2.9	N-salisiliden-(2-hidroksietilamino)etilamin (EtA)	12
Şekil 2.10	N,N'-bis(salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (LOH).....	12
Şekil 2.11	N,N'-bis(2-hidroksiasetofenon)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin (LACDMH2).....	13
Şekil 2.12	N,N'-bis(salisiliden)-1,2 etilendiamin (Salen).....	13
Şekil 2.13	N,N'-bis (salisiliden)- 2,2'-dimetil 1,3-propandiamin(LDMH2)	13
Şekil 2.14	N-(2-hidroksibenzil)salisilaldimin (2HBSAL)	13
Şekil 2.15	N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftalaldimin (2HA1N).....	13
Şekil 2.16	N-(2-hidroksi-1-naftil metil)-4-hidroksi-2-pent-ketimin (2HNAA).....	14
Şekil 2.17	N-(2-merkaptofenil)salisilaldimin (2MSAL).....	14
Şekil 2.18	N-(2-hidroksi-5-metil fenil)salisilaldimin (HMFSAL).....	14
Şekil 2.19	N-(2-metil-1,3-dihidroksipropil) salisilaldimin (SAL2A2MP)	14
Şekil 2.20	N-(5-klor-2-hidroksifenil)salisiladimin (2HCIFSAL)	14
Şekil 2.21	N-(2-merkaptofenil) 2-hidroksi-1-naftalaldimin (2M1NA)	15
Şekil 2.22	N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (LACOH)	15
Şekil 2.23	N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksibenzilamin (2HFSAL ^H)	15
Şekil 2.24	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)amin (2HBSAL ^H).....	15
Şekil 2.25	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,3-propandiamin (L ^H).....	15
Şekil 2.26	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin (LDM ^H).....	16
Şekil 2.27	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,2-etilendiamin (Salen ^H)	16
Şekil 2.28	N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-1,3-propandiamin (LAC ^H)	16
Şekil 2.29	N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin (LACDM ^H).....	16
Şekil 2.30	ONO tipli bir Schiff bazı olan N-(2-hidroksifenil)salisilaldiminin borik asit reaksiyonu sonucu oluşan dinükleer kompleks yapısı	22
Şekil 2.31	N-(2-hidroksifenil)salisilaldiminin arilboronik asitlerle reaksiyonu ile elde edilen mononükleer (bisiklik) komplekslerinin yapısı.....	23
Şekil 2.32	Heterobisiklik [4.4.0] diboranat komplekslerinin eldesi.....	24
Şekil 2.33	Diboranat komplekslerinin oluşum reaksiyonu	25
Şekil 2.34	μ-okso köprülü [B(SAE)] ₂ kompleksinin (5) elde edilmesi.....	27
Şekil 2.35	H2SAE Schiff bazı ile değişik sübsitüentli grup içeren fenilboronik asit reaksiyonu.....	28
Şekil 2.36	Salen ve salen türevlerinden elde edilen bor kompleksleri.....	30
Şekil 2.37	Trimerik bor komplekslerinin oluşumu	33
Şekil 2.38	Trimetoksi-[tris-[m-(3-fenil-kC) imino-kN]etilfenolato-(2-)-kO] tribor kompleksinin yapısı.....	33
Şekil 2.39	Bisoksazaborolidinlerin sentezi	37

Şekil 4.1	N-Fenil Salisilaldimin (SAL) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu.....	53
Şekil 4.2	N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin (2HFSAL) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu	53
Şekil 4.3	N,N'-bis(2-hidroksifenil)-1,3-propandiamin (L) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu	54
Şekil 4.4	N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)1,3- propandiamin (LACH2) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu.....	54
Şekil 4.5	2-salisilidenaminoetanol (H2SAE) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu	55
Şekil 4.6	N-salisiliden-(2-hidroksietilamino)etiletilamin (EtA) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu.....	55
Şekil 4.7	N,N'-bis(salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (LOH) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu.....	56
Şekil 4.8	N,N'-bis(2-hidroksiasetofenon)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin (LACDMH2) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu.....	56
Şekil 4.9	N,N'-bis(salisiliden)-1,2 etilendiamin (Salen) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu	57
Şekil 4.10	N,N'-bis (salisiliden)- 2,2'-dimetil 1,3-propandiamin (LDMH2) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu	57
Şekil 4.11	N-(2-hidroksibenzil)salisilaldimin (2HBSAL) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu.....	58
Şekil 4.12	N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftalaldimin (2HA1N) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu.....	58
Şekil 4.13	N-(2-hidroksi-1-naftil metil)-4-hidroksi-2-pent-ketimin (2HNAA) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu	59
Şekil 4.14	N-(2-merkaptofenil)salisilaldimin (2MSAL) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu	59
Şekil 4.15	N-(2-metil-1,3-dihidroksipropil) salisilaldimin (SAL2A2MP) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu	60
Şekil 4.16	N-(2-hidroksi-5-metil fenil)salisilaldimin (HMFSAL) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu.....	61
Şekil 4.17	N-(5-klor-2-hidroksifenil)salisilaldimin (2HCIFSAL) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu.....	61
Şekil 4.18	N-(2-merkaptofenil) 2-hidroksi-1-naftalaldimin (2M1NA) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu.....	62
Şekil 4.19	N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin Schiff bazının elde edilme reaksiyonu	62
Şekil 4.20	(2HFSAL)B dinükleer bor kompleksinin oluşum reaksiyonu.....	66
Şekil 4.21	(2HFSAL)PhB mononükleer bor kompleksinin oluşum reaksiyonu.....	66
Şekil 4.22	(2HBSAL)PhB kompleksinin oluşum reaksiyonu.....	67
Şekil 4.23	(2HA1N)PhB kompleksinin oluşum reaksiyonu.....	68
Şekil 5.1	N-(2-hidroksifenil) salisilaldimin (2HFSAL) Schiff bazının IR spektrumu.....	74
Şekil 5.2	(2HFSAL)B kompleksinin IR spektrumu.....	74
Şekil 5.3	(2HFSAL)PhB kompleksinin IR spektrumu.....	75
Şekil 5.4	(2HFSAL)PhB3 kompleksinin IR spektrumu.....	76
Şekil 5.5	N-(2-hidroksibenzil)salisilaldimin (2HBSAL) Schiff bazının IR spektrumu.....	77

Şekil 5.6	(2HBSAL)PhB kompleksinin IR spektrumu	77
Şekil 5.7	N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftalaldimin (2HA1N) Schiff bazının IR spektrumu	78
Şekil 5.8	(2HA1N)PhB kompleksinin IR spektrumu.....	79
Şekil 5.9	2-salisilidenaminoetanol (H2SAE) Schiff bazının IR spektrumu.....	79
Şekil 5.10	(H2SAE)B kompleksinin IR spektrumu	80
Şekil 5.11	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,2-etilendiamin (salen ^H) IR spektrumu	81
Şekil 5.12	Salen ^H B kompleksinin IR spektrumu	81
Şekil 5.13	(2HBSAL ^H)B kompleksinin IR spektrumu	82
Şekil 5.14	N-(2-merkaptofenil)salisilaldimin (2MSAL) Schiff bazının IR spektrumu	83
Şekil 5.15	N-(2-merkaptofenil)salisilaldimin (2MSAL) Schiff bazının rekristalize sonucu IR spektrumu.....	83
Şekil 5.16	N,N'-bis(2-hidroksi asetofenon)-2,2'-dimetil 1,3-propandiaminin (LACDM ^H) IR spektrumu.....	84
Şekil 5.17	(LACDM ^H)'in B(OH) ₃ /PhB(OH) ₂ ile reaksiyonu sonucu elde edilen kristal yapının IR spektrumu.....	85
Şekil 5.18	N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-1,3-propandiaminin (LAC ^H) IR spektrumu.....	86
Şekil 5.19	(LAC ^H)'in B(OH) ₃ /PhB(OH) ₂ ile reaksiyonu sonucu elde edilen kristal yapının IR spektrumu.....	86
Şekil 5.20	N-(2-merkaptofenil) 2-hidroksi-1-naftalaldimin (2M1NA) Schiff bazının IR spektrumu	87
Şekil 5.21	(2M1NA) Schiff bazının B(OH) ₃ ile reaksiyonu sonucu elde edilen kristal yapının IR spektrumu	87
Şekil 5.22	N-(2-hidroksi-5-metil fenil)salisilaldimin (HMFSAL) Schiff bazının IR spektrumu	88
Şekil 5.23	(HMFSAL) Schiff bazının B(OH) ₃ ile reaksiyonu sonucu elde edilen kristal yapının IR spektrumu	89
Şekil 5.24	(2HFSAL) Schiff bazının Raman spektrumu	90
Şekil 5.25	(2HFSAL)B kompleksinin Raman spektrumu	90
Şekil 5.26	(2HFSAL)PhB kompleksinin Raman spektrumu.....	90
Şekil 5.27	(2HBSAL) Schiff bazının Raman spektrumu	91
Şekil 5.28	(2HBSAL)PhB kompleksinin Raman spektrumu	91
Şekil 5.29	(2HA1N) Schiff bazının Raman spektrumu.....	92
Şekil 5.30	(2HA1N)PhB kompleksinin Raman spektrumu	92
Şekil 5.31	(Salen ^H) Schiff bazının Raman spektrumu	93
Şekil 5.32	(Salen ^H)B kompleksinin Raman spektrumu.....	93
Şekil 5.33	(2HBSAL ^H)B kompleksinin Raman spektrumu	94
Şekil 5.34	C ₁₉ H ₁₄ BNO ₂ molekülünün ORTEP şekli.....	95
Şekil 5.35	C ₁₉ H ₁₄ BNO ₂ molekülünün ORTEP şekli.....	97
Şekil 5.36	C ₁₉ H ₁₄ BNO ₂ molekülünün ORTEP şekli	100
Şekil 5.37	C ₁₇ H ₁₃ BONO ₂ molekülünün ORTEP şekli	101
Şekil 5.38	C ₂₁ H ₂₀ NO ₃ B molekülünün ORTEP şekli.....	104
Şekil 5.39	C ₁₇ H ₁₃ BONO ₂ molekülündeki (2HBSAL)PhB hidrojen bağları	108
Şekil 5.40	C ₂₁ H ₃₀ N ₂ O ₂ molekülünün ORTEP şekli	109
Şekil 5.41	C ₃₄ H ₂₄ N ₂ S ₂ O ₂ molekülünün ORTEP şekli	113
Şekil 5.42	(2HBSAL)PhB kompleksinin TG-DTA termogramı.....	117

Şekil 5.43	Polimerik bor kompleksinin oluşumu	118
Şekil 5.44	(2HFSAL)PhB3 kompleksinin TG-DTA termogramı	119
Şekil 5.45	(2HFSAL)B kompleksinin TG-DTA termogramı	120
Şekil 5.46	(2HFSAL)PhB kompleksinin TG-DTA termogramı	120
Şekil 5.47	(2HFSALH)PhB kompleksinin TG-DTA termogramı	121
Şekil 5.48	(H2SAE)B kompleksinin TG-DTA termogramı.....	122
Şekil 5.49	(2HBSAL ^H)B kompleksinin TG-DTA termogramı	122
Şekil 5.50	(2HFSAL) Schiff bazı ve (2HFSAL)Ph kompleksinin UV absorpsiyon bantları	123
Şekil 5.51	(2HFSAL)PhB3 kompleksinin muhtemel yapısı	125
Şekil 5.52	(Salen ^H)B kompleksinin muhtemel yapısı	126
Şekil 5.53	(H2SAE)B kompleksinin muhtemel yapısı.....	127
Şekil 5.54	(HCIFSAL)PhB kompleksinin muhtemel yapısı	127
Şekil 5.55	(2HFSAL ^H)B kompleksinin öngörülen ve önerilen yapısı	128
Şekil 5.56	(2HFSAL ^H)PhB kompleksinin öngörülen ve önerilen yapısı	128
Şekil 5.57	(2HBSAL ^H)B kompleksinin öngörülen ve önerilen yapısı.....	128

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	49
Çizelge 4.1	Çalışmada kullanılan Schiff bazları	51
Çizelge 4.2	Hazırlanan bor kompleksleri ve kısaltmaları	64
Çizelge 5.1	Hazırlanan komplekslerin element analiz sonuçları	72
Çizelge 5.2	$C_{19}H_{14}BNO_2$ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları	96
Çizelge 5.3	$C_{19}H_{14}BNO_2$ molekülüne ait seçilmiş bağ açıları	96
Çizelge 5.4	$C_{19}H_{14}BNO_2$ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları	98
Çizelge 5.5	$C_{19}H_{14}BNO_2$ molekülüne ait seçilmiş bağ açıları	99
Çizelge 5.6	$C_{17}H_{13}BONO_2$ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları	102
Çizelge 5.7	$C_{17}H_{13}BONO_2$ molekülüne ait seçilmiş bağ açıları	103
Çizelge 5.8	$C_{21}H_{20}NO_3B$ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları	105
Çizelge 5.9	$C_{21}H_{20}NO_3B$ molekülüne ait seçilmiş bağ açıları	106
Çizelge 5.10	Komplekste olası intermoleküler hidrojen bağları	108
Çizelge 5.11	$C_{21}H_{30}N_2O_2$ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları	110
Çizelge 5.12	$C_{21}H_{30}N_2O_2$ molekülüne ait seçilmiş bağ açıları	111
Çizelge 5.13	$C_{34}H_{24}N_2S_2O_2$ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları	114
Çizelge 5.14	$C_{34}H_{24}N_2S_2O_2$ molekülüne ait seçilmiş bağ açıları	115
Çizelge 5.15	Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçların özeti	130

1.GİRİŞ

Bu çalışma; bazı Schiff bazlarının veya bunların indirgenmiş hallerinin bor bileşikleri ile verdiği komplekslerinin sentezi ve yapılarının X-ışınları tek kristal kırınım metresi, IR-spektroskopisi ve element analizi, gibi yöntemlerle aydınlatılmasını kapsamaktadır. Ayrıca elde edilen komplekslerin termal davranışları da havada açık ve azot atmosferinde olmak üzere iki ayrı ortamda incelenmiştir.

Çalışmamızda ligand olarak kullanılan Schiff bazları ilk defa 1860'da Alman kimyacı H.Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff 1869). Bu bileşikler çok zayıf bazik özellik gösterirler. Schiff bazlarının ligand olarak ilk defa kullanılması, 1930'larda Pfeiffer tarafından gerçekleştirilmiştir (Pfeiffer *et al.* 1933). Schiff bazlarının koordinasyon bileşiklerinin incelenmesine Pfeiffer'den sonra da devam edilmiş ve günümüze kadar özellikle geçiş elementleri ile ilgili olarak sayısız çalışma yapılmıştır. Schiff bazlarındaki azometin veya imin bağları, maddenin geometrik izomeri ve spektral özelliklerini çok fazla etkileyen bağlardır.

Schiff bazlarının özellikle fenolik oksijenleri üzerinden bor bileşikleri ile koordinasyonda bulunduğu birçok yayında gözlemlendiğinden çalışmalarımızda, daha çok fenolik oksijenleri bulunan ON, ONO, ONNO ve ONS tipi Schiff bazları kullanılarak bor kompleksleri izole edilmeye çalışılmıştır. Komplekslerin hazırlanmasında kullanılan ligandlardan ON, ONO ve ONS tipindeki Schiff bazlarında tek bir azometin (imin) bağı, ONNO tipindeki olanlarda ise, iki azometin bağı bulunmaktadır.

Koordinasyon kimyasında özellikle ONO ve ONNO tipli ligandların kullanılması şelat etkisinin avantajı ile geçiş metalleri ile ana grup elementlerinin tayinlerinde kolaylık sağladığı bilindiğinden (Barba *et al.* 2005) çalışmamızda kullanılan Schiff bazları ile tek çekirdekli, iki çekirdekli veya çok çekirdekli kompleksler meydana getireceği; dolayısıyla ligandlara oranla komplekslerin spektral ve kimyasal özelliklerinin

değişeceği ve bu değişimlerden kantitatif ve kalitatif olarak yararlanılacağı düşünülmüştür.

Bor bileşikleri üzerine oldukça fazla araştırma yapılmasına karşın Schiff bazları ile elde edilen kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlı kalmış ancak son yıllarda literatürde artan sayıda bor kompleksleri üzerine yayınlara rastlanılmaktadır.

Bor bileşikleri hem organik hem de inorganik kimyada, üzerine oldukça fazla araştırma yapılmasına karşın bu maddelerin değişik özellikleri, hala ilgi çekmeye devam etmektedir. Dahası bu maddelerin sentez ve klinik kimyada geniş uygulama alanları bulunmaktadır.

Bor bileşikleri kimya sanayiinde bulunduğu geniş uygulama alanı ile kimya endüstrisinin vazgeçilmezleri arasına girmiştir. Türkiye açısından önemi dikkate alındığında değişik bor bileşiklerinin sentezlenmesi bunların yapılarının aydınlatılması ve çeşitli özelliklerinin bilinmesi kimya endüstrisine ve literatürüne büyük katkılar sağlayacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Bu bölümde ilk olarak bor ve uygulama alanları daha sonra Schiff bazları ve bor kompleksleri hakkında bazı temel ve literatür bilgilerine yer verilecektir.

2.1 Bor ve Uygulama Alanları

Bor, karbondan sonra kimya biliminin en ilginç ve en değişik elementlerinden birisidir. IIIA grubu elementi olan bor bu gruptaki diğer elementlerden çok farklıdır ve ayrı olarak incelenmesi gerekir. Bor bir ametaldir; kovalent bağlar oluşturur, alüminyum ve diğer IIIA grubu elementlerinden ziyade karbon ve silisyuma benzer.

Karbon gibi çok sayıda hidrürü ve silisyum gibi karmaşık yapılu oksijen içeren mineraller (boratlar) oluşturular. Erime noktası 2180°C olup sıcaklığa karşı oldukça dayanıklı bir elementtir. Bor doğada ¹⁰B ve ¹¹B kararlı izotopları halinde bulunur. Bu kararlı izotopların bulunma oranı sırasıyla 20:80 olup borun ortalama atomik kütlesi, 10,81 g/mol'dür (Miessler and Tarr 2002). Bor atomunun birinci iyonlaşma enerjisi 8,298 eV'tur. Bor atomu (z=5), 1s²2s²2p¹ elektronik dizilişe, boş orbitallere ve üç valans elektrona sahiptir (Power and Woods 1997). Boş orbitallerini doldurabilmek ve oktetini tamamlayabilmek için şiddetli elektrofil özellik gösterir. Bor koordinasyon bileşikleri, genellikle üç veya dört koordinasyonludur. Ancak çok nadir olarak bor atomunun koordinasyon sayısı dördü aşar. Bu durumda oksijen atomları ile kuvvetli kovalent bağlar, azot atomları ile koordinatif kovalent bağlar yapar (Vargas *et al.* 2004). Organometalik bileşikler ile kıyaslandığında, B-O ve B-N kovalent bağları oluşumu nedeniyle, organobor bileşikler daha kararlıdır (Hou *et al.* 2006).

Bu özellikler, bor atomuna çok karmaşık kompleksler oluşturmasına ve kristal fazlarının çeşitli kimyasal bağların oluşumuna izin vererek, bor bileşiklerinin değişik kimyasal özelliklerini ortaya çıkarır. Bor bileşikleri; ilaç sanayiinde, tarımda, inorganik ve organik sentezlemelerde, biyokimyada, malzeme biliminin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır (Yumatov *et al.* 2003).

Borlu bileşikler, pek farkında olmadığımız halde yaşamımıza önemli derecede girmiştir. Genellikle ileri teknoloji gerektiren metotlar ile dünyada ticari olarak üretilen ve değişik kullanım alanları olan 100'den fazla özel bor ürünü mevcuttur. Bor elementi, doğal koşullarda oksijenle bağlanmış olarak bulunur ve böyle bileşiklere borat adı verilir. Suda hemen eriyen boratlar, kokusuz beyaz kristal granüller veya toz halindedirler. En basit türleri, bor oksit (B_2O_3) ve borik asit (H_3BO_3) şeklindedir. Dolayısıyla; bor içeren ürünlerin hazırlanmasında hammadde olarak bor oksit, borik asit, peroksiboratlar kullanılmaktadır (<http://www.etimaden.gov.tr>, 2007).

Bor bitkiler için gerekli bir elementtir. Hayvansal organellerde yaklaşık 1 ppm seviyelerinde bulunur. İnsan bünyesinde mikro seviyede yararlı olma olasılığı düşünülmese de insan ve hayvanların biyokimyasal fonksiyonlarına yararlı olduğuna dair herhangi bir kanıt bulunmamaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkilerde; eksikliğin miktarına bağlı olarak büyümelerinin engellendiği ve hatta bitki ölümlerine neden olacağı rapor edilmiştir. Ayrıca bitki ve hayvan organellerinde biriken bor fazlalığı bunları tüketen insanların sağlığına olumsuz etki yapabileceği, bitkiler ve hayvanlarda fazla miktarda bulunan borun toksik etki yaratacağı literatürde yer almaktadır (Culver *et al.* 1994, Acuña 2005).

İnşaat-çimento sektöründe; mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı (daha sağlam, hafif ve depreme-ısıya dayanıklı binaların yapılmasında, yalıtımda) kullanılır. Nükleer uygulamalarda; 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}B) izotop bor kullanılır (<http://www.etimaden.gov.tr>, 2007).

Enerji üretimi ve ısı depolamada; 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. Son yıllarda, borların piller/aküler de kullanılması ile maliyetler düşürülmüş ve çevre dostu piller/aküler üretilmeye başlanmıştır (Jones *et al.* 1983).

Temizleme ve beyazlatma sanayiinde; sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle % 10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyumperborat katılmaktadır. Atık temizlemede; sodyum borohidrat, atık sulardaki cıva, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır (Crosswell 1992).

Seramik üretiminde; emayelerin akışkanlığını ve doygunlaşma ısını azaltan bor oksit % 20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32'si borik 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. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye asite karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayii teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. Cam elyafı üretiminde; hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınaî elyaf v.b. de, lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayiilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis racketleri v.b.) kullanılmaktadır (<http://www.etimaden.gov.tr>, 2007).

Ahşap korumada; bakteri ve çürümeye karşı koruyucu ve alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler olarak; borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin

başında çinko borat, baryum metaborat ve amonyum floroborat gelmektedir (<http://www.etimaden.gov.tr>, 2007).

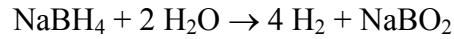
Metalurjide; boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle, demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturuucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, floroboratlar ve floroborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir (Coedo *et al.* 1986)

Otomobil sanayiinde; bor hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır (Crosswell 1992).

Sağlık alanında; BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesine yaraması ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. Metabolizmadaki bor, kalsiyum, magnezyum ve fosfor dengesini ayarlar. Sağlıklı kemiklerin oluşumuna, kasların ve beyin fonksiyonlarının gelişimine yardım eder (Nigg 1994).

Bor komplekslerinin organofosfor bileşikleri adı verilen sinir gazları ve böcek öldürücü bileşiklerden alkileri çekerek (dealkilizasyon) P=O bağlarını P-O-R bağları haline dönüştürerek yapılarını bozması ve çevresel kirliliği azaltıcı özellikleri de bulunmaktadır (Mitra *et al.* 2006).

Uçuş yakıtı üretiminde; bor kimyasalları özellikle füze yakıtı olarak kullanılmaktadır. Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca su içerisinde çözünen sodyum borhidrür, bir karışım olarak depolanmakta, enerji üretmek için hidrojen ihtiyacı gerektiğinde bu karışımın içine tatbik edilen katalizör vasıtasıyla kimyasal reaksiyon başlatılmaktadır. Reaksiyon sonucunda gaz halinde serbest kalan H₂ (hidrojen) ya yakıt pili (Fuel Cell) vasıtasıyla elektrik enerjisine dönüştürülmekte ya da doğrudan içten yanmalı motorda yakıt olarak kullanılmaktadır (Thomson 1980).



Borosilikat camlarda; camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; camın yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağlı olarak; cam eriyiğinin % 5 ila % 23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex'de % 13,5 B₂O₃ vardır. Genellikle cama boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilmektedir (<http://www.etimaden.gov.tr>, 2007).

Bazı Schiff bazlı bor bileşiklerinin biyokimyasal uygulama alanları da mevcuttur. Organobor(III) kompleksleri erkek farelerin üreme sistemleri ve diğer bazı fiziksel parametrelerine (kan, kolesterol vb.) etki etmektedir. Kısırlık etkisinin yanı sıra bu maddelerin; antimikrobiyal, antifungal (mantar, küf) ve antibakteriyel özellikleri de bulunmaktadır (Singh *et al.* 1994, Çelik *et al.* 2002, Yu 2003).

Schiff bazlı bor komplekslerinin fotolüminesans ve elektrolüminesans özellikleri bu maddelerin organik ışık-yayıcı malzeme olarak kullanılmalarını sağlamaktadır (Hou *et al.* 2006).

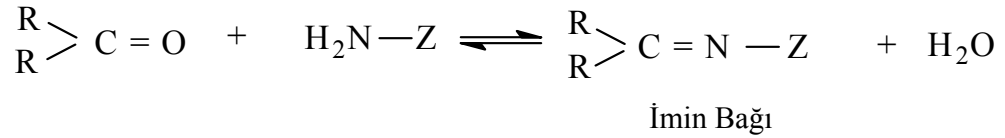
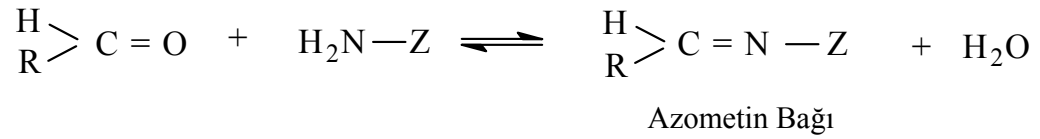
Günümüzde; elementel bor, bileşikleri ve kristal fazları üzerine oldukça geniş bilimsel alanlarda özellikle inorganik ve organoelement kimyasında oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Bütün bunların yanında daha birçok alanda kullanılmakta olan bor'un

ülkemizde, dünya bor rezervlerinin % 64'ünü bulundurması bu konu ile ilgili daha çok araştırma yapılması gerektiğini ortaya koymaktadır.

2.2 Schiff Bazları

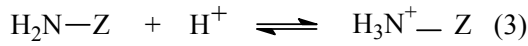
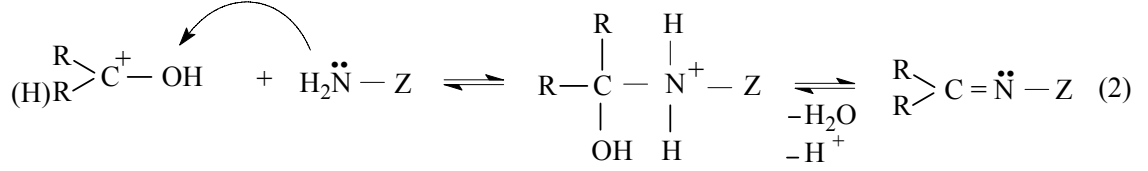
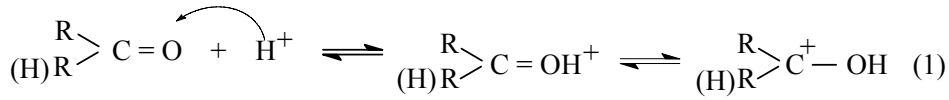
Karbonil bileşikleri (aldehit ve ketonlar) amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon atomu ile azot atomu arasında çift bağ oluşur. Bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise, oluşan bağ azometin veya aldimin, keton ise, oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir (Beyer 1980, Atakol 1986, Brown 1995).

Schiff bazlarının oluşum reaksiyonlarının genel şeması Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Schiff bazlarının oluşumu

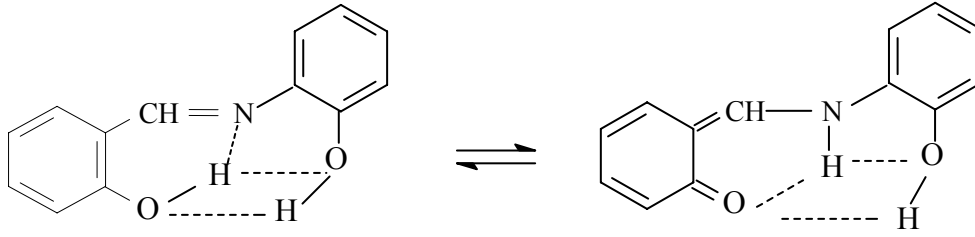
Schiff bazları genellikle suda çözünmeyen katı bileşiklerdir. R'ler ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak eden gruplar ise, Schiff bazları da o kadar kararlıdır. Kondenzasyon reaksiyonların mekanizması katılma-ayırılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden ortamın pH'ı ve çözücü türleri Schiff bazı bileşiklerinin oluşumuna önemli ölçüde etki etmektedirler (Uyar 1998). Schiff bazlarının oluşumuna pH bağımlılığını gösteren mekanizma Şekil 2.2 verilmiştir.



Şekil 2.2 Schiff bazlarının oluşumuna pH bağımlılığını gösteren mekanizma

Yukarıda verilen mekanizmaya göre Schiff bazının oluşumu ile birlikte bir mol su açığa çıkmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu tekrar sola kaydırır (Bekaroğlu 1972, Sánchez *et al.* 2004). Bu yüzden Schiff bazlarını sentezlerken susuz ortamda çalışılması gerekmektedir. Ayrıca; görüldüğü üzere bu reaksiyonlarda asitlik derecesi de önemli bir rol oynamaktadır. Ancak aşırısından da çekinmek gerektiği Şekil 2.2'deki (3) numaralı reaksiyondan görülmektedir. Asitler ve bazlar amfiprotik ortamlarda azometin bağlarını hidroliz ederek tekrar amin ve karbonil bileşenlerine dönüşmesini sağlarlar (Patai 1970).

Azometin bileşiklerinin meydana gelmesinde rezonansda önemli rol oynamaktadır. *Orto*-hidroksi grubu içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında enol-imin ($R-CH=CH-OH$) ve keto-amin ($R-CH_2-CH=O$) olmak üzere iki tip tautomerik yapı oluşabilmektedir. Böyle durumlarda *orto* pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H---N veya O---H-N) görülebilmektedir. Özellikle salisilaldimin ve naftalaldimin türü Schiff bazları bu iki tür hidrojen bağına oluşturmaya eğilimlidir. Ancak çözelti içinde bu hidrojen bağlarından O-H...N fenol-imin'de, O...H-N ise keto-amin tautomerizmde görülür. Örneğin N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin Schiff bazının tautomerizmi Şekil 2.3'te gösterildiği gibidir.



Şekil 2.3 N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin Schiff bazı tautomerisi

Ortamın asidik olması enol-imin olasılığını da artırmaktadır (Uyar 1998). Ayrıca çözelti polaritesinin artmasına bağlı olarak naftalaldiminde keto-amin yapı dominant iken salisilaldiminde fenol-imin dominanttır (Hökelek *et al.* 2000). Hidrojen bağının karakteri (tipi) kullanılan aldehitin türü ve kullanılan çözücü türüne göre de değişir. Molekülün stereokimyası ve azot atomuna bağlı olan bu durum, ayrıca substitüe gruba da bağlıdır (Çelik *et al.* 2002, Hökelek *et al.* 2000).

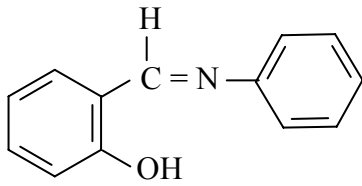
Yalın haldeki Schiff bazlarının yapılarının tam olarak bilinmesi, komplekslerinin yapılarıyla kıyaslanabilmesi açısından oldukça önemlidir. Böylelikle komplekslemede çözücü etkisi, ortamın pH'ı, süstituent etkisi, fenol-imin, keto-amin tautomerik denge oluşum dereceleri, hidrojen bağları gibi kompleks oluşumuna etki eden etmenleri tespit etmek açısından önemlidir. Schiff bazlarında fenolik $\nu(\text{C-O})$ ait dalga sayısının 1319 cm^{-1} 'de görülmesi keto-amin yapı olasılığını arttırır ve N-H...O moleküllerarası hidrojen bağının olduğuna dair bir delildir. Öte yandan $\nu(\text{C-O})$ dalga sayısının 2748 cm^{-1} 'de görülmesi ise, O-H...N moleküllerarası hidrojen bağı olduğunu dolayısıyla fenol-imin yapıyı destekler (Yıldız *et al.* 1998).

Öte yandan, Schiff bazlarının erime noktaları ve çözünürlükleri de süstitüentlerden etkilenir. Örneğin; hidrojen bağlarının kuvvetini artıran NO_2 ve CN grupları süstitüe edilmiş Schiff bazlarında erime noktasının yükseldiği ve çözünürlüğün azaldığı, hidrojen bağlarının kuvvetini azaltan $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CH}_3$ grupları süstitüe edilmiş Schiff bazlarında ise, erime noktasının düştüğü ve çözünürlüğün arttığı belirlenmiştir (Gürkan 1986).

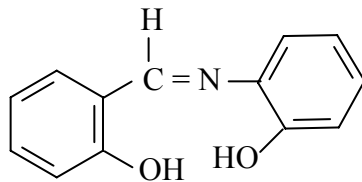
Bazı Schiff bazlarının asit ortamında katalitik etki ile oluşumlarını desteklediği, benzen, diklorometan, THF veya asetonitril ortamlarında daha kararlı Schiff bazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca başlangıç bileşiklerinin stokiometrik oranının da farklı olması simetrik olamayan Schiff bazlarının oluşumlarına yol açmaktadır. Bu tür makrosiklik ürünlerin oluşumuna seyreltme derecesinin etki etmediği görülmüştür (Borisova *et al.* 2007).

Kısaca; Schiff bazlarının oluşumuna ortam pH'ı, çözücü türleri, konsantrasyonlar, stokiometrik oran, sıcaklık ve katalizör etkisi gibi etmenler önemli ölçüde etki etmektedirler. Schiff bazı bileşiklerinin oluşumunda kendini meydana getiren amin ve karbonil bileşenlerin karakterine de bağlı olarak oluştuğu bir optimum şartlar vardır. Bu uygun değerlerden uzaklaştıkça Schiff bazının yukarıda belirtildiği gibi hidroliz olup tekrar kendini meydana getiren bileşenlere dönüşme olasılığı artar. Ayrıca kondensasyon reaksiyonu ortamında suyun bulunması da arzu edilen bir durum değildir. Bu yüzden susuz ortamlarda çalışılması uygun olmaktadır.

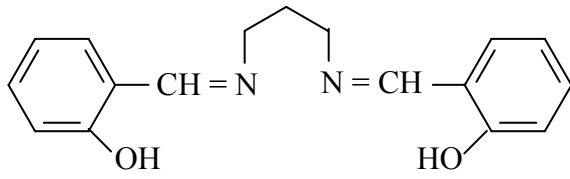
Çalışmada kullanılan Schiff bazları ve bunların bazılarının indirgenmiş türleri Şekil 2.4-2.29'da gösterildiği gibidir.



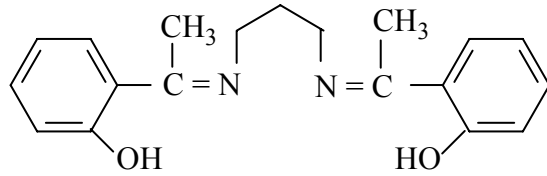
Şekil 2.4 N-Fenilsalisilaldimin (SAL)



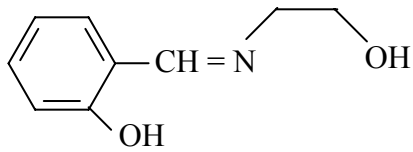
Şekil 2.5 N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin (2HFSAL)



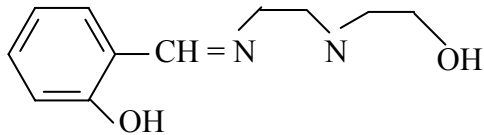
Şekil 2.6 N,N'-bis(2-hidroksifenil)-1,3-propandiamin (L)



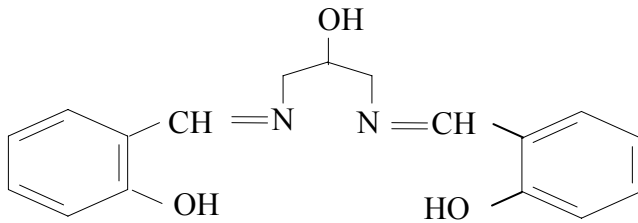
Şekil 2.7 N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-1,3-propandiamin (LACH2)



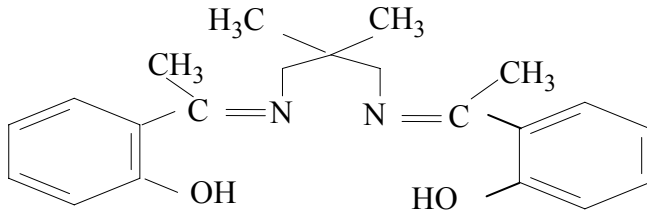
Şekil 2.8 2-salisilidenaminoetanol (H2SAE)



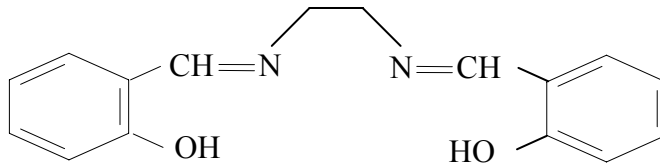
Şekil 2.9 N-salisiliden-(2-hidroksietilamino)etilamin (EtA)



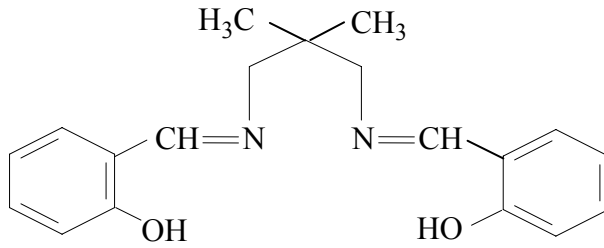
Şekil 2.10 N,N'-bis(salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (LOH)



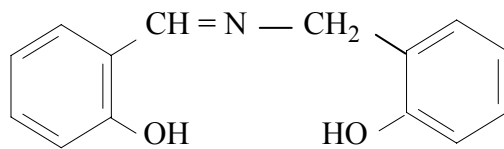
Şekil 2.11 N,N'-bis(2-hidroksiasetofenon)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin (LACDMH2)



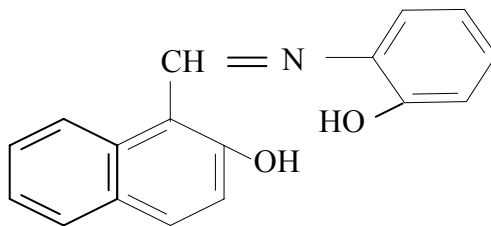
Şekil 2.12 N,N'-bis(salisiliden)-1,2-etilendiamin (Salen)



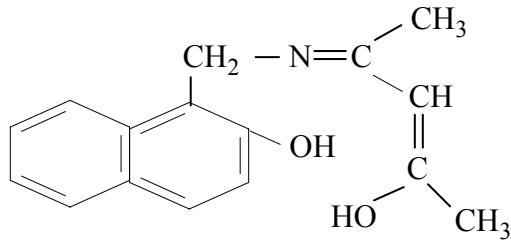
Şekil 2.13 N,N'-bis(salisiliden)- 2,2'-dimetil 1,3-propandiamin(LDMH2)



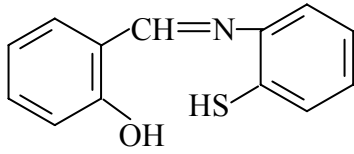
Şekil 2.14 N-(2-hidroksibenzil)salisilaldimin (2HBSAL)



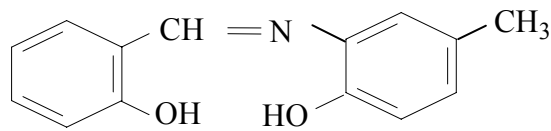
Şekil 2.15 N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftalaldimin (2HA1N)



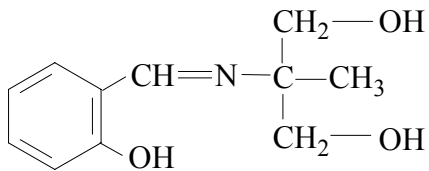
Şekil 2.16 N-(2-hidroksi-1-naftilmetil)-4-hidroksi-2-pent-ketimin (2HNAA)



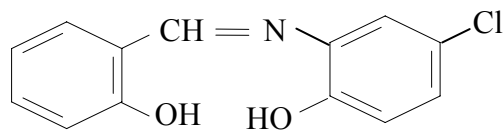
Şekil 2.17 N-(2-merkaptofenil)salisilaldimin (2MSAL)



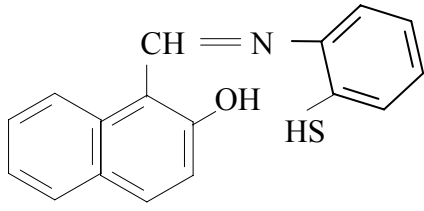
Şekil 2.18 N-(2-hidroksi-5-metilfenil)salisilaldimin (HMFSAL)



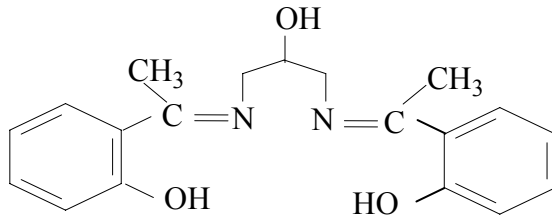
Şekil 2.19 N-(2-metil-1,3-dihidroksipropil)salisilaldimin (SAL2A2MP)



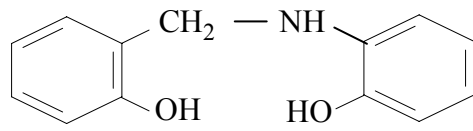
Şekil 2.20 N-(5-klor-2-hidroksifenil)salisilaldimin (2HCIFSAL)



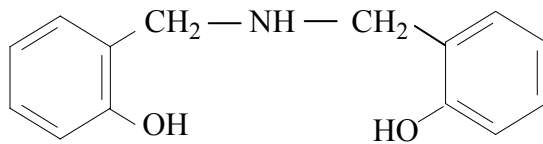
Şekil 2.21 N-(2-merkaptofenil)-2-hidroksi-1-naftalaldimin (2M1NA)



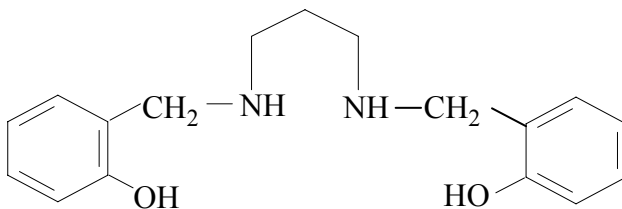
Şekil 2.22 N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin(LACOH)



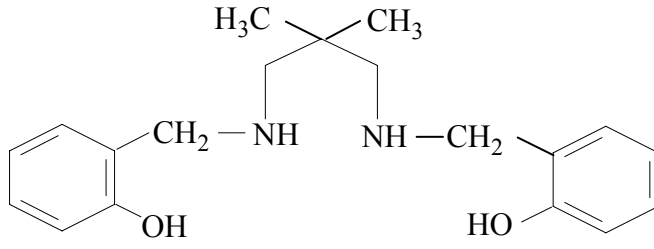
Şekil 2.23 N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksibenzilamin (2HFSALH)



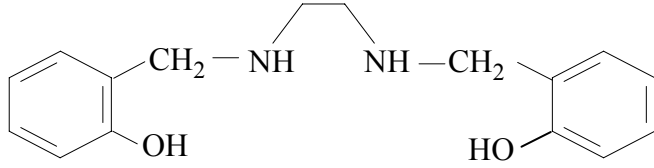
Şekil 2.24 N-bis(2-hidroksibenzil)amin (2HBSALH)



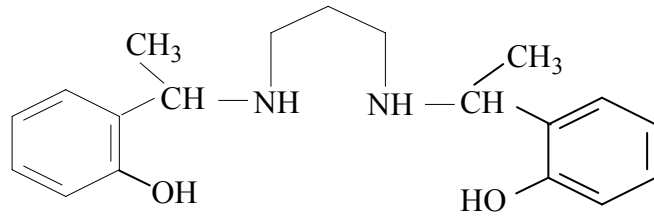
Şekil 2.25 N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,3-propandiamin (LH)



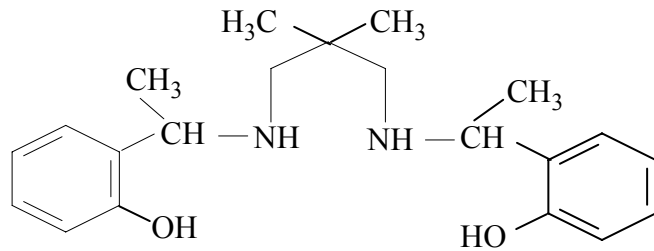
Şekil 2.26 N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin (LDMH)



Şekil 2.27 N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,2-etilendiamin (SalenH)



Şekil 2.28 N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-1,3-propandiamin (LACH)



Şekil 2.29 N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin (LACDMH)

2.3 Schiff Bazlarının Infrared Spektrumları

Çalışmada kullanılan Schiff bazlarının IR spektrumlarının -OH absorpsiyon bantlarında bir genişleme ve farklı dalga sayılarında iki tür absorpsiyon göstermesi beklenir. Normal olarak hidrojen bağlı hidroksil grubunu gösteren geniş bantlar $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$

ve 3100-2700 cm⁻¹ bölgelerinde görülür. Hidrojen bağının kuvvetli olması, -OH bağının zayıflamasına ve bu bağın gerilme titreşiminin daha düşük dalga sayılarında çıkmasına neden olmaktadır. Yüksek frekansta çıkan ilk bandın imin elektronları ile oluşan π---HO hidrojen bağlı hidroksil grubuna; düşük frekansta çıkan ikinci bantın ise imin azotu ile N---HO hidrojen bağlı hidroksil grubuna ait olduğu ortaya konulmuştur (Erk 1975). Ayrıca; N---HO hidrojen bağı, π---HO hidrojen bağından daha sağlamdır (Gürkan 1986).

Schiff bazlarının bazı tipik bağların IR-gerilme frekansları (veya dalga sayıları) aldimin ve ketimin bağları için ν(C=N): 1670–1600 cm⁻¹, aminler için ν(N-H): 3600-3200 cm⁻¹, tiyoller için ν(S-H_{al}) : 2600-2550 cm⁻¹ ve ν(O-H) için 2700-3600 cm⁻¹ arasında değişen değerlerde absorpsiyon pikleri veya bandları vermektedirler (Patai 1970).

Schiff bazlarının yapısındaki C=N grubunun genelde 1670-1600 cm⁻¹ civarındaki absorpsiyonları çevresindeki elektronik değişikliklere karşı oldukça duyarlıdır. Bu durum bazen absorpsiyonun beklenenden farklı dalga sayısında ölçülmesi, bazen de bandın genişlemesi ve şiddetlenmesi veya tersi olacak şekilde değişiklik gösterebilir. C=N bağına ait titreşim frekansının azalması molekül içi hidrojen bağının artan kuvvetini göstermektedir.

2.4 Ligand Olarak Schiff Bazları ve Kompleksleri

Ligand olarak Schiff bazlarının geçiş metalleri ve ana grup elementleri ile oluşturdukları komplekslerin analitik uygulamaları literatürde çok sık rastlanılan bir durumdur. Schiff bazlı komplekslerle ilgili olarak kristalografik çalışmalara literatürde sıklıkla rastlamamıza rağmen yalnız Schiff bazlarının kristalografik yapıları üzerine çalışmalar oldukça sınırlıdır.

Schiff bazları ve bunların biyolojik olarak aktif kompleksleri üzerine son yıllarda çalışmalar yapılmaktadır. Tiyosemikarbazonlar ve semikarbazonların biyolojik özellikleri, metal iyonları ile koordinasyonları ile ilişkilidir. Yakın zamanda Schiff

bazlarının yapısal modifikasyonlu türevlerinin metal kordinasyonlu kompleksleri ilaçlarda biyoaktif madde olarak ilaç sanayiinde kullanılabilir (Gaur *et al.* 2007). Örneğin birçok hastalığın oluşumundan sorumlu olduğu bildirilen proteolitik enzimlerini aminoboronic asitler inhibite ederler. Bu yüzden aminobor türü bileşiklerinin farmokimyada üretimi önemlidir (Norman *et al.* 2002). Azot ve kükürt donör atomları sayesinde metallere bağ yapma özelliği potansiyel olarak var olan tiyosemikarbazonların B(III), Pd(II), ve Pt(II) ile elde edilen heterosiklik komplekslerinin üreme sistemine etkileri, antitümör, antibakteriyel, antimikrobiyal ve antifungal özellikleri ve önemleri nedeniyle bu konular üzerine araştırmalar literatürde fazlaca yer almaktadır (Singh and Biyala 2006).

Schiff bazları, koordinasyon kimyasında şelat ligandları olarak termotropik likit kristalize polimerler elde edilmesinde, metal komplekslerinin radyofarmakolojikler olarak kanser tedavilerinde, dioksijen taşıyıcı olarak, biyolojik makromoleküller için modelleme sistemleri olarak ve katalitik reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Ayrıca; asidik ortamda (HCl'li ortamda) aldehit veya amin yapılarında fenil içeren Schiff bazları alüminyum için korozyon engelliyicidir (Ünaleroğlu *et al.* 2001).

Bir metal iyonunun çeşitli ligandlarla koordinasyonu onun spektral, manyetik ve kimyasal özelliklerini etkilediğinden analitik uygulamalarda koordinasyon bileşiklerinden sıklıkla yararlanılmaktadır. Schiff bazları amin ve aldehitlerin sahip oldukları toksik etkilere sahip değildirler.

Schiff bazları yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Özellikle son yıllarda dört dişli Schiff bazlarının metal şelatları ile oluşturdukları komplekslerinin önemi, değişik uygulama alanları bulunmasından dolayı artmıştır. Bu artışın nedeni 2-hidroksi substitue Schiff bazlarının geometrik olarak istenen geometrik yapılara uygun olarak hazırlanabilmesine imkan sağlamasıdır (Aksu 2001).

Schiff bazlarının geometrik yapıları da oluşacak komplekslerin polimerik yapıda olup olmayacakları hususunda bize bir fikir verebilmektedir. Örneğin; N,N'-bis(salisiliden)1,2-etilendiamin (salen) Schiff bazı, rijit omurgalı ve kare-piramit geometriye sahipken, N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin (salpen) ve diğer bazı Schiff bazları daha esnek omurgalı ve trigonal geometrik yapıya sahiptirler. Daha rijit yapıya sahip Schiff bazları ile elde edilen komplekslerin polimerik yapı oluşturmaları olasılıkları daha yüksektir (Atwood *et al.* 2001). Genellikle bor kompleksleri tetrahedral çevrede bulunmalarının yanısıra çarpık tetrahedral yapıda da bulunmaktadır (Barba *et al.* 2005).

Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği, platin komplekslerinin anti-tümör aktivite gösterdiği, kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması-taşınması reaksiyonları için, oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı, Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği, demir komplekslerinin oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir (Gökmeşe 2004).

Ligandlarda fenolik OH grubuna ait IR spektrumlarında görülen pikler kompleks oluşumunda genellikle kaybolur. Azometin bağına ait karakteristik pikler de genelde 10-15 cm⁻¹ dalga sayısında azalmalar görülür (Saleh 2005) ve C-O bağının gerilme titreşimlerinden kaynaklanan yeni absorpsiyon bandları görülebilir (Sadigova *et al.* 2003). Bu durum metalin azometin azotu ile koordinasyonda bulunduğunu gösterir. (Çelik *et al.* 2002).

Schiff bazlı metal komplekslerinde genellikle elektron salıveren süstitüentlerden ötürü her bir band daha düşük frekansa kayar (Ledbetter and John 1977).

Literatürde Schiff bazlarının indirgenmesiyle elde edilen çeşitli aminlerin koordinasyon bileşiklerinin eldesi üzerine yapılan çalışmalarda bulunmaktadır. Ancak bu alanda

yapılan yayınlar oldukça sınırlıdır. Özellikle Schiff bazlarının indirgenmiş türleri ve bor bileşikleri ile yapılan çalışmalar çok daha azdır.

2.5 Literatür Verileri

Literatürde yer alan birçok çalışmada, değişik özelliklere sahip Schiff bazlarının başta geçiş elementleri ile yapılan çalışmaları oldukça yaygın olmasına rağmen ana grup elementleri ile yapılan çalışmalar nispeten azdır. IIIA grubu elementleri (B, Al, Ga, In) ve özellikle bor elementinin Schiff bazları ile X ışınları veri toplamasına uygun bor komplekslerin oluşumu oldukça azdır. Böyle olmasına karşın son yıllardaki çalışmalarda; Schiff bazlarının aril boronik asit ve türevleri ile komplekslerin (boranatların) tek çekirdekli, iki çekirdekli veya çok çekirdekli yapıları elde edilmiştir. Bunların içinden borik asit ile yapılan çalışmalar ise oldukça sınırlıdır.

Koordinasyon kimyasında üç dişli ligandların kullanılması şelat etkisinin avantajı ile ana grup elementlerin tayinlerine kolaylık sağlar. Birçok durumda komplekslerin kararlılığı, ana grup elementleriyle azot atomu arasındaki koordinasyon bağlarının oluşumuyla artma göstermektedir.

Bor bir ametal olmasına karşın bor-koordinasyon bileşikleri geçiş metallerinin komplekslerinden pek fazla farklı özellikler göstermemektedir (Kunkely and Vogler 2001).

Bor bileşikleri oldukça elektrofilik özellikte olmalarına rağmen borun azot atomu ile koordinasyonu C=N bağı polarize ederek nükleofilik türlerin azometin karbonu ile reaksiyon verme yeteneğini artırır. Örneğin ONO-tridant N-(2-hidroksifenil)salisil aldimin Schiff bazından elde edilen boranata, asetonun stereoselektif olarak azometin karbonuna katılması görülmüştür. Bu durumda bor atomu ve azot tetrahedral geometride 5 ve 6 üyeli halka oluşumları da mevcuttur (Abreu *et al.* 2006).

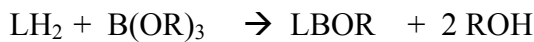
Bor komplekslerinde genelde bor atomu, komplekslerinde üç koordinasyonlu bağ yapmakla birlikte dörtlü koordine bağ yapıları da mevcuttur. Hatta asetilaseton ile 2-aminoetanol'den elde edilen Schiff bazının fenilboronik asit ile reaksiyonundan oluşan dimerik komplekste hem üçlü hem de dörtlü koordinasyon tespit edilmiştir (Sánchez *et al.* 2004).

Öte yandan Schiff bazlarından elde edilen boranatlara sülfolen ile reaksiyona girerek 3,4-dihidroksikinolinler elde edilmiştir. Bu tür sistemler de imin bağının polarizasyonu siklo-katılma reaksiyonlarının (İmino Diels-Alder) oluşumuna imkan tanır. Hetero Diels-Alder reaksiyonları değişik biyolojik heterosiklik yapıdaki maddelerin hazırlanması için güçlü bir yöntemdir. İmino Diels-Alder reaksiyonu (IDA) azot içeren fonksiyonel halkalı yapıların hızlı oluşturulmasını sağlamaktadır (Rodriguez *et al.* 2005).

NS ve NO gibi donör atomlara sahip semikarbazon veya tiyosemikarbazonlar reaksiyon şartlarına bağlı olarak nötral veya yüklü kısma sahip Schiff bazları olarak davranabilirler. Bu tür Schiff bazlarından elde edilen bazı bor komplekslerinin biyolojik alanda çalışmaları vardır (Saxena *et al.* 1994).

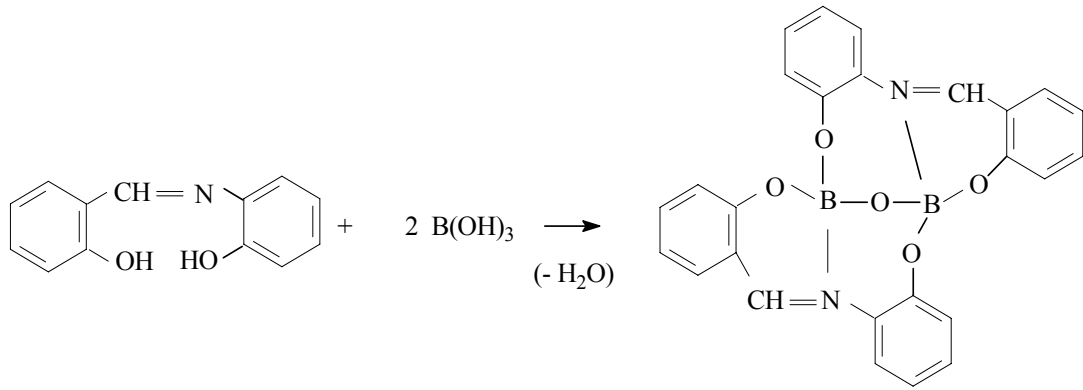
Farklı sübsituentler içeren Schiff bazları ile farklı bor bileşikleri arasındaki tepkimelerde farklı ortam koşulları ve çözücü etkileri ile çok farklı yapıda kompleks yapılar oluşmasına imkan tanımaktadır.

Bor-ligand bileşiklerinin oluşumunda genel olarak iki durum söz konusudur. Birincisi; eğer ligand boronik asitle tepkimeye giriyorsa, suyun eliminasyonu ile, ikincisi bir borat (trimetilborat gibi) ile reaksiyon giriyorsa, alkol eliminasyonu ile, boranatlara elde edilir (Mitra *et al.* 2006).



Bor kompleksleri elde etmeye yönelik yapılan bir çalışmada; N-fenil-3,5-di-tert-bütilsalisil aldimin Schiff bazının yeterince trimetilborat ile reaksiyonu sonucu boranatlar elde edilmiştir. Boranatların IR verileri incelendiğinde; B→N bağına ait gerilim dalga sayısının 1000-1042 cm⁻¹ arasında bir alanda olduğu görülmüştür. Ayrıca; X-ışınları tek kristal analizine uygun olan komplekslerin X-ışınları tek kristal analizi sonucu, boranatlarda, bor atomlarının dörtlü koordinasyonda buldukları, B-O bağ uzunluklarının 1,414-1,485 Å arasında değiştiği, bu uzunlukların B→N koordinatif bağ uzunluklarından daha kısa olduğu (1,540-1,628 Å arası) olduğu ve bor atomu etrafındaki geometrinin çarpık tetrahedral yapıda (Tetrahedral değeri % 75-88 arası) olduğu bulunmuştur (Atwood *et al.* 2006).

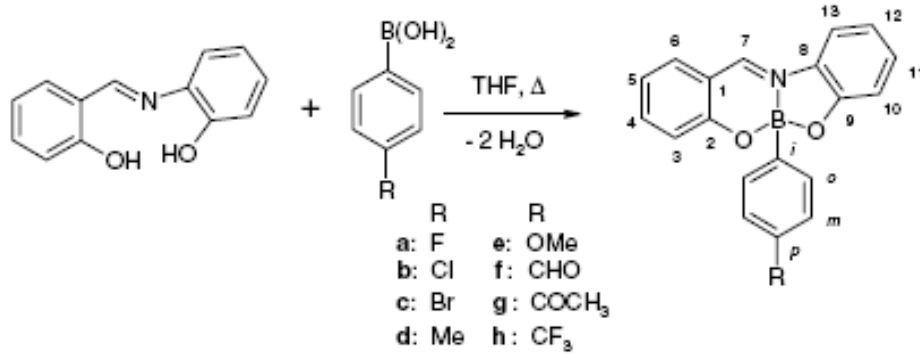
Yapılan başka bir çalışmada ise; ONO tipli bir Schiff bazı olan N-2-hidroksifenil salisilaldiminin asetonitril ortamında borik asit ile reaksiyonu sonucu izole edilen dinükleer bir kompleksin yapısı atomlar arası bağ uzunlukları ve açıları X-ışınları tek kristal analizi yöntemiyle çözümlenmiştir. Şekil 2.30'da gösterildiği gibi yapıda her bor atomu bir imin azot ve üç oksijen atomu ile tetrahedral koordinasyon küresinde bulunduğu tespit edilmiştir (Yalçın *et al.* 2001).



Şekil 2.30 ONO tipli bir Schiff bazı olan N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin borik asit reaksiyonu sonucu oluşan dinükleer kompleks yapısı

Üç dişli ONO tipli değişik konformasyon ve yapıdaki ligandların kullanılmasıyla elde edilen monomerik ve dimerik bor komplekslerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve yapı oluşumuna farklı sübstituentler etkisini ortaya koymak amacıyla yapılan çalışmada ise; THF ortamında, aril boronik asitler kullanılarak N→B koordinasyonlu sekiz adet

heterobisiklik boronat sentezlenmiştir. Bu amaçla; salisilaldehit ve 2-aminofenol reaksiyonu sonucu oluşan ONO tipi donör atomlar içeren Schiff bazından elde edilen üç dişli liganda THF ortamında arilborik asitlerin katılması monomerik bileşikler türünde ve Şekil 2.31’de verilen kompleksler elde edilmiştir (Barba *et al.* 2005).



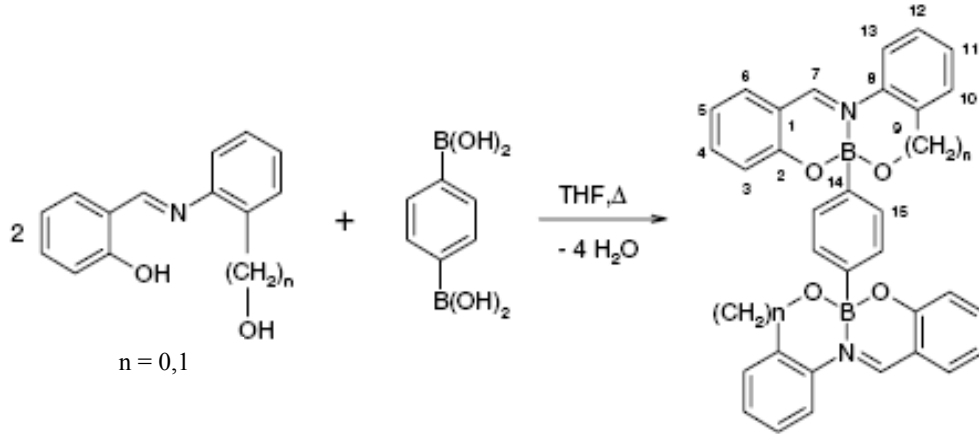
Şekil 2.31 N-(2-hidroksifenil)salisilaldiminin arilboronik asitlerle reaksiyonu ile elde edilen mononükleer (bisiklik) komplekslerin yapısı

Çalışmada; arilborik asitin fenil kısmına para yönden bağlı farklı sübsituentlerin (R= F, Cl, Br, Me, OMe, CHO, COCH₃ ve CF₃), bağlanmasıyla; C=N bağları elektronik olarak etkilenmiştir. Azot ile bor atomlarının aralarındaki koordinasyonun C=N çift bağını polarize ettiğini ve bu durumun ¹H-NMR spektrumlarında azometin grubunun kimyasal kayması ve IR bantlarının değişmesi ile açıklanmıştır.

Elde edilen komplekslerde; para yönden B-aril kısmına bağlı sübsituentlerin C=N grubuna yaptığı etki, ¹H-NMR verileri ile analiz edilmiştir. N→B bağlarının oluşumu sonucu; ¹H NMR verileri, ligandın azometin grubuna ait sinyaller ($\delta=8,97$ ppm), Bor komplekslerinin verdiği sinyaller ($\delta=8,30-8,42$ ppm) ile kıyaslandığında daha düşük frekanslara kaydığını göstermiştir. Kaymada ki bu fark, sübsitientlerin elektronik etkisinden kaynaklandığından ötürü donör gruplar olan -Me ve -MeO sübsitient etkisi ile komplekste daha düşük frekanslara kayarken ($\delta =8,30-8,31$ ppm), -CF₃ ve -COMe grupların varlığı elektron eksikliğine neden olduğundan komplekslerde nispeten daha yüksek frekanslara ($\delta =8,41-8,42$ ppm) kaymaya neden oldukları tespit edilmiştir. Benzer davranışlar C=N grubun ¹³C NMR verilerinde de gözlenmiştir. Sentezlenen sekiz kompleksin C=N grubuna ait NMR-sinyalleri, ligandın sinyali ile kıyaslandığında

özellikle elektron donör grup içeren bileşiklerde düşük frekanslara kaymalar gözlenmiştir ($\Delta\delta=12$ ppm). Brom sübstituentli kompleks ile yalın haldeki kompleks arasındaki en önemli fark C=N bağ uzunlukları arasında görülmüştür. Brom sübstituentli komplekste azometin bağ uzunluğunun daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu farklılık, brom atomunun para yönden B-fenil kısmına bağlanmasının elektronik etkisinden kaynaklandığı, C=N grupta polarizasyon değişimi yönünde ekstra bir delil olduğu şeklinde değerlendirilmektedir (Barba *et al.* 2005).

Benzer bir şekilde; Schiff bazlarının monomerik türevlerin hazırlanması amacıyla yapılan çalışmada ise; THF ortamında 1,4-benzendiboronik asitin (1:1) oranında kullanılmasıyla mono şelatlaşmış bir kompleks yerine düşük verimle (tahmini % 40) Şekil 2.32'de gösterildiği gibi diboranatlar elde edilmiştir. Ayrıca ligand asit stokiyometrisi 1:2 oranında karıştırılınca verim % 80'lerin üzerine çıkmaktadır.

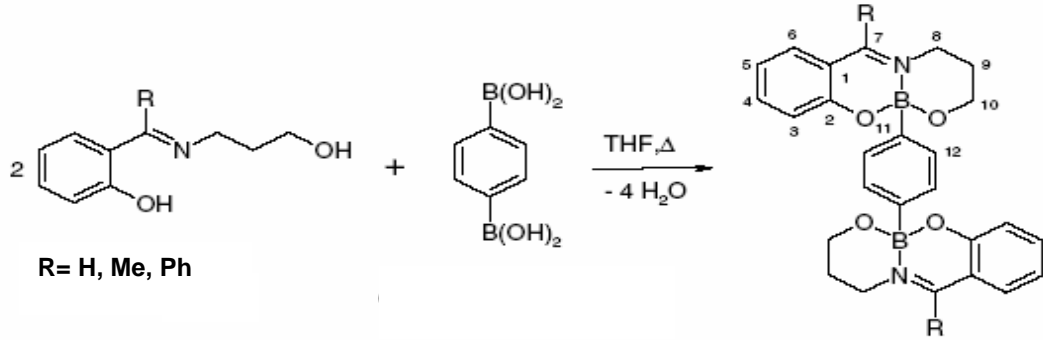


Şekil 2.32 Heterobisiklik [4.4.0] diboranat komplekslerinin eldesi

Spektroskopik veriler bu bileşiklerin simetrik doğalarına dayandırılmıştır. Elde edilen diboranatlı bileşiklerinin oluşumu $[M]^+$ moleküler iyonlarının pikleri sayesinde FAB-kütle spektrometrisi (FAB-MS), ile saptanmıştır. Kıyaslama amacıyla üç dişli ligandların 1,4-benzendiboronik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan diboranatlı bileşikleri de sentezlenmiştir. İmin pozisyonunda H, Me ve Ph gruplarına sahip ligandlar, propanol aminden elde edilmiştir ve bu tür ligandlar her bir bor atomu etrafında iki 6 halkalı

yapılara $N \rightarrow B$ koordine bağlı komplekslerin oluşumunu tercih ederek oluşmuşlardır (Şekil 2.33) ve bunların yapıları da FAB-kütle spektrumlarında $[M]^+$ moleküler iyonuna karşılık gelen pikler gözlenerek tespit edilmiştir (Sánchez *et al.* 2004).

Genellikle boranatların kütle spektrumlarında görülen pik moleküler iyon, temel pik ise, kaybolan arilboronik asit kısmına aittir (Rodriguez *et al.* 2005).



Şekil 2.33 Diboranat komplekslerinin oluşum reaksiyonu

Diboranatlı bileşiklerin; $C=N$ gruplarına ait IR spektrumları, $1628, 1618$ ve 1606 cm^{-1} dalga sayılarında kuvvetli absorpsiyon bantları tespit edilmiştir. Azometine bağlı fenil grubu içeren ligandın bor bileşiği ile reaksiyonundan elde edilen diboranatın molekül yapısı X-ışınları kırınımı analizi ile aydınlatılmıştır. Yapının, aromatik halkalı bir inversiyon merkezine yerleşmiş iki bor şelatlı, köprülü C_i tam grup simetrisine sahip olduğu görülmüştür. Bor atomlarının konfigürasyonu R ve S' 'tir. Söz konusu bileşikte, iki altı üyeli halkaların kaynaşması vardır. Her bir heterobisiklik yapı $N \rightarrow B$ koordinasyonu ile oluşmuştur. Alifatik zincir içeren altı-üyeli heterosiklikler koltuk konformasyonlara sahiptir. Bor atomları etrafındaki açılar değerleri $104,2^\circ$ ile $115,1^\circ$ arasındadır. Bu da bor atomunun tetrahedral geometrisinin çarpık olduğunun bir göstergesidir. Genelde, bor kompleksleri tetrahedral geometrisine sahip olmanın yanı sıra üçgensel düzlem, kayık ve koltuk veya bunların çarpık konformasyonlarına da sahip olabilmektedir (Sánchez *et al.* 2004).

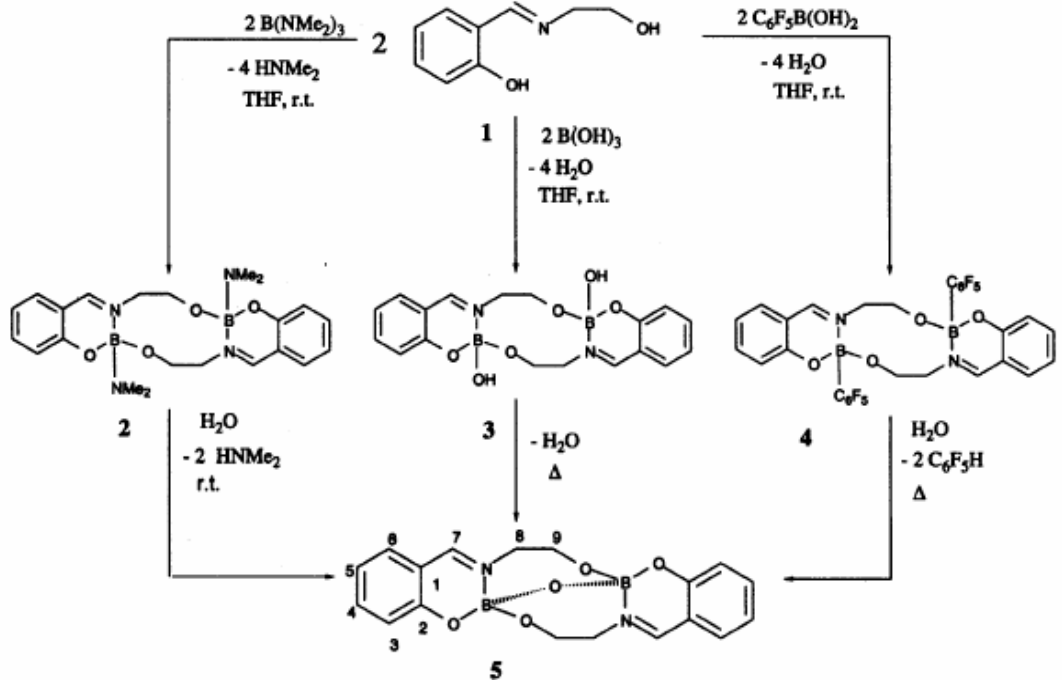
Barba ve arkadaşları (2005); boratların fenil kısmına para- yönünden bağlanmış sübsituentlerin azometin bağına elektronik etkiler yaptıklarını açıklamaktadırlar.

¹H-NMR spektroskopik veriler de göstermiştir ki; elektron veren gruplar azometin grubuna perdeleme (kalkan) görevini yaparken elektron çekici gruplar, zıt etki yaratır. Bazı durumlarda ise, bileşiklerinin B-fenil kısmına fazladan boranat eklenmesi, diboranatlardaki iki şelat arasında elektronik delokalizasyondan ötürü, perdeleme etkisini oldukça azaltır. Bu durum imin bağının elektrofilik niteliğinin değişmesine ve gelecekte azometin grubu içeren bor komplekslerinin nükleofilik reaksiyonlarını kontrol edilmesine imkân tanıyacağı yönünde görüş ortaya konulmaktadır. Dahası, diboranat bileşiklerinin oluşumuyla, ligandlardaki aromatik veya alifatik zincirlerin varlığı reaksiyonların oluşumunu etkilemeyeceği vurgulanmaktadır (Barba *et al.* 2005).

Geçiş metallerinin okso-köprü birimli komplekslerinin, özellikle metaloproteinler ve metaloenzimler gibi biyolojik sistemlerin birçok alanlarında önemli kullanım alanları bulunmaktadır.

2-salisilidenaminohidroksietan (H₂SAE) Schiff bazının borik asitle reaksiyonu ile elde edilen komplekslerin yapı aydınlatılmasına yönelik yapılan bir yayında; eşit mollerde tris-dietilaminbor, B(NMe₂)₃, borik asit, B(OH)₃, pentaflorofenilborik asit, C₆F₅B(OH)₂, gibi arilborik asitlerin THF ortamında altılı ve onlu heterosiklik dimerik yapılu bileşikleri (boranatlarda) elde edilmiştir (Barba *et al.* 2000).

Şekil 2.34'deki reaksiyonlarında gösterildiği gibi; [B(SAE)(NMe₂)₂]₂ kapalı formüle sahip kompleks (2), oda sıcaklığında yavaşça hidroliz olarak dimerik okso-köprülü bor bileşiği olan μ -okso köprülü [B(SAE)]₂ kompleksini (5) verir. (3) no.lu kompleksin dehidratasyonu veya (4) no.lu bileşiğin hidrolizle birlikte aril grubunun eliminasyonu aynı ürünü oluşturur. Çalışmada yalnız (5) no.lu kompleksin yapısı X-ışınları tek kristal analizi yöntemine uygun bulunmuştur.

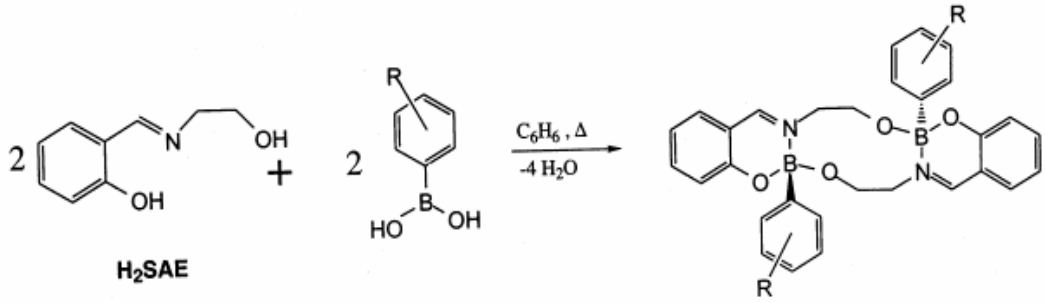


Şekil 2.34 μ -okso köprülü [B(SAE)]₂ kompleksinin (5) elde edilmesi

(2) ve (4) no.lu komplekslerin ¹H-NMR spektrumlarının sinyali, azometin grubunun varlığından ötürü 2-salisilidenamino hidroksietan (H₂SAE) Schiff bazına göre daha düşük alana kayma ($\Delta\delta \approx 0,30$ ppm) gösterdiği tespit edilmiştir. ¹³C-NMR spektrumlarında da aynı grubun sinyali Schiff bazına göre, Şekil 2,34’de gösterilen 2,3,4 nu.lu bileşikler için sırasıyla $\Delta\delta \approx 0,20$, 0,5 ve 0,7 ppm’lik düşük alan kayması göstermiştir. ¹¹B-NMR spektrumları 2 no.lu kompleks için bor atomlarının tetrahedral çevresi nedeniyle sinyallerin $\delta = +1,5$ ve $\delta = +4,8$ ppm arasında yükseldiği görülmüştür. H₂SAE, Schiff bazının IR-spektrumunda 1646 cm⁻¹’da gözlenen ve azometin bağına ait karakteristik asimetrik gerilme absorpsiyonu, (2), (3) ve (4) no.lu bileşiklerde 2 cm⁻¹’lik daha yüksek enerjiye kaymıştır. Ayrıca (5) no.lu kompleksin B-O kovalent ve N→B koordine bağların varlığından ötürü havada daha kararlı olduğu tespit edilmiştir (Barba *et al.* 2000).

2-salisilidenaminoetanol (H₂SAE) Schiff bazının değişik sübsitüentli yapılarının fenilboronik asitle kondenzasyonu sonucu elde edilen dimerik makrosiklik yapılar üzerine yapılan başka bir çalışmada ise, yapıda oluşan koordinatif N→B bağı ile

kovalent B-O bağlarının yapının hidrolitik kararlılığını arttırdığı ifade edilmiştir. Elde edilen dimerik komplekslerin ligand geometrisi ile küçük atom yarıçapına sahip bor atomunun tetrahedral geometrisine sahip oldukları tespit edilmiştir. Yayında ayrıca sübsituentlerin sterik ve elektronik etkileri üzerinde durularak fenil boronik asite bağlı olan elektron verici gruplar ile elektron azaltıcı grupların etkisinin bağ açıları, bağ uzunlukları, N→B bağ uzunluğu, boranatların çözünürlüklerine ve tetrahedral karaktere etkileri olduğu vurgulanmaktadır. IR verilerine bakıldığında boronatların C=N bağına ait absorpsiyon bandının 1638-1640 cm⁻¹ aralığında tespit edildiği, bu değerlerinin H₂SAE Schiff bazına göre 2 ve 4 cm⁻¹'lik yüksek enerjiye kayma görülmüştür. Çalışması yapılan kompleksin sentezi Şekil 2.35'de gösterilmiştir (Barba *et al.* 2000).



Şekil 2.35 H₂SAE Schiff bazı ile değişik sübsituentli grup içeren fenilboronik asit reaksiyonu.

Aynı Schiff bazında sübsituentler varsa, bu durum elde edilen kompleksin monomerik ve dimerik olmasına etki ettiği gibi, arilboronik asitlerin aromatik kısmına da sübsituentler girdiğinde reaksiyon oluşumu etkilenmektedir. Bu çalışmada da B-fenil grup üzerindeki değişik sübsituentlerin kompleks oluşumunda herhangi bir elektronik etkisinin bulunmadığı, ancak para-sübsituentlerin tetrahedral karakteri (THC) ve N→B koordine ile B–O kovalent bağ uzunluklarını etkilediği, orto-yönlü flor gibi sübsituentlerin ise, herhangi bir sterik etkisi olmadığı belirtilmiştir. Aslında tetrahedral karakter değerlerinin farklılığı, kompleks oluşumunda meydana gelen heterosiklik halkaların gerilme etkisinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca dimerik bor bileşiklerinin çözünürlükleri düşük olmasına rağmen B-fenil kısımdan sübsituent içeren bileşiklerin çözünürlükleri daha fazla olması, NMR ölçümlerinin yapılabilmesine olanak

sağlamıştır. Yapı tayinleri kütle spektrometri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (Barba *et al.* 2001, 2005).

Süstituentlerin Schiff bazlarına etkisi Sanchez ve arkadaşlarının (2001)'de yaptıkları bir çalışmada ortaya konulmuştur. Yayında N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-1,2-etilendiamin Schiff bazının bor kompleksinin elde edilememesinin nedeni olarak imin fonksiyonu üzerinde bulunun -CH₃ grubunun sterik etkisi olduğu rapor edilmektedir.

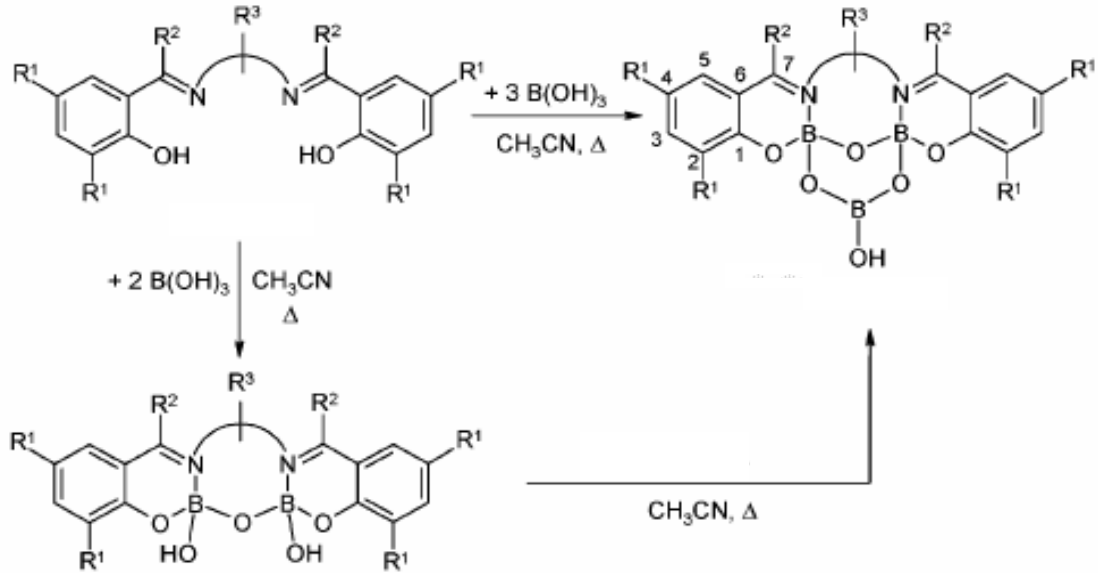
Salen tipinde (ONNO) ligandların en önemli özelliği 2 kovalent ve 2 koordine kovalent uca sahip olmalarıdır. Bu durum bu tipteki Schiff bazlarını organometalik kimyada ideal ligandlar haline getirmiştir.

Salen tipli Schiff bazlarının aril boronik asitler ile kendiliğinden ve makrosiklik kompleksler oluşumuna dayalı yapılan bir çalışmada; komplekslerin azometin bağına ait karakteristik absorpsiyon pikleri kuvvetli olarak 1608-1626 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında tespit edilmiştir. Ayrıca yüksek dalga sayısında görülen titreşim piklerinin tetramerik bileşik veya bu tür bileşiklerde görüldüğü rapor edilmiştir. Öte yandan imin grubunda ve boronik asitin aromatik yönünde süstituentler bulunması sterik etkiler yaratarak, makrosiklik halka büyüklükleri arasında farklar oluşturur. Yapısı X-ışınları tek kristal analizi yöntemiyle tespit edilemeyen bileşikler için yapılan NMR ölçümleri büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla yapılan ölçümlerde ¹³C-NMR'da azometin grubuna ait 172,8, 172,2 ve 171,8 ppm'lerde üç sinyal görülmüştür. Bu sinyaller aromatik yapıda mümkün değildir. Ancak üç sinyal tek bir sinyal olarak gözlenir. ¹¹B-NMR'da tetrahedral çevrede bulunan bor atomlarına ait 7,0-12,0 ppm aralıklarında geniş sinyaller görülmesi yapıya borun yapıya girdiğini göstermektedir (Barba *et al.* 2001).

Özellikle ¹³C-NMR ve ¹H-NMR spektrumları bileşiklerin asimetric doğalarına dayandırılmıştır. Yani asimetric yapıda olanlar ile uygun çözücülerde çözünen maddeler için genellikle NMR yöntemleri çok uygun yöntemlerdendir.

Literatürde çoğunlukla Schiff bazlarının arilboronik asitler ile yapmış oldukları komplekslerin üzerinde çalışmalara şahit olmaktayız. Çok ender olarak Schiff bazlarının borik asit ile yaptıkları kompleksler üzerine yapılan çalışmalarda vardır. Ancak bunlar çok az sayıdadır. Bu alanda yapılan çalışmalarda oldukça sınırlı kalmıştır. Çünkü borik asit formunda bulunan borun sulu çözeltileri oldukça kararlı, düşük reaktiviteye sahip ve spektroskopik ölçümlere uygun komplekslerini elde etmek oldukça zordur.

Salen Schiff bazının değişik sübstituentli türlerinin borik asitle reaksiyonları ile ilgili yapılan çalışmaların birinde (Vargas *et al.* 2004), dinükleer ve trinükleer bor kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 2.36).



Şekil 2.36 Salen ve salen türevlerinden elde edilen bor kompleksleri

Elde edilen ürünlerin polar çözücüler kullanıldığında tekrar kendini meydana getiren bileşenlere dönme özellikleri bulunmaktadır. Sentezlenen komplekslerin ancak üç adedi X-ışınları tek kristal analizi yöntemiyle aydınlatılmıştır. Ayrıca, salen ligandlı bütün dinükleer komplekslerin tetrahedral yapıda buldukları, trinükleer komplekslerin ise, Lewis asidik özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen bileşiklerin IR spektrumlarında azometin bağına ait gerilme titreşimleri 1618–1651 cm⁻¹

arasında bulunmuştur. Bu değerler ligandın azometin bağının gösterdiği gerilme titreşimleri ile kıyaslandığında $\Delta\nu= 4-22 \text{ cm}^{-1}$ lik yüksek dalga sayılarına kaydıkları gözlenmiştir. B-OH bağına ait IR absorsiyonları $3357-3429 \text{ cm}^{-1}$ arasında, B-O titreşimleri ise, $1371-1408 \text{ cm}^{-1}$ arasında görülmüştür (Vargas *et al.* 2004). Ayrıca başka bir çalışmada; üçlü koordinasyonda bulunan bor komplekslerinin IR spektrumlarında; B-O bağ titreşimlerinin ise $1200-1500 \text{ cm}^{-1}$ arasında bandlar gösterdiği rapor edilmektedir (Atwood *et al.* 2005). Ayrıca komplekslerde $1702-1706 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen band C=O grubuna aittir (Barba *et al.* 2001).

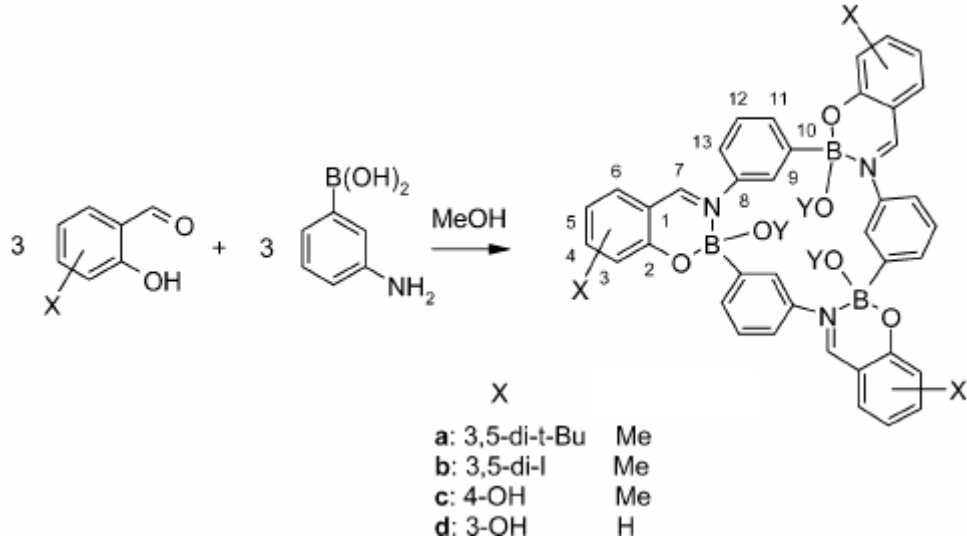
Görüldüğü üzere ligandın ve bor bileşiklerinin türüne bağlı olarak mono-, di-, tri- ve tetranükleer bor kompleksleri oluşabilmektedir. Kompleks oluşumlarında; Schiff bazlarının geometrisi, kararlılığı, hidrojen bağları, elektrostatik ve sterik faktörler oldukça etkin rol oynar. Bir solvent bir Schiff bazını daha kararlı hale getirdiği gibi bazen de daha kararsız hale getirebilmektedir. Örneğin salen türü Schiff bazlarının geometrik yapısı, katyonik türlere uyumu artırmaktadır (Giacomelli *et al.* 1985, Taştekin *et al.* 1998). Komplekslerde ayrıca molekül içi (intra) ve moleküllerarası (inter) kovalent olmayan etkileşimler, örneğin C-H_{imin}...O, C-H_{aril}...O, C-H_{alif}...O ve C-H ... π hidrojen (Ph) bağları, sıklıkla görülür (Lewinski *et al.* 2005). Bu tür molekül içi ve moleküllerarası hidrojen bağları yapıları daha da kararlı hale getirmektedir. Moleküllerarası hidrojen bağlarına sahip komplekslerde, birim hücrenin c-ekseni boyunca polimerik zincir oluşma özelliği de bulunmaktadır (Nazır *et al.* 2006)

Kompleks oluşumuna solvent etkisi üzerine yapılan bir çalışmada; salen türü Schiff bazlarının etil alkol, toluen ve asetonitril ortamında reaksiyonları ve izole edilen komplekslerin bimetalik boranatlar (boronik esterler) olduğu görülmüştür. Toluen ve asetonitril ortamında komplekslerin kapalı ve yedi veya sekiz üyeli heterosiklik halkalı oldukları ancak etil alkol ortamında açık formda bimetalik boranatlar elde edilmiştir. Komplekslerin açık veya kapalı yapıda olmaları yani farklı konfigürasyon ve konformasyon da elde edilmeleri, salisilidene bağlı grupların sterik ve/veya molekül içi $\pi-\pi$ etkileşimlerinin itme etkilerine bağlı olduğu ifade edilmektedir. Öte yandan elde edilen komplekslerin açık ve kapalı bimetalik formülleri aynı olsa da bunlarını fiziksel

özellikleri farklıdır. Kapalı formda bulunan boranatların erime noktaları daha yüksek (>300 °C) ve çözünürlükleri daha az olduğu rapor edilmektedir (Sánchez *et al.* 2001).

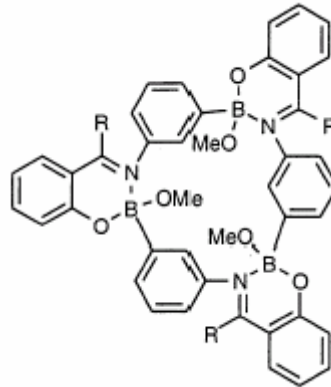
Kompleks oluşumuna Schiff bazlarının ve boronik asitlerin stokiyometrisi de etki etmektedir. Örneğin çeşitli salen tipli (N,N'-etilen-bis-(2-hidroksi)benzilidenimin) Schiff bazlarının 1:2 oranında birleşmesinden dinükleer, fazladan kullanılan boronik asit ile trinükleer okso-köprülü boranatlar elde edilmiştir. Salen ve türevlerinin asetonitril ortamında fenil boronik asit ile reaksiyonlarında oluşan dinükleer boranatlarda her bor atomuna bağlı fenil grubu varken, trinükleer yapılarda B-C kovalent bağı kuvvetli bir bağ olmasına karşın, B-fenil bağının kırılıp yerine B-O bağlarının oluşması ilginçtir. Komplekslerin ¹H-NMR verilerinde imin-CH rezonansları $\delta=8,02-8,62$ ppm aralığında singlet olarak görülmüştür. IR-spektrumları incelendiğinde Schiff bazlarının azometin bağına ait gerilme titreşimleri $1639-1644\text{ cm}^{-1}$ arasında iken komplekslerinde $6-16\text{ cm}^{-1}$ 'lik daha yüksek dalga sayısına kayma görülmüştür. Daha yüksek dalga sayısına kayma, intramoleküler N \rightarrow B koordinasyonunun azometin bağındaki elektron yoğunluğunu azaltmasından kaynaklandığı ileri sürülmektedir (Sánchez *et al.* 2001).

Barba ve arkadaşlarının (2006) yaptığı ve Şekil 2.37'de reaksiyonu gösterildiği gibi yapılan çalışmada ise, salisilaldehit türevleri ile aminofenilboronik asitin metil alkol içinde reaksiyonundan yüksek erime noktalarına sahip (>370 °C) trimerik bor kompleksleri elde edilmiştir. Çanak-tip şekline sahip makrosiklik komplekste üç tane N \rightarrow B koordinasyon bağının oluşumu oligomerizasyonu desteklemektedir. Ayrıca kompleks olumunda metanolisis reaksiyonu gerçekleşerek B-OH oluşumu yerine B-OMe oluşumu gözlenerek, N \rightarrow B koordinasyon bağlarına ait bağ uzunlukları $1,595-1,647\text{ Å}$ arası, metanolisisten ötürü iki tür B-O bağ uzunluğu tespit edilmiştir. B-O_(Ar.) bağları için, $1,477-1,503\text{ Å}$ arası, B-OMe bağları için, $1,413-1,443\text{ Å}$ arası, C-B bağları için, $1,592-1,601\text{ Å}$ arası, C=N(imin) bağlarına ait uzunluklar ise $1,268-1,305\text{ Å}$ arasında olduğu rapor edilmektedir (Barba *et al.* 2006).



Şekil 2.37 Trimerik bor komplekslerinin oluşumu

Aynı şekilde 3-aminofenilboronik asit ile 2-hidroksiasetofenonun kondenzasyonundan elde edilen makrosiklik boronat trimerik yapıdadır. Şekil 2.37’de gösterilen. *trimetoksi-[tris-[μ-(3-fenil-κC) imino-κN]etilfenolato-(2-)-κO]tribor* kompleksinde N→B bağ uzunluğunu 1,632 Å, siklik tarafta olan B-O_(Ar) bağ uzunluğu 1,482 Å ve siklik tarafta olmayan yani B-OMe uzunluğu ise, 1,413 Å olarak birbirlerinden farklıdır. Ayrıca üç dişli Schiff bazlarından türetilen komplekslerde O-B-O bağ açıları geniş, O-B-N bağ açıları ise, küçük oldukları görülmüştür (Barba *et al.*2001).



Şekil 2.38 Trimetoksi-[tris-[μ-(3-fenil-κC) imino-κN]etilfenolato-(2-)-κO] tribor kompleksinin yapısı

Literatürde heteroatomlu bor kompleksleri üzerine çalışmalar da bulunmaktadır. Örneğin değişik Schiff bazlarının In(III) metali ile elde edilen kompleksine B veya Al girdiğinde heterometalik türevler elde edilmiştir. Schiff bazlarının azometin bağına ait karakteristik dalga sayısı ($\nu=1610 \text{ cm}^{-1}$) heterometalik yapılarda yüksek dalga sayısına kaymıştır. Yüksek dalga sayısına kayma ($\Delta\nu\approx 25-30 \text{ cm}^{-1}$) azometin azotunun zayıf koordinasyonda bulunduğu bir ifadesidir (Bansal *et al.* 2003).

Al-Schiff bazlı kompleksler elde edilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada ise ilginç denilecek bir şekilde heteroatomlu bor kompleksleri elde edilmiştir. Salen türevli Schiff bazının alüminyum ile kompleksi sentezlenirken borosilikatlı camdan yapıya bor bağlanarak heterometalik (Al ve B) kompleks elde edilmiştir. boroaluminat yapıda Al-O-B-O-Al bağlantısı şeklinde bağlanma görülmüştür. Borat grubu Alüminyum merkezleri arasında sanki bir köprü görevi yapmıştır (Atwood *et al.* 2005). Bunun sebebi alkali ortamda borosilikat yapıdan borun ayrılmasıdır (Ledieu *et al.* 2004).

Ligandların, $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde birçok proton sinyali, kompleksleşme sonucu önemli değişikliğe uğrarlar. Bu bazen kimyasal kayma şeklinde pikler gözlenirken bazen de pikler kaybolur. Örneğin N,N'-bis (salisiliden)-1,2-etilendiamin (salen) Schiff bazının OH proton sinyali 13,69 ppm'de gözlenirken, Pd(II) ile yaptığı komplekslerinde kaybolmaktadır. Keza imin protonun 8,41 ppm'de görülen pik aynı komplekste 7,69 ppm'lik yüksek alana kaymaktadır. Bu tür değişimler özellikle kromofor grubu içeren yapılarda görülmektedir. Alifatik protonlar kompleksleşme öncesi veya sonrasında önemli değişikliğe uğramazlar (Dyers *et al.* 2006).

Bazı Schiff bazları ile komplekslerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları azometin grubuna piklerin kimyasal kaymalarında büyük farklar görülebilmektedir. Bazı komplekslerde düşük frekanslarda kimyasal kaymalar gözlenirken bazılarında ise indüktif etkilerden dolayı yüksek frekansta kimyasal kaymalar görülebilmektedir (Barba *et al.* 2005).

Bor komplekslerinin ligandlara göre spektral özellikleri (IR, NMR ve UV gibi) değiştiğini gösteren birçok yayın vardır. Schiff bazları ile alkali katyonları arasındaki stokiyometri, katyonun katı halde olması, çözücü ve ortam şartları kompleksin denge oluşumunu etkileyen faktörlerdir. Böyle bir etki yakın UV-görünür alan spektrumlarından görülebilmektedir. Örneğin solvent polaritesinin artması ile λ_{\max} ve absorpsiyon bandlarının şiddeti azalmaktadır. Ortamda bazı katyonik girişimlerde aynı etki yaratmaktadır (Giacomelli *et al.* 1985).

Özellikle IR ve NMR verilerinden yararlanarak liganda bor atomunun bağlanıp bağlanmadığı yönünde bir fikre sahip olabilmekteyiz. Örneğin bir ligandın 1100 cm^{-1} civarında verdiği kuvvetli absorpsiyon bandı, C-O gerilim titreşimi göstermektedir. Bu değer bor komplekslerinde $1095\text{-}1088\text{ cm}^{-1}$ aralığında daha düşük dalga sayısına kayabilir. Bu kayma muhtemelen bor ile oksijen arasında bağlanmasının dolayısıyla C-O bağının zayıflamasından kaynaklanır. Bunlardan başka altı üyeli heterosiklik aromatik halkalarına ait $1605, 1575, 1480$ ve 1430 cm^{-1} yakınlarındaki absorpsiyon bandları ile $1590, 1490$ ve 1400 cm^{-1} civarlarında beş üyeli heterosiklik aromatik grupların absorpsiyon bandları kompleks oluşumundan etkilenmeden aynı dalga sayısında spektrum verebilirler.

Literatürdeki bor komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde; C=N bağ gerilmesi ait absorpsiyon pikleri, N \rightarrow B koordinasyon bağının oluşumundan ötürü Schiff bazının azometin bağına ait spesifik absorpsiyon piklerine göre bazen daha yüksek bazen de daha düşük değerlere kaymaktadır (Rodriguez *et al.* 2005).

Bor komplekslerinde ligandtan farklı olarak $1550\text{-}1525\text{ cm}^{-1}$ ve $1380\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde yeni bandlar görülür. Bu bandlar sırasıyla $\nu(\text{B}\rightarrow\text{N})$ ve $\nu(\text{B}\rightarrow\text{O})$ bağlarına ait değerlerdir. Ayrıca $1285\text{-}1245\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen kuvvetli bir absorpsiyon bandı da $\nu(\text{Ph}\text{-B})$ grubuna aittir (Nagpal and Singh 2004).

Kükürt içeren Schiff bazlarında ise; 2550-2600 cm^{-1} , 600-700 cm^{-1} ve 450-550 cm^{-1} bölgelerinde sırasıyla $\nu(\text{S-H})$ (alifatik), $\nu(\text{C-S})$, $\nu(\text{S-S})$ bağlarına ait spesifik absorpsiyon pikleri (Nakamoto 1980, Lambert *et al.* 2001) ve tiyolu Schiff bazlarının komplekslerinde görülen 700-870 cm^{-1} , 1520-1550 cm^{-1} ve 1230-1245 cm^{-1} aralığındaki bandlar ise, sırasıyla $\nu(\text{B-S})$, $\nu(\text{B}\rightarrow\text{N})$ ve $\nu(\text{Ph-B})$ bağlarına aittir (Singh and Biyala 2006, Gaur *et al.* 2007). Başka bir tiyoiminli bor kompleksleri ile yapılan çalışmada ise, IR spektrumları $\nu(\text{B}\rightarrow\text{N})$ ve $\nu(\text{B-S})$ bağlarına ait titreşim bantları sırasıyla 1560-1540 cm^{-1} ve 730-750 cm^{-1} aralığında tespit edilmiştir (Singh *et al.* 1999). Ayrıca C-S bağı, C-O bağından daha sağlam olduğundan C-S bağına ait titreşim bantları daha kararlı olduğu bilinmektedir (Uyar 1998).

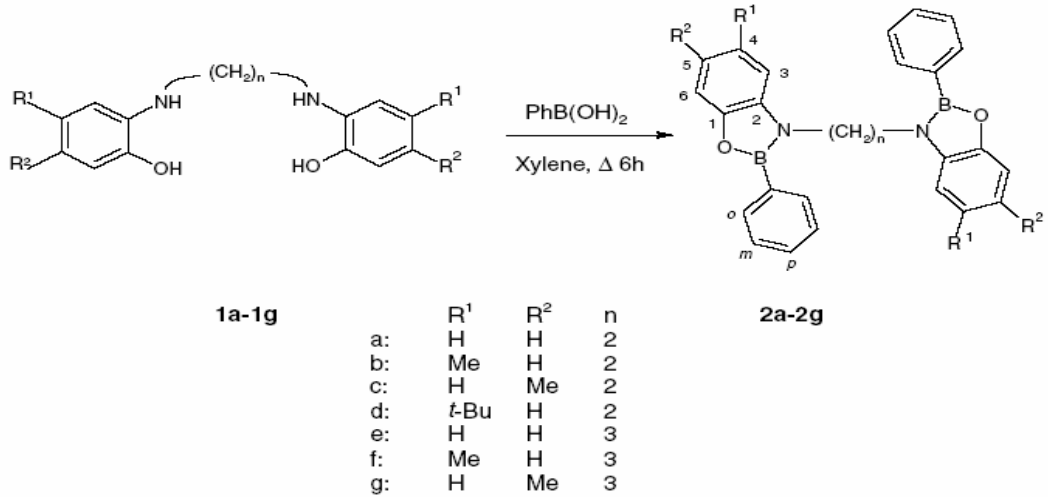
Öte yandan organoboron (III) ve tiyoiminli komplekslerin IR spektrumları azometin grubu için 1550–1630 cm^{-1} 'lik alanda görülmekte ve tiyoiminli Schiff bazına ait azometin grubuna ait 1600 cm^{-1} 'deki titreşim, kompleks oluşumunda 10-20 cm^{-1} 'lik yüksek dalga sayısında kaymaların olduğu gözlenmiştir. Yüksek dalga sayısında kaymalar bağ sayısının artmasından yani azometin azotu ile bor atomunun koordinasyon bağına oluşumundan kaynaklandığı ifade edilmektedir. Düşük dalga sayısında kayma gözlenmesi ise koordinasyonun gerçekleşmediği şekilde de yorumlanmaktadır (Singh and Biyala 2006).

Aynı şekilde; $^1\text{H-NMR}$ 'da $\delta=12,48-13,08$ ppm arasında geniş singlet spektrum, ligandın -OH grubunun protonuna işaret etmektedir. Bor komplekslerinde koordinasyondan ötürü bu sinyaller kaybolur. Keza ligandın azometin grubuna ait proton sinyali $\delta=8,32-8,80$ ppm aralığında görülürken $\text{N}\rightarrow\text{B}$ koordinasyon bağından ötürü daha düşük alana kayma gösterir (Singh *et al.* 2004).

Schiff bazlarının indirgenmiş türleri ile ilgili bor komplekslerine ait yayın sayısı da oldukça sınırlıdır. Schiff bazlarının indirgen hale getirilmesi, diğer bir deyişle imin türlerini amin türlerine dönüştürme amacıyla çok güçlü indirgeyici madde olan sodyumborhidrür (NaBH_4) kullanılır (Sridharan *et al.* 2004).

İmin ligandlarında olduğu gibi, amin ligandlarından elde edilen komplekslerin de farklı yapısal, elektronik ve katalitik özellikleri bulunmaktadır. Örneğin salen Schiff bazı ile elde edilen bor bileşiklerinde dörtlü koordineli kompleksleri oluşurken, aynı Schiff bazının indirgenmiş türünün bor alkoksitler veya siloksitler ile üçlü koordineli binükleer kompleksler vermektedir. Bu bileşikler, hava ve neme salen Schiff bazlı bor bileşiklerine nazaran daha kararsızdırlar. Bu durum Schiff bazlarının indirgenmiş türlerinden elde edilen bor komplekslerinde görülen düşük koordinasyon kaynaklanmaktadır. Ancak Schiff bazlarının indirgenmiş türleri ile elde edilen bor kompleksleri Lewis asit uygulamalarında salen türü Schiff bazının bor komplekslerine göre daha uygun bileşiklerdir. Örneğin bu bileşikler organofosfor bileşiklerinde bağlayıcı Lewis bazları olarak kullanılabilir (Mitra *et al.* 2006).

Schiff bazlarının indirgenmiş türlerini kullanarak yapılan bir çalışmada (Barba *et al.* 2004), ONNO donör atomlarına sahip dört dişli Schiff bazlarının indirgenmiş türlerinin fenilboronik asit ile reaksiyonundan oluşan ve Şekil 2.37’de gösterilen CCNBO beş halkalı bisoksazaborolidinler elde edilmiştir.



Şekil 2.39 Bisoksazaborolidinlerin sentezi

Bu kompleksler trigonal geometriye sahipken, ONOO donör atomlarına sahip Schiff bazlarının fenilboronik asit reaksiyonundan elde edilen kompleksler tetrahedral geometride monomerik ve dimerik bor kompleksleri şeklinde oluşmuştur. Bu yapılardan

yalnız (2e)'nin yapısı X-ışınları tek kristal analizi yöntemiyle aydınlatılmıştır. Bu tür bileşiklerin eldesinde yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (ksilen gibi) kullanılmıştır. Aksi takdirde ligandın amin grubunun hidrojenin reaksiyon sonunda fenil boronik asitle yer değiştirmesi ve bor-azot kovalent bağın oluşumunu engellemesi sözkonusudur. Ayrıca üçgensel düzlem geometriye sahip bor komplekslerinin ¹¹B-NMR spektrumlarında 32,0 ile 34,4 ppm arasında bir tek ve geniş sinyaller görülmüştür. Tetrahedral geometrinin karakteristik kimyasal kayma değerleri 7,9 ve 8,7 ppm aralığında görülmektedir (Barba *et al.* 2004, Rodriguez *et al.* 2005).

Pinakolformilfenilboronik asitlerin (FPBpin) ile 2-aminofenolün kondenzasyonu sonucu oluşan B-O-B köprülü ve 7 halkalı dimer komplekslerde ise, üçlü koordinasyonlu ve tetrahedral çevrede bulunan bor atomlarının ¹¹B-NMR spektrumları 30-31 ppm'de geniş bir pik verdikleri tespit edilmiştir (Norman *et al.* 2002). Ayrıca pik alan şiddetleri bor konsantrasyonları ile doğru orantılı değişmektedir (Matsuo *et al.* 2004).

2.6 Bor Tayini Yöntemleri

Bor'un doğada ve yaşamda kullanılan birçok eşyada olması hassas tayinlerini sınırlamaktadır. Ayrıca basit analitik yöntemlerle düşük tayin sınırlarında bor tayinleri yapılamamaktadır. Bor tayinleri için değişik ve çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri kolorimetrik, spektrofotometrik ve iyonometrik yöntemlerdir.

2.6.1 Kolorimetrik yöntemler

Bor tayinleri için çözeltilerin renk değişimlerini sağlamaya yönelik özel maddeler kullanarak spektrofotometrik yöntemler bulunmaktadır (Williams 1979). Bu yöntemlerde; Azometin-H, Curcumin, Karmin, Metilen mavisi vb. gibi reaktantların bor ile kolorimetrik reaksiyonları sonucu spektrofotometrik ölçümler alınmaktadır. Örneğin ilk olarak Capelle tarafından 1964 yılında önerilen Azometin-H (8-hidroksi-1-(salisilidenamino)-3,6-naftalendisülfonik asit) yöntemi, doğal ve atık sularda, toprakta

ve bitkilerde bor tayini için kullanılmıştır. Tayinlerde Azometin-H renklendirici madde olarak kullanılmaktadır. Borik asit ile reaksiyonları sonucu oluşan şelat kompleksler UV-görünür alanda bir absorpsiyon piki verir (Matsuo *et al.* 2004). Aynı şekilde Curcumin'e dayalı spektrofotometrik yöntemde ise, kahverengi-kırmızı renkte elde edilen bor kompleksleri, pH=1'de ve 545 nm'de maksimum absorbansta yüksek saflıkta yarı-iletken silikon içinde 3 ppb tayin alt sınırında bor tayini yapılmıştır (Parashar *et al.* 1989).

Azometin-H'a dayalı olarak yapılan spektrofotometrik bor tayinleri ise, literatürde en çok kullanılan kolorimetrik yöntemdir. Bu yöntem diğerlerine göre daha hızlı, daha duyarlı ve derişik asidik ortama gereksinim duyulmaksızın ve nispeten daha fazla tekrarlı ölçümler almaya uygun bir yöntemdir. Özellikle suda bor tayinlerinde girişim etkisinin az olmasından ve tayin sınırının 0,02 ppm'e kadar olmasından bu yöntem daha çok tercih edilmektedir (Lopez *et al.* 1993, Harp 1996). Ayrıca; Zenki ve arkadaşları (1989) tarafından yapılan benzer bir çalışmada; Azometin-H'ın bir türevi olan Azomerin-HR'nin (1-(2,4-dihidroksibenzildenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit) bor tayinlerinde duyarlılığı 3-5 kat daha arttığı ancak Al, Cu, Fe, Ti ve Zr'dan kaynaklanan girişimlerden fazlaca etkilendiği rapor edilmiştir.

Genelde spektrofotometrik yöntemler özellikle Al, Cu, Fe, Zn ve Mo elementlerinin girişimlerinden etkilenmektedir. Girişimler yöntemin duyarlılığını azaltmakta ve böylelikle borun gerçekte olduğundan daha düşük konsantrasyonlarda tayinine yol açmaktadır (Evans *et al.* 1994).

2.6.2 Fluorimetrik yöntemler

Bor, derişik asit ortamında, birçok madde ile floresant bileşikler oluşturur. Fluorimetrik ölçüme uygun analit elde etmek amacıyla çoğu kez Alirazin Red S (1,2-dihidroksi antrakuinon-3-sülfonik asit Na tuzu) ve kromotropik asit kullanılır. Floresant türde elde edilmiş bor bileşiklerinin sürekli akış (FI) fluorimetrik ve spektrofluorimetrik yöntemlerle analizleri de böylelikle mümkün olmaktadır (Krejčova and Cernohorsky

2003). Örneğin bitki dallarında, gübrelerde ve sularda bor tayini kromotropik asidi fluorimetrik reaktant olarak kullanılmasıyla fluorimetrik analizler yapılmıştır (Motomizu *et al.* 1991). Alizarin Red-S kullanılarak yapılan fluorimetrik tayinlerde 0,34 ppm mertebesinde bor analizi yapıldığı rapor edilmektedir (Chimpalee *et al.* 1993).

Fluorimetrik yöntemler; fotometrik yöntemlere göre daha duyarlıdır. Ancak fluorimetrik analizlerde çok fazla ve değişik girişimlerin olabileceği ayrıca ortam sıcaklığı ve pH etkilerinin fazla görülmesi dezavantaj yaratmaktadır. Bu yüzden fluorimetrik yöntemlerin kolorimetrik yöntemlere göre yaygın kullanımları yoktur (Krejcova and Cernohorsky 2003).

2.6.3 Spektrofotometrik yöntemler

Borun atomik spektroskopik yöntemlerle tayininde, genellikle bor atomunun absorpsiyon ve emisyon sinyallerinden yararlanılır. Ancak, bor erime noktası ve kaynama noktası çok yüksek bir element olduğundan, alevli absorpsiyon veya emisyon tekniklerinde yüksek sıcaklık şartını sağlayan diazotmonoksit-asetilen alevi kullanılmaktadır.

Bor tayinlerinin atomik absorpsiyon spektrometrisi yöntemi ile tayini sorunlu olmasına rağmen literatürde başarılı çalışmalar yapıldığını görmekteyiz. Böyle bir çalışmada; bor lambası, kimyasal modifiyer olarak tungsten (W) kullanılarak biyolojik örneklerde bor, grafit fırın (GF)-AAS yöntemi ile doğrudan analiz edilmiştir. Bu amaçla; dalga boyunun 299,8 nm'ye ayarlanması ve pirolisisin 500 °C'da yapılmasıyla, borun 0,3-2 µg/g tayin alt sınırına ulaşılmıştır. Bor elementinin sıcaklığa oldukça dayanıklı karbürlerini verme eğilimi ve buna bağlı olarak geniş sinyallerin oluşmasından ötürü bellek etkisi AAS yöntemi ile bor tayini oldukça zorlaşmaktadır. Bu sorun her ölçüm sonrasında 50 ppm'lik 10 µl NaF çözeltisi ile yıkama yapılarak azaltılmıştır. Bunun yanı sıra analitin kararlı oksitlerini de atomize etmek zordur ve bunlar kolaylıkla pirolisis basamağında kaybolurlar. Bu durum borun düşük hassasiyetle ölçümlerine yol açar. Bu yüzden ölçümlerde kimyasal modifiyeler örneğin tungsten, sitrik asit ve NH₄NO₃ kullanılır.

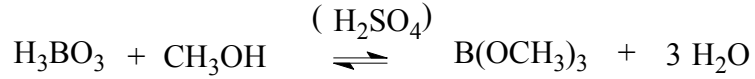
Özellikle karışım halinde kullanılan kimyasal modifiyeler borun yüksek ısısız kararlılığa ulaşmalarını sağlamaktadır (Resano *et al.* 2006).

Benzer başka bir çalışmada ise, Buguera ve arkadaşları (2001), aynı şekilde modifiyerler kullanılarak kanda ve kemikte bor tayinlerini elektrotermal(ET)-AAS yöntemiyle yapmışlardır. Bu yöntemde ise, platform zirkonyum ile kaplanarak Ca, Mg, W veya Zr modifiyer olarak kullanılmıştır. Özellikle Zr'nin modifiyer olarak kullanılması durumunda yüksek pirolisis sıcaklıklarında bile analit kaybının olmadığı gözlenmiştir.

Gerek AES gerekse, AAS yöntemleri ile elementel bor tayinleri yapılabilmesi ve iyi sonuçların alınabilmesi amacıyla genellikle borun ayırma ve ön deriştirme işlemlerine tabi tutulmaları gerekmektedir. Ancak bu işlemlerin yapılmasına rağmen her iki yöntemde zayıf duyarlılıkları ve ciddi bellek (memory) etkisi olduğu ve kimyasal girişim etkilerinin olduğu tespit edilmiştir (Gloria *et al.* 1994).

Özellikle alev tekniklerinde; örneğin FAA ve FAE spektrometride, çoğunlukla matriks ortamından borun ayrılma işlemleri ile yetersiz tayin sınırı olmasından ötürü pek fazla tercih edilmemektedir.

Alevli atomik emisyon spektrofotometri (FAES) yöntemi pek fazla tercih edilmemesine rağmen bir çok durumda da bu yöntem ile olumlu sonuçlar alınmıştır. Böyle bir çalışmada, trimetoksibor bileşiği uçucu olduğundan, bu bileşiğin verdiği moleküler emisyon bandları kullanılarak da analizler yapılabilmektedir. Alev emisyon spektrofotometrisi yöntemi ile bortrimetoksit bileşiğinin daha düşük sıcaklıklarda çalışılan hava-asetilen alevindeki emisyon bandlarından yararlanılarak yapılan çalışmaların birinde; aşağıdaki reaksiyonu gösterildiği gibi, H₂SO₄'lü ortamda metil borat (nemsiz ortamda kararlı) oluşumu ile 547,8 nm dalga boyunda herhangi bir ön deriştirme yapılmaksızın ölçüm yapılarak, tayin alt sınırı 2,96 µg/ml'de bor elementi tayini yapılabilmektedir. Ayrıca; ortamın nem oranını azaltması amacıyla kullanılan H₂SO₄'ün emisyon sinyalini arttırdığı da rapor edilmiştir (Sarica and Ertaş 2001).



Bir başka yayında ise, bor oksit oluşumu ile 548 nm dalgaboyunda, alevli emisyon spektrofotometrisi yöntemi ile yapılan tayinin tayin alt sınırı 0,2 µg olarak tespit edilmiştir (Siemer 1982).

Borun oksitleri, nitritleri ve karbürlerinin çok yüksek termal kararlılıkları bulunduğundan AES ile birlikte daha enerjik uyarma kaynaklarına örneğin çift endüklenmiş plazma (ICP) veya doğru akımlı plazma (DCP) daha çok tercih edilmektedir.

2.6.4 Plazma kaynaklı yöntemler

Günümüzde plazma kaynaklı yöntemlerin çok yüksek duyarlılıkları ve düşük tayin sınırlarının olması nedeniyle bor tayinlerinde sıklıkla başvurulan yöntemler olmuşlardır. Bu tayinler özellikle zaman tüketen nükleer yöntemlere göre daha hızlıdır. Plazma kaynaklı yöntemler birkaç çeşittir. Bunlardan en önemlileri; doğru akımlı plazma (DCP) (Urasa 1984), çift endüklenmiş plazma (ICP), (Kempster *et al.* 1989, Evans and Caruso 1993), mikrodalga endüklenmiş plazma (MIP), ısısal boşaltımlı plazma (GDP) olarak sayılabilir (Sah 1995).

Plazmalar genellikle çok sayıda gaz veya gaz karışımından elde edilmektedir. İyonlaştırmanın argon gazı yapıldığı cihazlara ICP denilmektedir. ICP yöntemi çoğunlukla detektör cinsine göre ikiye ayrılmaktadır. Bunlar: ICP-OES (plazma kaynaklı optikli emisyon spektrometrisi) ve ICP-MS (plazma kaynaklı kütle spektrometrisi) yöntemleridir. Bu iki yöntemle aynı anda birçok element analizi yapılabilmesinin yanı sıra yüksek duyarlılıklarının olması, düşük tayin sınırlarına ulaşılabilmesi ve hızlı olmaları önemli özelliklerindedir (Krejčova and Cernohorsky 2003).

ICP-OES yönteminin kullanılmasıyla birlikte literatürde tayinleri sorun olarak adlandırılan elementlerden bor, kükürt ve molibden gibi elementlerin numune içindeki eser miktarları, aynı anda diğer bazı elementlerle birlikte tayinlerini olası kılmıştır. Bu yöntemle borun toprak ve bitki özünde analizleri 10-15 µg/l mertebesinde gerçekleşmiştir. Ancak numunede bulunan Fe, Si, Ni, Cr ve Al gibi elementler Bor tayinlerinde girişim yaptıkları da rapor edilmiştir. Bu yüzden analiz öncesi ayırma işlemlerinin yapılması zorunlu görülmüştür (Ciba and Smolec 1993, Kavipurapu *et al.* 1993). Bu tür çeşitli girişimlerin olması, besin ve tıbbi uygulamalarda; bu yöntem ile bor analizlerinin yapılmasının olası olmadığı bildirilmiştir (Pollmann 1993, Banuelos 1994).

ICP-MS yöntemi ise, bor analizleri için daha sıklıkla başvurulan bir yöntemdir. Özellikle biyolojik numunelerde bor izotop oranlarının tayini bu yöntemle yapılmaktadır. Bor tayinlerde görülen zaman kaybını azaltması, yüksek duyarlılığı, düşük tayin sınırları ve ¹⁰B ve ¹¹B izotop oranları ile numunedeki toplam bor konsantrasyonlarının tespitinin kolay olması nedenleri ile bilinen tüm tayin yöntemlerine göre daha üstündür (Vanhoe *et al.* 1993, Evans and Krähenbühl 1994). Rapor edilen tayin sınırı ppb seviyelerindedir. Örneğin biyolojik numunelerde 1 ppb ile 3 ppb arasında, deniz suyunda 0,15 ppb ve insan kanında 0,5 ppb seviyelerinde tayinler yapılabilmektedir (Stotesbury *et al.* 1989, Gregoire 1990). Dolayısıyla bor tayinleri için en geçerli analitik yöntemin ICP-MS yöntemi olduğu görülmektedir.

Çok sıklıkla kullanılmazsa bile, diğer bazı tayin yöntemleri de vardır. Bunlardan bazıları: Termal İyonlaşma Kütle Spektrometrisi (TIMS), İkincil İyon Kütle Spektrometrisi (SIMS), Spark Kaynaklı Kütle Spektrometrisi (SSMS) ve Nötron Aktivasyon Analiz (NAA) yöntemleridir (Lukaszew *et al.* 1988, Xiao 1988, Ward 1990). Bu yöntemlerden Termal İyonlaşmalı Kütle Spektrometrisi (TIMS), yüksek hassasiyetinden ötürü birçok uygulamada tercih edilmektedir.

2.6.5 İyonometrik yöntemler

İyonometrik yöntem çok yaygın ve kabul gören bir yöntem olmamasına karşın özellikle cam, kaya, mineral teknolojilerinde ve çevresel atıkların bor tayinlerinde hala başvurulan yöntemlerden birisidir (Wood and Nicholson 1994). Ancak iyonometrik yöntem ile yapılacak tayinlerde borun matriks numunden ayrılma işlemi mutlaka yapılmalıdır (Imato *et al.* 1990).

Bu amaçla doğrultusunda yapılacak tayinde; öncelikle borun matriks numunden ayrılması için HF ile etkileştirilmesi ve böylelikle tetrafloroborat iyonuna (BF_4^-) dönüştürülmesi ve uygun BF_4^- seçici elektrodlarla ölçümleri potansiyometrik olarak tayini yapılabilir. Potansiyometri ve iyon kromatografisi BF_4^- miktarını tayin etmek için en uygun yöntemlerdir. Bu yöntemlerle bir çözelti içindeki toplam bor tayini yapılmaktadır (Katagiri *et al.* 2006).

Bor'un potansiyometrik olarak tayinlerinde; öncelikle borun matriks numunden ayrılması işlemi bu yöntemin yaygın ve sıklıkla başvurulan bir yöntem olmasını engellemektedir.

Literatürdeki Schiff bazlarının bor bileşikleriyle elde edilen komplekslerine ait çalışmaların incelenmesi sonucunda;

1. Değişik Schiff bazlarının farklı bor bileşikleriyle reaksiyonlarından ortam parametrelerine bağlı olarak mono- di- tri ve tetra yapıda bor komplekslerinin oluşabildiği,
2. Sübstituentlerin bazı boranat kompleksleri üzerinde herhangi bir etki yapmadığı, bazılarında ise, elektronik ve sterik etkilerden dolayı komplekslerin N→B koordine bağı ve B-O kovalent bağ uzunlukları ile bağ açılarının değiştirdiğini, dolayısıyla trigonal, tetrahedral geometrik çevrede bulunan bor bileşiklerinde geometrik yapılarının

çarpıklaştığı ve bazı durumlarda ise, Schiff bazlarında veya bor bileşiklerinde bulunan sübsituentlerin kompleks oluşumunu engellediği,

3. B-O kovalent ve $N \rightarrow B$ koordine bağlarının varlığından ötürü komplekslerin daha kararlı bir özelliğe sahip oldukları,

4. Schiff bazlarının IR spektrumlarında, C=N bağının asimetric gerilmesine karşılık gelen ve $1670-1600 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında kuvvetli absorpsiyon değerlerinin komplekslerinde daha düşük veya yüksek frekanslara kaydığı ve bu durumun koordinasyonu varlığını gösterdiği,

5. $^{12}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{11}\text{B-NMR}$ spektrum piklerinde yalın haldeki Schiff bazlarına kıyasla komplekslerin spektrumlarında kimyasal kaymalar görüldüğü veya bazı piklerin kaybolduğunu,

6. Yeterli kristal büyüklüğüne ulaşabilen az sayıda bor kompleksinin yapısının X-ışınları tek kristal analizi yöntemi ile aydınlatılabildiği, X-ışınları tek kristal analizi yöntemine uygun kristal elde edilemediğinde bor kompleksi yapılarının IR, NMR ve MS gibi spektroskopik yöntemler yardımıyla aydınlatılabildiği,

7. Bor komplekslerinin elde edilme reaksiyonlarda, çözücü türü, sterik etki ve ortam pH'ı gibi parametrelerin oldukça önemli etkilerinin olduğu,

8. Sentezlenen bor komplekslerinde moleküllerarası ve molekül içi hidrojen bağlarının oluşabildiği ve bu durumun kompleks kararlılığına olumlu etkileri olduğu,

9. Bor analizi yöntemlerinden en hızlı ve duyarlılığı en yüksek yöntemin ICP-MS yöntemi olarak görüldüğü tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada ilk olarak Schiff bazları hazırlanmıştır. Daha sonraki safhalarda bunlardan bazılarının indirgenmiş türleri hazırlanmıştır. Schiff bazları veya Schiff bazlarının indirgenmiş türlerinin (aminlerin) borik asit veya fenil boronik asit ile oluşturabileceklerini düşündüğümüz kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazlarının ve bunların bor ile yaptıkları komplekslerin yapıları, spektral ve klasik analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Yapı aydınlatılmasında; erime noktası tayinleri, klasik/spektroskopik element analizleri (azot ve bor), IR/Raman spektroskopisi, X-ışınları tek kristal kırınım metresi ve termogravimetrik analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır.

3.1 Kullanılan Cihazlar

Element analizlerinden azot tayini Kjeldahl yöntemi ile Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalında yapılmıştır. Hazırlanan komplekslerin spektroskopik olarak bor tayinlerini yapabilmek amacıyla ilk olarak bölümümüzde bulunan HITACHI model UV-Görünür Alan Spektrofotometrisi ile analizleri yapılmaya çalışılmıştır. Ancak sonradan yine bölümümüzde bulunan GBC AvantaPM model atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı ile spektroskopik bir çalışma sonucu gerçekleştirilmiştir.

Schiff bazlarının ve elde edilen komplekslerin kızılötesi spektrumları bölümümüzde bulunan Mattson 1000 FTIR spektrometresi (KBr disk) ile yapılmıştır ve FIRST yazılım programı ile değerlendirilmiştir. Raman spektrumları, Kimya Mühendisliği bölümünde bulunan Enwave Optronics Raman Analyzer (Lazer) spektrometresi ile alınmıştır.

Erime noktalarının tayinleri ise, bölümde bulunan GALENKAMP erime noktası tayin cihazı ile yapılmıştır.

İzole edilen komplekslerden tek kristal halinde elde edilenlerin yapı çözümleri, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan R-AXIS RAPID-S tek kristal kırınım metresi ile $\text{MoK}\alpha$ ışını ile gerçekleştirilmiştir.

Termogravimetrik analizler, yine bölümümüzde bulunan SHIMADZU DTG-60H termal analiz cihazından yararlanmak suretiyle Schiff bazları ve komplekslerinin termogramları alınmıştır. Yapılan tüm analiz yöntemlerinde uygulanan işlemler aşağıda verilmiştir.

3.2 Numunelerin Parçalanması

Eritiş işlemi azot analizleri için numunenin çözünürleştirilmesi amacıyla yapılmıştır. Bu çalışmada, kompleksler $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ eritiş yöntemi ile parçalanmıştır. Uygulanan işlemler şöyledir: 0,1 mg duyarlılıkta tartılan numune Kjeldahl balonuna alınır. Üzerine saf yaklaşık 2 g K_2SO_4 ve 5 ml derişik H_2SO_4 ilave edilir. Bir kısıkaçla, spora 30° açıyla sabitlenen balon ısıtılır, SO_3 gazlarının uçmasını kısmen önleyebilmek için balonun ağzına küçük bir huni yerleştirilir ve köpürme olmaması için alev ayarlanır. Çözelti berraklaşınca kadar ısıtılmaya devam edilir. Daha sonra çözelti 100 ml'lik bir balon jojeye alınır ve üzerine saf su eklenerek 100 ml'ye tamamlanır.

Spektroskopik (AES) bor tayini için 0,1 mg duyarlılıkla tartılan 90-150 mg numune bir tüp içine konur. Üzerine 4'er damla önce HNO_3 ve sonra H_2O_2 konulur. Şiddetli olmayan bek ateşinde fazla köpürme olmasına izin vermeden yakılır. Köpürme duruncaya ve renksiz çözelti elde edilinceye kadar bu işleme devam edilir. Sonra ortamdaki fazla HNO_3 ve H_2O_2 uzaklaştırmak için tüp üzerine 1 damla H_2SO_4 eklenir ve ısıtmaya devam edilir. Beyaz SO_3 -duman çıkışı bittiğinde tam yanma gerçekleşmiştir.

3.3 Atomik Emisyon Spektrofotometrisi ile Bor Analizleri

Bek ateşi üzerinde yakma işlemi ile eritilmi gerçekleştirilen numuneler 0,1 ml H₂SO₄ ve 1,0 ml CH₃OH eklenir ve bidistile su ile hacmi 5 ml'ye tamamlanır. Metil borat haline d0nüşürülen numuneler AES ile ölçüme hazırdır.

Kalibrasyon için 1000 ppm'lik stok borik asit ç0zeltisinden 20-140 ppm arasında standart ç0zeltiler hazırlandıktan sonra cihazın slit genişliği 0,5 nm, dalgaboyu 547,8 nm, alevin hava/asetilen karışımında yakılması ile optimum emisyon parametreleri ayarlanır. Ölçümlerde en az üç tekrar yapılarak hesaplamalar yapılır.

3.4 Azot Tayinleri

Eritiş ile ç0zünürleştirilen ve belli hacimdeki numunelerden yaklaşık 20 ml Kjeldahl balonuna alınır. Kjeldahl yöntemi ile azot tayini şöyle yapılır: Balona alınam numune su buharı ile ısıtılır ve üzerine % 30'luk KOH veya NaOH ç0zeltisi gönderilir. Nötralleřen ç0zeltideki N, NH₃ gazına dönüşür. Oluşan NH₃ gazı, daha önceden hazırlanan ve bromofenol indikatörü ile renklendirilen doymuş H₃BO₃ ç0zeltisi içine damıtılır. Son ç0zelti yaklaşık 0,1 M ayarlı HCl ç0zeltisi ile titre edilir. Aynı işlemler kör numune üzerinde ayrıca yapılır. İşlemler her numune için en az üç kez tekrar edilir ve ortalama alınarak numunedeki azot yüzdesi hesaplanır.

3.5 Infrared/Raman Spektrumların Alınması

IR spektrumları için katı halde yaklaşık % 2-5 oranında olacak şekilde KBr disk halinde alınır. IR (KBr disk'te) spektrumları FTIR spektrometresinden alınır. FIRST programı ile değerlendirilir. Özellik arzeden fonksiyonel gruplara ait pikler tespit edilir. Raman spektrumları almak için numune katı halde doğrudan Enwave Optronics Raman Analyzer (Lazer) spektrometresine konulur ve spektrumlar alınır.

3.6 Termogravimetrik Spektrumların Alınması

TGA spektrumları katı halde yaklaşık 10 mg olarak tartılan numunelerin DTG-60H cihazına konulması ve sıcaklık parametresinin 750 °C'ye kadar N₂ ortamında, 850°C'den sonra ise, O₂ ortamında yakılması ile ölçümleri alınır. Sonra elde edilen veriler TA60Ws programı yardımıyla sonuçlar değerlendirilir.

3.7 UV-Görünür Alan Spektrumların Alınması

Kompleksler ve Schiff bazları çözücü içinde çözülür. Maksimum absorbansın 1,5'dan büyük olmadığı derişimlerde çalışmak için örnekler seyreltilir. UV-görünür alanda tarama yapılarak absorbans spektrumları alınır ve kaydedilir. ε değerleri hesaplanır.

3.8 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Gerek Schiff bazlarının hazırlanmasında gerekse bor komplekslerinin hazırlanmasında ve analizlerde kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildikleri firmalar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Adı	Firma adı	Saflık Derecesi
1,2-etilendiamin	FLUKA	≥ 99 %
1,3-diaminopropan	MERCK	>99 %
2,2-dimetil-1,3-diaminopropan	MERCK	>98 %
2-amino-2-metil-1,3-dihidroksipropan	MERCK	>98 %
2-aminoetanol	SIGMA	>97 %
2-aminoetiletanolamin	FLUKA	>95 %
2-aminofenol	MERCK	>96 %
2-hidroksi-1,3-propandiamin	MERCK	>98 %
2-hidroksi-1-naftalaldehit	FLUKA	>98 %
2-hidroksi-5-klorfenilamin	FLUKA	-
2-hidroksi-5-metilfenilamin	FLUKA	-
2-hidroksianilin	MERCK	-

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler (devam)

Adı	Firma adı	Saflık Derecesi
2-hidroksiasetofenon	MERCK	≥ 95 %
2-hidroksibenzilamin	MERCK	-
2-tiyo-hidroksianilin	MERCK	-
3-aminotiyofenol	ALDRICH	≥ 98 %
4-hidroksi-2-pentamin	ALDRICH	-
Anilin	RIEDEL DÉ HÄEN	≥ 99 %
Asetofenon	MERCK	≥ 98 %
Asetonitril	CARLO ERBA	≥99,9 %
Benzilamin	FLUKA	>99 %
Borik asit	FICHER SCI.CO.	-
DMF	MERCK	≥99,5 %
Etil Alkol	RIEDEL DÉ HÄEN	>99,8 %
Fenilboronik asit	FLUKA	>97 %
HCl	RIEDEL DÉ HÄEN	32 %
KNO ₃	MERCK	-
KOH	MERCK	85 %
Metil Alkol	CARLO ERBA	>99,7 %
NaHBO ₄	MERCK	>96 %
NaOH	MERCK	-
NH ₃	TEKNİK	-
Nitrik asit (HNO ₃)	MERCK	65 %
Hidrojen peroksit	MERCK	30 %
Salisilaldehit	FLUKA	>99 %
Sülfürik asit (H ₂ SO ₄)	RIEDEL DÉ HÄEN	95-98 %
THF	PANREAC	99,5 %

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışma Schiff bazlarının ve bunların indirgenmiş hallerinin hazırlanması, bor bileşikleri ile komplekslerinin elde edilmesi ve hazırlanan komplekslerin spektral ve klasik analitik yöntemlerle yapılarının aydınlatılması üzerine yapılan çalışmalardan oluşmaktadır.

4.1 Schiff Bazlarının Hazırlanması

Çalışmamızda hazırlanan Schiff bazları ve Schiff bazlarının indirgenmiş türleri için kullanılan kısaltmalar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan Schiff bazları

S.No.	Schiff Bazının Adı	Kısaltma
1	N-Fenilsalisilaldimin	(SAL)
2	N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin	(2HFSAL)
3	N,N’-bis(2-hidroksifenil)-1,3-propandiamin	(L)
4	N,N’-bis(2-hidroksiasetofeniliden)1,3- propandiamin	(LACH2)
5	2-salisilidenaminoetanol	(H2SAE)
6	N-salisiliden-(2-hidroksietilamino)etilamin	(EtA)
7	N,N’-bis(salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin	(LOH)
8	N,N’-bis(2-hidroksiasetofenon)-2,2’ dimetil-1,3-propandiamin	(LACDMH2)
9	N,N’-bis(salisiliden)-1,2 etilendiamin	(Salen)
10	N,N’-bis (salisiliden)- 2,2’-dimetil 1,3-propandiamin	(LDMH2)
11	N-(2-hidroksibenzil)salisilaldimin	(2HBSAL)
12	N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftalaldimin	(2HA1N)
13	N-(2-hidroksi-1-naftilmetil)-4-hidroksi-2-pent-ketimin	(2HNAA)
14	N-(2-merkaptofenil)salisilaldimin	(2MSAL)
15	N-(2-metil-1,3-dihidroksipropil)salisilaldimin	(SAL2A2MP)
16	N-(2-hidroksi-5-metilfenil)salisilaldimin	(HMFSAL)

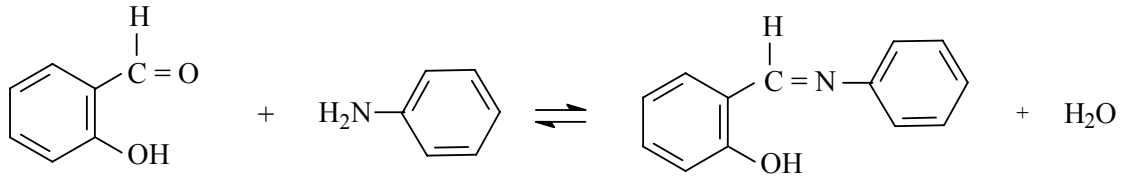
Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan Schiff bazları (devam)

S.No.	Schiff Bazının Adı	Kısaltma
17	N-(5-klor-2-hidroksifenil)salisilaldimin	(2HCIFSAL)
18	N-(2-merkaptofenil) 2-hidroksi-1-naftalaldimin	(2M1NA)
19	N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-2-hidroksi-1,3-propan diamin	(LACOH)
20	N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksibenzilamin	(2HFSALH)
21	N,N'-bis(2-hidroksibenzil) amin	(2HBSALH)
22	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,3-propandiamin	(LH)
23	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin	(LDMH)
24	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,2-etilendiamin	(Salen ^H)
25	N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-1,3-propandiamin	(LACH)
26	N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-2,2'-dimetil-1,3-propan diamin	(LACDMH)

Çalışmada toplam 26 adet Schiff bazı ve bunların bazılarının indirgenmiş türleri sentezlenmiştir. Hazırlanan Schiff bazlarının elde edilme yöntemleri ve reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

4.1.1 N-Fenilsalisilaldimin (SAL)

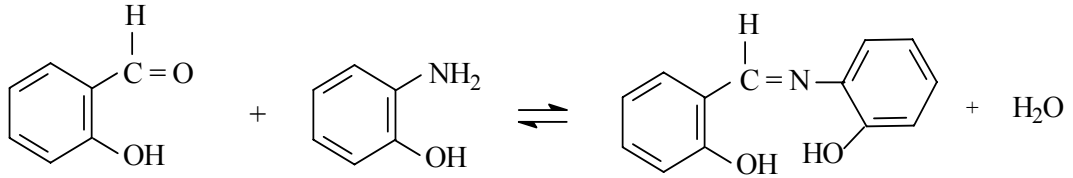
1,86 g anilin (20 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml etilalkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 2,44 g salisilaldehit'de (20 mmol) 30 ml etil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıkla salisilaldehit çözeltisi anilin çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. Bir saat sonra açık sarı renkli kristaller nuçe hunisinden süzüldü. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.1'de verilmiştir. e.n: 52-55 °C, verim: % 93, MA: 197 g/mol.



Şekil 4.1 N-Fenil Salisilaldimin (SAL) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.2 N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin (2HFSAL)

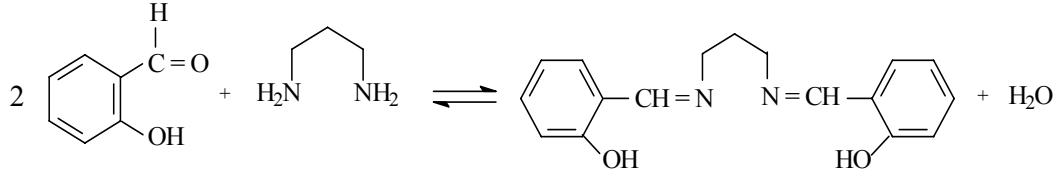
1,091 g 2-aminofenol (10 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml etilalkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 1,22 g salisilaldehit'de (10mmol) 30 ml etil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıkla salisilaldehit çözeltisi 2-aminofenol çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtılmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. Bir gün sonra turuncu renkli kristaller nuçe hunisinden süzöldü. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.2'de verilmiştir. e.n: 185-187 °C, verim: % 95, MA: 213 g/mol.



Şekil 4.2 N-(2-hidroksifenil) salisilaldimin (2HFSAL) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.3 N,N'-bis(2-hidroksifenil)-1,3-propandiamin (L)

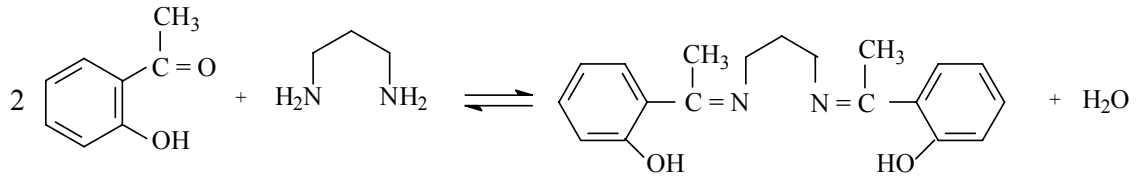
1,48 g 1,3-diaminopropan (20 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml etilalkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 4,88 g salisilaldehit'de (40 mmol) 30 ml etil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıkla salisilaldehit çözeltisi 1,3-diaminopropan çözeltisi içine konuldu. İki saat sonra kaşıyarak kristallendirildi. Parlak sarı renkli kristaller nuçe hunisinden süzöldü. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.3'te verilmiştir. e.n: 55-58 °C, verim: % 75, MA: 282 g/mol.



Şekil 4.3 N,N'-bis(2-hidroksifenil)-1,3-propandiamin (L) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.4 N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)1,3- propandiamin (LACH2)

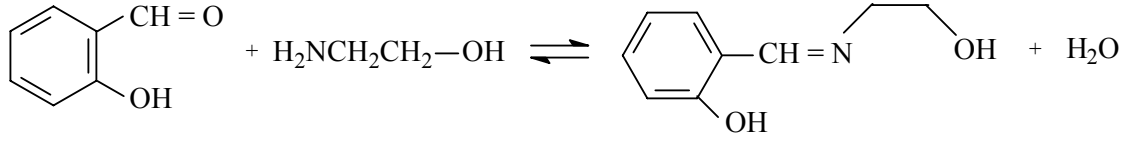
4,32 g asetofenon (40 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml metil alkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 1,48 g 1,3-diaminopropan'da (20 mmol) 30 ml metil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıkla 1,3-diaminopropan çözeltisi asetofenon çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. Bir saat sonra sarı-beyaz kristaller nuçe hunisinden süzüldü. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.4'te verilmiştir. e.n: 130 °C, verim: % 82, MA: 310 g/mol.



Şekil 4.4 N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)1,3- propandiamin (LACH2) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.5 2-salisilidenaminoetanol (H2SAE)

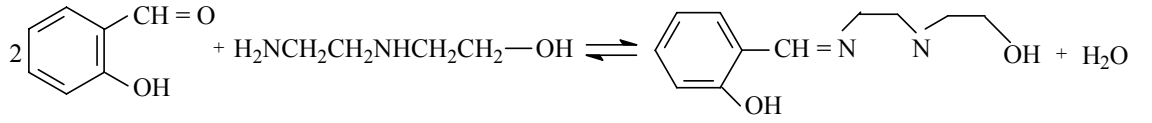
1,22 g 2-etanolamin (20 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml etilalkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 2,44 g salisilaldehit'de (20mmol) 30 ml etil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıkla salisilaldehit çözeltisi 2-etanolamin çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. Bir gün sonra oluşan kristaller nuçe hunisinden süzüldü. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.5'te verilmiştir. e.n: 290 °C, verim: % 45, MA: 165 g/mol.



Şekil 4.5 2-salisilidenaminoetanol (H2SAE) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.6 N-salisiliden-(2-hidroksietilamino)etilamin (EtA)

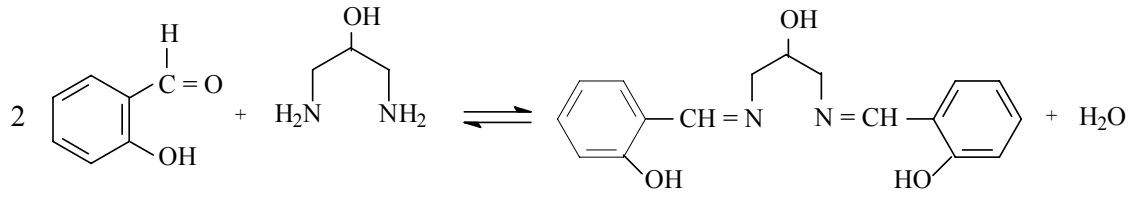
1,042 g 2-aminoetiletanolamin (10 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml AcN konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 2,44 g salisilaldehit'de (20mmol) 30 ml AcN içinde çözüldü. Daha sonra damlalıkla salisilaldehit çözeltisi 2-aminoetiletanolamin çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. 20 dakika sonra sarı renkli kristaller nuçe hunisinden süzöldü. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.6'da verilmiştir. e.n: 69 °C, verim: % 70, MA: 208 g/mol.



Şekil 4.6 N-salisiliden-(2-hidroksietilamino)etilamin (EtA) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.7 N,N'-bis(salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (LOH)

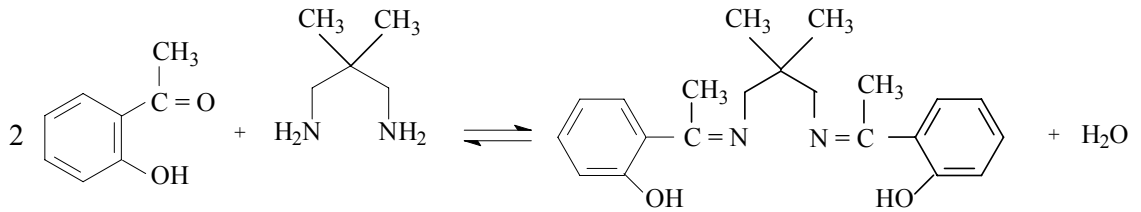
0,90 g 2-hidroksi-1,3-propandiamin (10 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml metil alkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 2,44 g salisilaldehit'de (20mmol) 30 ml metil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıkla salisilaldehit çözeltisi 2-hidroksi-1,3-propandiamin çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. Açık sarı renkli kristaller nuçe hunisinden süzöldü. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.7'de verilmiştir. e.n: 105 °C, verim: % 50, MA: 270 g/mol.



Şekil 4.7 N,N'-bis(salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (LOH) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.8 N,N'-bis(2-hidroksiasetofenon)-2,2'dimetil-1,3-propandiamin (LACDMH2)

4,32 g asetofenon (40 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml metil alkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 2,04 g 2,2-dimetil-1,3-propandiamin'de (20mmol) 30 ml metil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıklı asetofenon çözeltisi 2,2-dimetil-1,3-propandiamin çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. Elde edilen kristaller nuçe hunisinden süzüldü. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.8'de verilmiştir. e.n: 134 °C, verim: % 85, MA: 336 g/mol.

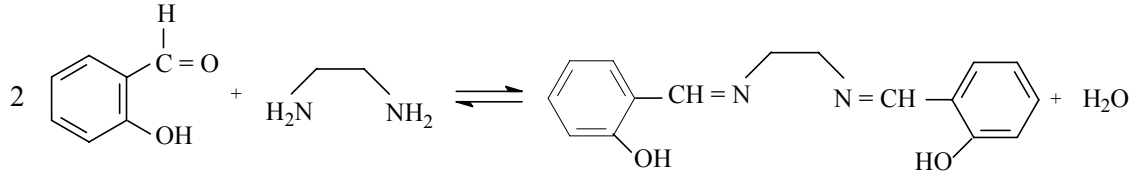


Şekil 4.8 N,N'-bis(2-hidroksiasetofenon)-2,2'dimetil-1,3-propandiamin (LACDMH2) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.9 N,N'-bis(salisiliden)-1,2 etilendiamin (Salen)

1,20 g 1,2-etilendiamin (20 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml etil alkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 4,88 g salisilaldehit'de (40 mmol) 30 ml etil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıklı salisilaldehit çözeltisi 1,2-etilendiamin çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye

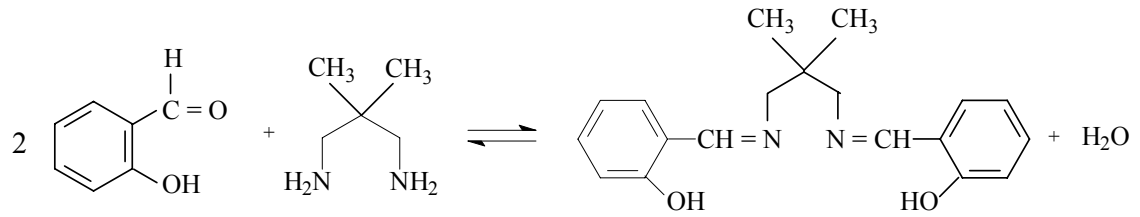
alındı. Elde edilen kristaller nuçe hunisinden süzüldü. Reaksiyonu Şekil 4.9’da verilmiştir. e.n:122-125 °C, verim: % 85, MA: 336 g/mol.



Şekil 4.9 N,N'-bis(salisiliden)-1,2 etilendiamin (Salen) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.10 N,N'-bis (salisiliden)- 2,2'-dimetil 1,3-propandiamin (LDMH2)

2,04 g 2,2-dimetil-1,3-propandiamin’de (20 mmol) 150 ml’lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml metil alkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 4,88 g salisilaldehit’de (40 mmol) 30 ml metil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıklı salisilaldehit çözeltisi 2,2-dimetil-1,3-propandiamin çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. Elde edilen kristaller nuçe hunisinden süzüldü. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.10’da verilmiştir. Verim: % 85, MA: 318 g/mol.

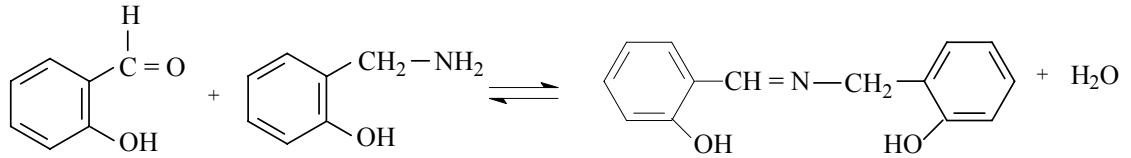


Şekil 4.10 N,N'-bis (salisiliden)- 2,2'-dimetil 1,3-propandiamin (LDMH2) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.11 N-(2-hidroksibenzil)salisilaldimin (2HBSAL)

2,46 g 2-hidroksibenzilamin (10 mmol) 150 ml’lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml etil alkol:metil alkol (1:1) konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 2,44 g salisilaldehit’de (10 mmol) 30 ml etil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıklı

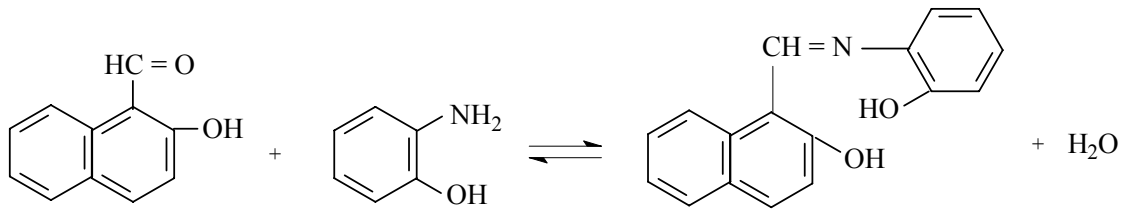
salisilaldehit çözeltisi 2-hidroksibenzilamin çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında bekleme alındı. Elde edilen açık sarı kristaller nuçe hunisinden süzöldü. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.11'de verilmiştir. e.n: 185 °C, verim: % 45, MA: 227 g/mol.



Şekil 4.11 N-(2-hidroksibenzi)salisilaldimin (2HBSAL) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.12 N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftalaldimin (2HA1N)

1,72 g 2-hidroksi-1-naftaldehit (10 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml etil alkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 1,09 g 2-hidroksi anilin (10 mmol) 30 ml etil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıklarla 2-hidroksi anilin çözeltisi 2-hidroksi-1-naftaldehit çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında bekleme alındı. Elde edilen kristaller nuçe hunisinden süzöldü. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.12'de verilmiştir. e.n: 254 °C, verim: % 74, MA: 263 g/mol.

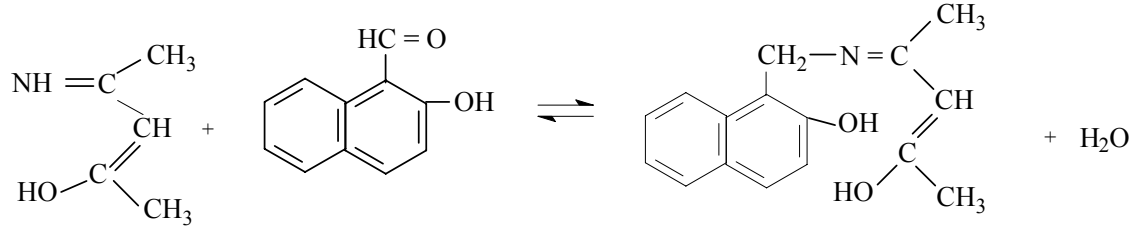


Şekil 4.12 N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftalaldimin (2HA1N) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.13 N-(2-hidroksi-1-naftil metil)-4-hidroksi-2-pent-ketimin (2HNAA)

1,72 g 2-hidroksi-1-naftaldehit (10 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml etil alkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 1,00 g 4-hidroksi-2-

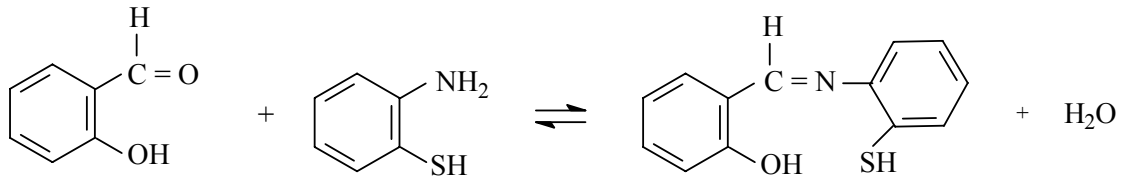
pentamin (10 mmol) 30 ml etil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıklarla g 4-hidroksi-2-pentamin çözeltisi 2-hidroksi-1-naftaldehit çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtılmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. Elde edilen kristaller nuçe hunisinden süzöldü. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.13'te verilmiştir. e.n: 83 °C, verim: % 35, MA: 172 g/mol.



Şekil 4.13 N-(2-hidroksi-1-naftil metil)-4-hidroksi-2-pent-ketimin (2HNAA) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.14 N-(2-merkaptofenil)salisilaldimin (2MSAL)

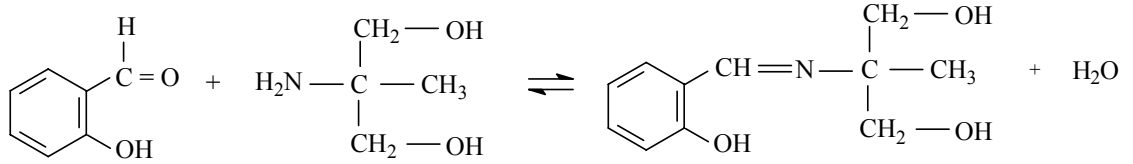
2,39 g 2-tiyo-hidroksianilin (2-merkaptolanilin) (10 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml etil alkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 1,22 g salisilaldehit'de (10 mmol) 30 ml etil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıklarla salisilaldehit çözeltisi 2-merkaptolanilin çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtılmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. Elde edilen kristaller nuçe hunisinden süzöldü. Reaksiyonu Şekil 4.14'da verilmiştir. e.n:152 °C, verim: % 85, MA: 239 g/mol.



Şekil 4.14 N-(2-merkaptofenil)salisilaldimin (2MSAL) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.15 N-(2-metil-1,3-dihidroksipropil) salisilaldimin (SAL2A2MP)

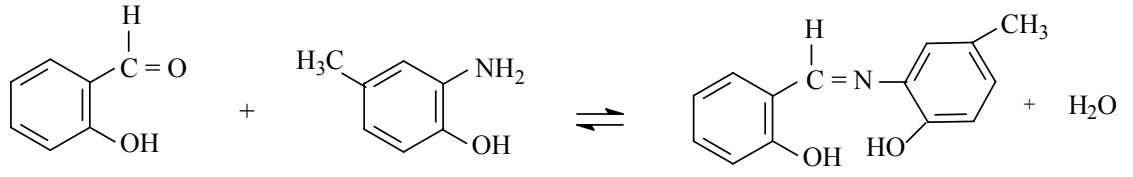
1,05 g 2-amino-2-metil-1,3-dihidroksipropan (10 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml etil alkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 1,22 g salisilaldehit (10 mmol) 30 ml etil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıkla salisilaldehit çözeltisi 2-amino-2-metil-1,3-dihidroksipropan çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtılmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. Elde edilen turuncu kristaller nuçe hunisinden süzüldü. Reaksiyonu Şekil 4.15'de verilmiştir. en: 121°C, verim: % 70, MA: 209 g/mol.



Şekil 4.15 N-(2-metil-1,3-dihidroksipropil) salisilaldimin (SAL2A2MP) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.16 N-(2-hidroksi-5-metilfenil)salisilaldimin (HMFSAL)

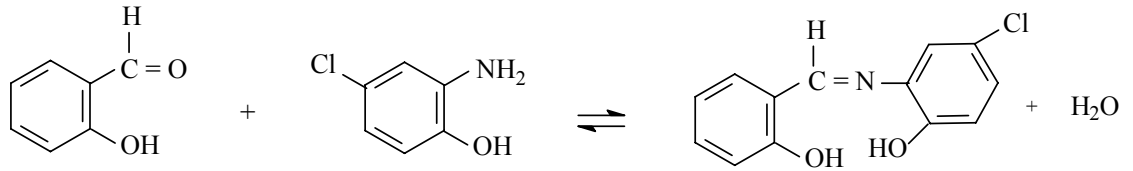
1,23 g 2-hidroksi-5-metilfenilamin (10 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml etil alkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 1,22 g salisilaldehit'de (10mmol) 30 ml etil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıkla salisilaldehit çözeltisi 2-hidroksi-5-metilfenilamin çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtılmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. Oluşan kristaller nuçe hunisinden süzüldü. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.16'da verilmiştir. e.n: 277°C, verim: % 75, MA: 227 g/mol.



Şekil 4.16 N-(2-hidroksi-5-metil fenil)salisilaldimin (HMFSAL) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.17 N-(5-klor-2-hidroksifenil)salisilaldimin (2HCIFSAL)

1,44 g 2-hidroksi-5-klorfenilamin (10 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml etil alkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 1,22 g salisilaldehit'de (10mmol) 30 ml etil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıkla salisilaldehit çözeltisi 2-hidroksi-5-klorfenilamin çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. Oluşan kristaller nuçe hunisinden süzülde. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.17'de verilmiştir. verim: % 50, MA: 247,5 g/mol.

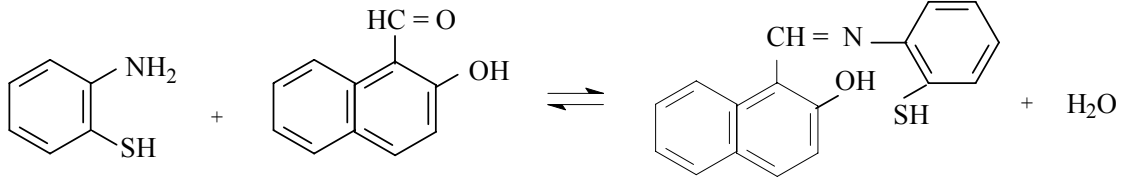


Şekil 4.17 N-(5-klor-2-hidroksifenil)salisilaldimin (2HCIFSAL) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.18 N-(2-merkaptofenil) 2-hidroksi-1-naftalaldimin (2M1NA)

2,39 g 2-tiyo-hidroksianilin (2-merkaptoanilin) (10 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml metil alkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 1,72 g 2-hidroksi-1-naftaldehit (10 mmol) 30 ml metil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıkla 2-hidroksi-1-naftaldehit çözeltisi 2-merkaptoanilin çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. Elde edilen turuncu kristaller

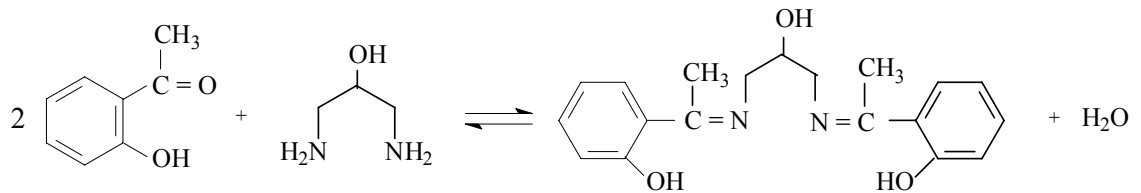
nuçe hunisinden süzöldü. Reaksiyonu Şekil 4.18'de verilmiştir. verim: % 85, MA: 279 g/mol.



Şekil 4.18 N-(2-merkaptofenil) 2-hidroksi-1-naftalaldimin (2M1NA) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.19 N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin(LACOH)

0,90 g 2-hidroksi-1,3-propandiamin (10 mmol) 150 ml'lik bir behere alındı. İçine yaklaşık 50 ml metil alkol konularak ısıtıcıda ısıtılarak çözüldü. Aynı şekilde 2,16 g asetofenon (20 mmol) 30 ml metil alkolde çözüldü. Daha sonra damlalıkla asetofenon çözeltisi 2-hidroksi-1,3-propandiamin çözeltisi içine konuldu. Her iki çözeltiden homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılarak ısıtılmaya devam edildi. Son çözelti oda koşullarında beklemeye alındı. Elde edilen kristaller nuçe hunisinden süzöldü. Elde edilme reaksiyonu Şekil 4.19'da verilmiştir. e.n: 185 °C, verim: % 70, MA: 298 g/mol.



Şekil 4.19 N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin(LACOH) Schiff bazının elde edilme reaksiyonu

4.1.20 Schiff bazlarının indirgenmesi

Çalışmamızda yukarıda elde edilen bazı Schiff bazlarının indirgenmiş türleri ile de bor kompleksleri elde edilmeye çalışıldı. Schiff bazlarının indirgenmiş türleri bazıları şunlardır: N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksibenzilamin,(2HFSALH), N'-bis(2-hidroksi

benzilamin,(2HBSALH), N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,3-propandiamin,(LH), N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin, (LDMH), N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,2-etilendiamin, (SalenH), N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-1,3-propandiamin, (LACH), N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin, (LACDMH) olmak üzere toplam yedi adettir. Sodyumborhidrür (NaBH₄), Schiff bazlarının indirgenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Patai 1970). İndirgenmiş Schiff bazlarının eldesinde genel işlenim şöyledir:

1. 300 ml'lik bir behere bir miktar Schiff bazı konur.
2. Üzerine yaklaşık 50 ml metil alkol eklenir.
3. Isıtıcıda homojenlik sağlanıncaya kadar (çözünme) karıştırılarak ısıtılır.
4. Çözelti üzerine renk açılıncaya kadar azar azar NaBH₄ eklenir.
5. Çözelti içine buz parçaları atılır ve bir miktar destile su ilave edilerek çökelek oluşuncaya kadar karıştırılır.
6. Karışım oda koşullarında karanlık bir yere alınır. Yeteri kadar çökelek oluşunca süzülür.

4.2 Bor Kompleksleri

Schiff bazı ile bor bileşikleri reaksiyonu sonucu toplam 12 adet bor kompleksi elde edilmiştir. Bor bileşikleri olarak borik asit (H₃BO₃) ve fenilboronik asit (PhB(OH)₂) kullanılmıştır. Sentezlenen bor komplekslerinden biri daha önce Ankara Üniversitesi Kimya Bölümünde sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmış bir komplekstir (Yalçın *et al.* 2001). Çalışmalarımızda bu kompleks yeniden sentezlenerek yapı tayinleri için referans madde olarak kullanılmıştır.

Bor bileşikleri ile Schiff bazlarından bor kompleksleri elde etme amacıyla yapılan çalışmalar ve kısaltmalar Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çalışmada izole edilen bor komplekslerinin kısaltmaları görülmektedir. Kısaltması verilmeyen Schiff bazının bor bileşikleri ile reaksiyonundan bor kompleksi izole edilememiştir.

Çizelge 4.2 Hazırlanan bor kompleksleri ve kısaltmaları

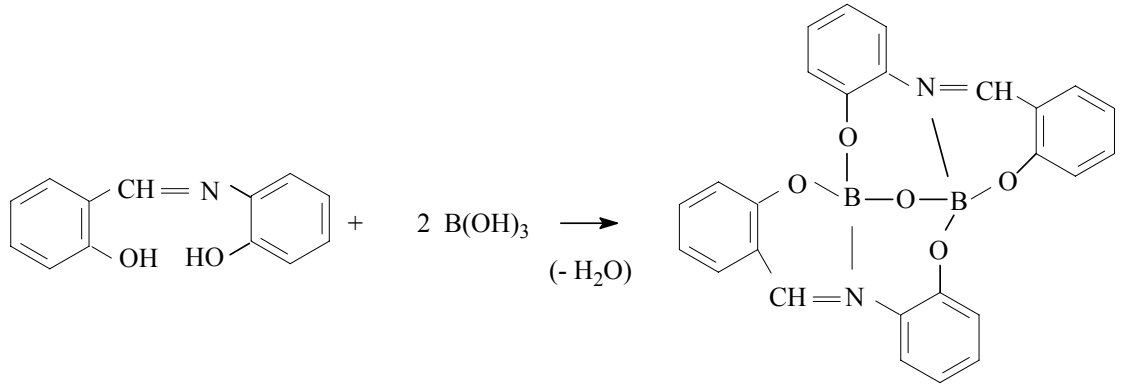
Schiff Bazının Adı	Bor Bileşiği	Kısaltma
N-Fenilsalisilaldimin (SAL)	H ₃ BO ₃	-
N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin (2HFSAL)	H ₃ BO ₃	(2HFSAL)B
N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin (2HFSAL)	PhB(OH) ₂	(2HFSAL)PhB
N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin (2HFSAL)	PhB(OH) ₂	(2HFSAL)PhB2
N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin (2HFSAL)	PhB(OH) ₂	(2HFSAL)PhB3
N,N'-bis(2-hidroksifenil)-1,3-propan diamin(L)	H ₃ BO ₃	-
N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)1,3-propandiamin (LACH2)	H ₃ BO ₃	-
N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-2-hidroksi -1,3-propandiamin (LACOH)	H ₃ BO ₃	-
N,N'-bis(salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (LOH)	H ₃ BO ₃ / PhB(OH) ₂	-
N,N'-bis(2-hidroksiasetofenon)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin(LACDMH2)	H ₃ BO ₃ / PhB(OH) ₂	-
N,N'-bis(salisiliden)-1,2 etilendiamin (Salen)	H ₃ BO ₃ / PhB(OH) ₂	-
N,N'-bis (salisiliden)- 2,2'-dimetil 1,3-propandiamin (LDMH2)	H ₃ BO ₃ / PhB(OH) ₂	-
N-(2-hidroksibenzil)salisilaldimin (2HBSAL)	H ₃ BO ₃	-
N-(2-hidroksibenzil)salisilaldimin (2HBSAL)	PhB(OH) ₂	(2HBSAL)PhB
N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftalaldimin (2HA1N)	PhB(OH) ₂	(2HA1N)PhB
2-salisilidenaminoetanol (H2SAE)	H ₃ BO ₃	(H2SAE)B
N-(2-hidroksi-1-naftilmetil)-4-hidroksi-2-pent-ketimin (2HNAA)	H ₃ BO ₃ / PhB(OH) ₂	-
N-(2-merkaptofenil)salisilaldimin(2MSAL)	H ₃ BO ₃ / PhB(OH) ₂	-
N-(2-metil-1,3-dihidroksipropil)salisilaldimin (SAL2A2MP)	PhB(OH) ₂	-
N-salisiliden-(2-hidroksietilamino)etilamin (EtA)	H ₃ BO ₃ / PhB(OH) ₂	-
N-(2-hidroksi-5-metilfenil)salisilaldimin (HMFSAL)	H ₃ BO ₃	-
N-(5-klor-2-hidroksifenil)salisilaldimin (2HCIFSAL)	PhB(OH) ₂	(2HCIFSAL)PhB
N-(2-merkaptofenil) 2-hidroksi-1-naftalaldimin (2M1NA)	H ₃ BO ₃ / PhB(OH) ₂	-

Çizelge 4.2 Hazırlanan bor kompleksleri ve kısaltmaları (devam)

Schiff Bazının Adı	Bor Bileşiği	Kısaltma
N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksibenzilamin (2HFSAL ^H)	H ₃ BO ₃	(2HFSALH)B
N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksibenzilamin (2HFSAL ^H)	PhB(OH) ₂	(2HFSALH)PhB
N-bis(2-hidroksibenzil)amin (2HBSAL ^H)	H ₃ BO ₃	(2HBSALH)B
N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,3-propandi amin (LH)	H ₃ BO ₃ / PhB(OH) ₂	-
N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin(LDMH)	H ₃ BO ₃ / PhB(OH) ₂	-
N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,2-etilendiamin (Salen ^H)	H ₃ BO ₃	(Salen ^H)B
N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-1,3-propan diamin (LACH)	H ₃ BO ₃ / PhB(OH) ₂	-
N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-2,2'-di metil-1,3-propandiamin (LACDMH)	H ₃ BO ₃ / PhB(OH) ₂	-

4.2.1 C₂₆H₁₈B₂N₂O₅ kompleksinin [(2HFSAL)B] eldesi

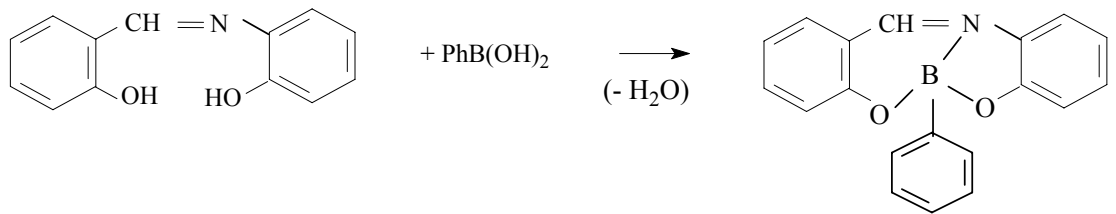
100 ml'lik iki behere 0,213 g N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin, 2HFSAL, Schiff bazı (1 mmol) ve 0,062 g H₃BO₃ (1 mmol) ayrı ayrı konularak 15'er ml AcN'de içinde ısıtılarak çözüldü. Çözünme sağlandıktan sonra borik asit çözeltisi, Schiff bazı çözeltisi üzerine eklendi. Son çözelti homojen oluncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Oda sıcaklığına beklemeye alındı. İki gün sonra X-ışını veri toplamasına uygun olarak elde edilen koyu sarı renkli kristaller nuçe hunisinde etil alkol ile yıkanarak süzülde ve açık havada kurumaya bırakıldı. (2HFSAL)B dinükleer bor kompleksinin oluşum reaksiyonu Şekil 4.20'de gösterilmiştir. e.n: 352°C, verim: % 37, MA: 460 g/mol, [C₂₆H₁₈B₂N₂O₅], (Yalçın *et al.* 2001).



Şekil 4.20 (2HFSAL)B dinükleer bor kompleksinin oluşum reaksiyonu

4.2.2 C₁₉H₁₄BN₂O₂ kompleksinin [(2HFSAL)PhB] eldesi

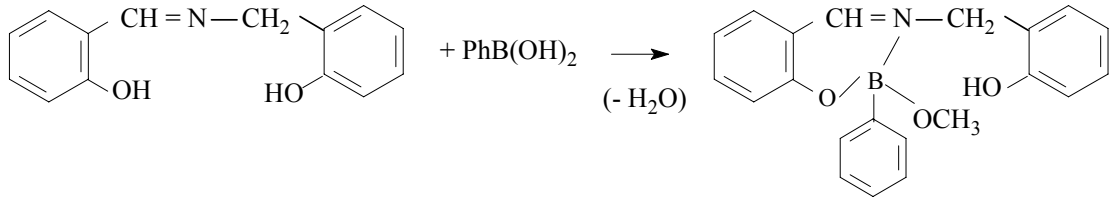
100 ml'lik bir behere 0,213 g N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin, 2HFSAL, Schiff bazı (1 mmol) konular ve 15 ml metil alkolde ısıtılarak çözüldü. 100 ml'lik başka bir behere 0,122 g PhB(OH)₂ (1 mmol) konularak 15 ml AcN'de ısıtılarak çözüldü. Çözünme sağlandıktan sonra fenilboronik asit çözeltisi, Schiff bazı çözeltisi üzerine eklendi. Homojenlik sağlanıncaya kadar son çözelti karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Oda sıcaklığına bekleme alındı. Üç gün sonra X-ışını veri toplamasına uygun olarak elde edilen sarı renkli kristaller nuçe huniside etil alkol ile yıkanarak süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı. (2HFSAL)PhB mononükleer bor kompleksinin oluşum reaksiyonu Şekil 4.21'de gösterilmiştir. e.n: 230 °C, verim: % 45, MA: 299 g/mol, [C₁₉H₁₄BN₂O₂]. (Adı: [N-(2-oksifenil)salisilaldiminato] fenilboronat veya [1-[2-fenolat]iminometil-2-fenolat $\chi^2, O, O'; \chi N$] fenilboranat).



Şekil 4.21 (2HFSAL)PhB mononükleer bor kompleksinin oluşum reaksiyonu

4.2.3 C₂₁H₂₀BNO₃ kompleksinin [(2HBSAL)PhB] eldesi

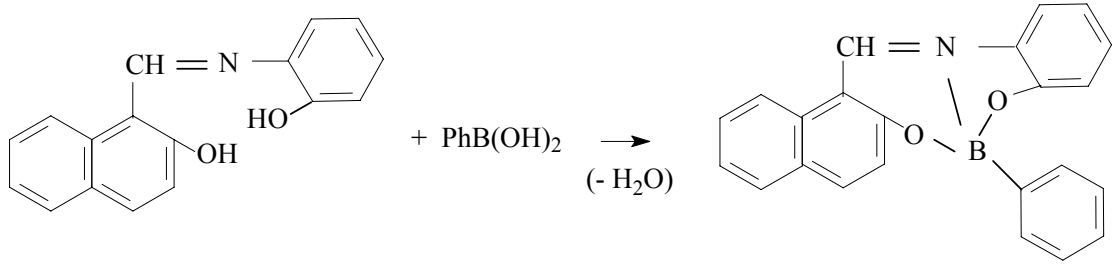
100 ml'lik bir behere 0,227 g N-(2-hidroksibenzil)salisilaldimin, 2HBSAL, Schiff bazı (1 mmol) konular ve 15 ml metil alkolde ısıtılarak çözüldü. 100 ml'lik başka bir behere 0,122 g PhB(OH)₂ (1 mmol) konularak 15 ml AcN'de ısıtılarak çözüldü. Çözünme sağlandıktan sonra fenilboronik asit çözeltisi, Schiff bazı çözeltisi üzerine eklendi. Homojenlik sağlanıncaya kadar son çözelti karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Oda sıcaklığına bekleme alındı. Bir gün sonra X-ışını veri toplamasına uygun olarak elde edilen açık sarı renkli kristaller nuçe huniside etil alkol ile yıkanarak süzöldü ve açık havada kurumaya bırakıldı. (2HBSAL)PhB mononökleer bor kompleksinin oluşum reaksiyonu Şekil 4.22'de gösterilmiştir. e.n: 305°C, verim: % 40, MA: 345 g/mol, [C₂₁H₂₀BNO₃]. (Adı: Fenil-[(N-2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftilaldiminato- χ^3 , O, N, O] bor).



Şekil 4.22 (2HBSAL)PhB kompleksinin oluşum reaksiyonu

4.2.4 C₂₃H₁₆BO₂N kompleksinin [(2HA1N)PhB] eldesi

100 ml'lik bir behere 0,526 g N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftalaldimin, 2HA1N, Schiff bazı (2 mmol) konular ve üzerine 50 ml metil alkol konularak ısıtılır. Bu karışıma 0,244 g PhB(OH)₂ (2 mmol) konularak 50 ml metil alkol içindeki çözeltisine ayrıca 1 ml %10'luk H₂SO₄ çözeltisi eklendi. Karışım Schiff bazı tamamen çözüne kadar ısıtılır ve karıştırılır. Son çözelti oda sıcaklığında üç gün bırakılır. Ayrılan turuncu kristaller nuçe huniside metil alkol ile yıkanarak süzöldü, ve açık havada kurumaya bırakıldı. [(2HA1N)PhB] kompleksinin oluşum reaksiyonu Şekil 4.23'te gösterilmiştir. e.n: 191-194 °C, verim: % 17, MA: 349 g/mol, [C₂₃H₁₆BO₂N]. (Adı: Fenil-[(N-2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftil-aldiminato- χ^3 , O, N, O] bor).



Şekil 4.23 (2HA1N)PhB kompleksinin oluşum reaksiyonu

4.2.5 C₁₉H₁₆BNO₃ kompleksinin [(2HFSAL)PhB₃] eldesi

100 ml'lik bir behere 0,213 g N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin, 2HFSAL, Schiff bazı (1 mmol) konulur ve 15 ml AcN'de ısıtılarak çözüldü. 100 ml'lik başka bir behere 0,244 g PhB(OH)₂ (2 mmol) konularak 15 ml AcN'de ısıtılarak çözüldü. Çözünme sağlandıktan sonra fenilboronik asit çözeltisi, Schiff bazı çözeltisi üzerine eklendi. Homojenlik sağlanıncaya kadar son çözelti karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Oda sıcaklığına beklemeye alındı. Üç gün sonra kurumuş halde olan çökelek tekrar AcN ile rekrystalize yapılır. X-ışını veri toplamasına uygun olarak elde edilen turuncu renkli kristaller nuçe huniside etil alkol ile yıkanarak süzöldü ve açık havada kurumaya bırakıldı. e.n: 212 °C, verim: % 55, MA: 317 g/mol, [C₁₉H₁₆BNO₃].

4.2.6 C₁₈H₂₄B₂N₂O₄ kompleksinin [Salen^HB] eldesi

100 ml'lik iki ayrı behere 0,272 g N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,2-etilendiamin salen Schiff bazının indirgenmiş türü, salen^H, (1 mmol) 25 ml MeOH'da ve 0,062 g H₃BO₃ (1 mmol) 25 ml AcN içinde ısıtılarak çözüldü. Çözünme sağlandıktan sonra borik asit çözeltisi salen^H çözeltisi üzerine eklendi. Son çözelti homojen oluncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Oda sıcaklığına beklemeye alındı. İki gün sonra X-ışını veri toplamasına uygun olmayan beyaz kristaller nuçe huniside etil alkol ile yıkanarak süzöldü ve açık havada kurumaya bırakıldı. e.n: 127 °C, verim: % 47, MA:342 g/mol, [C₁₈H₂₄B₂N₂O₄].

4.2.7 C₁₈H₁₈B₂N₂O₅ kompleksinin [(H₂SAE)B] eldesi

100 ml'lik bir behere 0,165 g 2-salisilidenaminoetanol, H₂SAE, Schiff bazı (1 mmol) THF:EtOH (10:10 ml) içinde ısıtılarak çözüldü. 100 ml'lik başka bir behere 0,062g B(OH)₃ (1 mmol) konularak 20 ml AcN'de ısıtılarak çözüldü. Çözünme sağlandıktan sonra borik asit çözeltisi Schiff bazı çözeltisi üzerine eklendi. Homojenlik sağlanıncaya kadar son çözelti yaklaşık bir saat karıştırılarak ısıtılmaya devam edildi. Oda sıcaklığına bekleme alındı. X-ışını veri toplamasına uygun olmayan kristaller nuçe huniside etil alkol ile yıkanarak süzülme ve açık havada kurumaya bırakıldı. e.n: 115 °C, verim: % 40, MA: 364 g/mol, [C₁₈H₁₈B₂N₂O₅].

4.2.8 C₁₉H₁₃BNO₂Cl kompleksinin [(2HCIFSAL)PhB] eldesi

100 ml'lik bir behere 0,248 g N-(5-klor-2-hidroksifenil)salisilaldimin, HCIFSAL, Schiff bazı (1 mmol) konular ve 15 ml metil alkolde ısıtılarak çözüldü. 100 ml'lik başka bir behere 0,122 g PhB(OH)₂ (1 mmol) konularak 15 ml AcN'de ısıtılarak çözüldü. Çözünme sağlandıktan sonra fenilboronik asit çözeltisi, Schiff bazı çözeltisi üzerine eklendi. Homojenlik sağlanıncaya kadar son çözelti karıştırılarak ısıtılmaya devam edildi. Oda sıcaklığına bekleme alındı. Elde edilen kristaller nuçe huniside etil alkol ile yıkanarak süzülme ve açık havada kurumaya bırakıldı. e.n: 277°C, verim: % 10, MA: 333,5 g/mol, [C₁₉H₁₃BN₂OCl].

4.2.9 C₂₆H₂₂B₂N₂O₄ kompleksinin [2HFSAL^HB] eldesi

100 ml'lik iki ayrı behere 0,215 g N-(2-hidroksifenil)2-hidroksibezilamin, 2HFSAL^H, N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin Schiff bazının indirgenmiş türü (1 mmol) ve 0,062 g H₃BO₃ (1 mmol) konularak 25'er ml AcN'de içinde ısıtılarak çözüldü. Çözünme sağlandıktan sonra borik asit çözeltisi, 2HFSAL^HB çözeltisi üzerine eklendi. Son çözelti homojen oluncaya kadar karıştırılarak ısıtılmaya devam edildi. Oda sıcaklığına bekleme alındı. X-ışını veri toplamasına uygun olmayan kristaller nuçe huniside etil

alkol ile yıkanarak süzöldü ve açık havada kurumaya bırakıldı. e.n: 157 °C, verim: % 42, MA: 448 g/mol, [C₂₆H₂₂B₂N₂O₄].

4.2.10 C₁₉H₁₆BNO₂ kompleksinin [2HFSAL^HPhB] eldesi

100 ml'lik bir behere 0,215 g N-(2-hidroksifenil)2-hidroksibezilamin, 2HFSAL^H, N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin Schiff bazının indirgenmiş türü (1 mmol) konulur ve 30 ml metil alkol içinde ısıtılarak çözüldü. 100 ml'lik başka bir behere 0,122 g PhB(OH)₂ (1 mmol) konularak 25 ml AcN'de ısıtılarak çözüldü. Çözünme sağlandıktan sonra fenilboronik asit çözeltisi, 2HFSAL^HPhB çözeltisi üzerine eklendi. Homojenlik sağlanıncaya kadar son çözelti yaklaşık bir saat karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Oda sıcaklığına beklemeye alındı. Yağımsı madde oluşumu görüldüğünden şebeke suyu ile ısıtıcıda tekrar ısıtılır ve siyah bir çökelek elde edilir. nuçe huniside süzöldü ve açık havada kurumaya bırakıldı. e.n: 196 °C, verim: 25 %. MA.:301 g/mol, [C₁₉H₁₆BNO₂].

4.2.11 C₂₈H₂₆B₂N₂O₅ kompleksinin [2HBSAL^HB] eldesi

100 ml'lik iki ayrı behere 0,228 g N-bis(2-hidroksibenzil)amin, 2HBSAL^H, N-(2hidroksibenzil)salisilaldimin Schiff bazının indirgenmiş türü (1 mmol) ve 0,062 g H₃BO₃ (1 mmol) konularak 25'er ml AcN'de içinde ısıtılarak çözüldü. Çözünme sağlandıktan sonra borik asit çözeltisi 2HBSAL^HB çözeltisi üzerine eklendi. Son çözelti homojen oluncaya kadar karıştırılarak ısıtmaya devam edildi. Oda sıcaklığına beklemeye alındı. X-ışını veri toplamasına uygun olmayan kristaller nuçe huniside etil alkol ile yıkanarak süzöldü ve açık havada kurumaya bırakıldı. e.n: 241°C, verim:30%, MA.:492g/mol, [C₂₈H₂₆B₂N₂O₅].

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada; bazı Schiff bazlarının veya bunların indirgenmiş türlerinin bor bileşikleri ile verdiği komplekslerinin sentezi ve X-ışınları tek kristal kırınım metresi yöntemi, IR-spektroskopisi ile bor ve azot elementlerinin analizi yöntemleri kullanarak yapılarının aydınlatılmasını kapsamaktadır.

Çalışmada, önce ligandın sonra olası komplekslerinin sırasıyla, erime noktaları tayin edilerek, IR spektrumlarında anlamlı fark olup olmadığı gözlenmiştir. Schiff bazı ile elde edilen maddenin erime noktaları ve IR spektrumlarında anlamlı farklar görüldüğünde, yeterli kristal büyüklüklerine sahip olanlarının X-ışınları tek kristal analiziyle yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Schiff bazları ile bor bileşiklerinin reaksiyonundan elde edilen üründe yapıya bor atomunun girip girmediğini anlayabilmek amacıyla geliştirdiğimiz ve Schiff bazlı bor komplekslerinin kalitatif ve kantitatif analizlerini yapabilmek için AES yöntemiyle bor tayini çalışmamızda önemli bir aşamadır. Ayrıca Kjeldahl yöntemi ile azot tayinleri yapılarak kompleksi karakterize edebilecek verilere ulaşılmaya çalışılmıştır.

5.1 Element Analizleri

Kompleks yapısından emin olabilmek için çöktürülen komplekslerin azot ve bor tayinleri yapılmıştır. Sentezlenen komplekslerin element analizleri en az üç tekrarlı yapılarak elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Sentezlenen komplekslerin element analiz sonuçları

Kompleks	MA (g/mol)	% B (kuramsal)	% B (bulunan)	% N (kuramsal)	% N (bulunan)
(2HFSAL)B	460	4,78	4,51	6,08	5,47
(2HFSAL)PhB	299	3,68	3,94	4,68	4,21
(2HFSAL)PhB ₂	299	3,68	-	4,68	-
(2HFSAL)PhB ₃	317*	3,47*	2,47	4,42*	3,65
(2HBSAL)PhB	345	3,18	3,62	4,06	3,72
(2HA1N)PhB	349	3,15	2,44	4,01	3,43
(H ₂ SAE)B	364*	6,04*	6,27	7,69*	6,86
(HCIFSAL)PhB	333,5*	3,29*	2,85	4,19*	3,58
(2HFSAL ^H)B	448*	4,91*	6,33	6,25*	-
(2HFSAL ^H)PhB	307*	3,65*	2,59	4,65*	4,02
(Salen ^H)B	342*	6,43*	7,91	8,18*	7,25
(2HBSAL ^H)B	492*	4,47*	2,57	5,69*	-

* Öngörülen yapılara göre hesaplanan değerlerdir.

5.2 IR ve Raman Spektrumları

Titreşim spektrumları; bir bileşiğin yapısını tümüyle aydınlatmaya yeterli olmamakla birlikte, bileşikteki bağ türleri, ve fonksiyonel gruplar hakkında önemli bilgi ve ipuçları verirler. Bir bileşiğin titreşim spektrumu o bileşiğe özgüdür ve optik izomereler dışında hiçbir bileşiğin titreşim spektrumu bir başkası ile aynı değildir.

Titreşim spektrumlarını oluşturan IR ve Raman sinyalleri birbirlerini tamamlayacaktır. IR’de gözlenemeyen zayıf titreşimler Raman’da gözlenir. Dipol moment değişimine yol açan polar bağlar ve asimetric titreşimler IR’de kuvvetli sinyal veririrken, apolar ve simetric titreşimler ise, Raman’da kuvvetli sinyaller verirler. Ayrıca Raman’da daha kuvvetli gözlenebilen simetric titreşimler, IR’de daha kuvvetli gözlenebilen asimetric titreşimlerden daha düşük dalga sayılarında gözlenir.

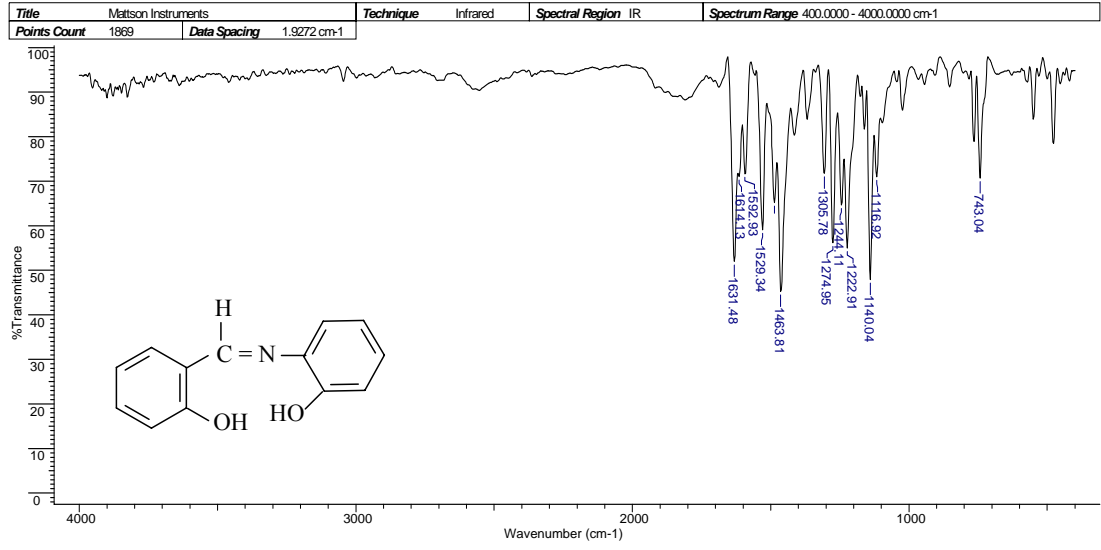
Çalışmada hazırlanan ligandların ve komplekslerin tamamına yakınının IR spektrumları alınmıştır. Raman spektrometresinde ışın kaynağı olarak lazer kullanıldığından bazı numunelerin Raman spektrumları alınmıştır. Literatürde daha çok yalın haldeki Schiff bazları ile bor komplekslerinin IR verileri üzerinde bilgiler bulunmaktadır. Bu verilerden yararlanarak ve IR spektrumlarının karşılaştırılması ile yapıya bor atomunun girip girmediği tahmin edilebilmektedir.

Schiff bazlarının spektrumlarında en belirgin fonksiyonel grup azometin (C=N) ve fenil halkasına bağlı *orto*-hidroksi gruplarına ait olan titreşimlerdir. 1670-1600 cm⁻¹ arası bölgede görülen kuvvetli bandlar azometin grubuna ait dalga sayılarıdır. *Orto*-hidroksi grubuna ait titreşim frekansı ise 2900-2500 cm⁻¹ civarlarında daha geniş olarak görülmektedir. Bu gruba ait titreşim frekansları kompleks oluşumunda çoğunlukla kaybolmaktadır.

Ligandın Schiff bazı halinde iki fenolik OH grubunun kuvvetli hidrojen bağı yaptığı uzun zamandan beri bilinmektedir (Freedman 1961). Kuvvetli hidrojen bağından dolayı O-H gerilme titreşimleri 800-1000 cm⁻¹ daha düşük enerjiye kayabilmektedir.

Schiff bazı-bor komplekslerinde koordinasyon ve sübstituent durumlarına bağlı olarak daha yüksek veya daha düşük frekanslara kaymalar gözlenebilir. Ayrıca C-H(ar) gerilimi 3080-3000 cm⁻¹ bölgesinde, C-H(al) grubuna ait frekanslar 2780-2980 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmiştir. Komplekslerin IR spektrumlarında öncelikle C=N bağına ait frekans değerlerinde Schiff bazlarına göre bir değişiklik olup olmadığına dikkat edilmiştir. Daha sonra özellikle bor komplekslerinde görülmesi beklenen spesifik B-N ve B-O bağlarına ait sırasıyla 1525-1590 cm⁻¹ ve 1310-1400 cm⁻¹ aralıklarında dalga sayılarının varlığı araştırılmıştır.

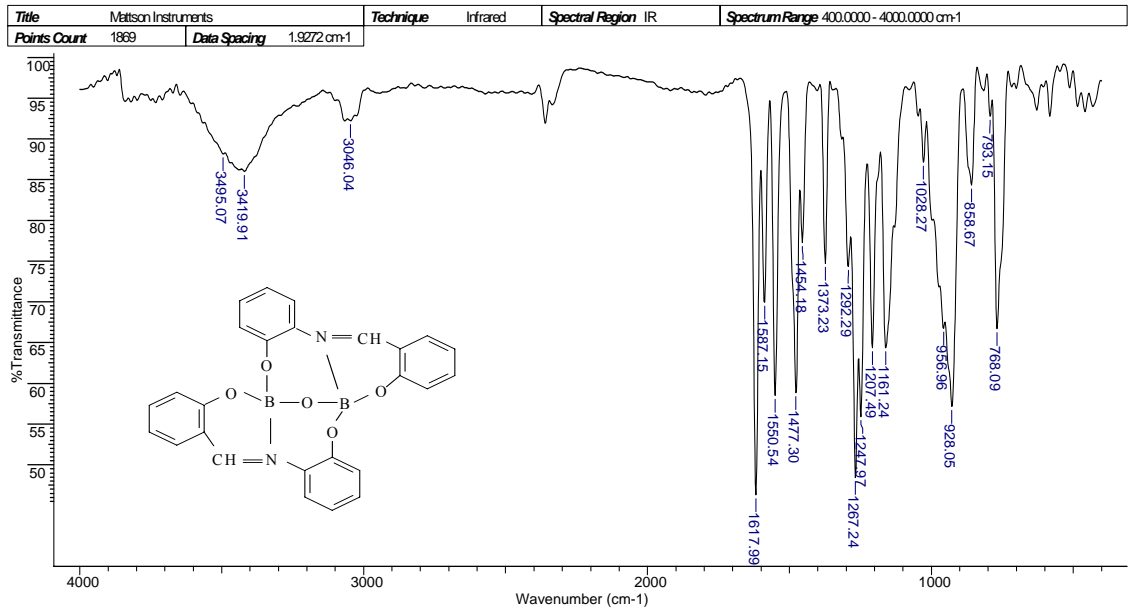
(2HFSAL)



Şekil 5.1 N-(2-hidroksifenil) salisilaldimin (2HFSAL) Schiff bazının IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1631, $\nu(\text{OH})$: 2552, $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}})$: 3044, $\nu(\text{C-H}_{\text{Alif}})$: 2855, $\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$: 1222-1275. Diğer orta ve kuvvetli şiddet frekanslar: 1529, 1463, 1140, 1022, 743.

(2HFSAL)B

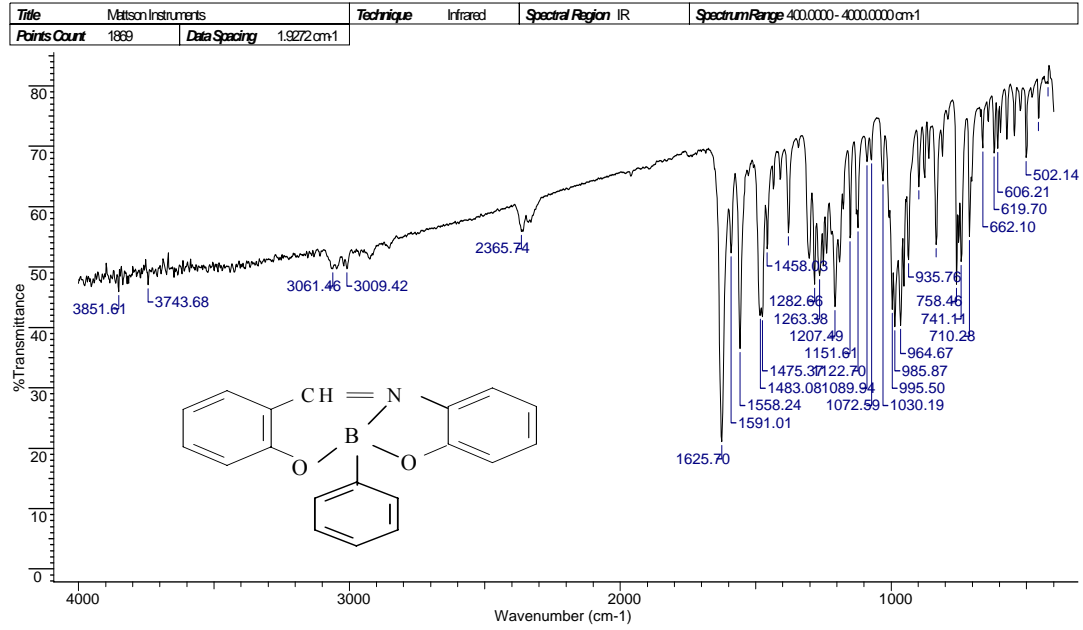


Şekil 5.2 (2HFSAL)B kompleksinin IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1618, $\nu(\text{B}-\text{O})$: 1373, $\nu(\text{B}-\text{N})$: 1550,1587, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$: 3067, $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$: 1207,1267. Diğer orta ve kuvvetli frekanlar: 1477, 1454, 1161, 928, 768.

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'deki IR spektrumları incelendiğinde; N-(2-hidroksifenil) salisilaldiminin Schiff bazının 1631 cm^{-1} frekansta görülen $\text{C}=\text{N}$ grubuna ait gerilme titreşimi, (2HFSAL)B kompleksinde 1618 cm^{-1} frekansına kaymıştır. Frekanstaki bu azalmanın azometin azotunun koordinasyonundan kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

(2HFSAL)PhB

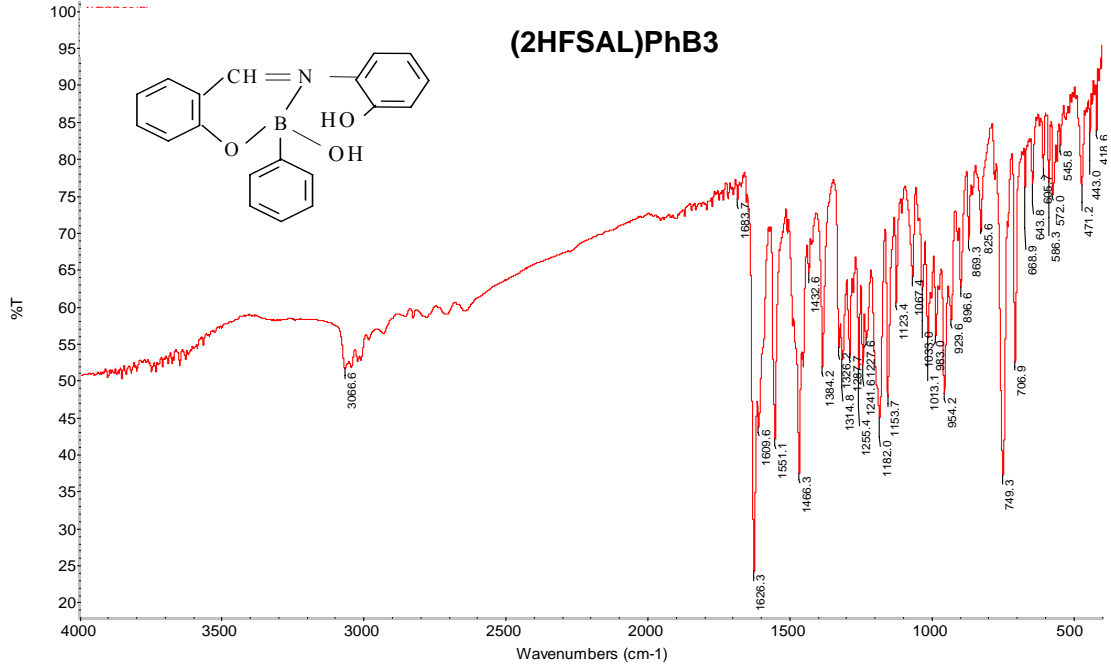


Şekil 5.3 (2HFSAL)PhB kompleksinin IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1625, $\nu(\text{B}-\text{Ph})$: 1282 $\nu(\text{B}-\text{O})$: 1379, $\nu(\text{B}-\text{N})$: 1558,1591, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$: 3061, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Alif}})$: 2853, $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$: 1207,1263. Diğer orta ve kuvvetli frekanlar: 3851, 3743, 2365, 964, 995, 758.

2HFSAL Schiff bazı (Şekil 5.1) ve (2HFSAL)PhB kompleksinin (Şekil 5.3) IR spektrumları incelendiğinde; (2HFSAL)PhB kompleksinde azometin $[\text{C}=\text{N}]$ bağına ait 1625 cm^{-1} tespit edilen frekans, Schiff bazının karakteristik gerilme titreşimine göre

daha düşük değerde görülmüştür. Frekanstaki bu azalmanın azometin azotunun koordinasyonundan kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Ayrıca 1285-1250 cm^{-1} de görülen absorpsiyon bantları $\nu(\text{Ph-B})$ grubuna ait değerler oldukları düşünölmektedir.



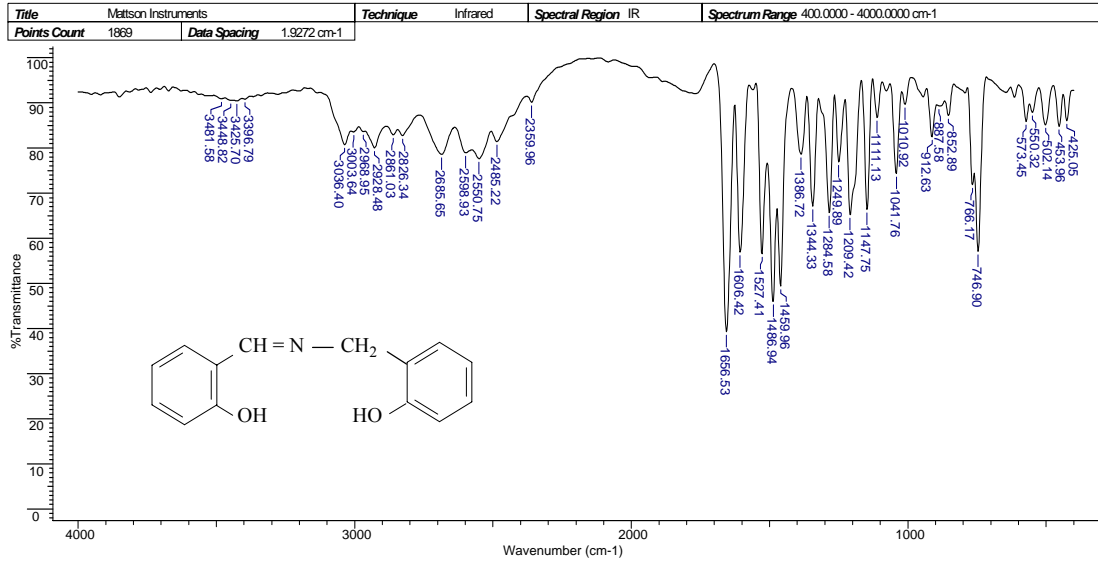
Şekil 5.4 (2HFSAL)PhB3 kompleksinin IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm^{-1}): $\nu(\text{C=N})$: 1627, $\nu(\text{B-Ph})$: 1287 $\nu(\text{B-O})$: 1384, $\nu(\text{B-N})$: 1550, $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}})$: 3043, $\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$: 1216, 1241. Diğer orta ve kuvvetli frekanlar: 1466, 1452, 1384, 1255, 1153, 1032, 954, 749.

2HFSAL Schiff bazı (Şekil 5.1) ve (2HFSAL)PhB3 kompleksinin (Şekil 5.4) IR spektrumları incelendiğinde; (2HFSAL)PhB3 kompleksinde azometin (C=N) bağına ait 1627 cm^{-1} tespit edilen frekans, Schiff bazının karakteristik gerilme titreşimine göre daha düşük değerde görülmüştür. Kompleks spektrumun Şekil 5.3'teki (2HFSAL)PhB kompleksinin spektrumundan farklı frekanslarda pikler vermesi ve erime noktalarının farklı olması izole edilen kompleksin farklı olduğunu göstermiştir.

(2HBSAL)

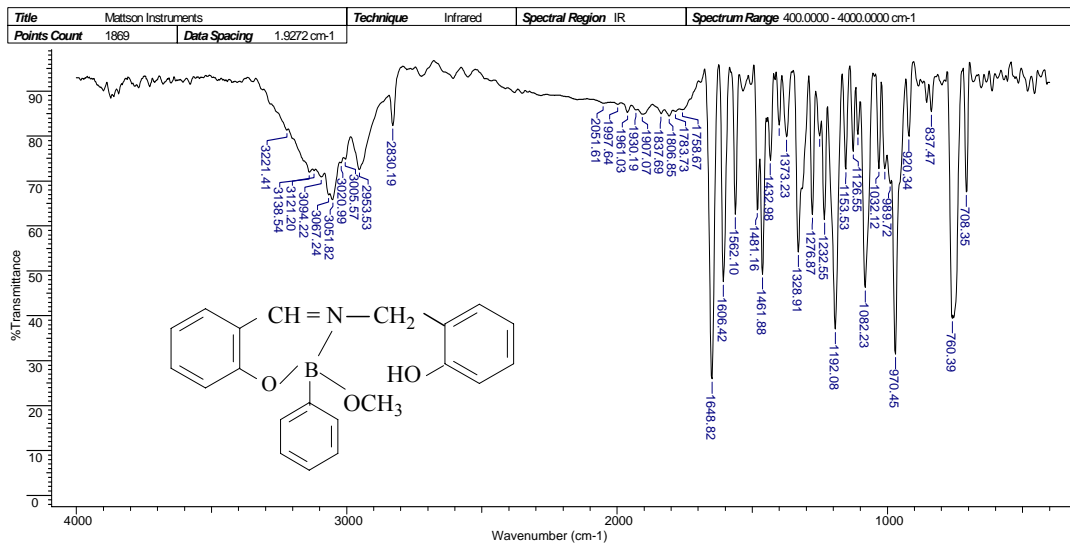
22 Jan 2007



Şekil 5.5 N-(2-hidroksibenzil)salisilaldimin (2HBSAL) Schiff bazının IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1656, $\nu(\text{OH})$: 2550, 2685 $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}})$: 3036, $\nu(\text{C-H}_{\text{Alif}})$: 2861, $\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$: 1209, 1249. Diğer orta ve kuvvetli şiddet frekanslar: 1527, 1486, 1459, 1147, 746.

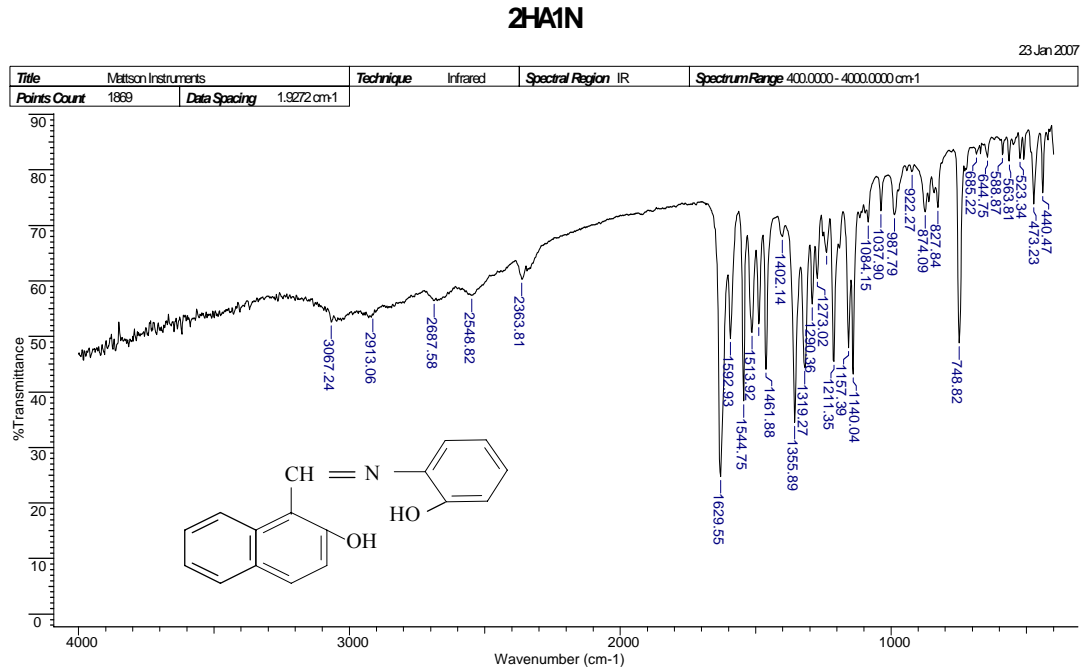
(2HBSAL)PhB



Şekil 5.6 (2HBSAL)PhB kompleksinin IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1648, $\nu(\text{B-Ph})$: 1276, $\nu(\text{B-O})$: 1373, $\nu(\text{B-N})$: 1562, $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}})$: 3051, $\nu(\text{C-H}_{\text{Alif}})$: 2953, $\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$: 1232, 1276. Diğer orta ve kuvvetli frekanslar: 1481, 1461, 1432, 1192, 970, 746.

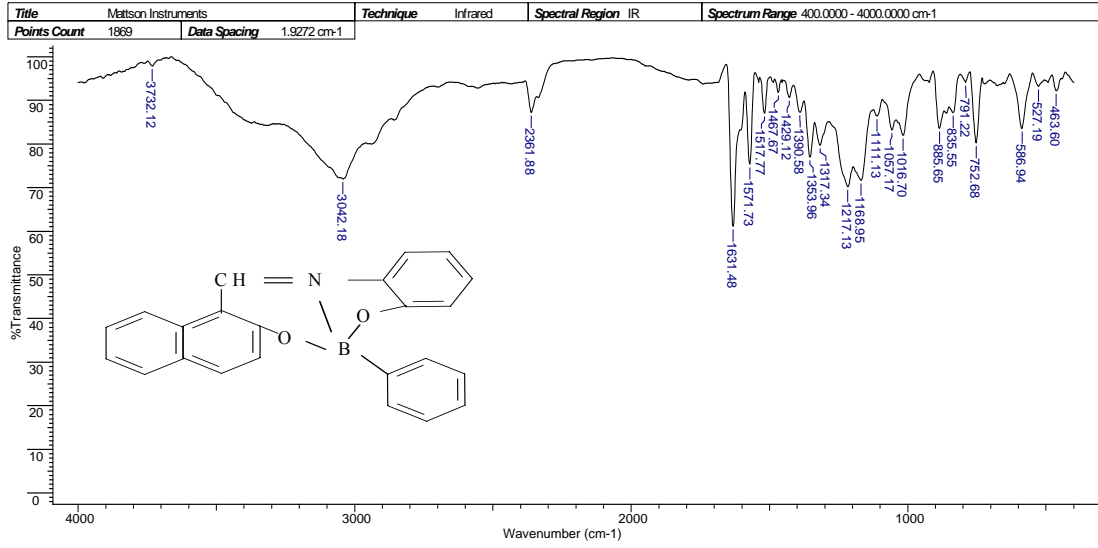
Yukarıdaki iki spektrum incelendiğinde (Şekil 5.5 ve Şekil 5.6) Schiff bazının azometin bağına ait 1656 cm^{-1} frekansta görülen gerilme titreşimi, (2HBSAL)PhB kompleksinde daha düşük frekansa (1648 cm^{-1}) kaymıştır. Frekanstaki bu azalmanın azometin azotunun koordinasyonundan kaynaklandığı değerlendirilmektedir.



Şekil 5.7 N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftalaldimin (2HA1N) Schiff bazının IR spektrumu

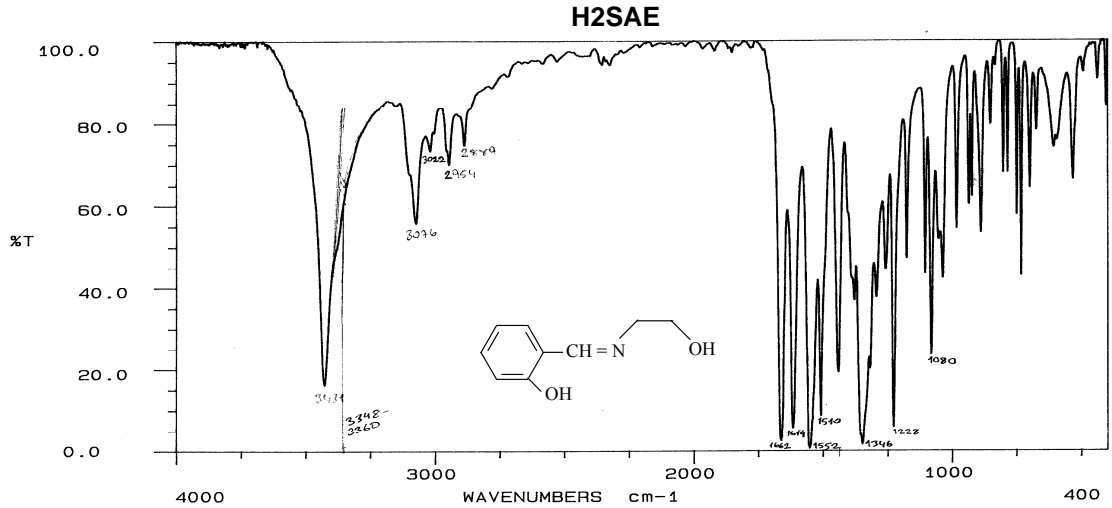
Önemli IR-verileri (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1629, $\nu(\text{OH})$: 2537, 2668 $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}})$: 3067, $\nu(\text{C-H}_{\text{Alif}})$: 2913, $\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$: 1211, 1273. Diğer orta ve kuvvetli şiddet frekanslar: 1544, 1461, 1355, 1290, 1157, 748.

(2HA1N)PhB



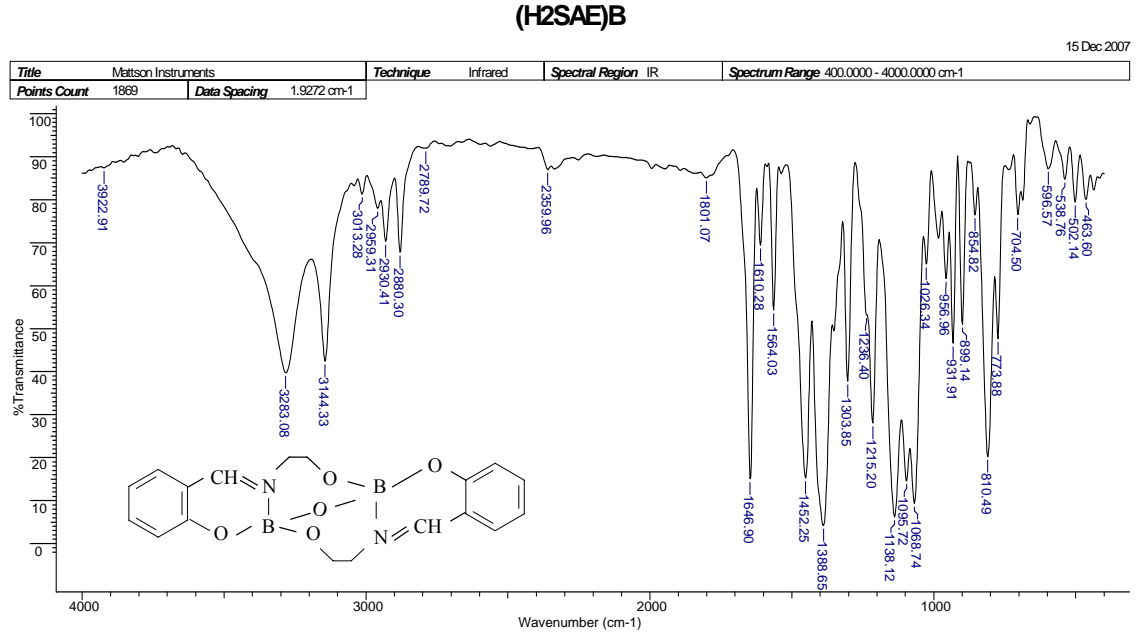
Şekil 5.8 (2HA1N)PhB kompleksinin IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1631, $\nu(\text{B-Ph})$: 1317, $\nu(\text{B-O})$: 1353, $\nu(\text{B-N})$: 1571, $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}})$: 3042, $\nu(\text{C-H}_{\text{Alif}})$: 2918, $\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$: 1217. Diğer orta ve kuvvetli frekanslar: 2361, 1168, 885, 752. 2HA1N Schiff bazı azometin bağına ait 1629 cm⁻¹ frekanstaki absorpsiyon piki (Şekil 5.7) Fenil-[N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftilaldiminato- $\text{N}^3\text{-O,N,O}$]bor - (2HA1N)PhB (Şekil 5.8) kompleksinde 1631 cm⁻¹ frekansta kuvvetli bir pik olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.9 2-salisilidenaminoetanol (H2SAE) Schiff bazının IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1662, $\nu(\text{OH})$: 2954, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$: 3022, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Alif}})$: 2889, $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$: 1228, $\nu(\text{N}-\text{H})$: 3431.

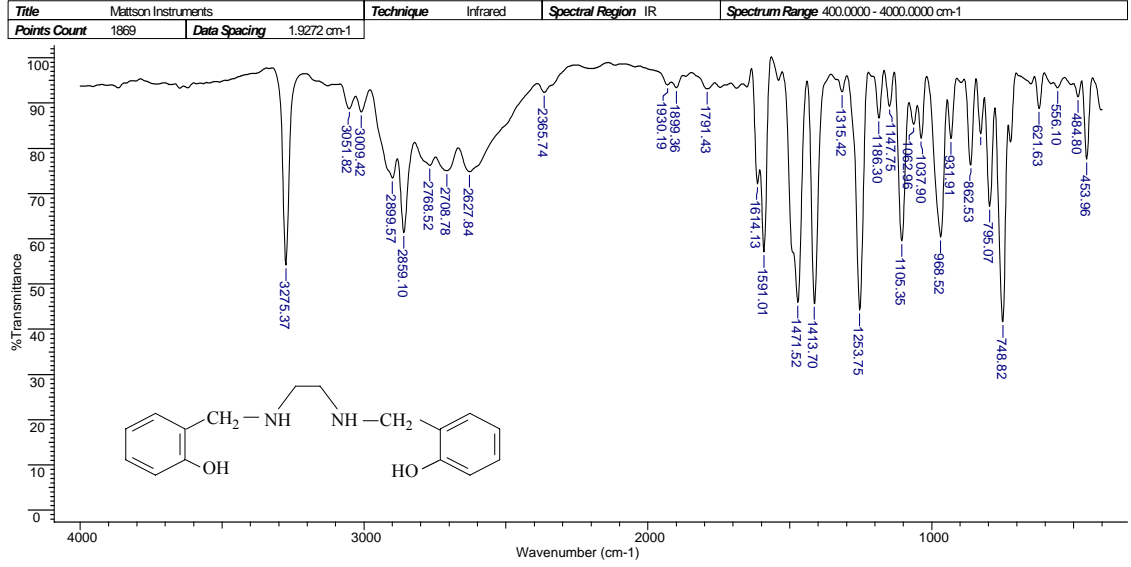


Şekil 5.10 (H2SAE)B kompleksinin IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1647, $\nu(\text{B}-\text{O})$: 1304, $\nu(\text{B}-\text{N})$: 1564, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$: 3013, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Alif}})$: 2880, $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$: 1215, 1236. Diğer orta ve kuvvetli frekanslar: 3283, 3144, 1610, 1452, 1138, 810.

(Şekil 5.9) ve (Şekil 5.10)'daki iki spektrum incelendiğinde; Schiff bazının azometin bağına ait 1662 cm^{-1} frekansta görülen gerilme titreşimi, (H2SAE)B kompleksinde daha düşük frekansa (1647 cm^{-1}) kaymıştır. Frekanstaki bu azalmanın azometin azotunun koordinasyonundan kaynaklandığı düşünülmüştür.

Salen^H

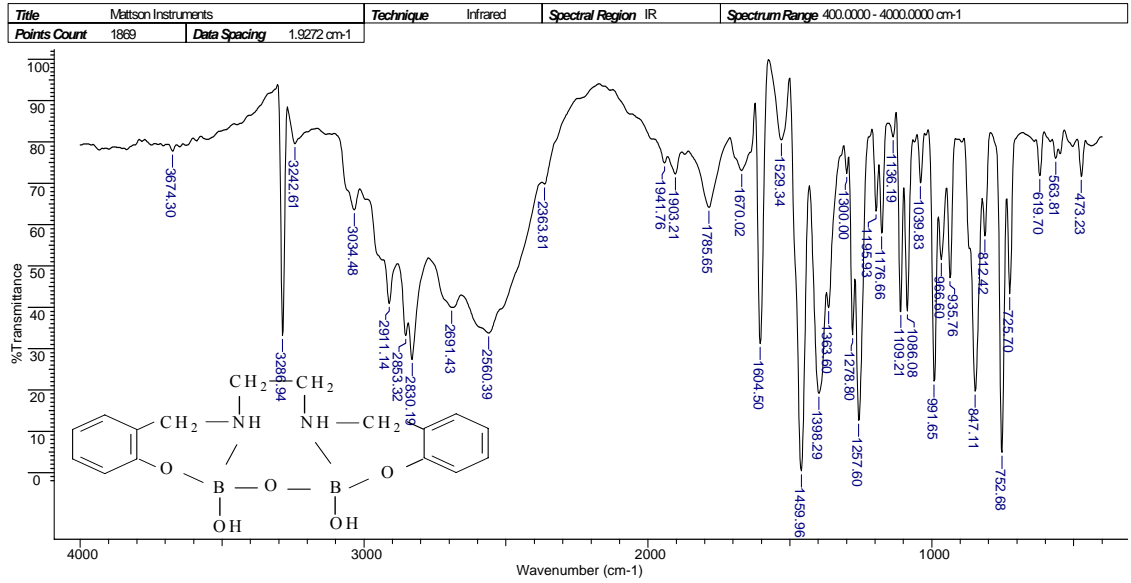


Şekil 5.11 N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,2-etilendiamin (salen^H) IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm⁻¹): $\nu(\text{C-N})$: 1591, $\nu(\text{OH})$: 2900, $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}})$: 3051, $\nu(\text{C-H}_{\text{Alif}})$: 2859, $\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$: 1253, $\nu(\text{N-H})$: 3276. Diğer orta ve kuvvetli şiddet frekanslar: 1459, 1398, 1109, 1086, 991, 847, 753.

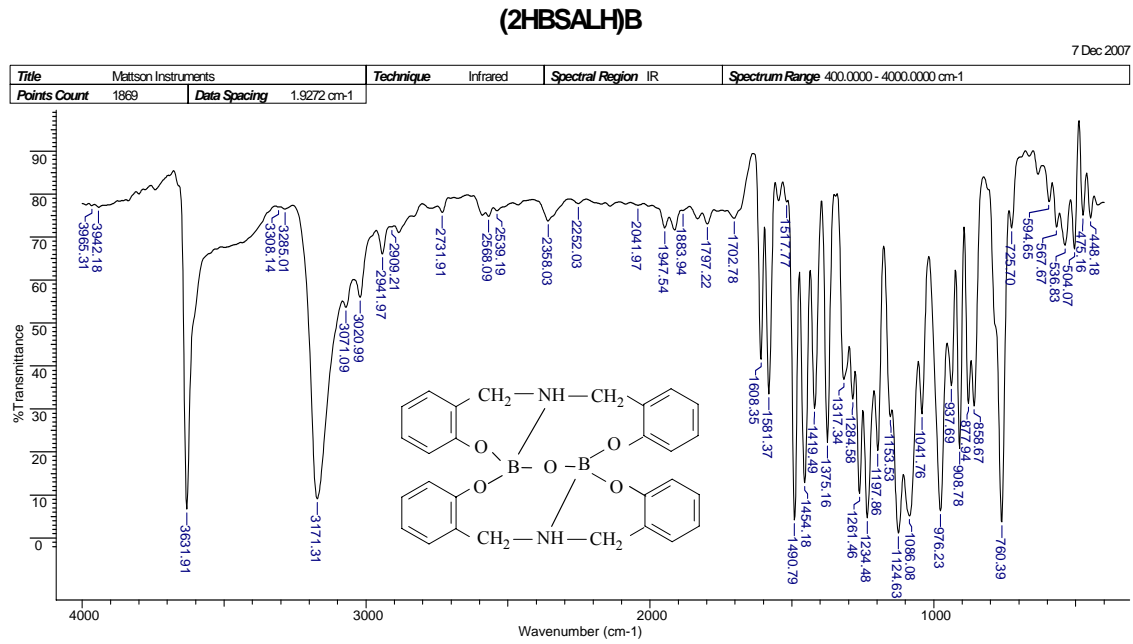
Salen^{HB}

15 Dec 2007



Şekil 5.12 Salen^{HB} kompleksinin IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm^{-1}): $\nu(\text{C-N})$: 1648, $\nu(\text{B-O})$: 1276,1373, $\nu(\text{B-N})$: 1562, $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}})$: 3051, $\nu(\text{C-H}_{\text{Alif}})$: 2953, $\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$: 1232, 1276. Diğer orta ve kuvvetli frekanslar: 1481, 1461, 1432, 1192, 970, 746. Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'deki spektrumlarının farklılığı, Salen^{H} ve $\text{Salen}^{\text{H}}\text{B}$ 'un farklı erime noktalarının olması ve ayrıca spektrofotometrik bor tayinlerinden elde ettiğimiz verilere göre bor kompleksi izole edilmiştir.

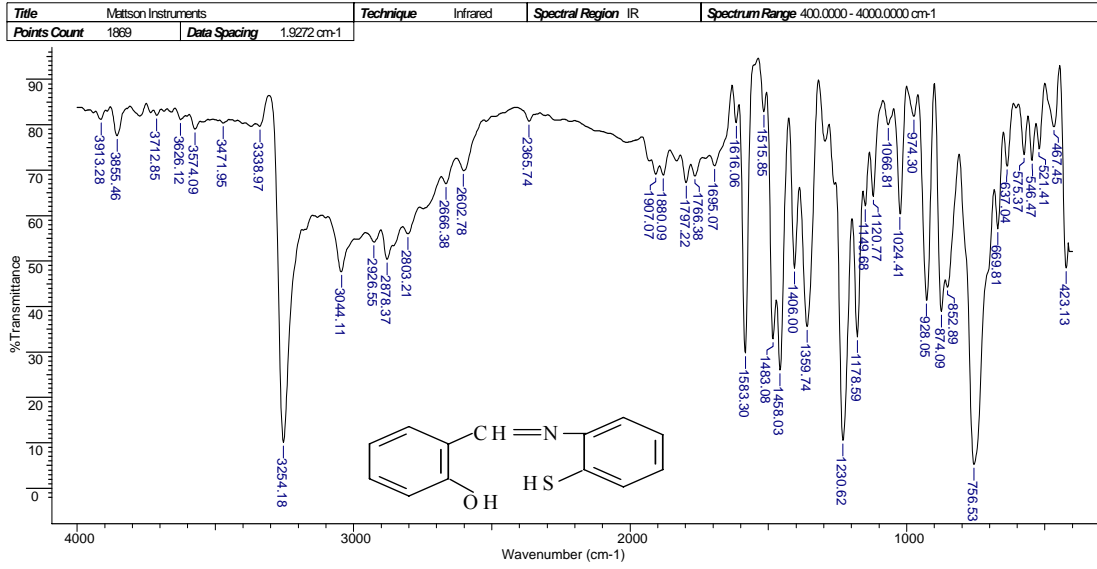


Şekil 5.13 (2HBSAL^H)B kompleksinin IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm^{-1}): $\nu(\text{C-N})$: 1608, $\nu(\text{B-O})$: 1317, 1375, $\nu(\text{B-N})$: 1581, $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}})$: 3020, $\nu(\text{C-H}_{\text{Alif}})$: 2941, $\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$: 1234,1261. Diğer orta ve kuvvetli frekanslar: 1124, 1086, 1041, 976, 877, 760. (2HBSAL^H)B kompleksinin IR-spektrumu incelendiğinde bor komplekslerinde görülen spesifik B-O ve B-N bağlarına ait piklerin var olduğu görülmüştür.

Bazı Schiff bazlarının bor bileşikleriyle reaksiyonundan bor kompleksleri elde edilmeye çalışılırken Schiff bazlarının yeniden kristalize oldukları görülmüştür. Bunlardan bazıları X-ışınları tek kristal analizine uygun olup yapıları bu yöntemle aydınlatılmıştır.

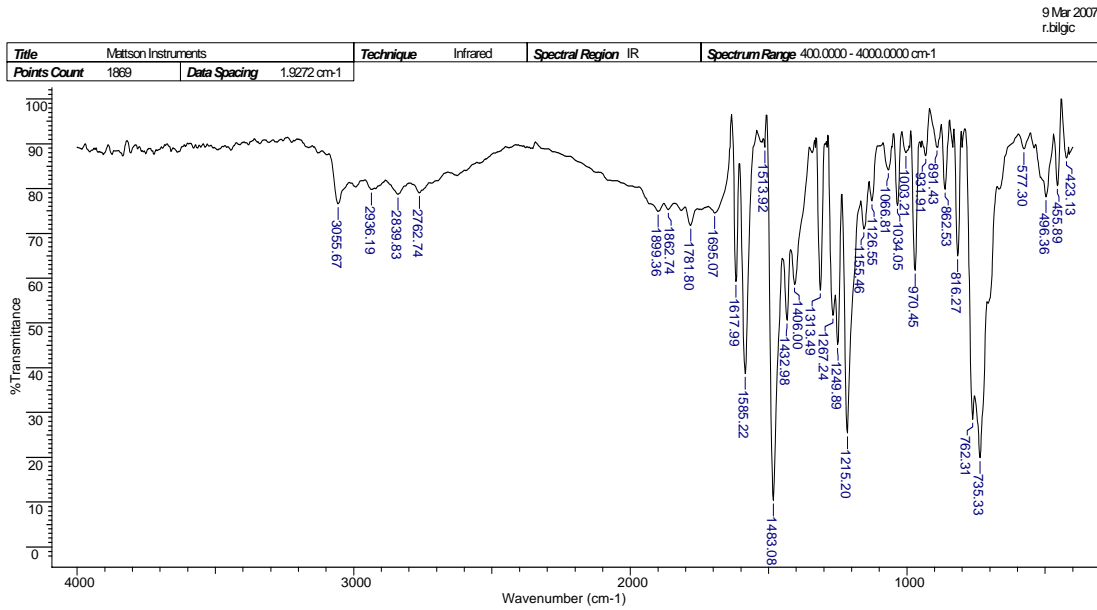
2MSAL



Şekil 5.14 N-(2-merkaptofenil)salisilaldimin (2MSAL) Schiff bazının IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1616, $\nu(-\text{SH})$: 3254, $\nu(\text{OH})$: 2602 $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$: 3044, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Alif}})$: 2878, $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$: 1230, Diğer orta ve kuvvetli şiddet frekanslar: 1583, 1483, 1458, 1406, 1359, 1178, 1024, 928, 756, 423.

2MSAL+Fenil boronik asit

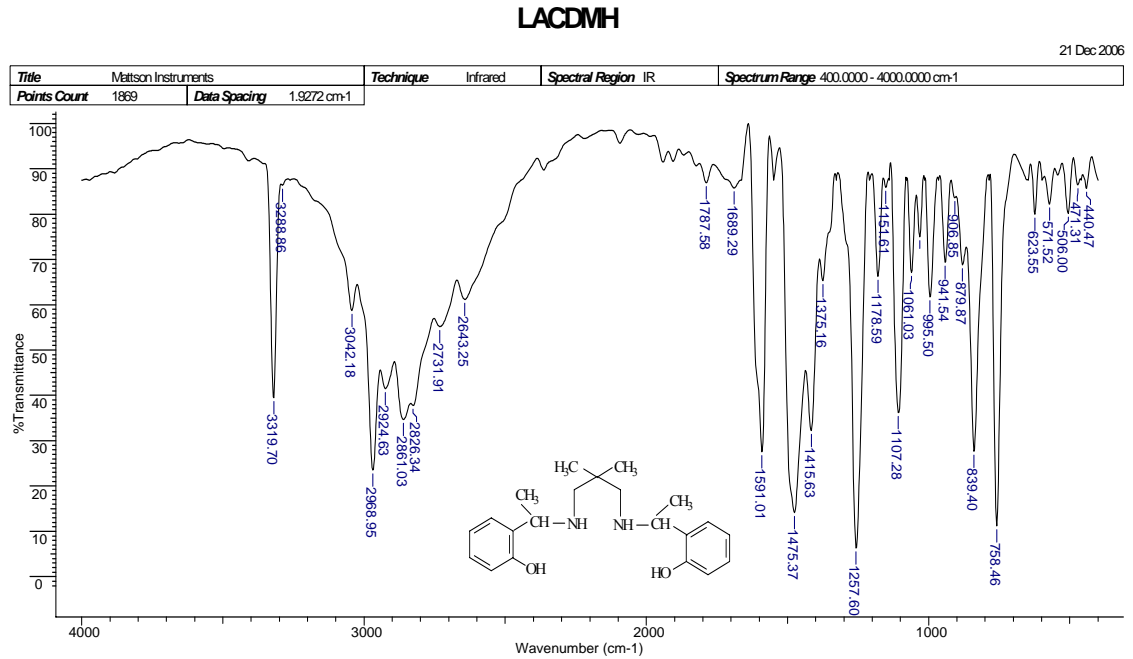


Şekil 5.15 N-(2-merkaptofenil)salisilaldimin (2MSAL) Schiff bazının rekristalize sonucu IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1616, $\nu(\text{OH})$: 2602 $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$: 3053, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Alif}})$: 2988, $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$: 1224. Diğer orta ve kuvvetli şiddet frekanslar: 1560, 1488, 1457, 1276, 1182, 1151, 752.

Spektrumlarından, erime noktaları ve spektrofotometrik bor tayinlerinden elde ettiğimiz verilere göre bor kompleksi izole edilememiştir. Ancak 2MSAL Schiff bazı borik asit ve fenil boronik asit bileşikleriyle reaksiyonu sonucu rekristalize olarak dimerleşmiştir. 2MSAL Schiff bazının tiyol grubuna ait 3254 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon piki (Şekil 5.14), dimerleşmiş yapının IR spektrumunda kaybolmuştur (Şekil 5.15).

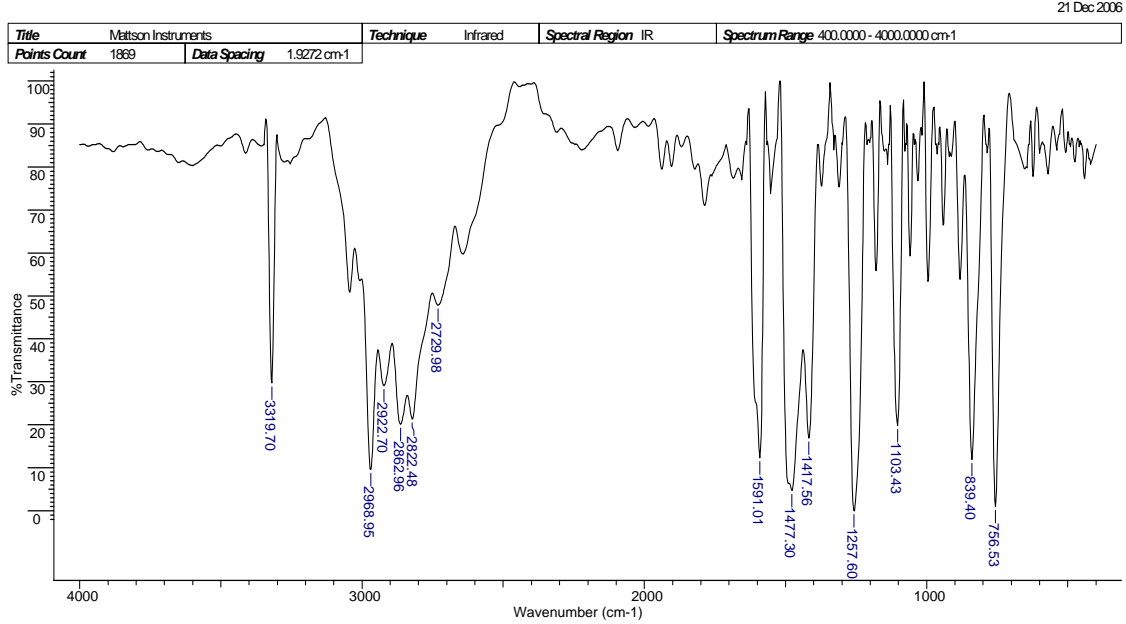
Benzer şekilde $\text{N,N}'$ -bis(2-hidroksiasetofenon)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin Schiff bazının indirgenmiş türü olan $\text{N,N}'$ -bis(metil-2-hidroksibenzil)-2,2'-dimetil-1,3-propan diaminin (LACDM^{H}) gerek borik gerekse fenil boronik asit ile reaksiyonlarından elde edilen ürünün Schiff bazının indirgenmiş türünün aynısı olduğu görülmüştür. Bu durum IR spektrumlarının (Şekil 5.16 ve Şekil 5.17) hemen hemen aynı olmaları ile tespit edilmiştir.



Şekil 5.16 $\text{N,N}'$ -bis(2-hidroksi asetofenon)-2,2'-dimetil-1,3-propandiaminin (LACDM^{H}) IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm^{-1}): $\nu(\text{C-N})$: 1591, $\nu(\text{OH})$: 2861, $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}})$: 3042, $\nu(\text{C-H}_{\text{Alif}})$: 2969, $\nu(\text{N-H})$: 3318. Diğer orta ve kuvvetli şiddet frekanslar: 1475, 1416, 1179, 1107, 995, 839, 758.

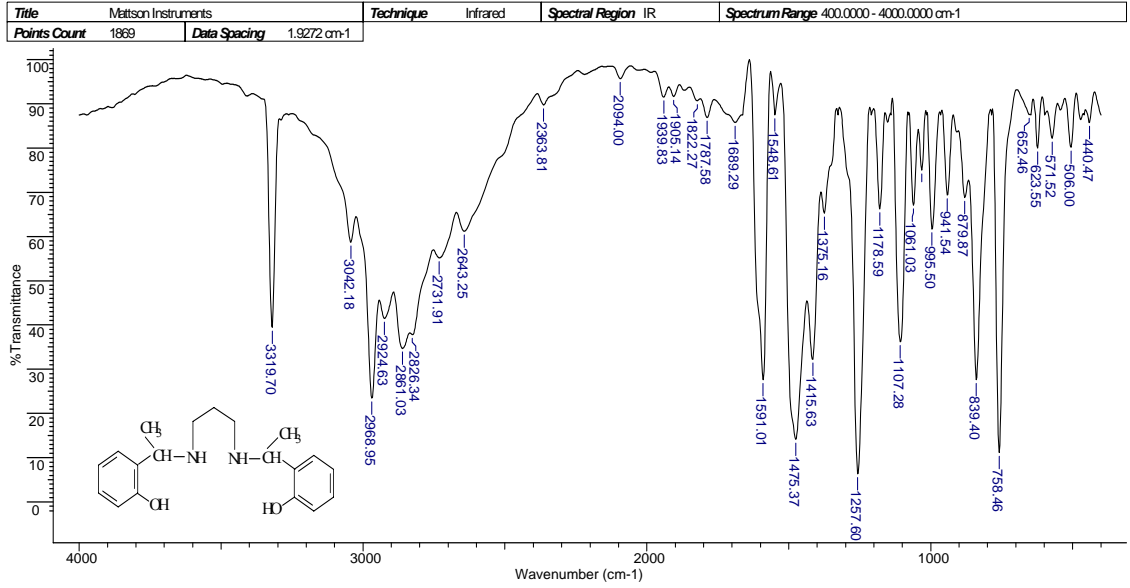
LACDM^H-borik/fenil boronik asit



Şekil 5.17 (LACDM^H)'ın $\text{B}(\text{OH})_3/\text{PhB}(\text{OH})_2$ ile reaksiyonu sonucu elde edilen kristal yapının IR spektrumu

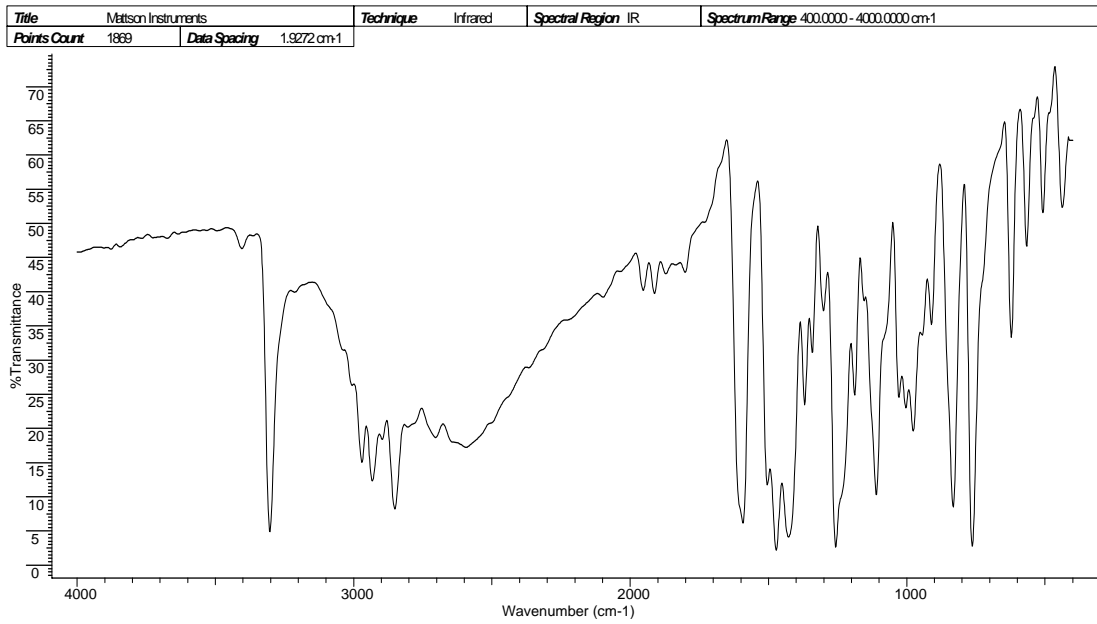
Aynı şekilde izole etmeye çalıştığımız bor kompleksi izole etme çalışmaları amacıyla $\text{N,N}'$ -bis(2-hidroksiasetofeniliden)-1,3-propandiamin Schiff bazından elde edilen indirgenmiş türün yani $\text{N,N}'$ -bis(metil-2-hidroksibenzil)-1,3-propandiamin (LACH^H)'in gerek borik gerekse fenil boronik asit ile reaksiyonlarından Schiff bazının kendisi olduğu görülmüştür. Bu durum IR spektrumlarının (Şekil 5.18 ve Şekil 5.19) ve erime noktaları hemen hemen aynı olmaları spektrofotometrik olarak yapılan bor tayinlerinden tespit edilmiştir. Önemli IR-verileri (cm^{-1}): $\nu(\text{C-N})$: 1592, $\nu(\text{OH})$: 2595, $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}})$: 2968, $\nu(\text{C-H}_{\text{Alif}})$: 2851, $\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$: 1257, $\nu(\text{N-H})$: 3320. Diğer orta ve kuvvetli şiddet frekanslar: 1473, 1371, 1111, 980, 835, 762.

LACH



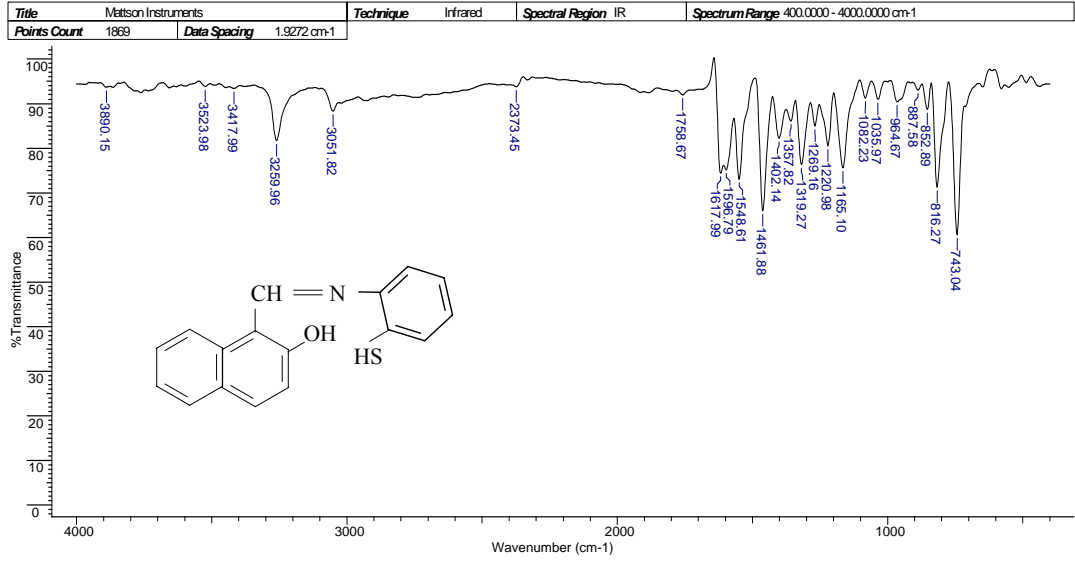
Şekil 5.18 N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-1,3-propandiaminin (LACH) IR spektrumu

LACH borik/fenil boronik asit



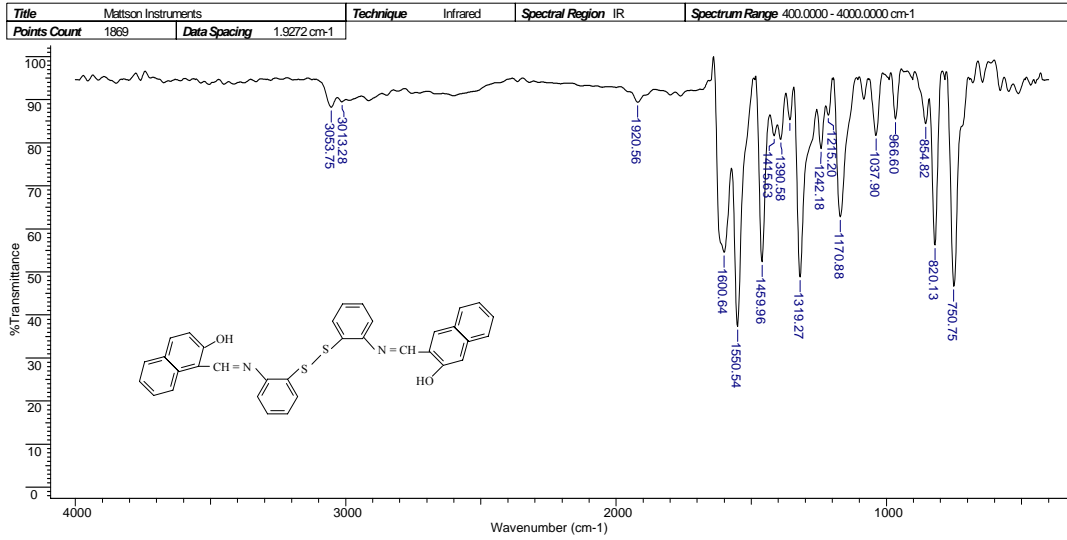
Şekil 5.19 (LACH)^H'ın B(OH)₃ /PhB(OH)₂ ile reaksiyonu sonucu elde edilen kristal yapının IR spektrumu

(2M1NA)



Şekil 5.20 N-(2-merkaptofenil) 2-hidroksi-1-naftalaldimin (2M1NA) Schiff bazının IR spektrumu

(2M1NA)+Borik asit

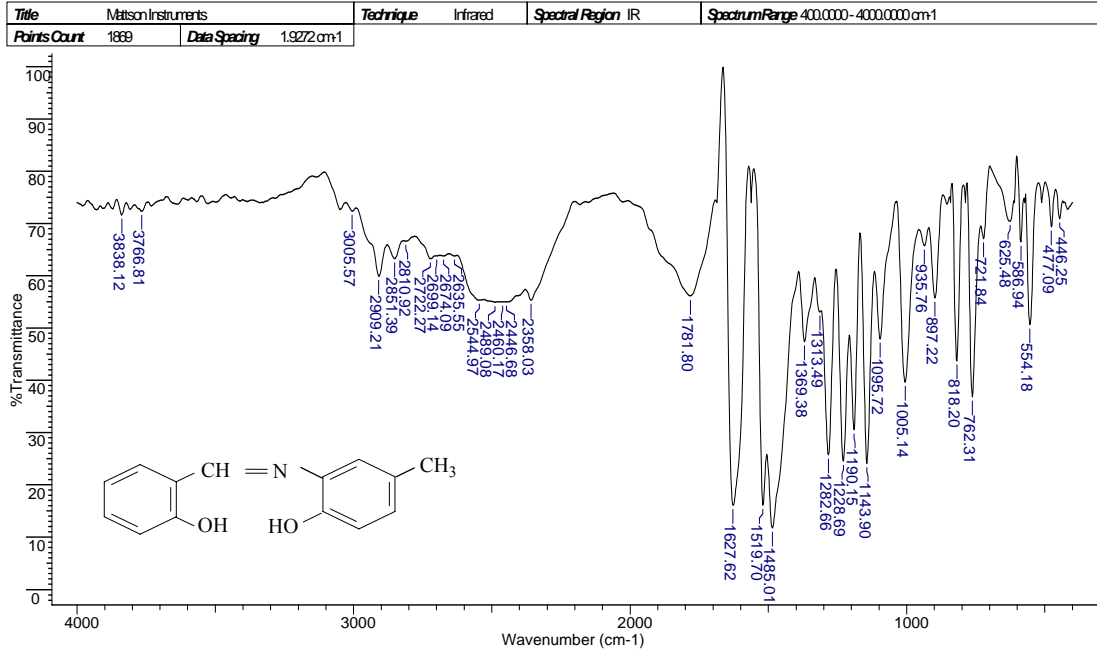


Şekil 5.21 (2M1NA) Schiff bazının B(OH)₃ ile reaksiyonu sonucu elde edilen kristal yapının IR spektrumu

N-(2-merkaptofenil)-2-hidroksi-1-naftalaldimin (2M1NA) Schiff bazının borik asitle reaksiyonundan izole etmeye çalıştığımız bor kompleksi yerine Schiff bazının kendisinin oluştuğu erime noktaları ve IR spektrumları (Şekil 5.20 ve Şekil 5.21) ve

spektrofotometrik olarak yapılan bor tayinlerinden anlaşılmıştır. Önemli IR-verileri (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1600, $\nu(\text{OH})$: 3053, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$: 3013, $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$: 1215, 1242, $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1550, Diğer orta ve kuvvetli şiddet frekanslar: 1457, 1319, 1170, 820, 750.

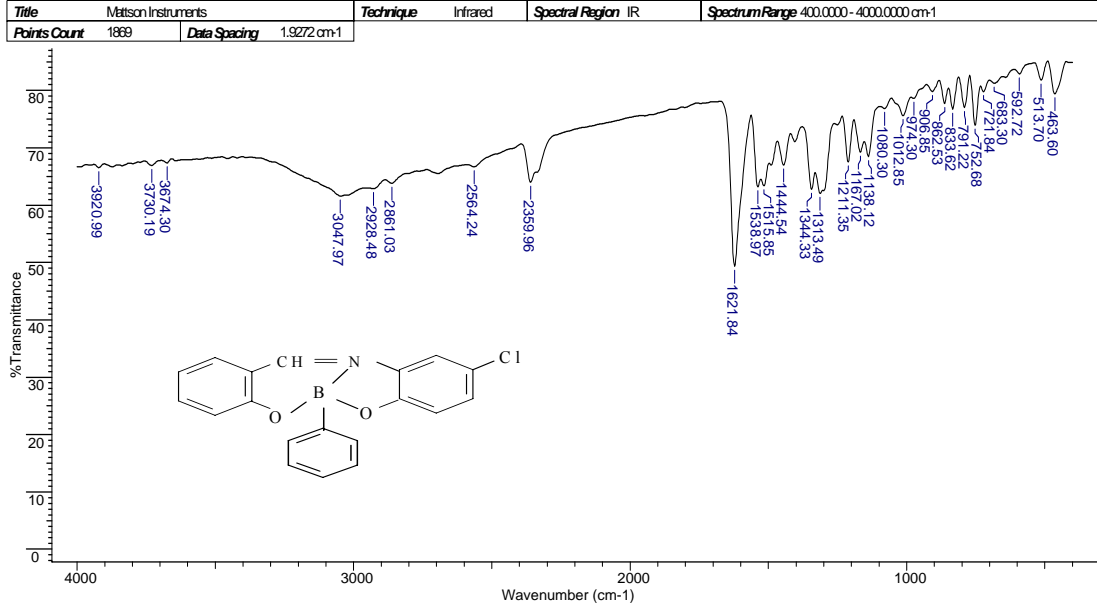
HMFSAL



Şekil 5.22 N-(2-hidroksi-5-metil fenil)salisilaldimin (HMFSAL) Schiff bazının IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1627, $\nu(\text{OH})$: 2545, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$: 3005, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Alif}})$: 2909, $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$: 1228. Diğer orta ve kuvvetli şiddetli dalga sayıları: 1519, 1485, 1282, 1190, 1143, 935, 818, 762.

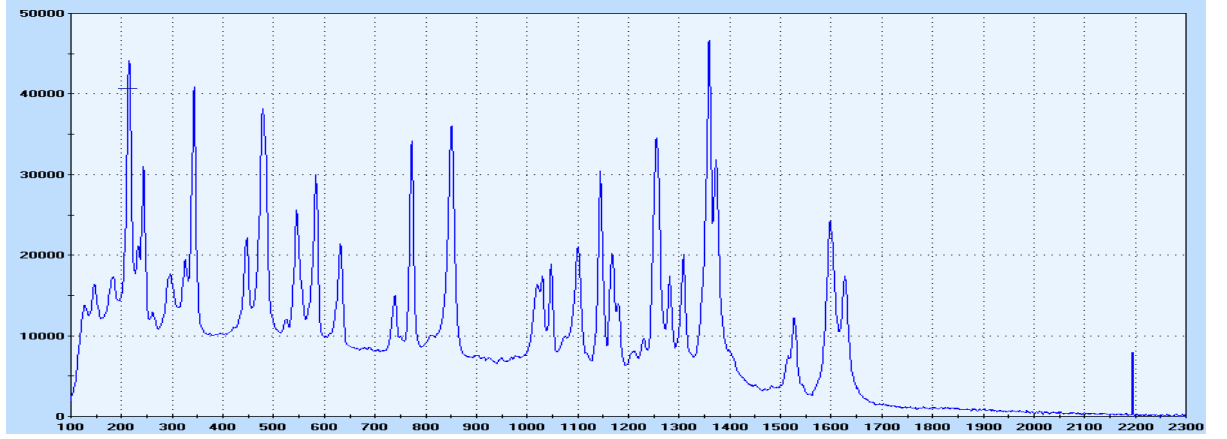
(HMFSAL)+borik asit



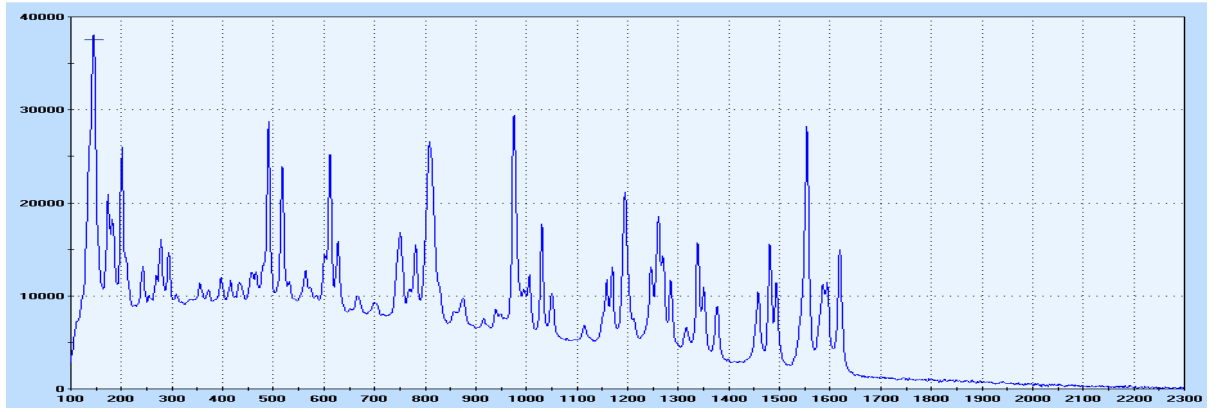
Şekil 5.23 (HMFSAL) Schiff bazının B(OH)₃ ile reaksiyonu sonucu elde edilen kristal yapının IR spektrumu

Önemli IR-verileri (cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1621, $\nu(\text{OH})$: 2360, $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}})$: 3047, $\nu(\text{C-H}_{\text{Alif}})$: 2861, $\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$: 1212. N-(2-hidroksi-5-metil fenil)salisilaldimin (HMFSAL) Schiff bazının ve izole olduğunu düşündüğümüz kristal yapının erime noktaları ve IR spektrumları (Şekil 5.22 ve Şekil 5.23) farklı olmasına rağmen spektrofotometrik olarak yapılan bor tayinlerinde yapıya bor girmediği görülmüştür.

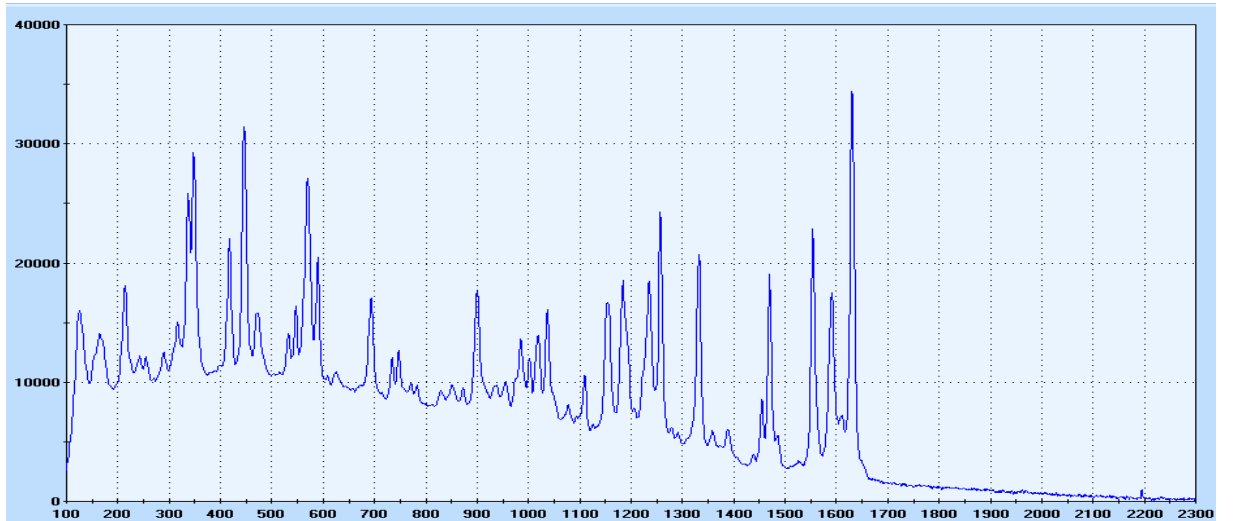
Çalışmamızda bazı Schiff Bazları ve bunların bor komplekslerinin de IR'in tamamlayıcısı olan Raman Spektrumları alınmıştır. Ancak birçok ölçümde lazer ışık kaynağından ötürü numunelerin birçoğunun yanması sağlıklı yorumlara ulaşabilmemizi engellemiştir. Raman spektrumları alınan Schiff bazları ve bor komplekslerinin spektrumları Şekil 5.24- 5.33'de verilmiştir.



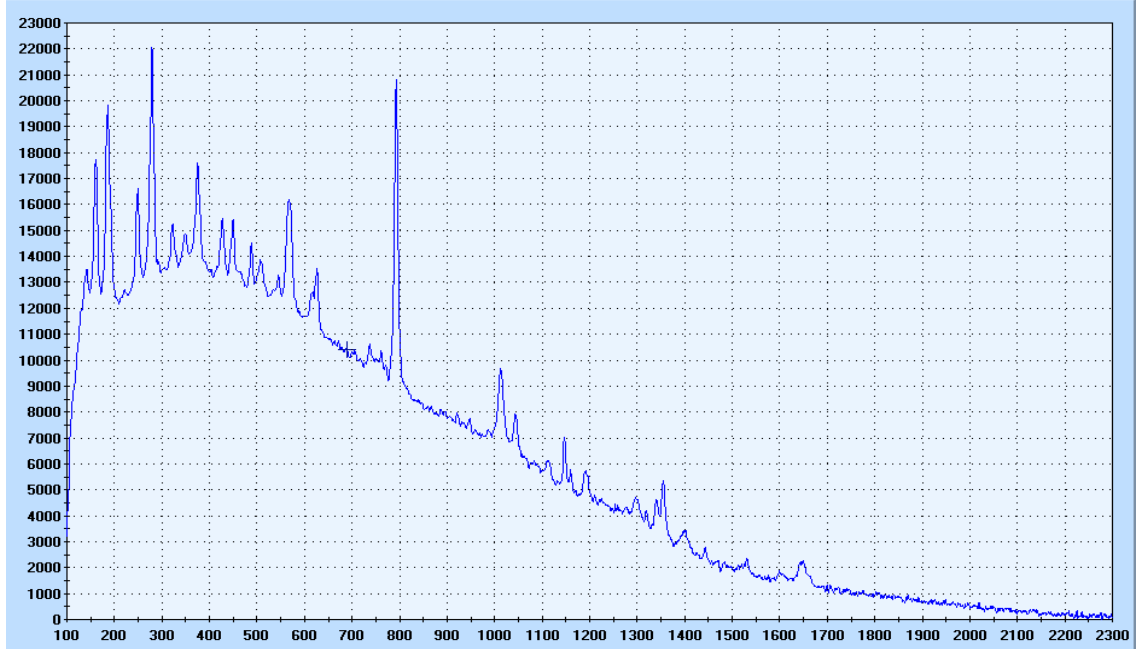
Şekil 5.24 (2HFSAL) Schiff bazının Raman spektrumu



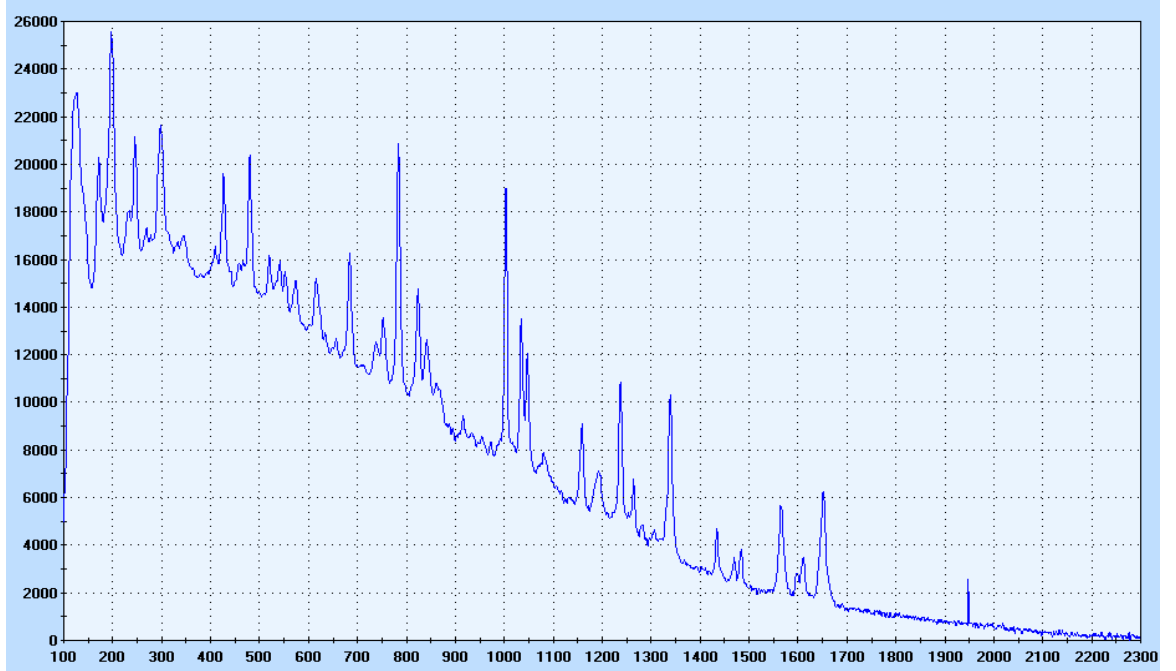
Şekil 5.25 (2HFSAL)B kompleksinin Raman spektrumu



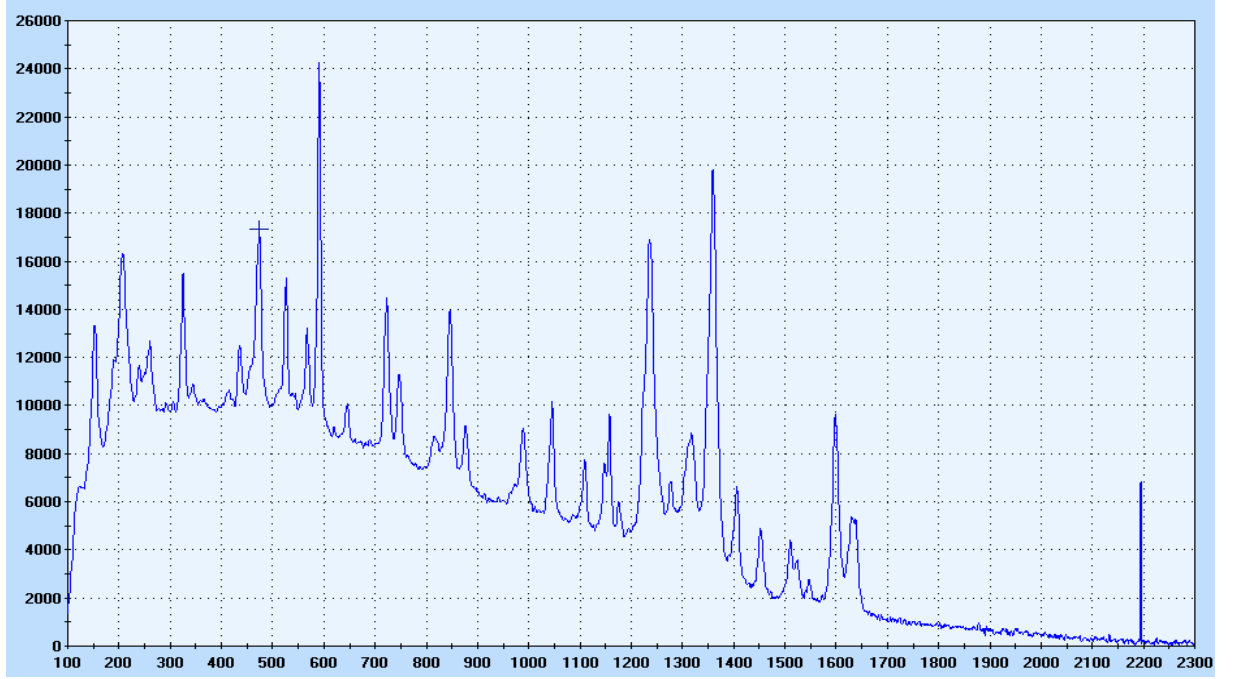
Şekil 5.26 (2HFSAL)PhB kompleksinin Raman spektrumu



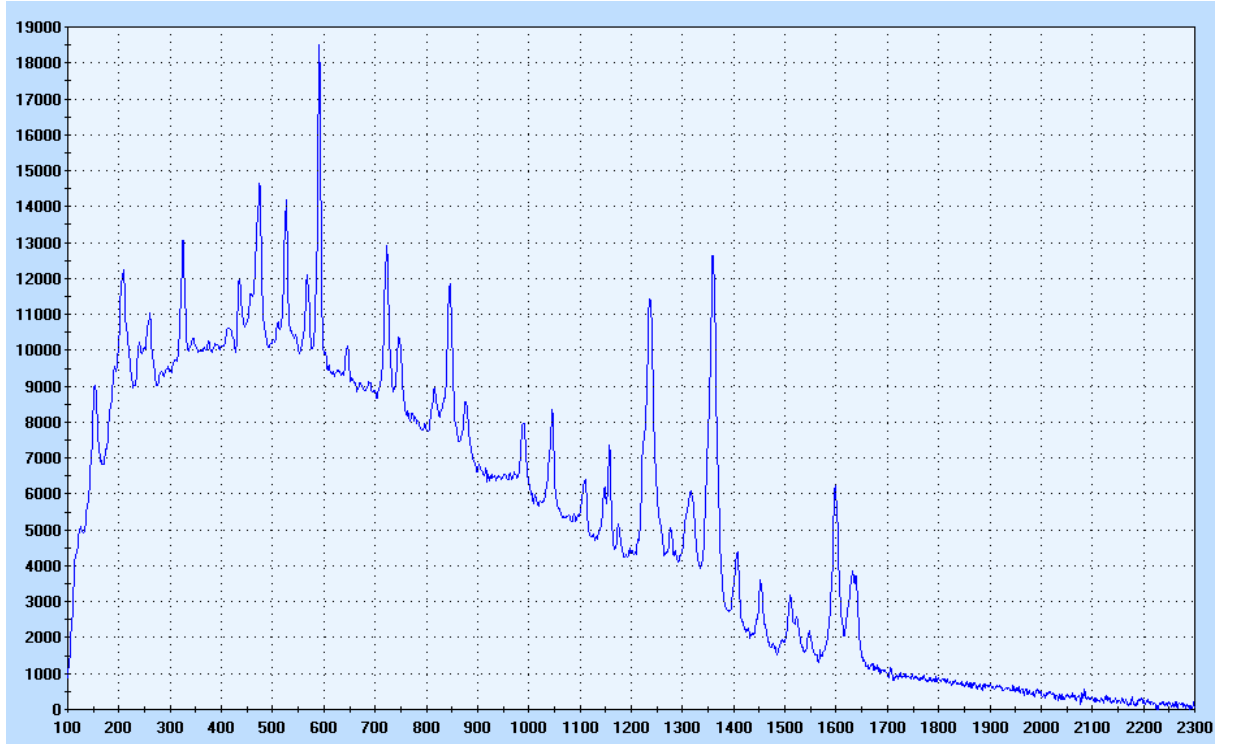
Şekil 5.27 (2HBSAL) Schiff bazının Raman spektrumu



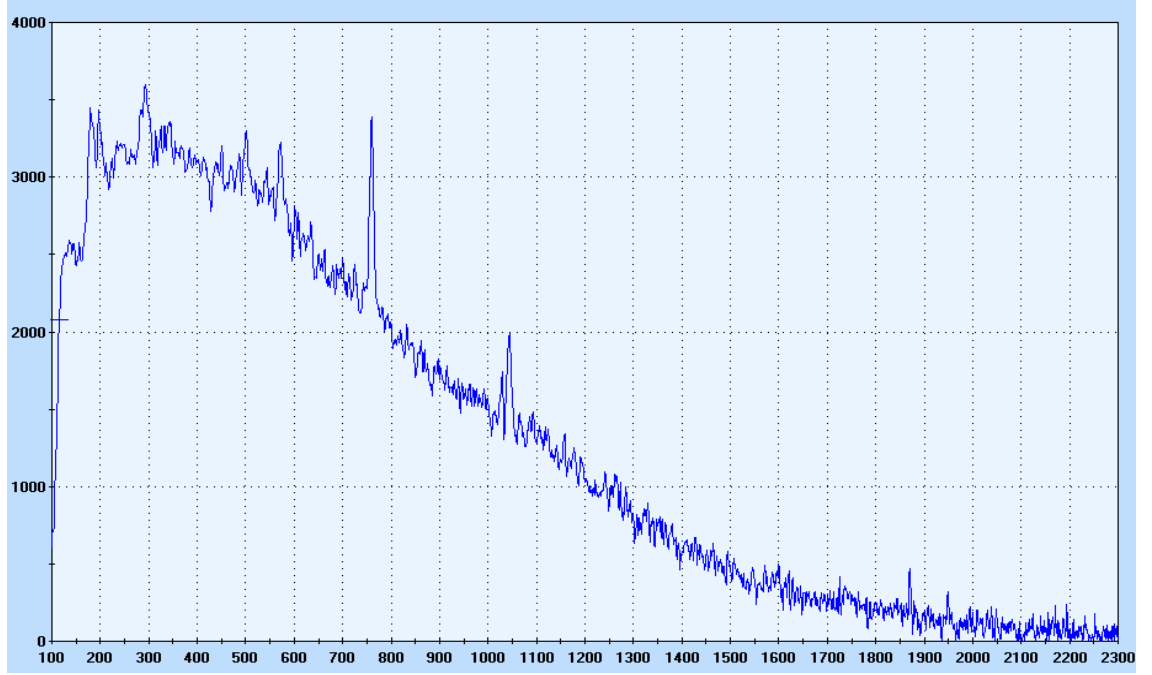
Şekil 5.28 (2HBSAL)PhB kompleksinin Raman spektrumu



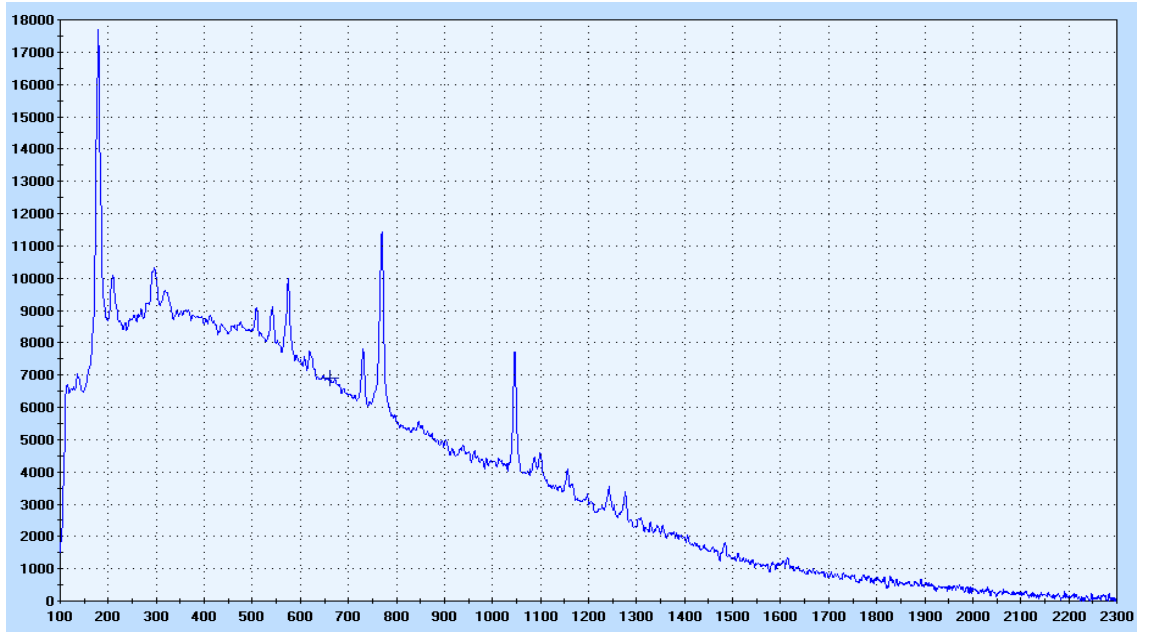
Şekil 5.29 (2HA1N) Schiff bazının Raman spektrumu



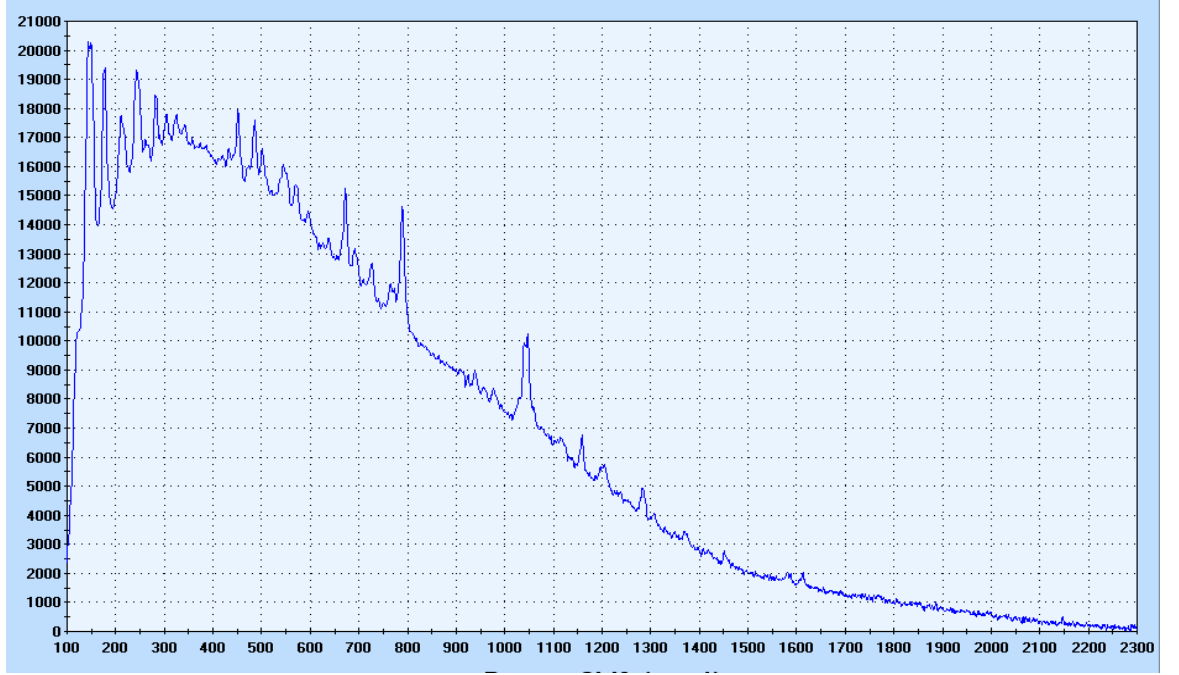
Şekil 5.30 (2HA1N)PhB kompleksinin Raman spektrumu



Şekil 5.31 (Salen^H) Schiff bazının Raman spektrumu



Şekil 5.32 (Salen^H)B kompleksinin Raman spektrumu



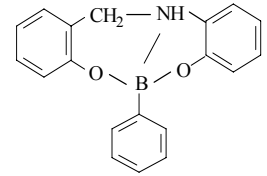
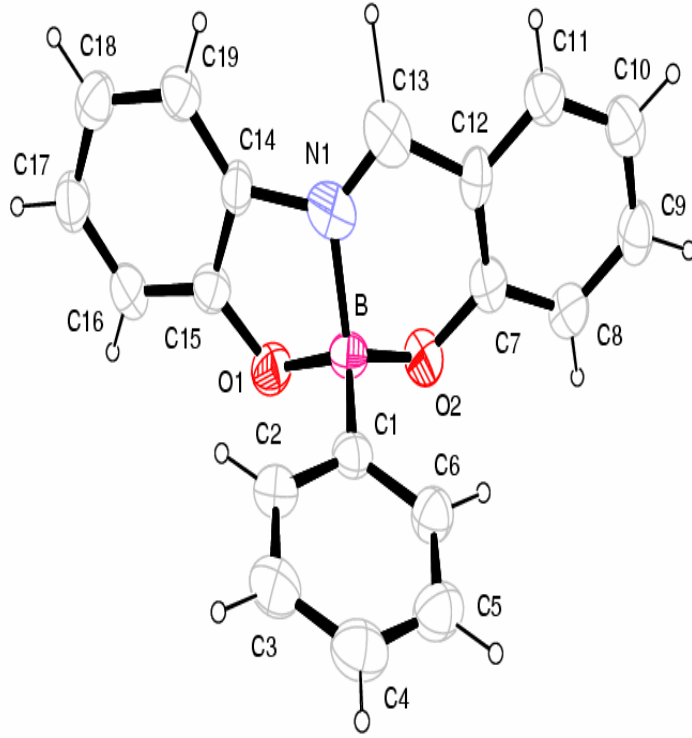
Şekil 5.33 (2HBSAL^H)B kompleksinin Raman spektrumu

Kıyas yapılabilen Schiff bazı ve bunların bor komplekslerinin Raman spektrumları incelendiğinde, genellikle B→N koordine bağına ait olduğu değerlendirilen ve dalga sayısı 1550 cm⁻¹ civarlarında olan emisyon pikleri, Schiff bazlarına ait Raman spektrumlarında görülmezken, bor komplekslerinin Raman spektrumlarında görülmüştür.

5.3 X-Işınları Tek Kristal Analizi Sonuçları

5.3.1 C₁₉H₁₄BNO₂ kompleksinin kristal verileri [(2HFSAL)PhB]

(2HFSAL) Schiff bazı ile fenil boronik asit reaksiyonundan elde edilen kompleks yapısının X-ışınları kırınım metresi ile bulunan ORTEP şekli ve kristal parametreleri aşağıdadır. Kompleks adı: N-(2-oksifenil)salisilaldiminato] fenilboronat veya [1-[2-fenolat]-imino metil-2-fenolat N²O,O';N N] fenilboranat.



Şekil 5.34 C₁₉H₁₄BNO₂ molekülünün ORTEP şekli

Kristal parametreleri

Formül = C₁₉H₁₄BNO₂

Formül Ağırlığı (g/mol) = 299,12

a (Å) = 8,1376(12)

b (Å) = 18,4057(13)

c (Å) = 10,5704(14)

Alpha (α) = 90,00

Beta(β)=108,138(3)

Gamma(γ)= 90,00

V (Å³) = 1504,5(3)

Z = 4

T= 293 K

Kristal ölçütleri =0,20 x 0,20 x 0,20 nm,

F(0 0 0) = 624

μ = 0,085

λ (Å) = 0,71073

Radyasyon: MoK_α

Monokromator: grafit

Veri toplama

Ölçülen yansıma sayısı = 3985
Bağımsız yansıma sayısı = 2182
 $I > I\sigma$ olan yansıma sayısı = 0,0685
 $h(\text{min}) - h(\text{maks}) = -9 - 11$
 $k(\text{min}) - k(\text{maks}) = -26 - 26$
 $l(\text{min}) - l(\text{maks}) = -15 - 15$
 $\theta(\text{min}) - \theta(\text{maks}) = 2,86 - 30,51$

Arıtım parametreleri

Parametre sayısı = 3985
 $R - wR = 0,0760 - 0,1283$
 $S = 1,036$
Metot = SHELXL-97

Çizelge 5.2 $C_{19}H_{14}BNO_2$ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları

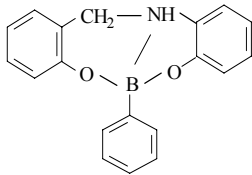
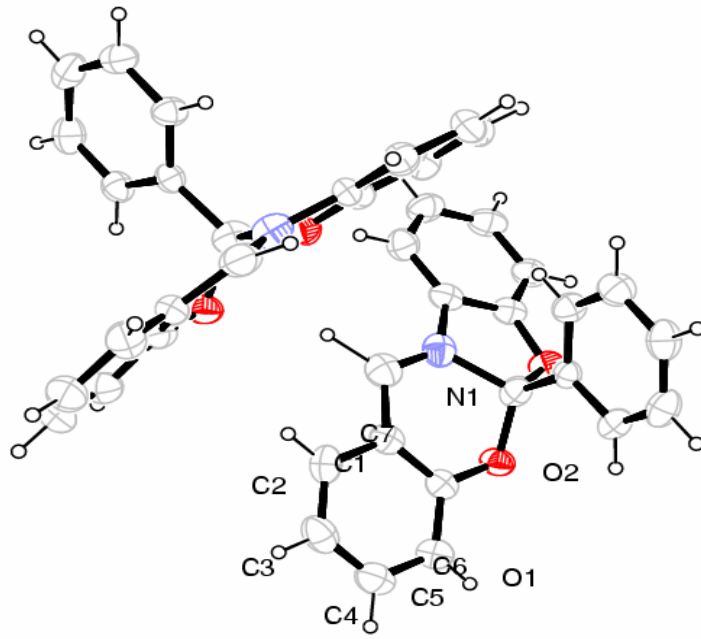
Bağ uzunlukları (Å)					
C1- C2	1,378(3)	C14- C15	1,391(3)	C11- C12	1,362(4)
C2- C3	1,377(4)	C15- C16	1,382(3)	C12- C13	1,378(3)
C3- C4	1,369(4)	C16- C17	1,372(4)	B- O1	1,453(3)
C4- C5	1,344(4)	C17- C18	1,365(4)	B- O2	1,491(3)
C5- C6	1,403(3)	C18- C19	1,393(4)	B- N	1,603(3)
C6- C7	1,522(4)	C8- C13	1,397(3)	C14- B	1,617(3)
C8- C9	1,361(3)	C14- C19	1,376(3)	C7- N	1,150(3)
C9- C10	1,373(3)	C13- O2	1,344(3)	C8- N	1,536(3)
C10- C11	1,385(4)	C1- C6	1,381(3)	C1- O1	1,351(3)

Çizelge 5.3 $C_{19}H_{14}BNO_2$ molekülüne ait seçilmiş bağ açıları

Bağ açıları (°)					
O1- C1- C2	120,9(2)	C8- C9 -C10	118,6(2)	O1- B- O2	112,5(2)
O1- C1- C6	120,7(2)	C9 -C10 -C11	119,3(3)	O1- B- N	108,89(19)
C2- C1- C6	118,3(2)	C12-C11 -C10	122,0(3)	O2- B- N	97,88(19)
C3 -C2- C1	120,1(3)	C11-C12- C13	119,6(2)	O1- B -C14	113,8(2)
C4 -C3- C2	120,7(3)	O2- C13- C12	125,8(2)	O2 -B -C14	111,37(19)
C5- C4- C3	120,7(3)	O2 -C13- C8	116,5(2)	N- B- C14	111,23(18)
C4 -C5- C6	119,0(3)	C12 -C13- C8	117,7(3)	C7- N- C8	124,3(3)
C1 -C6 -C5	121,1(2)	C19- C14- C15	116,0(2)	C7- N- B	127,9(3)
C1- C6- C7	122,0(2)	C16 -C15- C14	122,1(3)	C8- N- B	107,14(19)
C5- C6- C7	116,4(2)	C17 -C16- C15	120,1(3)	C1-O1- B	114,89(18)
N -C7 -C6	112,5(3)	C18 -C17 -C16	119,5(3)	C13- O2- B	110,96(18)
C9 -C8 -C13	122,9(2)	C17- C18 -C19	119,6(3)	C19- C14- B	121,7(2)
C9- C8- N	135,1(2)	C14-C19-C18	122,6(3)	C15- C14- B	122,3(2)
C13- C8- N	101,9(2)				

5.3.2 C₁₉H₁₄BNO₂ kompleksinin kristal verileri [(2HFSAL)PhB2]

Literatürde (Höpfel *et al.* 1998) üzerinde çalışma yapılmış ve yapısı aydınlatılmış (2HFSAL) Schiff bazı ile fenil boronik asit reaksiyonundan elde edilen Şekil 5.32'den farklı konformasyonda ki kompleks (2HFSAL)PhB2 yapının X-ışınları kırınım metresi ile bulunan ORTEP şekli ve kristal parametreleri de aşağıdadır. Kompleks adı: N-(2-oksifenil)salisilaldiminato]fenilboronat veya [1-[2-fenolat]-iminometil-2-fenolat δ^2 O, O'; δ N]fenilboronat.



Şekil 5.35 C₁₉H₁₄BNO₂ molekülünün ORTEP şekli

Kristal parametreleri

Formül = C₁₉H₁₄BNO₂

Formül Ağırlığı (g/mol) = 299,12

a (Å) = 10,049(5)

b (Å) = 18,269(5)

c (Å) = 16,710(5)

Alpha (α) = 90,000(5)
Beta (β) = 95,289(5)
Gamma (γ) = 90,000(5)
 $V(\text{\AA}^3) = 3055(2)$
 $Z = 8$
 $T = 293 \text{ K}$
 $D_x = 1.306$
 $F(0\ 0\ 0) = 1256$
 $\mu (\text{mm}^{-1}) = 0,085$
 $\lambda (\text{\AA}) = 0,71073$
Radyasyon = MoK $_{\alpha}$
Monokromator = grafit

Veri toplama

Ölçülen yansıma sayısı = 9329
Bağımsız yansıma sayısı = 4261
 $I > I\sigma$ olan yansıma sayısı = 0,0752
 $h(\text{min}) - h(\text{maks}) = -14 - 14$
 $k(\text{min}) - k(\text{maks}) = -26 - 26$
 $l(\text{min}) - l(\text{maks}) = -21 - 23$
 $\theta(\text{min}) - \theta(\text{maks}) = 2,04 - 30,55$

Aritim parametreleri

Parametre sayısı = 417
 $R - wR = 0,1148 - 0,2683$
 $S = 1,050$
Metot: SHELXL-97

Çizelge 5.4 C₁₉H₁₄BNO₂ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ uzunlukları (Å)					
O1-C6	1,355(4)	N2-C012	1,447(6)	C11-H11	0,9300
O1-B045	1,457(5)	N2-B046	1,627(6)	C021-C028	1,383(6)
O2-C9	1,363(5)	C8-C13	1,379(6)	C022-C023	1,392(6)
O2-B045	1,481(5)	C8-C9	1,381(6)	C023-C041	1,376(7)
O4-C016	1,351(5)	C9-C10	1,382(5)	C024-C036	1,385(6)
O4-B046	1,484(5)	C012-C026	1,378(6)	C025-C041	1,369(6)
O3-C024	1,362(5)	C012-C016	1,395(6)	C026-C31	1,383(6)
O3-B046	1,466(5)	C10-C11	1,374(7)	C12-C13	1,379(6)
N1-C7	1,234(6)	C014-C035	1,388(6)	C028-C037	1,381(7)

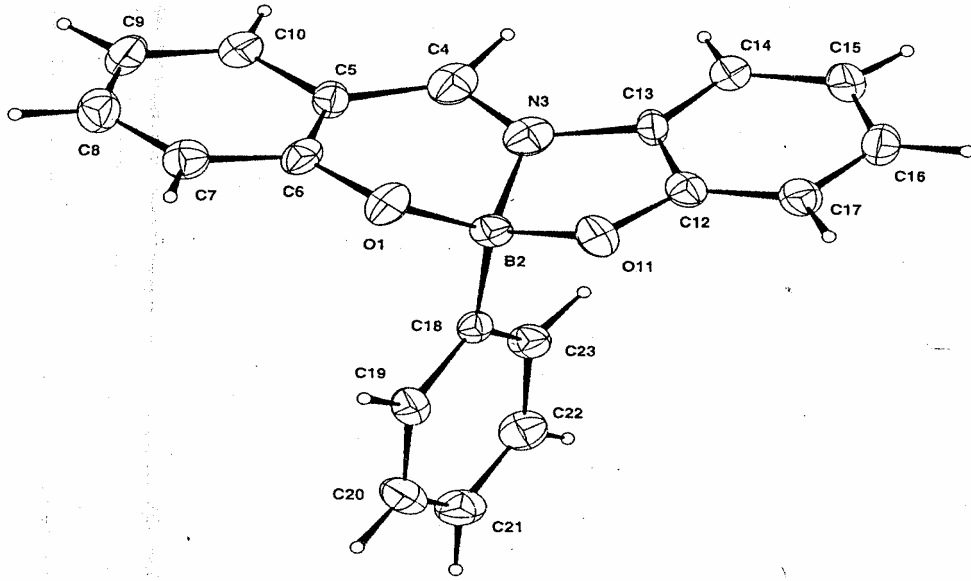
Çizelge 5.4 C₁₉H₁₄BNO₂ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (devam)

N1-C8	1,456(5)	C014-C024	1,390(6)	C2-C3	1,369(7)
N1-B045	1,609(5)	C014-C30	1,473(7)	C5-C4	1,370(6)
C14-C022	1,391(5)	C7-C1	1,456(6)	C031-C038	1,390(6)
C14-C019	1,392(5)	C7-H35	1,223(5)	C032-C037	1,375(7)
C14-B045	1,599(6)	C016-C031	1,373(6)	C034-C040	1,363(7)
C007-C008	1,392(5)	C1-C6	1,395(6)	C034-C035	1,378(7)
C007-C021	1,398(5)	C1-C2	1,402(6)	C036-C040	1,371(6)
C007-B046	1,597(6)	C6-C5	1,385(6)	C038-C31	1,375(7)
C008-C032	1,385(6)	C019-C025	1,389(6)	C4-C3	1,379(7)
N2-C30	1,216(6)	C11-C12	1,393(7)	C30-H34	1,290(6)

Çizelge 5.5 C₁₉H₁₄BNO₂ molekülüne ait seçilmiş bağ açıları

Bağ açıları (°)					
C6-O1-B045	114,4(3)	C30-N2-B046	121,2(5)	O3-C024-C014	120,7(4)
C9-O2-B045	110,1(3)	C012-N2-B046	108,2(4)	C036-C024-C014	119,9(4)
C016-O4-B046	109,6(3)	C13-C8-C9	122,7(4)	C3-C2-C1	120,1(5)
C024-O3-B046	113,2(3)	C13-C8-N1	132,6(4)	C4-C5-H5	120,2
C7-N1-C8	130,3(4)	C9-C8-N1	104,6(4)	O1-B045-O2	111,4(3)
C7-N1-B045	120,9(4)	O2-C9-C8	115,6(3)	O1-B045-C14	114,0(3)
C8-N1-B045	108,3(3)	O2-C9-C10	124,4(4)	O2-B045-C14	113,1(3)
C022-C14-C019	116,8(4)	C026-C012-N2	133,7(4)	O1-B045-N1	107,6(3)
C022-C14-B045	121,9(3)	C016-C012-N2	103,6(4)	O2-B045-N1	98,7(3)
C019-C14-B045	121,3(3)	N1-C7-C1	116,8(5)	C14-B045-N1	110,9(3)
C008-C007-C021	116,3(4)	N1-C7-H35	117,9(4)	O3-B046-O4	111,2(3)
C008-C007-B046	120,2(3)	C1-C7-H35	125,0(4)	O3-B046-C007	113,7(4)
C021-C007-B046	123,3(3)	O4-C016-C031	124,7(4)	O4-B046-C007	112,8(3)
C032-C008-C007	122,3(4)	O4-C016-C012	116,0(4)	O3-B046-N2	109,4(3)
C032-C008-H008	118,8	C031-C016-C012	119,3(4)	O4-B046-N2	97,3(3)
C30-N2-C012	130,5(5)	O3-C024-C036	119,4(4)	C007-B046-N2	111,3(3)

İzole ettiğimiz (2HFSAL)PhB2 kompleksinin yapısı literatürde aydınlatılmıştır. Çalışmamızda; (2HFSAL)PhB2 kompleksinin birim hücre parametreleri; a: 10,049(5)Å, b: 18,269(5)Å, c: 16,710(5)Å, β: 95, 289°(5) ve Z=8 olarak bulunmuştur. Bu veriler literatürde verilen datalarla örtüşmektedir. Literatürde yer alan yapı Şekil 5.36'da verilmiştir (Höpfel *et al.* 1998).



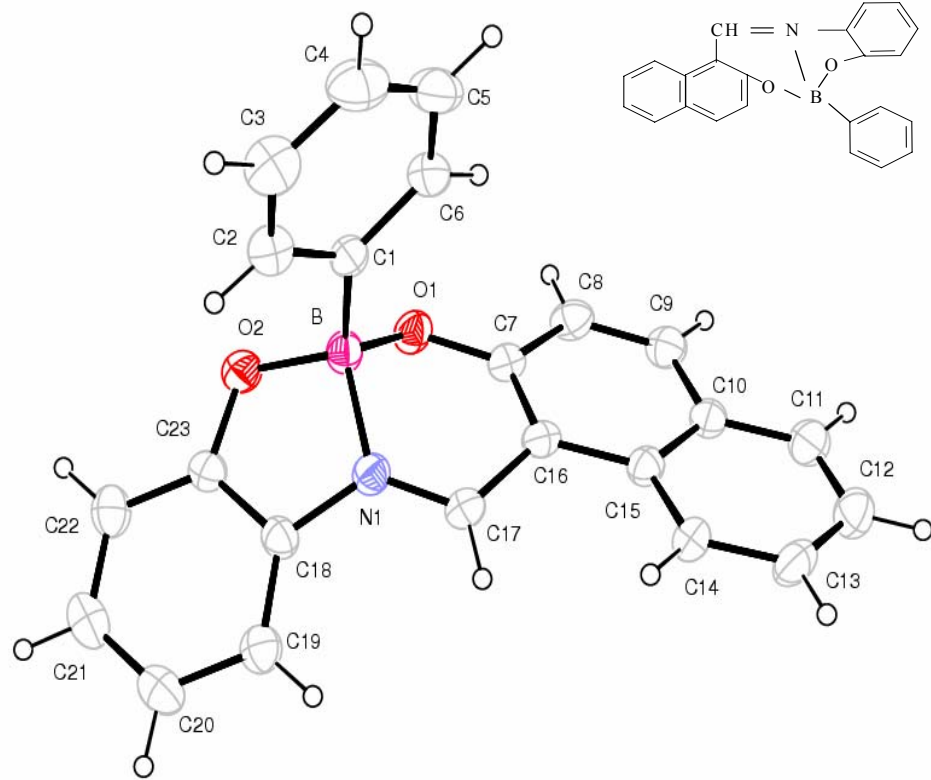
Şekil 5.36 $C_{19}H_{14}BNO_2$ molekülünün ORTEP şekli

Öte yandan çalışmamızda; literatürdeki aynı çıkış maddeleri kullanıldığı halde, aynı kimyasal yapıda ancak farklı açılarda ve bağ uzunluklarında düzenlenmiş kompleks (2HFSAL)PhB izole edilmiştir (Şekil 5.34). Bu kompleksin birim hücre parametreleri; $a:8,1376(12)\text{Å}$, $b:18,4057(13)\text{Å}$, $c:10,5704(14)\text{Å}$, $\beta:108,138^\circ(3)$ ve $Z=4$ olarak bulunarak (2HFSAL)PhB2 kompleksinin datalarından farklıdır.

(2HFSAL)Ph kompleksine ait B-O1, B-O2, B- N, C14-B, C7- N, ve C8-N bağ uzunlukları sırasıyla; 1,536(3), C1-O1, 1,351(3), 1,453(3), 1,491(3), 1,603(3), 1,617(3) ve 1,150(3) ve ayrıca O1-B-O2, O1-B-N, O2- B-N, O1-B-C14, O2-B-C14, N-B-C14, C8- N- B bağ açıları sırasıyla; 112,5(2), 108,89(19), 97,88(19), 113,8(2), 111,37(19), 111,23(18), 107,14(19) olarak bulunmuştur. Bor atomu literatürdeki örneklere uygun olarak ONO donörleri arasında çarpık tetrahedral bir koordinasyon çevre içinde bulunmaktadır. Elde edilen her iki tür kompleks birbirlerine göre asimetric oldukları tespit edilmiştir. Bağ uzunlukları ve bağ açıları incelendiğinde çok önemli farklılıklar olmamasına rağmen bor atomunun ve B-fenil halkasının ana düzlemden bir sapması görülmüştür.

5.3.3 C₁₇H₁₃BONO₂ kompleksinin kristal verileri [(2HA1N)PhB]

(2HA1N) Schiff bazı ile fenil boronik asit reaksiyonundan elde edilen kompleks yapının X-ışınları kırınım metresi ile bulunan ORTEP şekli ve kristal parametreleri aşağıdadır. Kompleks adı: Fenil -[N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftilaldiminato- χ^3 O,N,O] bor.



Şekil 5.37 C₁₇H₁₃BONO₂ molekülünün ORTEP şekli

Kristal parametreleri

Formül = C₁₇H₁₃BONO₂
Formül Ağırlığı (g/mol) = 263,28
a (Å) = 8,1429(6)
b (Å) = 10,5687(8)
c (Å) = 21,4408(5)
Alpha (α) = 90,00
Beta (β) = 109,7800(10)
Gamma (γ) = 90,00
V(Å³) = 1736,32(19)

Z = 4
T = 293 K
D_x = 1,007
F(0 0 0) = 552
μ (mm⁻¹) = 0,534
λ (Å) = 1,54184
Radyasyon = CuK_α
Monokromator = grafit

Veri toplama

Ölçülen yansıma sayısı= 2514
Bağımsız yansıma sayısı= 1289
I>Iσ olan yansıma sayısı = 0,0890
h(min) – h(maks) = 0 – 9
k(min) – k(maks) = -25 – 0
l (min) – l (maks) = -12 – 11
θ(min) – θ(maks) = 4,12 – 67,73

Aritim parametreleri

Parametre sayısı= 2514
R – wR = 0,1695– 0,0698
S = 1,011
Metot = SHELXL-97

Çizelge 5.6 C₁₇H₁₃BONO₂ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ uzunlukları (Å)					
C1- C2	1,388(6)	C9 –C10	1,423(6)	C18 –C23	1,382(5)
C1 –C6	1,403(6)	C10 –C11	1,397(6)	C18 –N1	1,412(5)
C1 –B	1,604(7)	C10 –C15	1,412(6)	C19 –C20	1,392(6)
C2 –C3	1,380(6)	C11 –C12	1,362(6)	C20 –C21	1,386(6)
C3 –C4	1,370(7)	C12 –C13	1,394(6)	C21 –C22	1,385(6)
C4 –C5	1,374(7)	C13 –C14	1,362(6)	C22 –C23	1,380(6)
C5 –C6	1,380(6)	C14 –C15	1,404(5)	C23 –O2	1,351(5)
C7 –O1	1,341(5)	C15 –C16	1,424(5)	N1 –B	1,586(6)
C7 C16	1,401(5)	C16 –C17	1,438(5)	O1 –B	1,466(5)
C7 –C8	1,416(5)	C17 –N1	1,297(5)	O2 –B	1,478(6)
C8 –C9	1,356(6)	C18 –C19	1,380(5)		

Çizelge 5.7 C₁₇H₁₃BONO₂ molekülüne ait seçilmiş bağ açıları

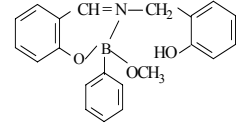
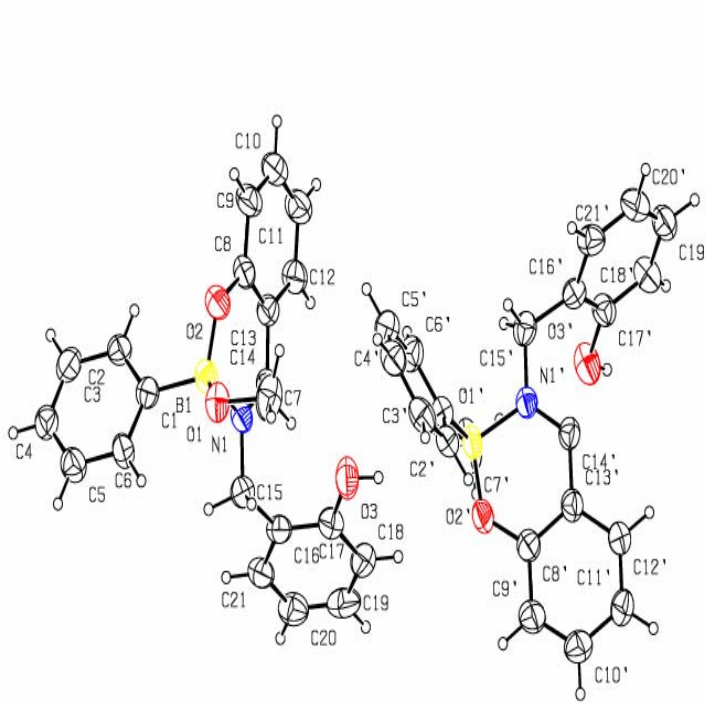
Bağ açıları (°)					
C2 –C1- C6	116,0(5)	C12- C11 –C10	120,7(5)	C22- C21- C20	121,3(5)
C2 –C1 –B	120,2(4)	C11 –C12 –C13	119,6(5)	C23- C22 –C21	118,0(5)
C6 –C1 –B	123,9(4)	C14 –C13 –C12	120,8(5)	O2 –C23 –C22	125,7(4)
C3 –C2 –C1	122,5(5)	C13 –C14 –C15	121,3(4)	O2 –C23 –C18	114,1(4)
C4 –C3 –C2	120,1(5)	C14 –C15 –C10	117,4(4)	C22 –C23 –C18	120,2(5)
C3 –C4 –C5	119,3(6)	C14 –C15 –C16	123,7(4)	C17 –N1 –C18	129,8(4)
C4 –C5 –C6	120,5(5)	C10 –C15 –C16	118,9(4)	C17 –N1 –B	121,1(4)
C5 –C6 –C1	121,6(5)	C7 –C16 –C15	120,9(4)	C18 –N1 –B	107,5(3)
O1 –C7 –C16	123,7(4)	C7 –C16 –C17	115,8(4)	C7 –O1 –B	117,5(4)
O1 –C7 –C8	117,2(4)	C15- C16 –C17	121,9(4)	C23 –O2- B	109,4(3)
C16 –C7 –C8	119,0(4)	N1 –C17 –C16	119,2(4)	O1 –B –O2	112,8(4)
C9 –C8 –C7	120,3(4)	C19 –C18 –C23	122,8(5)	O1 –B –N1	106,0(3)
C8 –C9 –C10	122,1(5)	C19 –C18 –N1	130,0(4)	O2 –B –N1	100,3(3)
C11- C10- C15	120,3(4)	C23 –C18 –N1	107,1(4)	O1 –B –C1	113,6(4)
C11 –C10 –C9	121,1(5)	C18 –C19 –C20	116,6(5)	O2 –B –C1	112,1(4)
C15 –C10 –C9	118,5(4)	C21 –C20 –C19	121,0(5)	N1 –B –C1	111,0(4)

Kompleks birim hücre parametreleri; a:8,1429, b:10,5687, c:21,4408Å, monoklinik, β : 109,780° ve Z=4 olarak bulunmuştur. Şekil 5.37’de görüldüğü üzere, literatürdeki örneklere uygun olarak bor atomu ONO donörleri, iki oksijen, bir iminik azot ve bir karbon atomu arasında tetrahedral bir koordinasyon küresi içinde bulunmaktadır.

Bor etrafındaki atomların farklı olmasından ötürü bağ uzunlukları asimetriktir. Tetrahedral açılar sırasıyla 100,2 ile 112,9° arasında değişmektedir. Tetrahedron deforme bir tetrahedrondur. Tetrahedron deformasyonu tanımlamada θ_x , θ_y ve θ_z açıları hesaplanır (Dobson *et al.* 1984). Bu hesaplama bor merkez atomu etrafındaki altı açı değerleri dikkate alınarak yapılır. Elde edilen (2HA1N)PhB kompleksi için $\theta_x=85,77$, $\theta_y=92,27$ ve $\theta_z=101,51^\circ$ olarak hesaplanmıştır. Bu açılar gerçekte etrafındaki atomların bor atomu ile oluşturdukları düzlemler arasındaki dihedral açılardır. İdeal tetrahedralde θ_x , θ_y ve θ_z açıları birbirlerine eşit ve kare düzlemde sıfır olmalıdır. Dolayısıyla bu değerler bor atomu etrafındaki tetrahedronun çarpık olduğunu göstermektedir. Bor etrafındaki açılar; 1,607(7), 1,590(6), 1,465(6) ve 1,479(6) Å olup iki kısa ve iki uzun bağ şeklinde oldukları tespit edilmiştir. Bağ uzunluklarının farklı olmasında geometrinin çarpık olduğunu desteklemektedir.

5.3.4 C₂₁H₂₀NO₃B kompleksinin kristal verileri [(2HBSAL)PhB]

(2HBSAL) Schiff bazı ile fenil boronik asit reaksiyonundan elde edilen kompleks yapının X-ışınları kırınım metresi ile bulunan ORTEP şekli ve kristal parametreleri aşağıdadır.



Şekil 5.38 C₂₁H₂₀NO₃B molekülünün ORTEP şekli

Kristal parametreleri

Formül = C₂₁H₂₀NO₃B
Formül Ağırlığı (g/mol) = 345
a (Å) = 9,793(5)
b (Å) = 12,860(5)
c (Å) = 14,550(5)
Alpha (α) = 90,125(5)
Beta (β) = 93,318(5)
Gamma (γ) = 92,040(5)
V(Å³) = 1828,2(13)
Z = 2
T = 293 K

$D_x = 1,251$
 $F(0\ 0\ 0) = 724$
 $\mu\ (\text{mm}^{-1}) = 0,083$
 $\lambda\ (\text{Å}) = 0,71073$
Radyasyon = MoK_α
Monokromator = grafit

Veri toplama

Ölçülen yansıma sayısı = 11088
Bağımsız yansıma sayısı = 3903
 $I > I\sigma$ olan yansıma sayısı = 0,1275
 $h(\text{min}) - h(\text{maks}) = -13 - 12$
 $k(\text{min}) - k(\text{maks}) = -18 - 18$
 $l(\text{min}) - l(\text{maks}) = -20 - 20$
 $\theta(\text{min}) - \theta(\text{maks}) = 2,08 - 30,63$

Aritım parametreleri

Parametre sayısı = 469
 $R - wR = 0,1529 - 0,4342$
 $S = 1,229$
Metot: SHELXL-97

Çizelge 5.8 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{B}$ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ uzunlukları (Å)					
O1 C040	1,443(8)	C4-C5	1,368(10)	C13-H1A	0,9700
O1 B1	1,445(8)	C4-H015	0,9300	C13-H1B	0,9700
O2 C009	1,354(7)	C016-C047	1,362(9)	C032-C046	1,366(10)
O2 B1	1,472(8)	C016-C037	1,392(8)	C032-H032	0,9300
O6 B2	1,417(8)	C5-C6	1,379(9)	C6-H033	0,9300
O6 C044	1,440(8)	C5-H017	0,9300	C2-H034	0,9300
O5 C025	1,349(7)	C3-C2	1,397(9)	C035-C045	1,371(10)
O5 B2	1,472(8)	C3-H018	0,9300	C035-H035	0,9300
O4 C016	1,376(7)	C10-C9	1,375(10)	C036-C050	1,335(10)
O4 H005	0,8200	C10-H019	0,9300	C036-H036	0,9300
O3 C19	1,387(8)	C12-C7	1,403(8)	C037-C045	1,398(9)
O3 H006	0,8200	C12-H020	0,9300	C17-C16	1,344(11)
N1 C029	1,304(7)	C7-C8	1,400(8)	C17-C18	1,382(11)
N1 C13	1,473(7)	C7-B2	1,604(9)	C17-H038	0,9300
N1 B1	1,615(8)	C14-C19	1,378(9)	C039-H039	0,9300
N2 C013	1,296(7)	C14-C15	1,385(9)	C040-H04A	0,9600

Çizelge 5.8 C₂₁H₂₀NO₃B molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (devam)

Bağ uzunlukları (Å)					
N2 C010	1,476(7)	C14-C13	1,527(8)	C040-H04B	0,9600
N2 B2	1,632(7)	C1-C2	1,378(8)	C040-H04C	0,9600
C009 C014	1,382(8)	C1-C6	1,388(8)	C18-C19	1,374(9)
C009 C036	1,399(8)	C1-B1	1,618(9)	C18-H041	0,9300
C010 C037	1,493(8)	C024-C049	1,367(9)	C15-C16	1,368(10)
C010 H01A	0,9700	C024-H024	0,9300	C15-H043	0,9300
C010 H01B	0,9700	C025-C032	1,400(9)	C044-H04D	0,9600
C11 C10	1,358(9)	C9-C8	1,377(9)	C044-H04E	0,9600
C11 C12	1,384(9)	C9-H026	0,9300	C044-H04F	0,9600
C11 H011	0,9300	C027-C039	1,360(9)	C045-H045	0,9300
C012-C025	1,388(8)	C027-C046	1,387(10)	C046-H046	0,9300
C012-C013	1,422(8)	C027-H027	0,9300	C047-H047	0,9300
C012-C039	1,426(8)	C8-H028	0,9300	C16-H048	0,9300
C014-C024	1,395(8)	C030-C047	1,382(10)	C049-C050	1,406(10)
C014-C029	1,446(8)	C030-C035	1,402(10)	C049-H049	0,9300
C4-C3	1,355(9)	C030-H030	0,9300	C050-H050	0,9300

Çizelge 5.9 C₂₁H₂₀NO₃B molekülüne ait seçilmiş bağ açıları

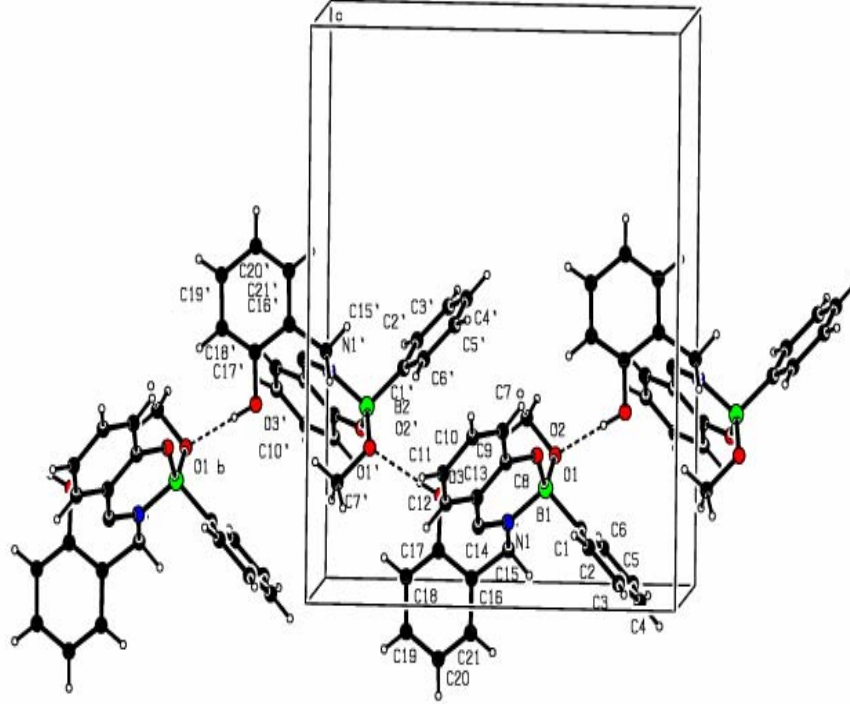
Bağ açıları (°)					
C040-O1-B1	118,4(5)	C10-C11-H011	120,3	O5-C025-C012	120,1(5)
C009-O2-B1	125,1(5)	C12-C11-H011	120,3	O5-C025-C032	119,9(6)
B2-O6-C044	118,1(5)	N2-C013-C012	122,1(5)	O1-C040-H04A	109,5
C025-O5-B2	126,8(5)	C3-C4-H015	120,4	O1-C040-H04B	109,5
C016-O4-H005	109,5	C5-C4-H015	120,4	H04A-C040-H04B	109,5
C19-O3-H006	109,5	C047-C016-O4	122,4(6)	O1-C040-H04C	109,5
C029-N1-C13	121,4(5)	O1-B1-O2	110,4(5)	C046-C027-H027	120,1
C029-N1-B1	122,4(5)	O1-B1-N1	108,3(5)	N1-C029-C014	121,3(5)
C13-N1-B1	116,2(4)	O2-B1-N1	108,4(4)	N1-C13-C14	115,9(5)
C013-N2-C010	121,5(5)	O1-B1-C1	109,3(5)	N1-C13-H1A	108,3
C013-N2-B2	122,1(5)	O2-B1-C1	112,1(5)	N1-C13-H1B	108,3
C010-N2-B2	116,4(4)	N1-B1-C1	108,2(5)	C14-C13-H1B	108,3
O2-C009-C014	121,4(5)	O4-C016-C037	116,5(5)	O6-B2-O5	111,3(5)
O2-C009-C036	119,6(5)	C11-C12-H020	118,6	O6-B2-C7	110,6(5)
N2-C010-C037	117,1(4)	C7-C12-H020	118,6	O5-B2-C7	111,6(5)
N2-C010-H01A	108,0	C8-C7-B2	122,6(5)	O6-B2-N2	108,3(5)
N2-C010-H01B	108,0	C12-C7-B2	121,9(5)	O5-B2-N2	107,5(4)
C037-C010-H01B	108,0	C2-C1-B1	121,7(5)	C7-B2-N2	107,4(4)
H01A-C010-H01B	107,3	C6-C1-B1	121,2(5)	O6-C044-H04F	109,5

(2HBSAL)PhB kompleksinin birim hücre parametreleri; a: 9,793Å, b: 12,860Å, c: 14,550 Å, $\alpha= 90,125^\circ$, $\beta= 93,118^\circ$, $\gamma= 92,040^\circ$, Z= 2 ve triklinik olarak bulunmuştur. Şekil 5.38’de görüldüğü üzere, bor atomu iki oksijen, bir iminik azot ve fenil grubunun bir karbonu atomu ile yapıya bağlanmıştır.

Bor atomu etrafındaki atomların farklı olmasından ötürü bağ uzunlukları asimetriktir. B1-O1, B1-O2, B1-N1 ve B1-C1 bağ uzunlukları sırasıyla 1,445(6), 1,472(6), 1,615(7) ve 1,618(9) Å olarak bulunmuştur. Öte yandan O1B1O2, O1B1N1, O2B1N1, O1B1C1 ve N1B1C1 arasındaki bağ açıları sırasıyla 110,4(5) $^\circ$, 108,3(5) $^\circ$, 108,4(4) $^\circ$, 109,3(5) $^\circ$ ve 108(2) $^\circ$ olarak ideale yakın bulunması kompleksin tetrahedral bir koordinasyon çevreye yakın olduğu gösterir.

B1-O2-CO09 CO14-CO28-N1 atomlarının oluşturduğu düzlem ile CO09-CO14-CO24-CO49-CO50 CO36 atomlarının oluşturduğu aromatik halka düzlemi arasında 4,07 derecelik küçük bir açı ölçülmüştür. Bor atomları bulunduğu kat düzleminden ortalama 0,0557 Å ve 0,0856 Å uzaklıktadır. Dolayısıyla bor atomu ile iminik azot ve fenolik oksijenin oluşturduğu kat halkası, aromatik halka ile yaklaşık aynı düzlemedir.

Kompleks oluşumundan sonra fenolik OH gruplarından bir tanesi bor atomuna fenolat olarak bağlanmış ve Şekil 5.39’da gösterildiği gibi moleküllerarası hidrojen bağı yapmıştır. Bu intermoleküler hidrojen bağı Schiff bazının intramoleküler hidrojen bağına göre biraz daha zayıftır. Bu sebepten kompleksin IR spektrumunda bu grubun gerilme titreşimi biraz daha az düşük enerjiye kayarak ve yaklaşık 3138 cm⁻¹’de gözlenmiştir. bor atomu ile koordinasyona katılmayan fenolik OH grubu ile komşu molekülün metoksi grubunun oksijeni ile hidrojen bağı yapmıştır. Olası intermoleküler hidrojen bağları arasındaki uzaklıklar Çizelge 5.10’da verilmiştir.



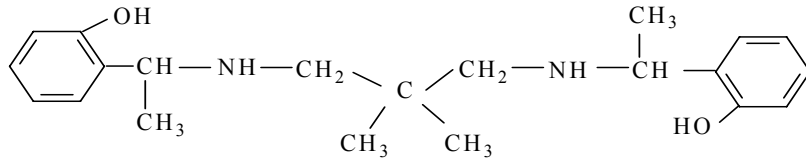
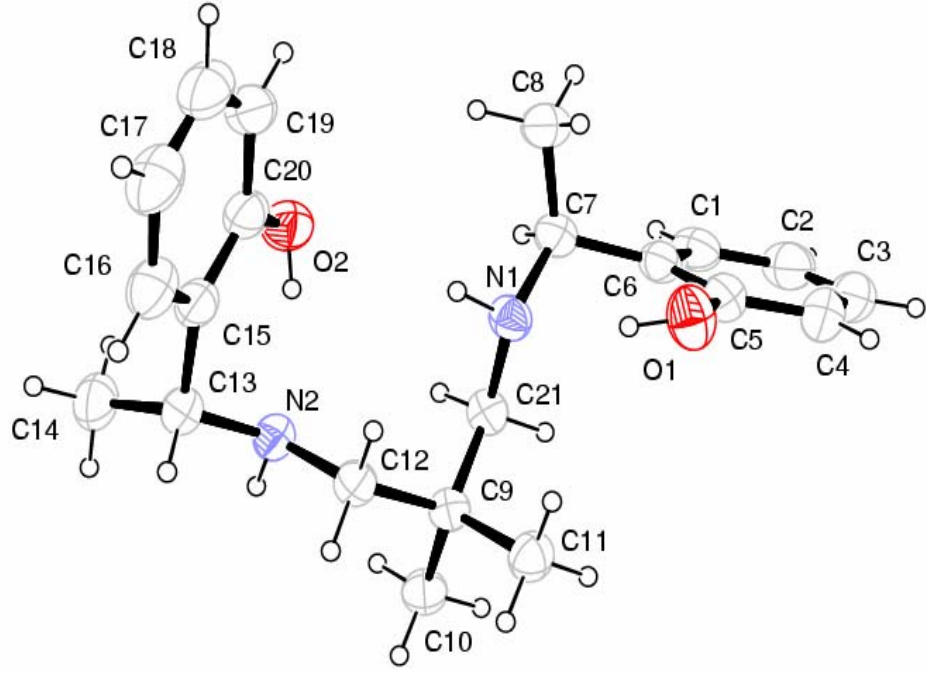
Şekil 5.39 $C_{17}H_{13}BONO_2$ molekülündeki [(2HBSAL)PhB] hidrojen bağları

Çizelge 5.10 Komplekste olası intermoleküler hidrojen bağları

	O-H (Å)	H...A (Å)	O...A (Å)	O-H...A
O4 H1...O1	0,82	1,95	2,717	156°
O3 H2...O6	0,82	2,03	2,772	150°

5.3.5 $C_{21}H_{30}N_2O_2$ molekülünün kristal verileri

İndirgenmiş Schiff bazı (N,N'-bis(metil-2-hidroksibenzil)-2,2'-dimetil-1,3-propandi amin) ile fenil boronik asit reaksiyonundan elde edilen kompleks yapının X-ışınları kırınım metresi ile bulunan ORTEP şekli ve kristal parametreleri aşağıdadır. Kristalin alternatif adı: Bis-1,3-[[1-(2-hidroksifenil)etil]amino]-2,2'-dimetilpropan.



Şekil 5.40 C₂₁H₃₀N₂O₂ molekülünün ORTEP şekli

Kristal parametreleri

Formül = C₂₁H₃₀N₂O₂
 Formül Ağırlığı (g/mol) = 342,47
 a (Å) = 11,423(5)
 b (Å) = 10,130(5)
 c (Å) = 18,440(5)
 Alpha (α) = 90,000(5)
 Beta (β) = 107,753(5)
 Gamma (γ) = 90,000(5)
 V(Å³) = 2032,2(14)
 Z = 4
 T = 293 K

$D_x = 1,119$
 $F(0\ 0\ 0) = 744$
 $\mu\ (\text{mm}^{-1}) = 0,072$
 $\lambda\ (\text{Å}) = 0,71073$
Radyasyon = MoK_α
Monokromator = grafit

Veri toplama

Ölçülen yansıma sayısı = 6244
Bağımsız yansıma sayısı = 3287
 $I > I\sigma$ olan yansıma sayısı = 0,0396
 $h(\text{min}) - h(\text{maks}) = -16 - 16$
 $k(\text{min}) - k(\text{maks}) = -14 - 12$
 $l(\text{min}) - l(\text{maks}) = -26 - 26$
 $\theta(\text{min}) - \theta(\text{maks}) = 2,32 - 30,86$

Arıtım parametreleri

Parametre sayısı = 241
 $R - wR = 0,0611 - 0,1691$
 $S = 1,034$
Metot: SHELXL-97

Çizelge 5.11 $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ uzunlukları (Å)					
O1-C5	1.372(2)	C13-H13	0.9800	C17-H17	0.9300
O1-H1	0.8200	C7-C8	1.524(3)	C18-H18	0.9300
O2-C20	1.366(2)	C7-H7	0.9800	C16-H16	0.9300
O2-H2	0.8200	C20-C19	1.391(3)	N1-H1N	0.846(19)
N2-C12	1.465(2)	C5-C4	1.380(3)	C12-C9	1.536(2)
N2-C13	1.481(2)	C1-C2	1.372(3)	C12-H12A	0.9700
N2-H2N	0.95(2)	C1-H1	0.9300	C12-H12B	0.9700
N1-C21	1.472(2)	C3-C2	1.370(4)	C21-H21A	0.9700
N1-C7	1.483(2)	C3-C4	1.386(3)	C21-H21B	0.9700
C9-C21	1.528(2)	C3-H3	0.9300	C11-H11A	0.9600
C9-C11	1,532(2)	C4-H4	0,9300	C11-H11B	0,9600
C9-C10	1,533(2)	C2-H2	0,9300	C11-H11C	0,9600
C15-C16	1,383(3)	C8-H8A	0,9600	C10-H10A	0,9600
C15-C20	1,391(3)	C8-H8B	0,9600	C10-H10B	0,9600

Çizelge 5.11 C₂₁H₃₀N₂O₂ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (devam)

Bağ uzunlukları (Å)					
C15-C13	1,520(2)	C8-H8C	0,9600	C10-H10C	0,9600
C6-C1	1,391(2)	C19-C18	1,375(4)	C14-H14A	0,9600
C6-C5	1,392(3)	C19-H19	0,9300	C14-H14B	0,9600
C6-C7	1,506(2)	C17-C18	1,376(4)	C14-H14C	0,9600
C13-C14	1,518(3)	C17-C16	1,382(3)		

Çizelge 5.12 C₂₁H₃₀N₂O₂ molekülüne ait seçilmiş bağ açıları

Bağ açıları (°)					
C5-O1-H1	109,5	C9-C21-H21B	108,6	H11A-C11-H11B	109,5
C20-O2-H2	109,5	H21A-C21-H21B	107,6	C9-C11-H11C	109,5
C12-N2-C13	112,25(14)	C16-C15-C20	118,49(18)	H11A-C11-H11C	109,5
C12-N2-H2N	110,2(13)	C16-C15-C13	120,38(17)	H11B-C11-H11C	109,5
C13-N2-H2N	108,5(13)	C20-C15-C13	120,98(17)	N1-C7-C6	109,84(14)
C21-N1-C7	111,39(13)	C1-C6-C5	118,13(17)	N1-C7-C8	109,30(15)
C21-N1-H1N	109,9(12)	C1-C6-C7	120,95(17)	C6-C7-C8	111,43(15)
C7-N1-H1N	106,8(12)	C5-C6-C7	120,87(15)	N1-C7-H7	108,7
N2-C12-C9	114,61(13)	N2-C13-C14	109,34(16)	C6-C7-H7	108,7
N2-C12-H12A	108,6	N2-C13-C15	110,49(14)	C8-C7-H7	108,7
C9-C12-H12A	108,6	C14-C13-C15	111,35(15)	O2-C20-C15	121,66(16)
N2-C12-H12B	108,6	N2-C13-H13	108,5	O2-C20-C19	118,31(19)
C9-C12-H12B	108,6	C14-C13-H13	108,5	C15-C20-C19	120,0(2)
H12A-C12-H12B	107,6	C15-C13-H13	108,5	O1-C5-C4	118,95(18)
C21-C9-C11	110,45(13)	C9-C11-H11A	109,5	O1-C5-C6	120,74(16)
C21-C9-C10	107,44(13)	C9-C11-H11B	109,5	C4-C5-C6	120,31(18)
C11-C9-C10	109,02(14)	C3-C4-H4	120,1	C9-C10-H10A	109,5
C21-C9-C12	111,74(13)	C13-C14-H14A	120,1	C9-C10-H10B	109,5
C11-C9-C12	108,08(13)	C13-C14-H14B	109,5	H10A-C10-H10B	109,5
C10-C9-C12	110,09(13)	H14A-C14-H14B	109,5	C9-C10-H10C	109,5
C2-C1-C6	122,0(2)	C13-C14-H14C	109,5	C7-C8-H8A	109,5
C5-C4-H4	120,1	H14A-C14-H14C	109,5	C7-C8-H8B	109,5
N1-C21-C9	114,66(13)	C18-C17-H17	120,5	H8A-C8-H8B	109,5
N1-C21-H21A	108,6	C16-C17-H17	120,5	C7-C8-H8C	109,5
C9-C21-H21A	108,6	C19-C18-C17	120,6(2),	H8A-C8-H8C	109,5
N1-C21-H21B	108,6	C18-C17-C16	119,1(2)	H8B-C8-H8C	109,5

Schiff bazları ve bunların indirgenmiş türlerinin bor bileşikleriyle mononükleer veya dinükleer kompleksler oluşturulduğuna yönelik literatürde çok sayıda çalışmanın

olduğu tezin kuramsal temeller bölümünde açıklanmıştı. Bu çalışmalar içinde Schiff bazlarının indirgenmiş hallerinin kompleksleri de bulunmaktadır. İndirgenmiş Schiff bazları ile organik borik asit esterleri arasında trikoordineli ve tetrakoordineli kompleks oluştuğu da belirtilmişti. Literatürdeki çalışmalara benzer şekilde ONNO tipindeki bir Schiff bazı N,N'-bis(2-hidroksiasetofenon)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin metil alkol ortamında NaBH₄ yardımıyla fenol-amin haline (LACDM^H) dönüştürüldükten sonra fenilboronik asit ile kompleks izole edilmeye çalışılmıştır. Ancak elde edilen kristalin X-ışınları kırınımnetresine uygun Bis-1,3-{{1-(2-hidroksifenil)etil}amino}-2,2'-dimetilpropan olduğu görülmüştür (Şekil 5.40).

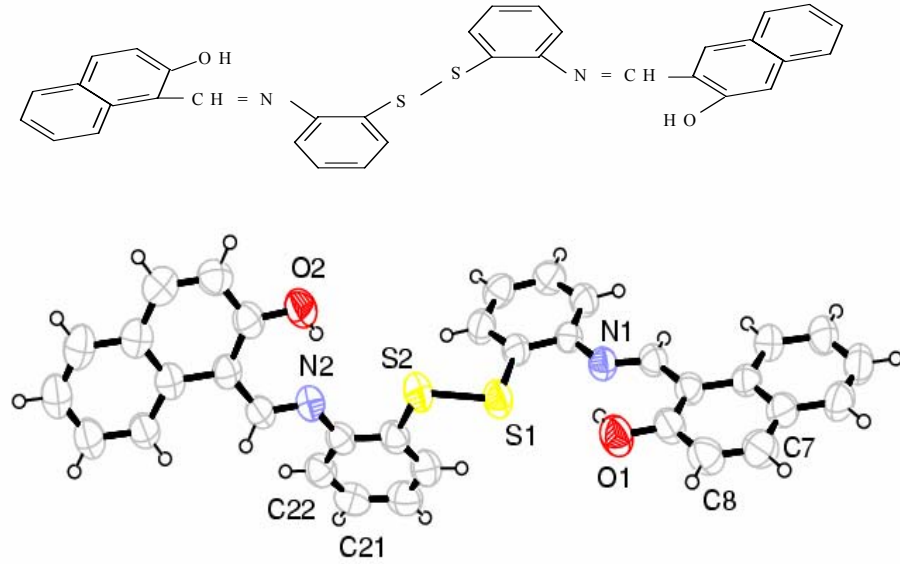
Ligand alışagelmış çözücü sistemleri içinde rekristalize edildiğinde, X-ışınları tek kristal analizine uygun kristal elde edilememektedir. Burada borik asit/fenilboronik asit ile ligandın önce bir ara kompleks oluşturduğu ve bunun ligandın çözünürlüğüne etki ettiği dolayısıyla organik ligandlar için yeni bir rekristalizasyon yöntemi olacağı sonucuna varılmıştır.

Bis-1,3-{{1-(2-hidroksifenil)etil}amino}-2,2'-dimetilpropan) kristalinin birim hücre parametreleri a: 1,423Å, b: 10,130Å, c: 18,440Å, β: 107,753°, Z= 4 ve monoklinik olarak bulunmuştur. N,N'-bis(2-hidroksiasetofenon)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin Schiff bazının 1,27-1,30Å civarında olan C=N çifte bağ uzunluğunun (Maciejewska *et al.* 1999) indirme tepkimesinden sonra tekli bağa dönüştüğünde; C1-N7 bağ uzunluğunun 1,483(2) Å ve C13-N2 bağ uzunluğu 1,481(2) Å olarak ölçülmüştür. Schiff bazı halinde gözlenen OH...N (iminik) hidrojen bağının fenol-amin yapıda olduğu görülmüştür. Fenolik OH gruplarının aminik NH grupları ile intramoleküler ve iminik NH grup hidrojenleri de komşu moleküllerin fenolik oksijenleri ile intermoleküler hidrojen bağı oluşturdukları tespit edilmiştir.

5.3.6 C₃₄H₂₄N₂S₂O₂ kompleksinin kristal verileri

N-(2-merkaptofenil)-2-hidroksi-1-naftaldimin(2M1NA) Schiff bazı ile fenil boronik asit/borik asit kompleks vermek üzere reaksiyona sokulduğunda, Schiff bazının -SH

grupları, dimerleşerek dimerik yapıda yeni bir kristal meydana gelmiştir. Yapıya bor içeren herhangi bir grubun girmediği element analizi ve X-ışınları kırınım metresi sonuçlarıyla belirlenmiştir. Elde edilen dimerik yapıda kristalin ORTEP şekli ve kristal parametreleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.41 $C_{34}H_{24}N_2S_2O_2$ molekülünün ORTEP şekli

Kristal parametreleri

Formül = $C_{34}H_{24}N_2S_2O_2$
 Formül Ağırlığı (g/mol) = 554
 a (Å) = 8,6910(2)
 b (Å) = 11,8171(3)
 c (Å) = 13,5296(4)
 Alpha (α) = 78,8900(10)
 Beta (β) = 82,235(2)
 Gamma (γ) = 86,265(2)
 V (Å³) = 1349,89(6)
 Z = 3
 T = 293 K
 D_x = 1,370

Dm =(ölçülmedi)
F(0 0 0) = 580
 μ (mm⁻¹) = 0,233
 λ (Å) = 0,71073
Radyasyon = MoK α
Monokromator = grafit

Veri toplama

Ölçülen yansıma sayısı = 8189
Bağımsız yansıma sayısı = 4229
I>I σ olan yansıma sayısı = 0,0494
h(min) – h(maks),= -12 – 12
k(min) – k(maks) = -16 – 16
l (min) – l (maks) = -19 – 19
 θ (min) – θ (maks) = 2,37– 30,52

Arıtım parametreleri

Parametre sayısı = 371
R – wR = 0,0612– 0,1477
S = 1,023
Metot: SHELXL-97

Çizelge 5.13 C₃₄H₂₄N₂S₂O₂ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ uzunlukları (Å)					
C31-C32	1,376(3)	C17-C12	1,389(3)	C22-H22	0,9300
C31-C30	1,411(3)	C11-H11	0,90(2)	C29-C28	1,417(4)
C31-H31	0,9300	C12-C13	1,387(3)	C2-C3	1,370(3)
C32-C33	1,383(4)	C25-C26	1,402(3)	C2-H2	0,9300
C32-H32	0,9300	C25-C24	1,437(3)	C13-C14	1,379(3)
C34-C33	1,359(4)	C25-C30	1,443(3)	C13-H13	0,9300
C34-C29	1,415(3)	O1-C9	1,345(3)	C28-C27	1,353(3)
C34-H34	0,9300	O1-H1	0,8200	C28-H28	0,9300
C33-H33	0,9300	N2-C24	1,290(3)	C16-C15	1,374(3)
O2-C26	1,338(3)	N2-C23	1,413(3)	C16-H16	0,9300
O2-H2	0,8200	C30-C29	1,415(3)	C3-C4	1,392(4)
S1-C17	1,784(2)	C24-H24	0,99(2)	C3-H3	0,9300
S1-S2	2,0221(9)	C1-C2	1,407(3)	C14-C15	1,369(3)
S2-C18	1,779(3)	C1-C6	1,422(3)	C14-H14	0,9300
N1-C11	1,282(3)	C23-C22	1,396(3)	C27-H27	0,9300

Çizelge 5.13 C₃₄H₂₄N₂S₂O₂ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (devam)

Bağ uzunlukları (Å)					
N1-C12	1,415(3)	C23-C18	1,397(3)	C20-C21	1,378(4)
C10-C9	1,392(3)	C9-C8	1,418(4)	C20-C19	1,385(4)
C10-C11	1,440(3)	C26-C27	1,403(4)	C20-H20	0,9300
C10-C1	1,444(3)	C18-C19	1,392(3)	C7-C8	1,335(4)
C17-C16	1,384(3)	C22-C21	1,369(4)	C7-C6	1,420(4)
C7-H7	0,9300	C6-C5	1,412(3)	C5-C4	1,356(4)
C15-H15	0,9300	C8-H8	0,9300	C5-H5	0,9300
C4-H4	0,9300	C19-H19	0,9300	C21-H21	0,9300

Çizelge 5.14 C₃₄H₂₄N₂S₂O₂ molekülüne ait seçilmiş bağ açıları

Bağ açıları (°)					
C32-C31-C30	121,6(3)	C16-C17-S1	123,89(18)	C2-C1-C10	123,6(2)
C32-C31-H31	119,2	C12-C17-S1	115,89(17)	C6-C1-C10	119,1(2)
C30-C31-H31	119,2	N1-C11-C10	123,1(2)	C22-C23-C18	118,8(2)
C31-C32-C33	120,7(3)	N1-C11-H11	115,9(16)	C22-C23-N2	124,5(2)
C31-C32-H32	119,7	C10-C11-H11	121,0(16)	C18-C23-N2	116,5(2)
C33-C32-H32	119,7	C13-C12-C17	118,6(2)	O1-C9-C10	122,5(2)
C33-C34-C29	120,8(3)	C13-C12-N1	125,12(19)	O1-C9-C8	116,6(2)
C33-C34-H34	119,7	C17-C12-N1	116,27(19)	C10-C9-C8	120,8(2)
C29-C34-H34	119,6	C26-C25-C24	120,3(2)	O2-C26-C25	122,7(2)
C34-C33-C32	119,9(3)	C26-C25-C30	118,6(2)	O2-C26-C27	116,4(2)
C34-C33-H33	120,0	C24-C25-C30	121,0(2)	C25-C26-C27	120,9(2)
C32-C33-H33	120,0	C9-O1-H1	109,5	C19-C18-C23	119,8(2)
C26-O2-H2	109,5	C24-N2-C23	121,8(2)	C19-C18-S2	124,6(2)
C17-S1-S2	104,81(8)	C31-C30-C29	116,9(2)	C23-C18-S2	115,68(18)
C18-S2-S1	105,28(9)	C31-C30-C25	123,5(2)	C21-C22-C23	120,7(2)
C11-N1-C12	122,97(19)	C29-C30-C25	119,5(2)	C21-C22-H22	119,6
C9-C10-C11	119,9(2)	N2-C24-C25	121,7(2)	C23-C22-H22	119,6
C9-C10-C1	118,9(2)	N2-C24-H24	117,9(13)	C30-C29-C34	120,1(3)
C11-C10-C1	121,2(2)	C25-C24-H24	120,4(13)	C30-C29-C28	118,7(2)
C16-C17-C12	120,2(2)	C2-C1-C6	117,3(2)	C34-C29-C28	121,2(3)
C5-C4-H4	120,3	C3-C2-C1	121,3(2)	C15-C14-H14	120,3
C3-C4-H4	120,3	C3-C2-H2	119,3	C13-C14-H14	120,3
C20-C19-C18	120,3(3)	C1-C2-H2	119,3	C28-C27-C26	120,4(2)
C20-C19-H19	119,9	C5-C6-C1	119,7(2)	C29-C28-H28	119,1
C18-C19-H19	119,9	C7-C6-C1	118,6(2)	C15-C16-C17	119,8(2)

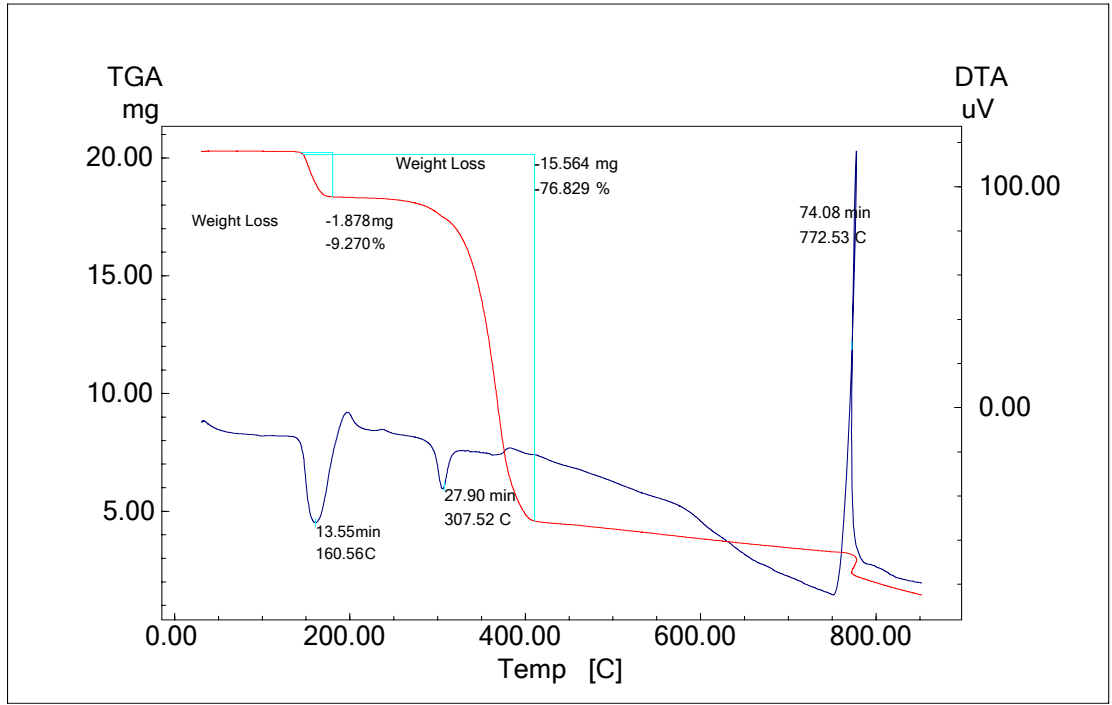
5.4 Termal Analizler

Polimer-metal kompleksler üzerine kimya, metalürji, çevre ve malzeme bilimi gibi disiplinler arası çalışmalarda gün geçtikçe artmaktadır. Polimer-metal komplekslerin termal kararlılıkları, kompleks stokiyometrisi ve koordinasyon bağ enerjileri Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) çalışmalarından tespit edilmektedir (Marcu *et al.* 2003, Ren *et al.* 2007).

Çalışmada bazı örneklerin termal analizleri gerçekleştirilmiştir. Termogravimetriden amaç kompleks stokiyometrisinin ve yapının belirlenmesine katkı sağlamaktır. Koordinasyona katılan bazı çözücü molekülleri kendi kaynama sıcaklıklarının biraz üzerinde yapıyı terk etmektedir. Örneğin metil alkolün normal kaynama noktası 68 °C olmasına rağmen kompleks yapıda metil alkolün kompleks yapısını terk etmesi daha da yüksek sıcaklarda olabilmektedir. Özellikle metanol gibi koordinasyona katılmış olan çözücü molekülleri termal olarak kolaylıkla yerinden ayrılacağından kompleks yapısından gaz haline ayrılabilen bu moleküllerin kütleleri teorik olarak beklenen değere uygun ise, yapının tahmin edilen yapıya uygun olduğu hususu desteklenmiş olacaktır.

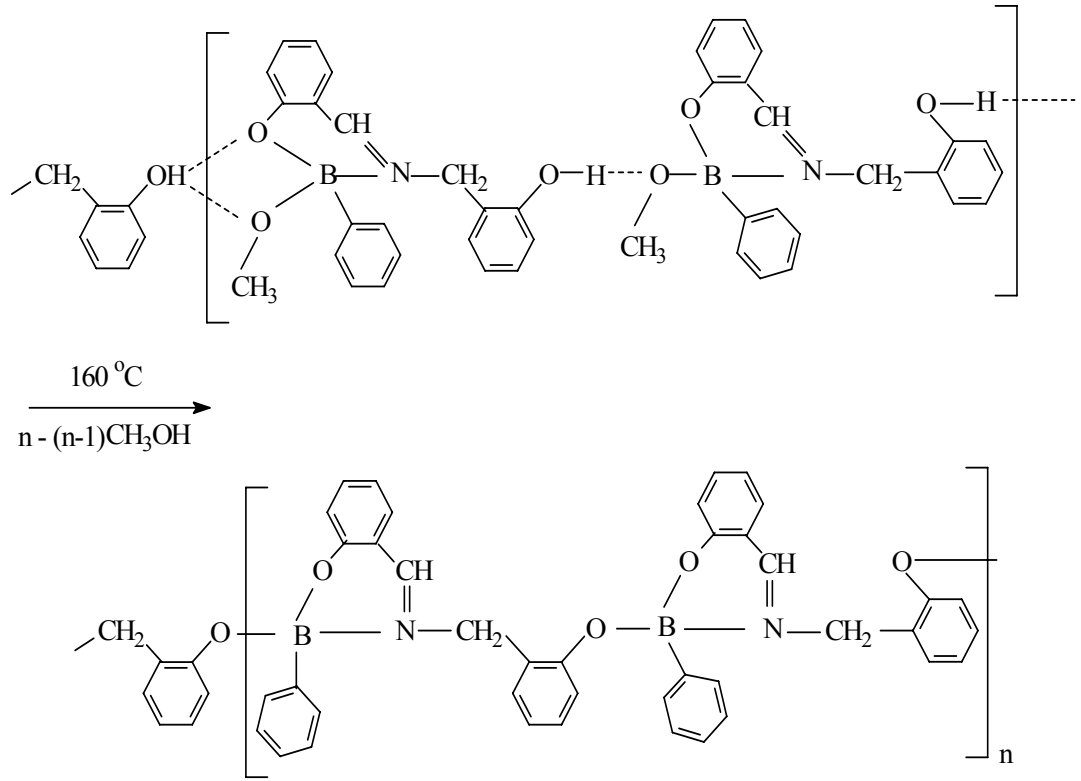
Literatürde özellikle ONNO tipli ligandlarla hazırlanan komplekslerde bu parçalanma sonucu hemen hemen aynı tür maddeler oluşmaktadır. Parçalanmış ve yapıdan uzaklaşmış kütleye karşılık gelen imin grupları ve alifatik gruplara karşılık gelmektedir. Aromatik grupların parçalanmadığı düşünülmektedir.

Şekil 5.42’de termogramı verilen (2HBSAL)PhB kompleksi yaklaşık 160 °C’de endotermik bir bozunma vermektedir. Bu bozunmada ortalama kütle kaybı % (9,27 ± 0,18)’dir. Bu kütle kaybı net olarak bir metil alkol grubunun kütlesine karşılık bir değerdir. Metil alkolün teorik kütlesi % 9,30’dur.



Şekil 5.42 (2HBSAL)PhB kompleksinin TG-DTA termogramı

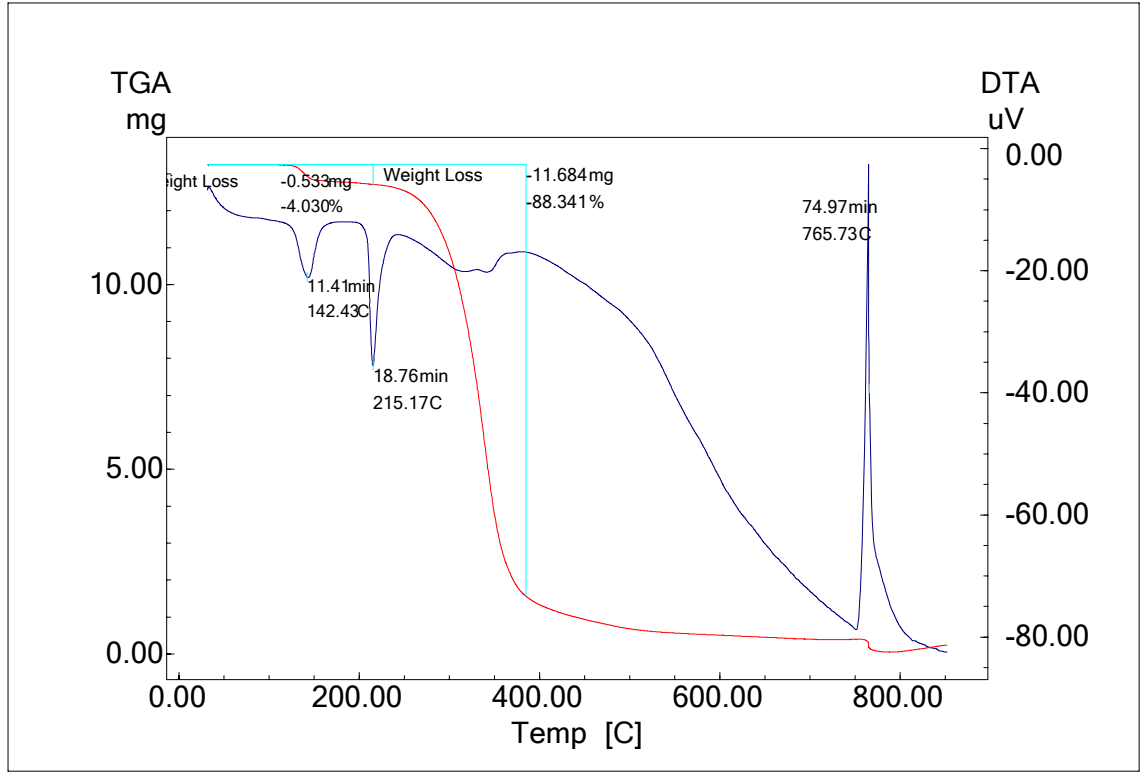
Bor atomuna koordine olmayan bütün –OH grupları komşu molekülün metoksi grubunun oksijeni ile hidrojen bağı yaptığından dolayı 160 °C’de bu hidrojen bağının hidrojeni ile metil alkol halinde uzaklaşmaktadır. Sonra, bor atomunun oluşan açığı hidrojen bağından geriye kalan fenolat grubunun oksijeni ile kapatılır ve tüm birimler birbirlerine bağlanır. Sonuçta polimerik bir bor kompleksi zinciri oluşur (Şekil 5.43).



Şekil 5.43 Polimerik bor kompleksinin oluşumu

Bu polimerin 160 °C’de oluşumundan sonra termogram formu tipik polimer termogramına benzemektedir. Yaklaşık 300-305 °C civarında görülen endotermik olayda kütle kaybı yoktur. Bu olay büyük olasılıkla erime ve erimeyi takiben polimerin 310-420 °C de parçalanması ile sonlanmıştır (Şekil 5.40). Polimerin kütlelerinin bu sıcaklık aralığında yaklaşık % 67-70’i kaybolmaktadır. Geriye kalan karbonlu kısım 750 °C’ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıkta ortama verilen O₂ gazı yardımıyla 760 °C’deki şiddetli ekzotermik pik ortaya çıkmaktadır.

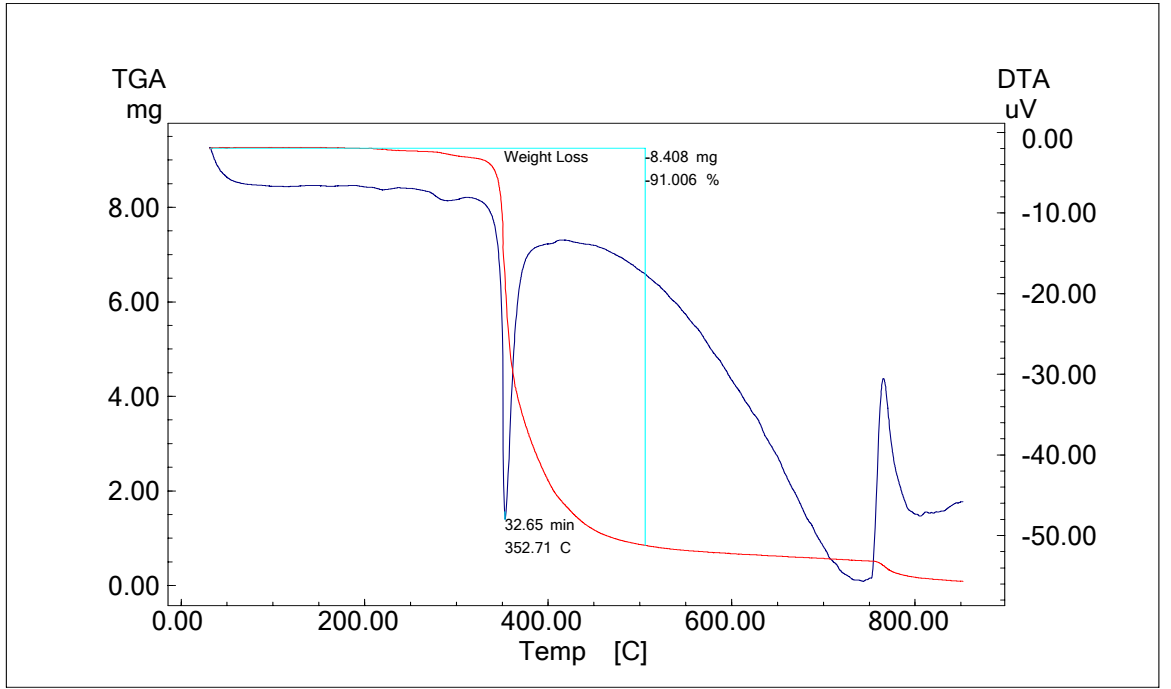
Aynı şekilde Şekil 5.44’te termogramı verilen (2HFSAL)PhB₃ kompleksinin de (2HBSAL)PhB kompleksine benzer bir şekilde yaklaşık 142 °C’de endotermik bir bozunmada ortalama kütle kaybı yaklaşık olarak % 4,03’tür. Bu kütle kaybı da yaklaşık olarak bir mol su molekülünün kütlelerine karşılık gelen bir değerdir. Molekülde bir mol suyun teorik kütleleri % 5,67’dir.



Şekil 5.44 (2HFSAL)PhB3 kompleksinin TG-DTA termogramı

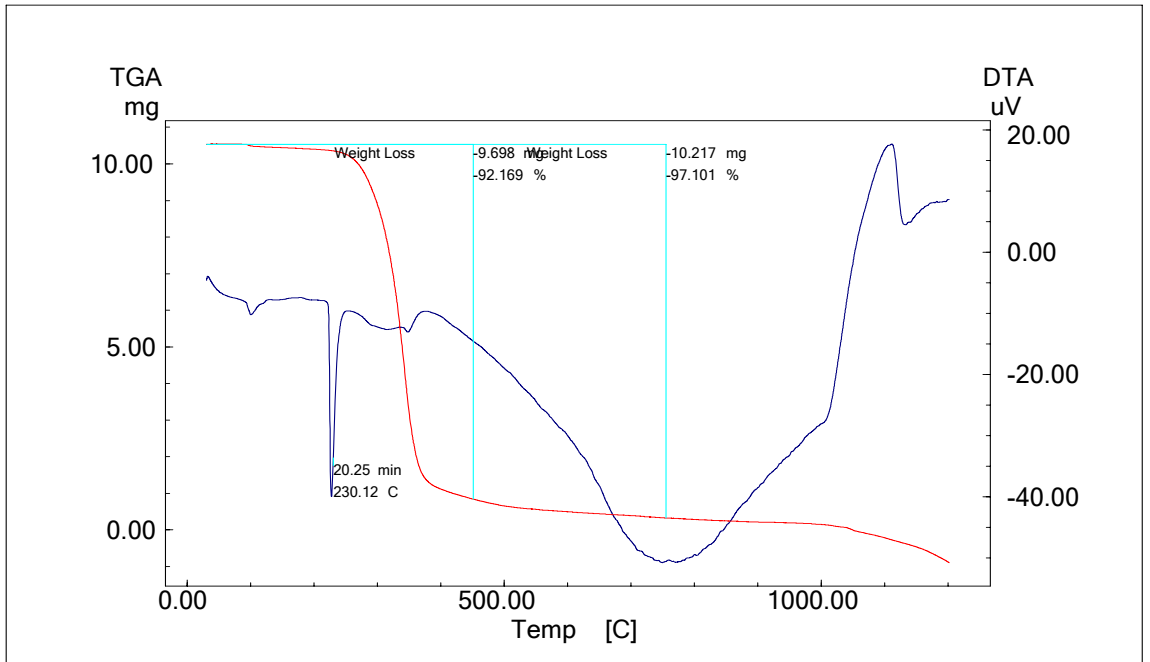
Şekil 5.44'teki termogram tipik bir polimer termograma benzemektedir. 217-219 °C'de civarında görülen endotermik olayda kütle kaybı yoktur. Burada erime gerçekleşmiştir. Erimeyi takiben 380-450 °C de polimerin parçalanması gerçekleşmiştir. Polimerin kütesinin bu sıcaklık aralığında yaklaşık % 88-92'si kaybolmaktadır. Geriye kalan karbonlu kısım 750 °C'ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıkta ortama verilen O₂ gazı yardımıyla 765 °C'deki şiddetli ekzotermik pik ortaya çıkmaktadır.

Şekil 5.45'deki (2HFSAL)B kompleksinin termogramı incelendiğinde 352 °C'de erime görülmüştür. Yaklaşık 500 °C'ye kadar kütle kaybı % 91 olmuştur. 750 °C'de ortama verilen O₂ gazı sonucu yaklaşık 765 °C'de ekzotermik pik görülmüştür.



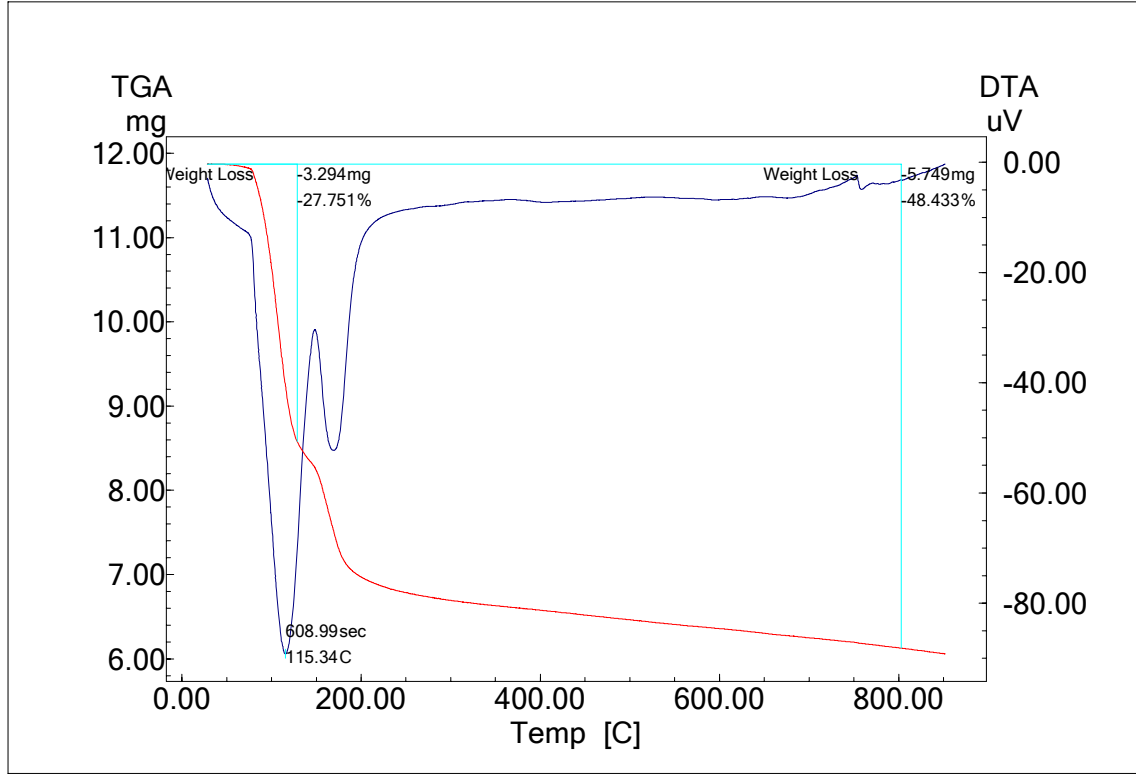
Şekil 5.45 (2HFSAL)B kompleksinin TG-DTA termogramı

(2HFSAL)PhB kompleksinin termogramı incelendiğinde; 230 °C’de erime görülmüştür. Yaklaşık 450 °C’de kadar kütle kaybı % 92 olmuştur. 750 °C’de ortama verilen O₂ gazı sonucu kütle kaybı % 97’ye ulaşmıştır (Şekil 5.46)



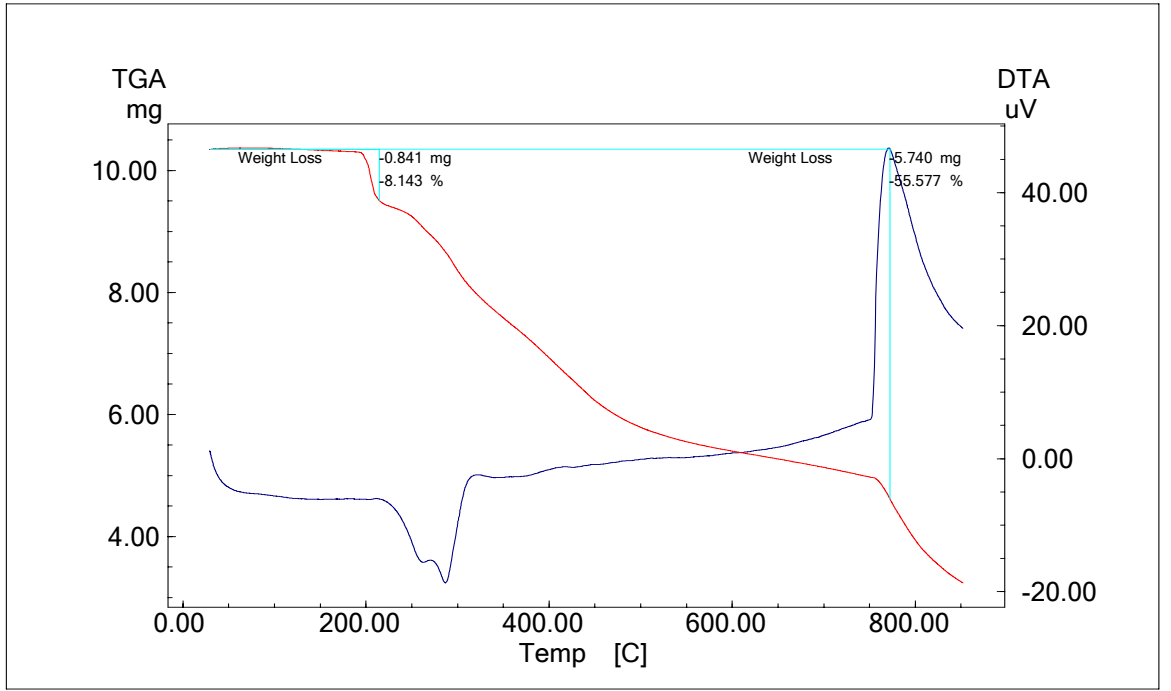
Şekil 5.46 (2HFSAL)PhB kompleksinin TG-DTA termogramı

Şekil 5.47'deki (2HFSALH)PhB kompleksinin termogramı incelendiğinde; 115 °C erime gerçekleşmiştir. Yaklaşık 800 °C'ye kadar kütle kaybı % 49 olmuştur. Bu durum kompleksin oldukça kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir.



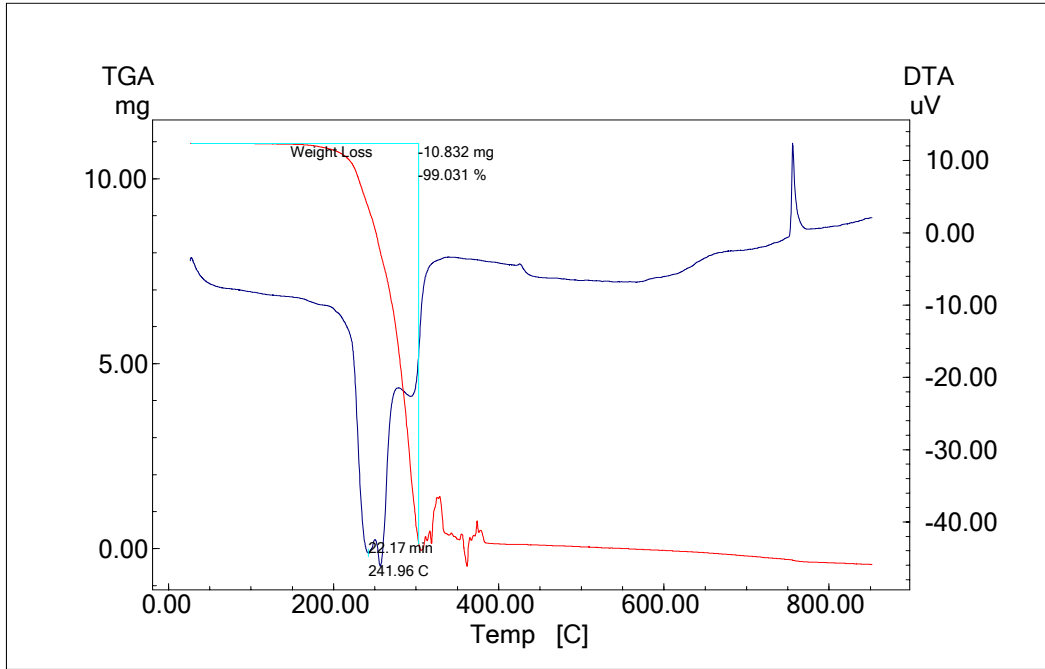
Şekil 5.47 (2HFSALH)PhB kompleksinin TG-DTA termogramı

(H2SAE)B kompleksinin termogramı incelendiğinde (Şekil 5.48); 800 °C'ye kadar kütle kaybının % 68 olduğu dolayısıyla bu veri (H2SAE)B kompleksinin de oldukça kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.48 (H₂SAE)B kompleksinin TG-DTA termogramı

(2HBSALH)B kompleksinin termogramı incelendiğinde (Şekil 5.49); erime 241 °C’de gerçekleşmiştir. 295 °C’ye kadar kütle kaybı yaklaşık % 100 olmuştur.

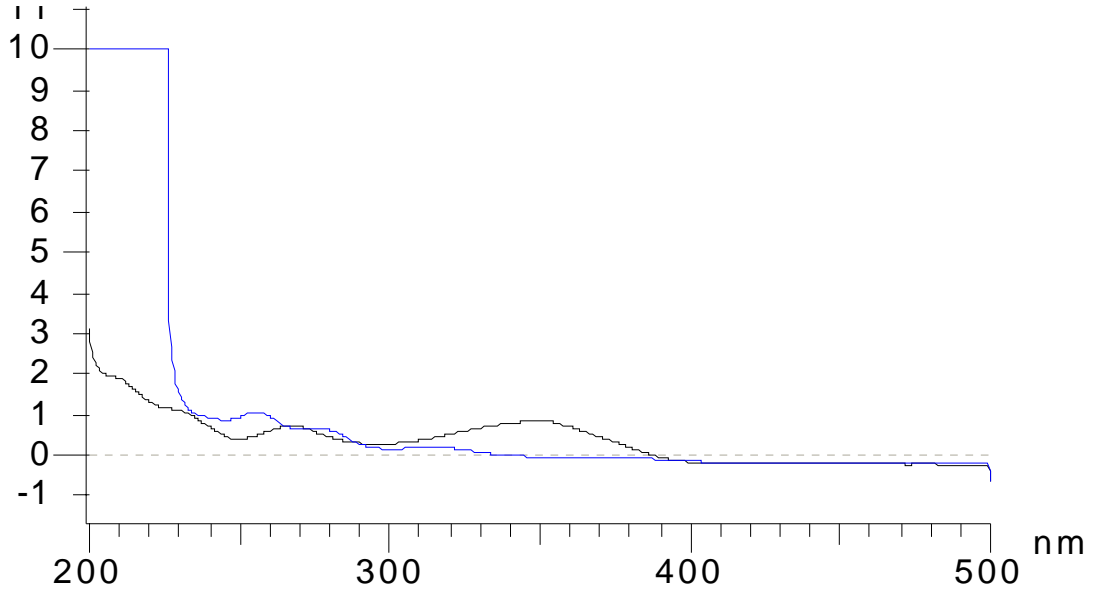


Şekil 5.49 (2HBSALH)B kompleksinin TG-DTA termogramı

5.5 UV Spektrumları

Çalışmada bor tayini için spektroskopik bir yöntem geliştirmek amacıyla Schiff bazlarının ve komplekslerinin UV-görünür alan spektrofotometresi ile analizleri metanol ortamında Azometin-H yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Azometin-H kolorimetrik tayinlerde çözeltileri renklendirici madde olarak kullanılmaktadır. Bu kapsamda Schiff bazlarının ve bor bileşiklerinin doğrudan çözücü içinde çözülmesi ve absorbans değerlerinin 1,5'dan büyük olmaması için gerekli seyreltme işlemleri yapılmıştır. X-ışınları tek kristal analizi yöntemiyle yapıları aydınlatılmış (2HFSAL)Ph kompleksi referans madde olarak kullanılmıştır.

Optimum şartlar elde edebilmek amacıyla yapılan farklı çalışmalarla Schiff bazı ve (2HFSAL)Ph kompleksinin UV-spektrumları alınmıştır (Şekil 5.50).



Şekil 5.50 (2HFSAL) Schiff bazı ve (2HFSAL)Ph kompleksinin UV absorpsiyon bantları

Elde edilen veriler ışığında; hem Schiff bazının hem de kompleksin 260-280 nm dalga boyları aralığında absorbanslar verdikleri görülmüştür. Ancak Schiff bazı ile kompleksinin maksimum absorbansının gözlemlendiği dalga boylarının ayırt edici olmadıkları, yalnızca kompleks absorbansının daha şiddetli olduğu görülmüştür. Ayrıca

Schiff bazı ile kompleksinin maksimum dalga boyları arasında yaklaşık 10-20 nm'lik farklılık oluşmuştur.

Schiff bazları ve Schiff bazlı-bor komplekslerinin alınan spektrumlarının çakışmasından ve ayrıca analizde kullanılan azometin-H maddesinin oldukça kararsız olması nedeniyle çalışmamızda UV-görünür alan spektrofotometrik yöntem ile bor analizi yapılmasından vazgeçilmiştir.

5. 6 Tartışma

Bu çalışmanın başlangıcında bor bileşiklerinin Schiff bazları reaksiyonlarından bor komplekslerinin elde edilmesi düşünülmüş ve bu amaca ulaşılmıştır. Çalışmalarda toplam oniki adet bor kompleksi elde edilmiştir. Sentezlenen bor komplekslerin mono veya dinükleer yapıda oldukları görülmüştür. Bu komplekslerden ancak üçünün yapısı yeterli kristal büyüklüğünde olduğundan X-ışınları tek kristal analizi yöntemiyle aydınlatılmıştır. Bu durumun normal olduğunu; çünkü bor bileşikleri ile yapılan literatür çalışmalarına bakıldığında, X-ışını veri toplamasına uygun olan kristallerin oldukça sınırlı sayıda olduklarını görmekteyiz.

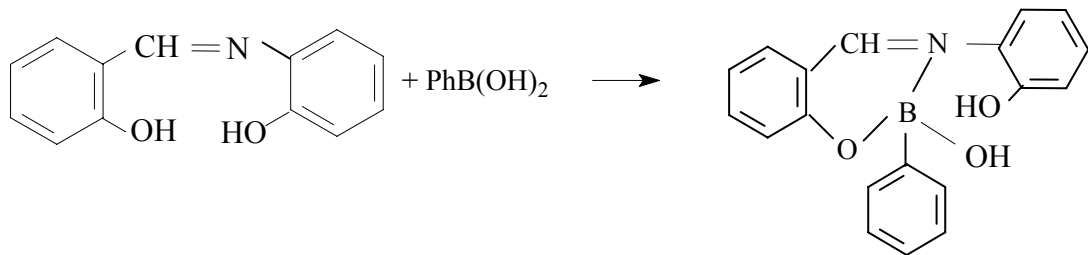
Öte yandan bor kompleksi sentezlemeye yönelik yapılan çalışmalarda; bor kompleksi yerine literatürde kristal yapılarına pek fazla rastlanmayan Schiff bazlarının rekristalize olarak veya değişik kristal yapıda X-ışını veri toplamasına uygun olan türler de elde edilmiştir. Özellikle CH₃OH, CH₃CN ve dioksan gibi çözücülerde az çözünür Schiff bazlarının indirgenmiş türleri zayıf borik asit ortamında kondenzasyon reaksiyonuna kataliz etki yaptığı ve tasarlanan kompleks yerine olgunlaşmış ve X-ışını veri toplamasına uygun olan kristaller veya Schiff bazlarının kendilerinin tekrar oluştuğu görülmüştür.

Sentezlenen Schiff bazları ve bor komplekslerin erime noktaları, IR spektrumları, Azot ve bor analizleri yapılmıştır. Ayrıca bazı komplekslerin termogravimetrik spektrumları alınmıştır. Element analizi sonuçları komplekslerin beklenen stokiyometride olduklarını

göstermiştir. Ayrıca yapıları X-ışınları tek kristal analiz yöntemiyle aydınlatılmayan komplekslerin olası yapıları hakkında yorum getirirken spektrofotometrik bor element analiz sonuçları en önemli verilerden birisi olmuştur. Atomik emisyon spektrofotometresi ile yapılan bor tayini kolay uygulanabilir ve özgün olmasının yanı sıra bu alandaki boşluğu doldurabilecek hem kalitatif hem de kantitatif bir analiz yapılmasına imkan tanıdığı tespit edilmiştir.

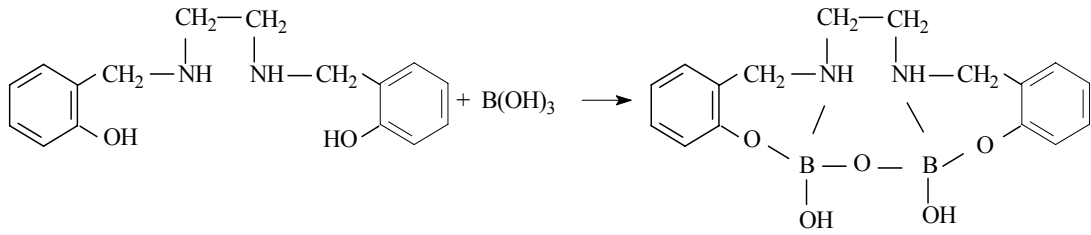
Elde ettiğimiz (2HFSAL)Ph kompleksine benzer bir yapı literatürde (Höpf *et al.* 1998) bulunmuştur. Ancak izole ettiğimiz her iki kompleksin farklı oldukları görülmüştür. (2HFSAL)Ph kompleksinde literatürdeki yayından farklı olarak bor atomuna bağlı fenil grubunun farklı konformasyonda bulunduğu her iki kompleksin X-ışınları tek kristal analizi yöntemi ile yapılan analizlerinde ortaya konulmuştur.

X-ışınları tek kristal kırınım metresi yöntemiyle yapısı aydınlatılmayan (2HFSAL)PhB₃ kompleksi; 2HFSAL Schiff bazı ile fenilboronik asit reaksiyonunun (2:1) stokiyometrik oranda ve elde edilen kurumuş maddenin rekristalize edilmesinden oluşmuştur. Atomik emisyon spektrofotometrisi ile yapılan bor tayininde (2HFSAL)PhB₃ kompleksinde; borun yapıya girdiğinin tespit edilmesi, Kjeldahl yöntemi ile azot tayininde azot yüzdesinin muhtemel kompleks oluşumundaki yüzdesel değere yakınlığı, termogramın tipik bir polimer termograma benzemesi, IR spektrumu ve erime noktasının N-(2-hidroksifenil) salisilaldiminin Schiff bazının IR spektrumu ve erime noktasından farklı olması kompleks izole edildiğini göstermektedir. Muhtemel kompleks yapısının Şekil 5.51'deki gibi olduğu değerlendirilmektedir. 2HFSAL Schiff bazı için e.n: 185°C, (2HFSAL)PhB₃ kompleksi için e.n: 218 °C, MA: 317g/mol, [C₁₉H₁₆BNO₃].



Şekil 5.51 (2HFSAL)PhB₃ kompleksinin muhtemel yapısı

Aynı şekilde; X-ışınları tek kristal kırınım metresi yöntemiyle yapısı analiz edilemeyen $(\text{Salen}^{\text{H}})\text{B}$ kompleksi; indirgenmiş Salen Schiff bazı ile borik asit reaksiyonundan elde edilmiştir. Atomik emisyon spektrofotometrisi ile yapılan bor tayininde $(\text{Salen}^{\text{H}})\text{B}$ kompleksinde; borun yapıya girdiğinin tespit edilmesi, kjeldahl yöntemi ile azot tayininde azot yüzdesinin muhtemel kompleks oluşumundaki yüzdesel değere yakınlığı, indirgenmiş Salen Schiff bazı ile $(\text{Salen}^{\text{H}})\text{B}$ kompleksinin IR spektrumları ve erime noktalarının farklı olması, termogramının izole etmiş olduğumuz komplekslerin termogramına benzemesi, kompleks oluştuğunu göstermektedir. Muhtemel kompleks yapısının Şekil 5.52'deki gibi olduğu değerlendirilmektedir. Salen^{H} Schiff bazı için e.n: 115°C , $(\text{Salen}^{\text{H}})\text{B}$ kompleksi için e.n: 127°C , MA: 342 g/mol, $[\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{B}_2\text{O}_4]$.



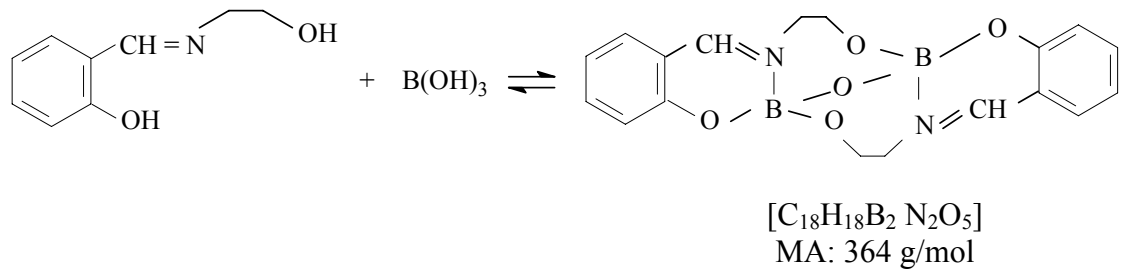
Şekil 5.52 $(\text{Salen}^{\text{H}})\text{B}$ kompleksinin muhtemel yapısı

İzlediğimiz yolun doğruluğu hem literatür araştırmalarından hem de yapılan spektral analizlerden anlaşılmaktadır. Örneğin Schiff bazı ve bu liganttan elde edilen kompleksinin IR spektrumlarını incelendiğinde absorpsiyon bantlarının farklılığını gözlenmiştir. Özellikle azometin bağına ait dalga sayılarında yükselme veya düşme olmadığına bakılarak spesifik B-O ve B-N bağlarına ait piklerin oluşup oluşmadığına dikkat edilmiştir.

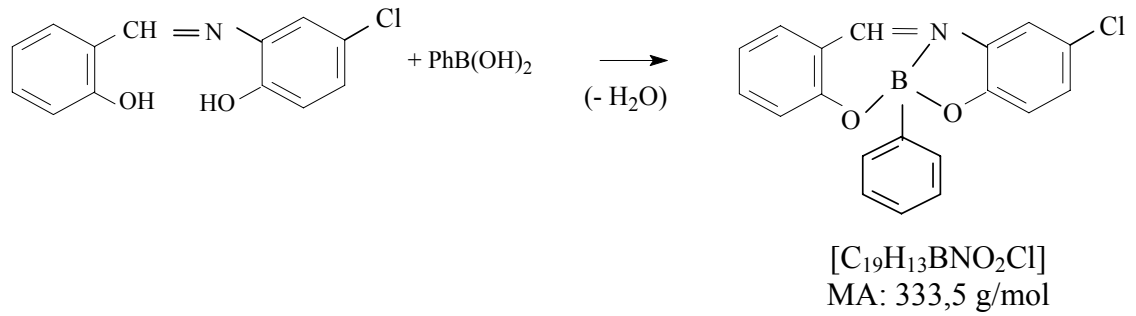
Öte yandan sentezlenen bazı maddelerin literatürde üzerinde pek fazla durulmamış TGA çalışmaları yapmanın yapı tayinlerine ilave bir destek verdiği görülmüştür. Örneğin X-ışınları tek kristal kırınım metresi yöntemiyle yapısı aydınlatılmayan $(2\text{HFSAL})\text{Ph}_3$ kompleksinin termogramının daha önce tespit ettiğimiz $(2\text{HBSAL})\text{Ph}$ kompleksinin

termogramına benzemesi bu kompleksin muhtemel yapısını tahmin etmemize imkan tanımıştır.

Öte yandan literatürde değişik çalışmalarda yapıları öngörölmüş ancak X-ışınları tek kristal kırınım metresi yöntemiyle yapısı aydınlatılmayan iki bor kompleksinin de yapılarının literatüre uygun olarak Şekil 5.53 ve Şekil 5.54'te gösterildiği gibi oldukları element tayinleri, IR spektrumlarından ortaya konulmuştur (Barba *et al.* 2000).



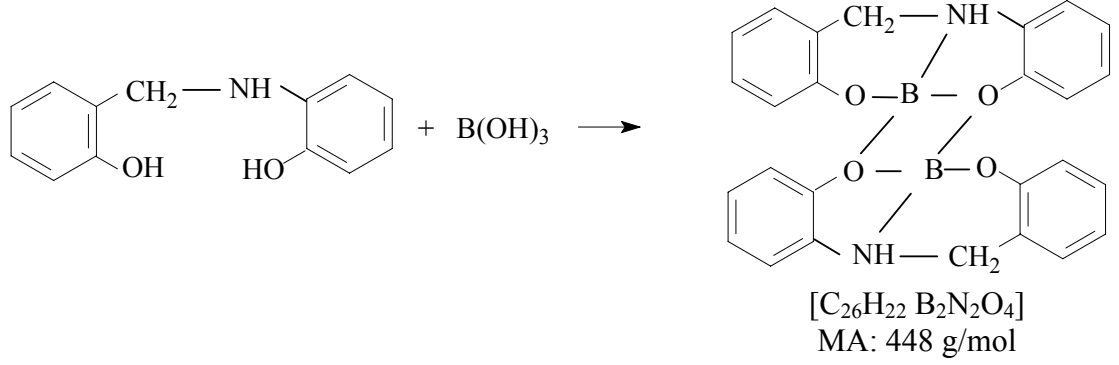
Şekil 5.53 (H₂SAE)B kompleksinin muhtemel yapısı



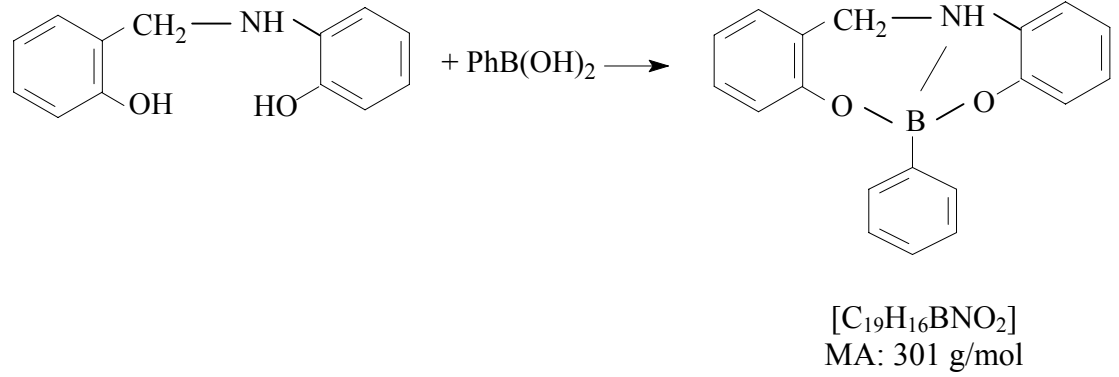
Şekil 5.54 (HCIFSAL)PhB kompleksinin muhtemel yapısı

Literatürde üzerinde hemen hemen hiç çalışma yapılmayan Schiff bazlarının indirgenmiş türlerinin borik asit veya fenil boronik asit ile reaksiyonları sonucu aşağıda muhtemel yapıları gösterilen kompleksler de elde edilmiştir. Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması X-ışınları tek kristal analizi yöntemiyle mümkün olmamıştır. Ancak gerek atomik emisyon spektrofotometrisi yöntemi ile yapılan bor tayinleri,

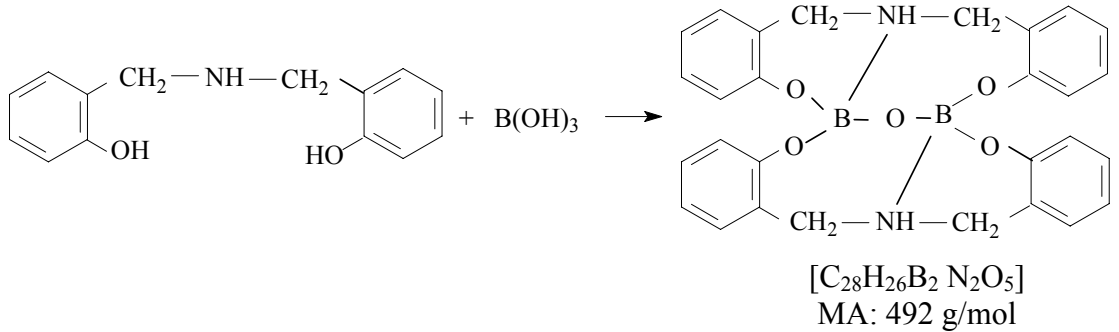
gerekse termogravimetrik analizler yapıya borun girdiğini göstermiştir. Öngörülen ve önerilen yapılar Şekil 5.55, Şekil 5.56 ve Şekil 5.57’de verilmiştir.



Şekil 5.55 $(2HFSAL^H)B$ kompleksinin öngörülen ve önerilen yapısı



Şekil 5.56 $(2HFSAL^H)PhB$ kompleksinin öngörülen ve önerilen yapısı

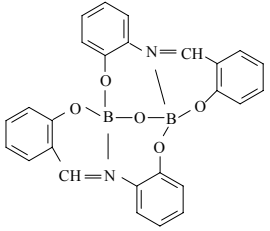
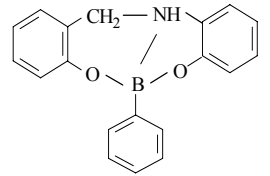
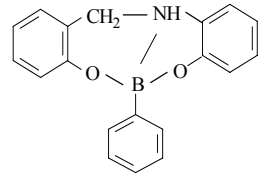
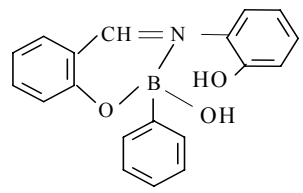


Şekil 5.57 $(2HBSAL^H)B$ kompleksinin öngörülen ve önerilen yapısı

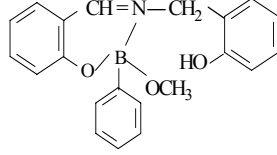
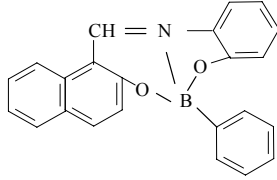
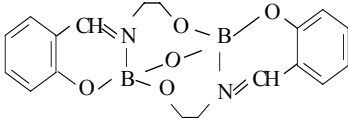
Bu çalışmada ekonomik bir desteğimizin olmaması diğer spektroskopik çalışmalar (^{11}B -NMR, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, Kütle spektroskopisi vb.) yapmamızı engellemiştir. Ayrıca elde edilen komplekslerin antibakteriyal, antifungal ve antikorozif özellikleri üzerinde çalışmalar da yapılamamıştır.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında yapılan çalışmalar ve elde edilen bulgular Çizelge 5.15'te özetlenmiştir.

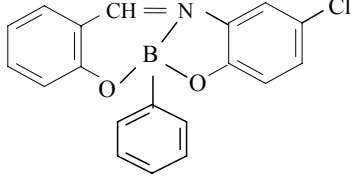
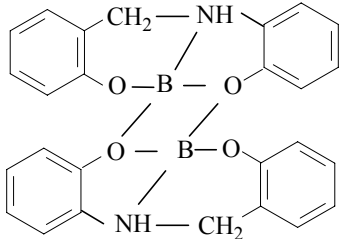
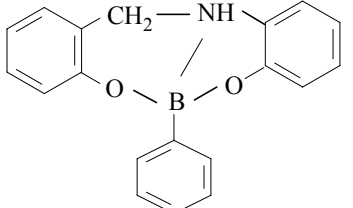
Çizelge 5.15 Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçların özeti

S.No.	Schiff Bazı	Bor Bileşiği	Kısaltma	Kristal Yapısı	Açıklama
1	N-(2-hidroksifenil)salisil aldimin (2HFSAL)	H ₃ BO ₃	(2HFSAL)B		Yeniden sentezlenen kompleks çalışmalarımızda referans madde olarak kullanılmıştır.
2	N-(2-hidroksifenil)salisil aldimin (2HFSAL)	PhB(OH) ₂	(2HFSAL)PhB		Kristal yapısı X-ışınları tek kristal analizi yöntemiyle aydınlatılmıştır. Literatürde yayımlanmış benzer kristal yapı ile fenil grubunun farklı konformasyondaki yapısı elde edilmiştir.
3	N-(2-hidroksifenil)salisil aldimin (2HFSAL)	PhB(OH) ₂	(2HFSAL)PhB ₂		Kristal yapısı X-ışınları tek kristal analizi yöntemiyle aydınlatılmıştır. Literatürde yayımlanmış kristal yapı ile aynı olduğu görülmüştür.
4	N-(2-hidroksifenil)salisil aldimin (2HFSAL)	PhB(OH) ₂	(2HFSAL)PhB ₃		X-ışınları tek kristal kırınım metresi yöntemiyle yapısı aydınlatılmayan molekül yapısının; element analizleri, erime noktası, IR ve TGA verilerinden yararlanarak yanda gösterildiği gibi olduğu önerilmiştir.

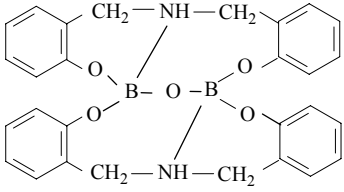
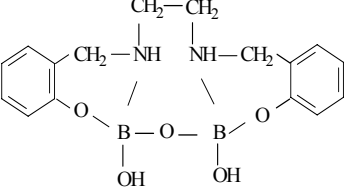
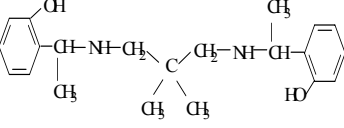
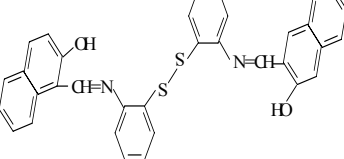
Çizelge 5.15 Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçların özeti (devam)

S.No.	Schiff Bazı	Bor Bileşiği	Kısaltma	Kristal Yapısı	Açıklama
5	N-(2-hidroksi benzil) salisilaldimin (2HBSAL)	PhB(OH) ₂	(2HBSAL)PhB		Kristal yapısı X-ışınları tek kristal analizi yöntemiyle aydınlatılmıştır.
6	N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksi -1-naftalaldimin (2HA1N)	PhB(OH) ₂	(2HA1N)PhB		Kristal yapısı X-ışınları tek kristal analizi yöntemiyle aydınlatılmıştır.
7	2-salisilidenaminoetanol (H2SAE)	H ₃ BO ₃	(H2SAE)B		X-ışınları tek kristal kırınım metresi yöntemiyle yapısı aydınlatılmayan molekül yapısının; element analizleri, erime noktası, IR ve TGA verilerinden yararlanarak yanda gösterildiği gibi olduğu değerlendirilmektedir. Literatürde de kompleks yapısı öngörüldüğü üzere olduğu vurgulanmıştır.

Çizelge 5.15 Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçların özeti (devam)

S.No.	Schiff Bazı	Bor Bileşiği	Kısaltma	Kristal Yapısı	Açıklama
8	N-(5-klor-2-hidroksifenil) salisilaldimin (2HCIFSAL)	PhB(OH) ₂	(2HCIFSAL)PhB		X-ışınları tek kristal kırınım metresi yöntemiyle yapısı aydınlatılmayan molekül yapısının; element analizleri, erime noktası, IR ve TGA verilerinden yararlanarak yanda gösterildiği gibi olduğu değerlendirilmektedir. Literatürde de kompleks yapısı öngörüldüğü üzere olduğu vurgulanmıştır.
9	N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksibenzilamin (2HFSAL ^H)	H ₃ BO ₃	(2HFSAL ^H)B		X-ışınları tek kristal kırınım metresi yöntemiyle yapısı aydınlatılmayan molekül yapısının; element analizleri, erime noktası, IR ve TGA verilerinden yararlanarak yanda gösterildiği gibi olduğu önerilmiştir.
10	N-(2-hidroksifenil)-2-hidroksibenzilamin (2HFSAL ^H)	PhB(OH) ₂	(2HFSAL ^H)PhB		X-ışınları tek kristal kırınım metresi yöntemiyle yapısı aydınlatılmayan molekül yapısının; element analizleri, erime noktası, IR ve TGA verilerinden yararlanarak yanda gösterildiği gibi olduğu önerilmiştir.

Çizelge 5.15 Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçların özeti (devam)

S.No.	Schiff Bazı	Bor Bileşiği	Kısaltma	Kristal Yapısı	Açıklama
11	N-bis(2-hidroksibenzil) amin (2HBSAL ^H)	H ₃ BO ₃	(2HBSAL ^H)B		X-ışınları tek kristal kırınım metresi yöntemiyle yapısı aydınlatılmayan molekül yapısının; element analizleri, erime noktası, IR ve TGA verilerinden yararlanarak yanda gösterildiği gibi olduğu önerilmiştir.
12	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,2-etilendiamin (Salen ^H)	H ₃ BO ₃	(Salen ^H)B		X-ışınları tek kristal kırınım metresi yöntemiyle yapısı aydınlatılmayan molekül yapısının; element analizleri, erime noktası, IR ve TGA verilerinden yararlanarak yanda gösterildiği gibi olduğu önerilmiştir.
13	N,N'-bis(metil-2-hidroksi benzil)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin (LACDM ^H)	PhB(OH) ₂ /H ₃ BO ₃	-		Kristal yapısı X-ışınları tek kristal analizi yöntemiyle aydınlatılmıştır.
14	N-(2-merkaptofenil)-2-hidroksi-1-naftaldimin (2M1NA)	PhB(OH) ₂ /H ₃ BO ₃	-		Kristal yapısı X-ışınları tek kristal analizi yöntemiyle aydınlatılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abreu, A., Alas, S.J., Beltrán, H.I., Santillan, R. and Farfán, N. 2006. Synthesis and Characterization of Boronates Derived from Non-symmetric Amino-bis-phenols. *Journal of Organometallic Chemistry.*, 691; 337-348.
- Acuña, A.M. 2005. Soils as Boron Source For Plants. *Revista UDO Agrícola.*, 5 (1); 10-26.
- Aksu, M. 2001. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 106 s, Ankara.
- [Anonim. 2007. Bor ve Kullanım Alanları. Web sitesi. http://www.etimaden.gov.tr/tr/ErişimTarihi:06.11.2007.](http://www.etimaden.gov.tr/tr/ErişimTarihi:06.11.2007)
- Atakol, O. 1986. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 86 s, Ankara.
- Bansal, S., Singh, Y. and Singh, A. 2003. Heterobimetallic Heterocyclic Derivatives of Indium (III). *Heteroatom Chemistry.*, 15(1); 21-25.
- Banuelos, G.S. 1994. Comparison of Microwave Digestion with Block Digestion for Selenium and Boron Analysis in Plant Tissues. *Communications In Soil Science and Plant Analysis.*, 25; 1655.
- Barba, V., Villamil, R., Luna, R., Godoy-Alcántar, C., Höpfl, H., Beltran, H.I., Zamudio-Rivera, L.S., Santillan, R. and Farfán N. 2006. Boron Macrocycles Having a Calix-Like Shape. Synthesis, Characterization, X-ray Analysis and Inclusion Properties. *Inorganic Chem.*, 45(6); 2553-2561.
- Barba, V., Cuahutle, D., Santillan, R. and Farfán N. 2001. Stereoselective Addition of Acetone of [4.3.0] Boron Heterobicycles. *Can. J.Chem.*, 79; 1229-1237.
- Barba, V., Gallegos, E., Santillan, R. and Farfán N. 2001. New Boron Macrocycles Based on Self-Assembly of Schiff Bases. *Journal of Organometallic Chemistry.*, 622; 259-264.
- Barba, V., Luna, R., Castillo, D., Santillan, R. and Farfán N. 2000. Synthesis and Molecular Structures of Dimeric Boron Compounds. *Journal of Organometallic Chemistry.*, 604; 273-282.
- Barba, V., Rodriguez, A., Ochoa, M.E., Santillan, R. and Farfán N. 2004. Bisoxazaborolidines and Boron Complexes Derived from Tetradentate Ligands: Synthesis and Spectroscopic Studies. *Inorganica Chimica Acta.*, 357; 2593-2601.

- Barba, V., Santillan, R. and Farfán N. 2005. Dimeric Boranates Derived from the Reaction of Schiff Bases and Boronic Acids. *J.Braz.Chem.Soc.*, 16(3A); 449-455.
- Barba, V., Vargas, G., Gomez, E. and Farfán N. 2000. A New Oxo-bridged Borate Derived from Dimeric Boron Complexes. *Inorganica Chimica Acta.*, 311; 133-137.
- Barba, V., Vázquez, J., López, F., Santillan, R. and Farfán N. 2005. Mono- and Diboronates Derived from Tridentate ONO Ligands and Arylboronic Acids. *Journal of Organometallic Chemistry.*, 690; 2351-2357.
- Bekaroğlu, Ö. 1972. *Koordinasyon Kimyası. İstanbul Üniversitesi Yayınları*, 383-386.
- Beyer, H. 1980. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 174-177, Stuttgart.
- Borisova, N., Reshetova, M.D. and Ustynyuk, Y.A. 2007. Metal-Free Methods in Synthesis of Macrocyclic Schiff Bases. *Chem.Rev.*, 107(1); 46-79.
- Brown, W.H. 1995. *Organic Chemistry*. Saunders College Publishing, 674-675.
- Burguera, M., Burguera, J. L., Rondón, C. and Carrero, P. 2001. Determination of Boron in Blood, Urine and Bone by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Zirconium and Citric Acid as Modifiers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.*, 56 (10); 1845-1857.
- Chimpalee, N., Chimpalee, D., Jarungpattananon, R., Lawratchavee, S. and Thorburn Burns, D. 1993. Spectrofluorimetric Flow-Injection Determination of Calcium Using Calcein. *Analytica Chimica Acta.*, 271(2); 247-251.
- Ciba, J. and Smolec, B. 1994. Determination of Boron in Steel by an ICP Emission Spectrometric Technique. *Journal Of Analytical Chemistry.*, 348(3); 215-217.
- Coedo, A.G., Dorado, T., Escudero, E. and Cobo, I.G. 1993. Boron Determination in Steels by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Comparative Study of Spark Ablation and Pneumatic Nebulization Sampling Systems. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.*, 8(6); 827-831.
- Crosswell, K. 1992. Star's Death Boron's Birth? *Journal Boron and Borate Industry.*, 12-17.
- Culver, B.D., Smith, R., Brotherton, R.J., Strong, P.L. and Gray, T.J. 1994. Boron: In Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. 4411-4424, New York.
- Çelik, C., Tümer, M. and Serin, S. 2002. Complexes of Tetradentate Schiff Base Ligands with Diavalent Transition Metals. *Synthesis And Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry.* 32(10); 1839-1854.

- Dobson, J.F., Green, B.E., Healy, P.C., Kennard, C.H.L., Pakawatchai, C. and White, A.H. 1984. The Stereochemistry of Bis(α,α' -diimine)copper(I) Complexes: The Crystal and Molecular Structures of Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I)bromide hydrate, Bis(4,4',6,6'-tetramethyl-2,2'-bipyridine)copper(I) chloride dihydrate, and Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) nitrate dihydrate. *Australian Journal of Chemistry.*, 37(3); 649-659.
- Dyers, L.Jr., Que, S.Y., VanDerveer, D. and Bu, X.R. 2006. Synthesis and Structures of New Salen Complexes with Bulky Groups. *Inorganica Chimica Acta.*, 359; 197-203.
- Erk, B. 1975. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 82 s, Ankara.
- Evans, E.H. and Caruso, J.A. 1993. Low Pressure Inductively Coupled Plasma Source for Mass Spectrometry. *Anal. At. Spectrom.*, 8; 427-431.
- Evans, S. and Krähenbühl, U. 1994. Boron Analysis in Biological Material: Microwave Digestion Procedure and Determination by Different Methods. *J. Of Analytical Chemistry.*, 349(6); 454-459.
- Freedman, H.H. 1961. Intramolecular Hydrogen Bonds:I, A Spectroscopic Study of Hydrogen Bond Between Hydroxyl and Nitrogen. *J. American Chem. Society.*, 83; 2900-2907.
- Gaur, S., Fahmi, N., Agarwal, M. and Singh R.V. 2007. Intramolecular Phenylborane Complexes with Monobasic Bidentate Schiff Bases. *Applied Organometallic Chemistry.*, 21; 89-97.
- Giacomelli, A., Rotunno, T. and Senatore, L. 1985. Spectrophotometric Study of the Equilibrium Between Sodium Tetraphenylborate and Nickel (II) and Cobalt(II) Schiff Base Complexes. *Inorg. Chem.*, 24; 1303-1306.
- Gloria, M. A., Botelho, A.J. and Campos, R.C. 1994. Determination of Boron by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry: Testing Different Modifiers, Atomization Surfaces and Potential Interferents. *J. Anal. At. Spectrom.*, 9; 1263-1267.
- Gökmeşe, F. 2004. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 97 s, Ankara.
- Gregoire, D.C. 1987. Determination of Boron Isotope Ratios in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry.*, 29(20); 2479-2482.
- Gregoire, D.C. 1990. Determination of boron in fresh and saline waters by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 5, 623 – 626.

- Gürhan, P. 1986. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 62 s, Ankara.
- Harp, D.L. 1997. Modifications to the Azometine-H Method for Determining Boron in Water. *Analytica Chimica Acta.*, 346; 373–379.
- Hou, Q., Zhao, L., Zhang, H., Wang, Y. and Jiang S. 2006. Synthesis and Luminescent Properties of two Schiff Base Boron Complexes. *J.of Luminescence.*, 1-5.
- Hökelek, T., Kılıç, Z. and Yıldız, M. 2000. Intramolecular Hydrogen Bonding and Tautomerism in Schiff Bases. Part II. Structures of 1-[N-(2-pyrdyl) amino methylidene}-2(1H)-naphtalenone (1) and Bis[2-hydroxy-kO-N-(2-pyridyl)-1-naphthaldiiminato-kN]zinc(II) (2). *Journal of Molecular Structure.*, 523; 61-69.
- Höpfl, H., Sánchez, M., Farfán, N. and Barba, V. 1998. Synthesis and Comparative Study of Three Monomeric Boronates by Spectroscopic Methods and X-Ray Crystallography. *Can. J. Chem.*, 76; 1352-1360.
- Imato, T., Yoshizuka, T. and Ishibashi, N. 1990. Potentiometric Flow-Injection Determination of Boron by Using a Flow-Through Tetrafluoroborate Ion-Selective Poly(Vinyl Chloride) Membrane Electrode. *Analytica Chimica Acta.*, 233(1); 139-141.
- Jones, M.M., Johnston, D.O. Netterville, J.T. and Wood, J.L. 1983. *Chemistry, Man and Society*. CBS College Publishing. New York.
- Katari, J., Yoshioka, T. and Mizoguchi, T. 2006. Basic Study on the Determination of Total Boron by Conversion to Tetrafluoroborate Ion (BF_4^-) Followed by Ion Chromatography. *Analytica Chimica Acta.*, 870; 65-72.
- Kavipurapu, C.S., Gupta, K.K., Dasgupta, P., Chatterjee, N.N. and Pandey, L.P. 1993. Determination of Boron in Steels by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Analysis.*, 21(1); 21-25.
- Kempster, P.L., Van Vliet, H.R. and Van Staden, J.F. 1989. Determination of Boron in Water by Flow Injection/Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. *Analytica Chimica Acta.*, 218(1); 69-76.
- Krejčova, A. and Cernohorsky, T. 2003. The Determination of Boron in Tea and Coffee by ICP-AES Method. *Food Chemistry.*, 82; 303-308.
- Kunkely, H. and Vogler, A. 2001. Optical Properties of Boron, Gallium and Gold Complexes with Salen Ligands. Emission From Intraligand Excited States Under Ambient Conditions. *Inorganica Chimica Acta.*, 321; 171-174.
- Lambert, J.B., Shurvell, H.F., Lightner, D.A. and Cooks, R.G. 2001. *Organic Structural Spectroscopy*. Prentice-Hall Inc., 235-240.

- Ledieu, A., Devreux, F., Barboux, P., Sicard L. and Spalla O. 2004. Leaching of Borosilicate Glasses. *J.Non-Cryst. Solids.*, 3; 433.
- Lewinski, J., Zachara, J., Justyniak, I. and Dranka, M. 2005. Hydrogen-Bond Supramolecular of Group 13 Schiff Base Complexes. *Coordination Chemistry Reviews.*, 249; 1185-1199.
- López, F.J., Giménez, E. and Hernández, F. 1993. Analytical Study on the Determination of Boron in Environmental Water Samples. *J. Of Analytical Chemistry.*, 346(10-11); 984-987.
- Lukaszew, R.A., Marrero, J.G., Noutary, C. and Cretella R.F. 1989. Control of the $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ isotopic ratio in H_3BO_3 samples by SSMS. *J.Of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.*, 135(2); 93-98.
- Maciejewska, D., Pawlak, D. and Koleva V. 1999. Hydrogen bonding and tautomerism of benzylideneanilines in the solid state. *J.Physical Org. Chem.*, 12; 875-880.
- Marcu, M., Cazacu, M., Vlad, A. and Racles, C. 2003. Chelate Polymers: II. Some Novel Transition Metals Complexes with Azomethine-containing Siloxanes and Their Polyesters. *Applied Organometallic Chemistry.*, 17; 693-700.
- Matsuo, H., Miyazaki, Y., Takemura, H., Matsuoka, S., Sakashita, H. and Yoshimura, K. 2004. ^{11}B NMR Study on the Interaction of Boric Acid with Azometin-H. *Polyhedron.*, 23; 955-961.
- Miessler, G.L. and Tarr D.A. 2002. *İnorganik Kimya (Çeviri Editörleri: N.Karacan ve P.Gürkan)*, Palme Yayıncılık, 238-239.
- Mitra, A., DePue, L.J., Struss, E., Patel, B.P., Parkin, S. and Atwood, D.A. 2006. Mono Nuclear Schiff Base Boron Halides: Synthesis, Characterization and Dealkylation of Trimethyl Phosphate. *Inorganic Chemistry.*, 45; 9213-9224.
- Mitra, A., Harvey, M.J., Proffitt, M.K., DePue, L.J., Parkin, S. and Atwood, D.A. 2006. Binuclear Salan Borate Compounds with Three-Coordinate Boron Atoms. *Journal of Organometallic Chemistry.*, 691; 523-528.
- Mitra, A., Parkin, S. and Atwood, A. 2005. First Example of Borate-bridged Dimeric Aliminum Schiff-base Complex Containing Five-coordinative Metal Centers. *Main Group Chemistry.*, 4(1); 91-96.
- Motomizu, S., Oshima, M. and Jun, Z. 1991. Fluorimetric Determination of Boron with Chromotropic Acid by Flow-Injection Analysis. *Analytica Chimica Acta.*, 251(1-2); 269-274.

- Munoz-Hernandez, M.A., Keizer, T.S., Wei, P., Parin, S. and Atwood, D.A. 2001. Reactivity and Derivatization of Five-coordinate, Chelated Aluminum. *Inorganic Chemistry*, 40; 6782.
- Nagpal, P. and Singh, R.V. 2004. Toxicological Effects, Biological Aspects and Spectral Characterization of Organoboron(III) Complexes of Sulfonamide-imines. *Applied Organometallic Chemistry*, 18; 221-226.
- Nakamoto, K. 1980. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. A Wiley-Interscience Publication, 290-325.
- Nazir, H., Arıcı, C., Emregül, K.C. and Atakol, O. 2006. A Crystallographic and Spectroscopic Study on the Imine-Amine Tautomerism of 2-hydroxyaldimine Compounds. *Z. Kristtogr.*, 699-704.
- Nigg, D.W. 1994. Methods for Radiation Dose Analysis and Treatment Planning in BNCT. *Int. J. Radiation Oncol. Biol. Phys.*, 34; 517-523.
- Norman, D.W., Edwards, J.P., Vogels, C.M., Decken, A. and Westcott, A. 2002. Synthesis and Reactivity of Novel Schiff Bases Containing Boronate Esters. *Can. J.Chem.*, 80; 31-40.
- Parashar, D.C., Sarkar, A.K. and Singh, N. 1989. Spectrophotometric Determination of Traces of Boron in High Purity Silicon. *Analytical Letters*, 22 (8); 1961-1967.
- Patai, S. 1970. The Chemistry of The Carbon-Nitrogen Double Bond. Interscience Publishers, 36-54.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E. and Tsumaki, T. 1933. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvolenzringe. *Annalen der Chemie*, 503; 84-127.
- Pollmann, D., Broekaert, J.A.C., Leis, F., Tschöpel, P. and Tölg, G. 1993. Determination of Boron in Biological Tissues by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). *Journal Of Analytical Chemistry*, 346(4); 441-445.
- Power, P.P. and Woods, W.G. 1997. The Chemistry of Boron and Its Specification in Plants. *Plant and Soil*, 193; 1-13.
- Rand, M.C. 1975. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater, Amer. Public Health Assoc. 287-291.
- Ren, Y., Liu, X., Gao, W., Xia, H., Ye, L. and Mu, Y. 2007. Boron Complexes with Chelating Anilido-Imine Ligands. *Eur.J.Inorg.Chem.*, 1808-1814.
- Resano, M., Briceño, J., Aramendía, M. and Belarra, M.A. 2006. Solid Sampling-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for the Direct Determination of Boron in Plant Tissues. *Analytica Chimica Acta*, 582(2); 214-222.

- Rodriguez, A., Ochoa, M.E., Santillan, R., Farfán, N. and Barba, V. 2005. Imino Diels-Alder Reaction of Boronates: A New Route to 3,4-dihydroquinolines. *Journal of Organometallic Chemistry.*, 690; 2975-2988.
- Sadigova, S.E., Magerramov, A.M., Allakhverdiyev, R.A., Alieva, R.A., Chyragov, F.M. and Vekilova, T.M. 2003. Synthesis and Complexing Properties of 4-aryl thiazolyl-substituted Schiff Bases. *Russian Journal of Chemistry.*, 73(12); 1932-1935.
- Sah, R.N. 1995. Plasma Source Mass Spectrometric Analysis of Biological and Environmental Samples: Dealing with Potential Interferences. *Applied Spect. Reviews.*, 30(1-2); 35-80.
- Saleh, A.A. 2005. Synthesis and Spectroscopic Studies of Novel Mononuclear Complexes of Cyclic and Acyclic Schiff-Base Derivatives of Tridentate and Tetradentate Coordination with Some Bivalent Transition Metal Ions. *Journal of Coordination Chemistry.*, 58(3); 255-270.
- Sánchez, M., Höpfl, H., Ochoa, C., Farfán, N., Santillan, R. and Ojas, S. 2001. Preparation of Seven- and Eight- Membered Boron Heterocycles from Different Salen Ligands and Arylboronic Acids. *Inorganic Chemistry.*, 40; 6405-6412.
- Sánchez, M., Keizer, S.K., Parkin, S., Höpfl, H. and Atwood, D.A. 2002. Salen-supported Dinuclear and Trinuclear Boron Compounds. *Journal of Organometallic Chemistry.*, 654; 36-43.
- Sánchez, M., Sánchez, O., Höpfl, H., Ochoa, M.E., Doleres, C., Farfán, N. and Lima, S.R. 2004. New Boronates Prepared from 2,4-pentanedione Derived Ligands of the NO₂ and N₂O₂ Type-Comparison to the Complexes Obtained from the Corresponding Salicylaldehyde Derivatives. *Journal of Organometallic Chemistry.*, 689; 811-822.
- Sarıca, D.Y. and Ertaş, N. 2001. Flow Injection Analysis for Boron Determination by Using Methyl Borate Generation and Flame Atomic Emission Spectrometry. *Turk. J.Chem.*, 25; 305-310.
- Saxena, C., Singh, R.V. and Joshi, S.C. 1994. Spectroscopic Characterization and *in Vitro* and *in Vivo* Screening of Difluoro-Boron Complexes of NO and NS Donor Ligands. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1007-1012.
- Schiff, H. 1869. Über die Aldehyd und Amin Reaktionen. *Liebigs Annalen der Chemie*, 150-197.
- Siemer, D.D. 1982. Determination of Boron by Methyl Ester Formation and Flame Emission Spectrometry. *Anal. Chem.*, 54; 1321.

- Singh, R.V. and Biyala, M.K. 2006. Structural Studies with Antimicrobial and Antifertility Activity of a Monofunctional Bidentate Ligand with its Boron (III), Palladium and Platinum(III) Complexes. *Phosphorus, Sulfur and Silicon.*, 181; 1477-1491.
- Singh, R.V., Gupta, N., Saxena, S. and Saxena C. 1999. Mononuclear Boron (III) Complexes of Neo Bidentate Thioimines Derived from Hydrazinecarbodithioic Acid. *Applied Organometallic Chemistry.*, 13; 175-182.
- Sridharan, V., Muthusubramanian, S. and Sivasubramanian, S. 2004. A Facile Reduction Procedure for N,N'-bis[5-Substituted salicylidene]-m/p-phenylenediamines with Sodium Borohydride-Silica Gel System. *Synthetic Communications.*, 34(6); 1087-1096.
- Stotesbury, S.J., Pickering, J.M. and Grifferty, M.A. 1989. Analysis of Lithium and Boron by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry.*, 4; 457.
- Taştekin, M., Kenar, A. and Atakol, O. 1998. Some Complexes of Tin(II) and Tin(IV) with ONO-type Dihydroxy Schiff Bases. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 8(10);1727-1741.
- Thomson, R. 1980. Inorganic Boron Chemistry: In Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Vol.V, Part A: Boron-Oxygen Compounds. New York.
- Urasa, I.T. 1984. Determination of Arsenic, Boron, Carbon, Phosphorus, Selenium and Silicon in Natural Waters by Direct Current Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Anal. Chem.*, 56; 904-908.
- Uyar, T. 1998. *Organik Kimya*. Palme Yayıncılık, Dokuzuncu Baskı, 208-274.
- Ünaleroğlu, C., Temelli, B. and Hökelek, T. 2001. Conformational and Structural Analysis of N-N'-bis(4-methoxybenzylidene)ethylenediamine. *Journal of Molecular Structure.*, 570; 91-95.
- Vanhoe, H., Dams, R., Vandecasteele, C. and Versieck J. 1993. Determination of Boron in Human Serum by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry After a Simple Dilution of the Sample. *Analytica Chimica Acta.*, 281(2); 401-411.
- Vargas, G., Hernández, I., Höpfl, H., Ochoa, M.E., Castillo, D., Farfán, N., Santillan, R. and Gómez, E. 2004. Preparation and Structural Characterization of Three Types of Homo and Heterotrinary Boron Complexes: Salen{[B-O-B][O₂BOH]}, Salen {[B-O-B][O₂BPh]}, and Salen{[B-O-B][O₂P(O)Ph]}. *Inorg.Chem.*, 43; 8490-8500.

- Ward, N.I. 1990. Trace Elemental Content of Biological Materials. A Comparison of NAA and ICP-MS Analysis. *Biological Trace Element Research*. 26-27; 177.
- Williams, W.J. 1979. *Handbook of Anion Determination*. 23-39.
- Wood, W. and Nicholson, K. 1994. Determination of Boron in Environmental Samples by Ion-Selective Electrode: An Evaluation. *Environmental Geochemistry and Health*., 16(2); 87.
- Xiao, Y.K., Beary, E.S. and Fassett, J.D. 1988. An Improved Method for the High-Precision Isotopic Measurement of Boron by Thermal Ionization Mass Spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*., 85(2); 203-213.
- Yalçın, N., Kenar, A., Arıcı, C., Atakol, O. and Taştekin, M. 2001. The Crystal Structure of Dimeric Complex Formed Between Boric Acid and N-2-hydroxyphenyl salicylaldimin. *Main Group Metal Chemistry*., 24(4); 247-248.
- Yıldız, M., Kılıç, Z. and Hökelek, T. 1998. Intramolecular Hydrogen Bonding and Tautomerizm in Schiff Bases. Part I. Structure of 1,8-di[N-2-oxyphenyl-salylidene]-3,6-dioxaoctane. *Journal of Molecular Structure*., 441; 1-10.
- Yumatov, V.D., Il'inchik, E.A. and Volkov V.V. 2003. X-Ray Spectra and Electronic Structure of Boron Compounds. *Russian Chemical Reviews*., 72(12); 1011-1034.
- Zenki, M., Nose, K. and Tōei, K. 1989. Spectrophotometric Determination of Boron with an Azomethine-H Derivative. *J. Of Analytical Chemistry*., 334(3); 238-241.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Rauf BİLGİÇ

Doğum Yeri : İstanbul

Doğum Tarihi : 21.04.1964

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Adana Borsa Lisesi, (1978-1981).

Lisans : O.D.T.Ü., Fen ve Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, (1982-1989).

Yüksek Lisans: A.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, (1998-2001).

Çalıştığı Kurumlar

Maltepe Askeri Lisesi, Kimya Öğretmeni, İzmir, 1989-1998.

Kara Harp Okulu, Öğretim Elemanı/Araştırma Görevlisi, Ankara, 1998-

Yayınları

Bilgiç, R., Şahin, E., Kenar, A. and Atakol, O. 2007. Bis-1,3{[1-(2-hydroxyphenyl) ethyl] amino}-2,2'-dimethylpropane. Acta Crystallographica, Section E., 63(9); 3770.