

**T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL KATYONU İÇERMEYEN PENTABORAT / HEKZABORAT
YAPILARININ SENTEZİ, YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE
HİDROJEN DEPOLAMA UYGULAMALARI**

Ümit SIZIR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE**

**HAZİRAN 2015
ÇORUM**

Ümit SIZIR tarafından hazırlanan “Metal katyonu içermeyen pentaborat / hegzaborat yapılarının sentezi, yapısal karakterizasyonu ve hidrojen depolama uygulamaları” adlı tez çalışması 29.06.2015 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ebru GÖKMEŞE

: E. Gökmeşe

Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE

: D. Ali Köse

Yrd. Doç. Dr. Ayşin ZÜLFİKAROĞLU

: A. Zulfikaroğlu

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 02./07..2015 tarih ve 2015/123...sayılı kararı ile Ümit SIZIR’ın Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

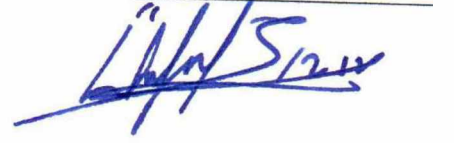
: Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN

Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Ümit SIZIR

**METAL KATYONU İÇERMEYEN PENTABORAT / HEKZABORAT
HALKALI YAPILARININ SENTEZİ, YAPISAL
KARAKTERİZASYONLARI VE HİDROJEN DEPOLAMA
UYGULAMALARI**

Ümit SIZIR

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2015

ÖZET

Katyonik hale getirilen valin, triptofan, lizin, metiyonin, izolösin, treonin, fenilalanin ve lösin aminoasit organik bileşikleri ile metal katyonu içermeyen (NMC's) yeni pentaborat yapıları sentezlendi ve elementel analiz, ¹¹B-NMR analizi, erime noktası tayini, TGA/ DTA/ DTG, BET analizi, toz X-ışını kırınımı analizi, gaz kromatografisi kütle, spektroskopisi ve FT-IR metotları kullanılarak karakterize edildi. Daha sonra yüksek basınç volumetrik analiz yardımıyla (HPVA) moleküllerin hidrojen depolama kapasiteleri belirlenmiştir. Valin, triptofan, lizin, metiyonin, izolösin, treonin, fenilalanin, lösin (NMC's) pentaborat yapıları birbirleri arasında farklı kararlılıklar göstermiştir. Sentezlenen metal katyonsuz (NMC's) pentaborat yapılarının dehidrasyonu ve ardından termal bozunma sonucunda bozunma ürünü olarak camsı yapıda B₂O₃ kalmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonuçlarından elde edilen bileşikler için aşağıda verilen molekül formülleri önerilmiştir:



Valin pentaborat



İzolösin pentaborat



Triptofan pentaborat

Treonin pentaborat

(III) $[C_6H_{14}N_2O_2][B_5O_6(OH)_4]H_2O$

(VII) $[C_9H_{11}NO_2][B_5O_6(OH)_4]1/2H_2O$

Lisin pentaborate

Fenilalanin pentaborat

(IV) $[C_5H_{11}NO_2S][B_5O_6(OH)_4]1/2H_2O$

(VIII) $[C_6H_{13}NO_2][B_5O_6(OH)_4]1/2H_2O$

Metiyonin pentaborat

Lösin pentaborat

Anahtar kelimeler: Bor, Metal katyonu içermeyen borat yapısı, Pentaborat, Termal analiz, ^{11}B -NMR, toz-XRD, Hidrojen depolama.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NON-METAL CATION
(NMC's) PENTABORATES / HEXABORATES SALT RING STRUCTURES
AND INVESTIGATION OF HYDROGEN STORAGE PROPERTIES**

Ümit SIZIR

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2015

ABSTRACT

The new non-metal cation (NMC's) pentaborate structures of cationic valine, tryptophan, lysine, methionine and isoleucine, threonine, phenylalanine and leucine were synthesized and characterized using elemental analysis, ^{11}B -NMR, melting point analysis, TGA/ DTA/ DTG, BET analysis, powder X-ray, GC-MS and FT-IR methods. And then, hydrogen storage properties of characterized structures are measured by using High Pressure Volumetric Analyzer (HPVA). The thermal decomposition of valine, tryptophan, lysine, methionine, isoleucine, threonine, phenylalanine and leucine NMC's pentaborate showed different stabilities among each other. After the dehydration of the structures, the organic groups are removed from the pentaborate structures. And then the oxide form of boron atom, B_2O_3 having glassy structure is obtained in the reaction as last decomposition product.

Molecular formulas of the obtained complex are as follows:



Valine pentaborate



Isoleucine pentaborate



Tryptophan pentaborate

Threonine pentaborate

(III) $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\text{H}_2\text{O}$

(VII) $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]1/2\text{H}_2\text{O}$

Lysine pentaborate

Phenylalanine pentaborate

(IV) $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]1/2\text{H}_2\text{O}$

(VIII) $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]1/2\text{H}_2\text{O}$

Methionine pentaborate

Leucine pentaborate

Keywords: Boron, Non-metal cation borate structure, Pentaborate, Thermal investigation, ^{11}B -NMR, powder-XRD, Hydrogen Storage.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımın süresince benden bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen ve yardımları ile destek olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE'ye teşekkür ederim.

Sorularıma her zaman yanıt veren, farklı projelerde çalışmamı sağlayan ve çalışma sonucu elde ettiğim pentaborat tuzlarının analizini, hidrojen depolama uygulamalarının yapılması için yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadir EROL, Dr. Uzm. Kazım KÖSE, Uzm. Zeynel ÖZTÜRK, Uzm. Güner SAKA, Öğr. Gör. Eyüphan AVCI ve Arş. Gör. Ömer YURDAKUL hocalarıma; birçok konuda yardımcı olan sevgili arkadaşlarım yüksek lisans öğrencileri Tuğrul YILDIRIM, Oğuz OKTAY, Özge DAĞLI, Yavuz AK, Merve GELDİ'ye ve Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D. mezunu Sineray KOÇ'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine FEF19004.13.003 no'lu projeye verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve bugünlere gelmemde çok büyük emeğe sahip, her zaman her konuda yanımda olan anneme ve babama teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGE DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
RESİMLER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Hidrojen Enerjisi.....	4
2.1.1. Hidrojen üretimi.....	4
2.1.2. Hidrojen enerji dönüşümü.....	7
2.1.3. Hidrojenin depolanması.....	7
2.2. Metal Katyonsuz Pentaboratlar / Hekzaboratlar.....	10
2.3. Borik asit.....	15
2.4. Aminoasitler.....	16
2.4.1. Aminoasitlerin yapısı ve özellikleri.....	16
2.5. Çalışmada Kullanılan Aminoasitler.....	21
2.5.1. Valin aminoasiti.....	21
2.5.2. Triptofan aminoasiti.....	21
2.5.3. Lizin aminoasiti.....	22

Sayfa

2.5.4. Metiyonin aminoasiti.....	23
2.5.5. İzolösin aminoasiti	24
2.5.6. Treonin aminoasiti.....	24
2.5.7. Fenilalanin aminoasiti	25
2.5.8. Lösin aminoasiti	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1. Sentez.....	27
3.1.1. Valin pentaborat yapısının sentezi.....	27
3.1.2. Triptofan pentaborat yapısının sentezi	29
3.1.3. Lizin pentaborat yapısının sentezi ve karakterizasyonu.....	30
3.1.4. Metiyonin pentaborat yapısının sentezi.....	31
3.1.5. İzolösin pentaborat yapısının sentezi	31
3.1.6. Treonin pentaborat yapısının sentezi.....	32
3.1.7. Fenilalanin pentaborat yapısının sentezi	32
3.1.8. Lösin pentaborat yapısının sentezi	33
3.2. Yöntem.....	34
3.2.1. Analiz yöntemleri.....	34
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	39
4.1. Elementel Analiz	39
4.2. ¹¹ B-NMR Spektroskopisi	40
4.2.1. Valin pentaborat tuzunun ¹¹ B-NMR spektroskopisi	40
4.2.2. Triptofan pentaborat tuzunun ¹¹ B-NMR spektroskopisi	41
4.2.3. Lizin pentaborat tuzunun ¹¹ B-NMR spektroskopisi.....	42

Sayfa

4.2.4. Metiyonin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektroskopisi.....	43
4.2.5. İzolösin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektroskopisi	44
4.2.6. Treonin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektroskopisi.....	45
4.2.7. Fenilalanin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektroskopisi	46
4.2.8. Lösin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektroskopisi	47
4.3. Erime Noktası Tayini	49
4.4. Termal Analiz.....	50
4.4.1. Valin pentaborat tuzu	50
4.4.2. Triptofan pentaborat tuzu	51
4.4.3. Lizin pentaborat tuzu.....	52
4.4.4. Metiyonin pentaborat tuzu	54
4.4.5. İzolösin pentaborat tuzu	55
4.4.6. Treonin pentaborat tuzu	56
4.4.7. Fenilalanin pentaborat tuzu	58
4.4.8. Lösin pentaborat tuzu	59
4.5. BET Analizi.....	63
4.5.1. Valin pentaborat tuzunun BET analizi	63
4.5.2. Triptofan pentaborat tuzunun BET analizi.....	64
4.5.3. Lizin pentaborat tuzunun BET analizi	65
4.5.4. Metiyonin pentaborat tuzunun BET analizi	66
4.5.5. İzolösin pentaborat tuzunun BET analizi	67
4.5.6. Treonin pentaborat tuzunun BET analizi	68
4.5.7. Fenilalanin pentaborat tuzunun BET analizi	69

Sayfa

4.5.8. Lysin pentaborat tuzunun BET analizi	70
4.6. Toz X-ışını Kırınımı Analizi	72
4.6.1. Valin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi	72
4.6.2. Triptofan pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi	73
4.6.3. Lizin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi ...	74
4.6.4. Metiyonin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi	75
4.6.5. İzolysin pentaborat tuzunun x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi	76
4.6.6. Treonin pentaborat tuzunun x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi	77
4.6.7. Fenilalanin pentaborat tuzunun x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi	78
4.6.8. Lysin pentaborat tuzunun x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi	79
4.7. Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi Analizi	80
4.7.1. Valin pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi	80
4.7.2. Triptofan pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi	81
4.7.3. Lizin pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi	82
4.7.4. Metiyonin pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi	83
4.7.5. İzolysin pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi	84
4.7.6. Treonin pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi	85
4.7.7. Fenilalanin pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi	86

Sayfa

4.7.8. Lysin pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi	87
4.8. FT-İnfared Spektroskopisi	89
4.8.1. Valin pentaborat	89
4.8.2. Triptofan pentaborat	89
4.8.3. Lizin pentaborat	90
4.8.4. Metiyonin pentaborat	90
4.8.5. İzolysin pentaborat	91
4.8.6. Treonin pentaborat	91
4.8.7. Fenilalanin pentaborat	92
4.8.8. Lysin pentaborat	92
4.9. Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi	95
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	98
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojenin depolandığı ortamların mukayese çizelgesi (Schlapbach ve Zuttel, 2001; Öztürk, 2014).....	8
Çizelge 4.1. Tamamlayıcı katyon olarak organik bileşik içeren pentaborat tuzlarının elementel analiz verileri	39
Çizelge 4.2. Tamamlayıcı katyon olarak organik bileşik içeren pentaborat tuzlarının ¹¹ B-NMR analiz değerleri.....	48
Çizelge 4.3. Sentezlenen pentaborat bileşiklerinin erime noktası analizi sonucu	49
Çizelge 4.4. Sentezlenen pentaborat tuzlarının termal analiz sayısal değerleri	61
Çizelge 4.4. (Devamı) Sentezlenen pentaborat tuzlarının termal analiz sayısal değerleri	62
Çizelge 4.5. Pentaborat tuzlarının BET analizi yüzey alan sonuç tablosu.....	71
Çizelge 4.6. GC-MS analizi sonucu.....	88
Çizelge 4.7. FT-IR sonuç verileri	93
Çizelge 4.8. Pentaborat tuzlarının kütlece ve hacimce 77 °K ve 1 Bar basıncındaki hidrojen depolama kapasiteleri	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Polar asidik ve bazik aminoasitlerin yapıları.....	17
Şekil 2.2. Apolar aminoasitlerin yapıları	18
Şekil 2.3. Polar yüksüz aminoasitlerin yapıları	19
Şekil 2.4. Aminoasitlerin genel gösterimi.....	20
Şekil 2.5. Valin Aminoasidi molekül şekli	21
Şekil 2.6. Triptofan aminoasiti molekül şekli	21
Şekil 2.7. Lizin Aminoasidi molekül şekli.....	22
Şekil 2.8. Metiyonin aminoasiti molekül şekli	23
Şekil 2.9. İzolösin aminoasiti molekül şekli	24
Şekil 2.10. Treonin aminoasiti molekül şekli	24
Şekil 2.11. Fenilalanin aminoasiti molekül şekli	25
Şekil 2.12. Lösin aminoasiti molekül şekli	26
Şekil 3.1. Sulu çözeltilerde aminoasitlerin davranışı.....	27
Şekil 3.2. Valin aminoasidi ile su arasındaki reaksiyon	28
Şekil 3.3. Borik asit ve su molekülünün reaksiyonu.....	28
Şekil 3.4. Valin pentaborat sentez reaksiyonu	29
Şekil 3.5. Triptofan pentaborat sentez reaksiyonu	30
Şekil 3.6. Lizin pentaborat sentez reaksiyonu	30
Şekil 3.7. Metiyonin pentaborat sentez reaksiyonu	31
Şekil 3.8. İzolösin pentaborat sentez reaksiyonu	32
Şekil 3.9. Treonin pentaborat sentez reaksiyonu	32
Şekil 3.10. Fenilalanin pentaborat sentez reaksiyonu	33

Şekil	Sayfa
Şekil 3.11. Lösin pentaborat sentez reaksiyonu.....	33
Şekil 4.1. Valin pentaborat tuzunun ¹¹ B-NMR spektrumu.....	40
Şekil 4.2. Triptofan pentaborat tuzunun ¹¹ B-NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.3. Lizin pentaborat tuzunun ¹¹ B-NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.4. Metiyonin pentaborat tuzunun ¹¹ B-NMR spektrumu.....	43
Şekil 4.5. İzolösin pentaborat tuzunun ¹¹ B-NMR spektrumu.....	44
Şekil 4.6. Treonin pentaborat tuzunun ¹¹ B-NMR spektrumu.....	45
Şekil 4.7. Fenilalanin pentaborat tuzunun ¹¹ B-NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.8. Lösin pentaborat tuzunun ¹¹ B-NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.9. Valin pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi.....	51
Şekil 4.10. Triptofan pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi.....	52
Şekil 4.11. Lizin pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi.....	53
Şekil 4.12. Metiyonin pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi.....	55
Şekil 4.13. İzolösin pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi.....	56
Şekil 4.14. Treonin pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi.....	57
Şekil 4.15. Fenilalanin pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi.....	59
Şekil 4.16. Lösin pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi.....	60
Şekil 4.17. Valin pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği.....	63
Şekil 4.18. Valin pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği.....	63
Şekil 4.19. Triptofan pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği.....	64
Şekil 4.20. Triptofan pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği.....	64
Şekil 4.21. Lizin pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği.....	65
Şekil 4.22. Lizin pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği.....	65

Şekil	Sayfa
Şekil 4.23. Metiyonin pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği.....	66
Şekil 4.24. Metiyonin pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği.....	66
Şekil 4.25. İzolösin pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği	67
Şekil 4.26. İzolösin pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği	67
Şekil 4.27. Treonin pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği.....	68
Şekil 4.28. Treonin pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği.....	68
Şekil 4.29. Fenilalanin pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği	69
Şekil 4.30. Fenilalanin pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği	69
Şekil 4.31. Lösin pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği	70
Şekil 4.32. Lösin pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği	70
Şekil 4.33. Valin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği	72
Şekil 4.34. Triptofan pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği	73
Şekil 4.35. Lizin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği	74
Şekil 4.36. Metiyonin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği	75
Şekil 4.37. İzolösin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği	76
Şekil 4.38. Treonin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği	77
Şekil 4.39. Fenilalanin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği	78
Şekil 4.40. Lösin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği.....	79
Şekil 4.41. Valin pentaborat tuzunun GC-MS analiz grafiği.....	80
Şekil 4.42. Triptofan pentaborat tuzunun GC-MS analiz grafiği.....	81
Şekil 4.43. Lizin pentaborat tuzunun GC-MS analiz grafiği	82
Şekil 4.44. Metiyonin pentaborat tuzunun GC-MS analiz grafiği	83
Şekil 4.45. İzolösin pentaborat tuzunun GC-MS analiz grafiği.....	84

Şekil	Sayfa
Şekil 4.46. Treonin pentaborat tuzu GC-MS analiz grafiği	85
Şekil 4.47. Fenilalanin pentaborat tuzu GC-MS analiz grafiği	86
Şekil 4.48. Lösin pentaborat tuzunun GC-MS analiz grafiği	87
Şekil 4.49. Valin pentaborat FT-IR spektrumu	89
Şekil 4.50. Triptofan pentaborat FT-IR spektrum	89
Şekil 4.51. Lizin pentaborat FT-IR spektrumu	90
Şekil 4.52. Metiyonin pentaborat FT-IR spektrum	90
Şekil 4.53. İzolösin pentaborat FT-IR spektrumu	91
Şekil 4.54. Treonin pentaborat FT-IR spektrumu	91
Şekil 4.55. Fenilalanin pentaborat FT-IR spektrumu	92
Şekil 4.56. Lösin pentaborat FT-IR spektrumu	92
Şekil 4.57. Katyon olarak metal içermeyen pentaborat bileşikleri hidrojen depolama kapasitelerini gösteren kütlece %hidrojen depolamaya karşı basınç grafiği (VIII: Lösin pentaborat, VII: Fenilalanin pentaborat, I: Valin pentaborat, III: Lizin pentaborat, IV: Metionin pentaborat, II: Triptofan pentaborat, VI: Treonin pentaborat, V: İzolösin pentaborat.)	96

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Tipik reformer akış şeması (Öztürk, 2014)	6
Resim 2.2. Hidrojen metal etkileşimi şematik gösterimi (Öztürk, 2014)	9
Resim 2.3. 4-diazobisiklo[2.2.2] pentaborat tuzunun 2D gösterimi (Liu ve ark., 2008)	10
Resim 2.4. a) H-bağı ile etkileşime girmiş pentaborat halkaları b) 12 adet sıralı pentaborat halkalarının etkileşimim ile oluşana ağ örgülü kanal yapısı (Liu ve ark.,2006)	11
Resim 2.5. (a) Pentaborat anyonunun α , β , γ terimleri ile adlandırılmış molekül şekli. (b) iki pentaborat arasında β 'dan α 'ya dimerik etkileşim. (c) İki pentaborat arasında β 'dan γ 'ya dimerik etkileşim (Beckettveark.,2007a)	12
Resim 2.6. Pentaborat bileşğinin ağ örgü yapısı (Beckett ve ark., 2012a)	13
Resim 2.7. $[B_5O_6(OH)_4]$ anyon ağı süpramolekülünün birgörünümü (Beckett ve ark. 2012b)	14
Resim 2.8. Borik asit molekül şekli	16

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
Θ	teta
kV	kilovolt
mA	miliamper
v	Gerilme
mL	Mililitre
pH	Hidrojenin gücü
^{10}B	10 Bor izotopu
^{11}B	11 Bor izotopu
^{12}B	12 Bor izotopu
^8B	8 Bor izotopu
δ	Kimyasal kayma
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$^{\circ}\text{K}$	Kelvin derece
1°	Birincil
2°	İkincil
3°	Üçüncül
4°	Dördüncül
ppm	Milyonda bir birim (10^{-6})

Kısaltmalar	Açıklama
MeOH	Metanol
NMR	Nükleer magnetik rezonans
NLO	Doğrusal olmayan optik malzemeler
GC-MS	Gaz kromatografisi kütle spektroskopisi
TGA	Termal gravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
IR	Infrared spektroskopisi
sm	Simetrik
asm	Asimetrik
MOF	Metal organik kafes
PEMFC	Proton iletken membran yakıt pili
SOFC	Katı oksit yakıt pili
NMC's	Metal katyonu içermeyen
FT-IR	Fourier geçiş infrared spektroskopisi
¹¹B-NMR	¹¹ Bor Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
BET	Yüzey alanı ölçümü
HPVA	Yüksek Basınç volumetrik analiz
TG/DTG	Termogravimetri/Diferansiyel Termogravimetri

1. GİRİŞ

Bor, ilk defa 1808 senesinde Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılarak uygulanarak elde edilmiş olup periyodik cetvelin ametal sınıfında bulunan bir elementtir. Saflık yüzdesi daha yüksek olan bor ancak bromit veya klorit formlarının tantalum flamenti aracılığıyla hidrojen ile reaksiyona sokulması sonucu elde edilmektedir. Tabiiatta, ^{10}B (%18,8) ve ^{11}B (%81,2) izotopları olmak üzere iki farklı izotopu vardır. Bor elementinin radyoaktif izotopları ^8B ve ^{12}B 'dir. Kristal bor; hafif, sert, çizilmelere karşı mukavemetli ve ısıtılmalara karşı oldukça kararlıdır. Bor kızılötesi ışınının bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahipken yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenlik gösterir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir yani reaksiyona girmez. Buna örnek olarak hidroklorik ya da hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaması gösterilebilir. Sadece çok iyi bir şekilde öğütülmüş bor, derişik nitrik asit ile yavaş bir biçimde oksitlenir. Bor elementini saf bir şekilde elde etmek oldukça zor olmasına karşın, %95-98 safsızlıkta bor, borik asidin magnezyum ile reaksiyona sokularak indirgenmesi sonucunda amorf halde elde edilebilir ve safsızlıkları baz-asit ile yıkayıp filtrasyon işlemine tabi tutularak giderilebilir (Anonim, 2015a). Periyodik cetvelde lityum ve magnezyum, berilyum ve alimünyum, arasındaki çapraz ilişki bor ve silisyum arasında da vardır. Bu ilişki ise; yukarıdan aşağıya doğru inildikçe elementlerin, yük/yarıçap oranlarının azalması sonucu, yük yoğunluğu azalırken sağdan sola doğru gidildikçe artış göstermektedir. Çapraz olarak sıralı olan elementlerde ise bu özellik yok denilecek kadar azalmakta ve kimyasal özellikleri birbirine benzemektedir (Ölmez ve Yılmaz, 2008). Bu sebepten ötürü silisyum elementi ile bor elementi arasındaki çapraz ilişki, onların kimyasal özelliklerinde aşırı derecede benzerliğe yol açar. Örneğin; hem silisyum ve hem de bor elementlerinin oksijenle reaksiyona girmeye büyük ilgisi vardır. Bu ilgiden dolayı silisyum, doğal olarak, günümüze kadar yapıları aydınlatılmış veya aydınlatılmamış birçok ve diziler halinde silikat mineralleri verirken aynı şekilde bor elementi de birbirlerinden farklı özelliklere sahip geniş yelpazeli borat mineralleri verir (Wells,1975; Heller, 1986). Bu borat mineralleri, kimyasal yapıları ve özellikleri bakımından geniş yelpazede olması ve endüstriyel alandaki uygulamalarda

kullanılabilirliği açısından önemlidir. Buna istinaden yeni borat tuzlarının elde edilmesi için yapılan çalışmalar günümüzde artmıştır. Alkali, toprak alkali, nadir toprak ve geçiş metalleri ile birlikte farklı borat bileşiklerinin sentezinde önemli bir artış meydana geldiği görülmektedir, araştırmacılar bor elementinin endüstrideki uygulama alanının olmasına dayanarak bu elementin kimyası hakkında çalışmalar yapmışlar ve bu çalışma sonucunda ilginç verilerle birlikte borat kimyası ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar ise borat kimyasında, bor atomları, oksijen atomlarıyla sadece üçlü koordinasyona sahip trigonal BO_3 yapısı oluşturmakla kalmayıp sulu çözeltilerde dördü koordinasyon yapısına sahip BO_4^- yapıları da oluşturdukları saptanmıştır. Yapısında hidrat içeren veya içermeyen metal borat bileşikleri ise genellikle yüksek sıcaklıklarda katı-hal yöntemleri ya da borik asit flux yöntemi (istenen maddenin bileşenleri bir çözücü içinde çözülür ve termal işlem uygulanarak kristalin büyümesi sağlanır) kullanılarak laboratuvar ortamında sentezlenebilir. Eğer ortama ilave edilen organik bir kalıp model (template) kullanılır ise borat malzemelerinin oldukça düşük sıcaklıklarda da elde edilmesinin mümkün olabilir. Organik bileşik kullanılarak sentezlenmiş borat bileşiklerinin yapısal özellikleri, şüphesiz klasik boratlara göre daha farklı olacağını söyleyebiliriz. Metal katyonu veya metal olmayan katyon kullanılarak elde edilen borat yapılarının gözenekli yapılara sahip olacağından yapısal özelliklerinin farklı analiz metodları yardımıyla açıklanmasıyla nasıl koordine olduğu ve ağ örgüsünde nasıl bir yer edindiğini anlamak yapının özelliklerini bilmek açısından önemlidir. Bu sayede boratların yapısal özelliklerinin açıklanmasıyla hidrojen depolanmasına uygun olan organik ya da anorganik hibrit boratların sentezlenmesi mümkün olacaktır. Endüstriyel veya akademik isteklere bağlı olarak bu tip borat bileşiklerinin sentezlenmesi, uygun gözenekli yapısı ile uygun hidrojen depolayıcı borat yapılarının sentezlenmesini mümkün kılacaktır. Bu sayede enerjinin büyük miktarlarda depolanabilir hale gelmesiyle primer enerji kaynakları daha verimli ve sürdürülebilirlik açısından daha etkin kullanılmış olacaktır (Veziroğlu, 1974). Anyonik boratların tamamlayıcı katyon olarak, metal yerine organik katyon içeren bileşikleri kullanılarak sentezlenen, gözenekli malzeme özelliğine sahip bileşiklere metal katyonsuz borat bileşikleri denir (Soler-Illia ve ark., 2002).

Bu bilgilerden yola çıkılarak bu çalışmada L-Valin, L-Triptofan, L-Lizin, L-Metiyonin, L-İzolösin, L-Treonin, L-Fenilalanin, L-Lösin organik bileşikleri ile borik asit kullanılarak metal katyonu içermeyen (NMC's) yeni pentaborat yapılarının sentezlenmesi planlanmıştır. Sentezlenen moleküllerin ve elementel analiz, ¹¹B-NMR, erime noktası tayini, TGA / DTA / DTG, BET analizi, toz X-ışını kırınımı, gaz kromatografisi kütle spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi kullanılarak pentaborat yapıları karakterize edilerek yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Aynı zamanda moleküllerin hidrojen depolama kapasiteleri belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Hidrojen Enerjisi

Dünyada insan popülasyonunun artması ve bu artışla doğru orantılı olarak yeryüzündeki doğal enerji kaynaklarının hızlı bir şekilde tükenmeye maruz kalması insanoğlunu yeni enerji kaynakları bulmaya sevk etmektedir. Hidrojen enerjisi ise gerek güneşde, gerekse bilim insanlarının sentezlemiş olduğu hidrojen depolayabilir bileşiklerin kullanılması ile (yakıt pilleri) farklı bir boyut kazanmıştır. Hidrojen enerjisinin avantajları olduğu kadar dezavantajları da mevcuttur. İnsanların kullandığı elektrik enerjisinin aktarımında zorluklar olması, çok büyük miktardaki elektrik enerjisinin depolanamayıp jeopolitik önem arz edilen yerlere kolaylıkla aktarılamaması hidrojen enerji sistemlerinin kullanılmasını teşvik eder. Aynı zamanda sürdürülebilir, doğa dostu, kaynaklarının oldukça fazla, jeopolitik dezavantajlarının olmaması, depolanabilir ve oldukça verimli olması yönleriyle diğer enerji sistemlerine göre alternatif oluşturmaktadır. Dezavantajı ise altyapı eksikliği, yüksek maliyet ve depolama zorluklarından dolayıdır (Anonim, 2005; Öztürk, 2014).

2.1.1. Hidrojen üretimi

Ortaya çıkan ihtiyaç dolayısı ile hidrojen enerjisi sistemlerinin popülerleşmesi çok yeni bir süreç değildir. Kullanıldığı birçok endüstri alanından dolayı oldukça uzun süredir var olan hidrojen üretimi birçok farklı prosedürlerle sağlanabilmektedir. Özellikle hidrojen enerjisi sisteminin yenilenebilir enerji sistemleri arasında duyulmasını sağlayan hidrojenin, birincil yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmesidir. Bunun yanında fosil yakıtları kaynak olarak kullanılıp hidrojen üretimi yapılması günümüzde talebin büyük bir kısmını karşılamaktadır. Hidrojenin birincil yenilenebilir enerji kaynaklarından doğrudan üretimi yapılamaz, ancak değişik araç-gereçlerle ve uygun prosedürler kullanılarak üretimi yapılabilir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen en fazla; solar, barajlarda elektrik kullanılarak, güneş panelleri yardımıyla elde edilen elektrik aracılığıyla, rüzgar türbinlerinde elektrik aracılığıyla ve biyolojik prosedürlerle üretimi yapılabilir. Diğer yandan çeşitli

endüstri gruplarının enerji ihtiyacını karşılayacak yüksek miktarda hidrojen fosil yakıtların buharlı reformasyonu ve kısmi oksidasyon yöntemleriyle elde edilmektedir (Öztürk, 2014).

Solar hidrojen üretimi

Güneşten gelen ışınların tek noktaya odaklanarak buradan elde edilen ısının hidrojen üretmek üzere türbinine taşınması prensibiyle çalışır. Yüksek kalitedeki aynalar kullanılarak güneşten gelen ışınlar sayesinde 850°C sıcaklıklara çıkılabilmekte ve dönüşümlerle elektrik üretilmektedir. Bu zincirde suyun elektrolizi yapılarak yenilenebilir kaynak olarak hidrojen üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Anonim, 2014a; Öztürk, 2014).

Güneş enerjisi kullanılarak suyun termal yollarla moleküllerine parçalanmasıyla doğrudan elektrik üretimi mümkündür. Bu yöntem ile tek noktaya odaklanan güneş ışınları ortam sıcaklığını 500-2000°C'ye kadar çıkararak suyu 1700°C'de oksijen ve hidrojen olarak bileşenlerine ayırıştırır ve hidrojenin saflaştırılmasına sebep olur (Anonim, 2008; Öztürk, 2014).

Baraj, güneş panelleri ve rüzgar türbinlerinden elektrik yardımıyla hidrojen üretimi

Hidrojenin, yüksek sıcaklıklarda, alkali ortamda ve çeşitli elektroliz yöntemleriyle elektrikten üretimi yapılabilmektedir. Baraj, güneş panelleri ve rüzgar türbinlerinden elde edilen elektrik aracılığıyla hidrojen üretimi mümkündür. Bu yöntem elektrik yerine hidrojen üretilmesini sağlayarak, depolanamaz özelliği olan elektrik enerjisinin hidrojen sayesinde depolanabilir hale getirilmesini sağlar (Öztürk, 2014).

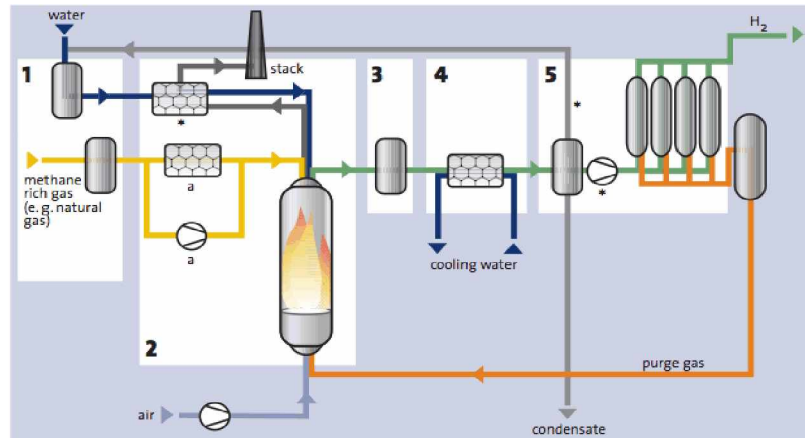
Biyolojik süreçlerle hidrojen üretimi

Bulduğumuz yüzyılın başlarında hidrojen üretebilen ve biyolojik canlı olan alglerin keşfi ile beraberinde onların hakkında oldukça fazla araştırmalar yapılmıştır. Bu sisteme göre ışıklı veya karanlık ortamlarda endüstriyel tesislerin ve kamu

kuruluşlarının organik atıklarıyla beslenen biyolojik canlılar (algler, bakteriler) enzimler yardımıyla meydana gelen bir dizi biyokimyasal reaksiyonlarla hidrojen üretebilmektedirler. Hidrojen üreten yeşil algler oksijensiz ortamda ilk 20 saatte yaklaşık mol bakımından %50, 100 saat sonunda ise mol bakımından %80'e yakın hidrojen üretimi yapabilmektedirler (Hemschemeir ve ark., 2009; Öztürk, 2014).

Reformasyonla hidrojen üretimi

Endüstriyel talebi karşılamada en fazla kullanılan bu yöntemde ana girdi doğalgaz veya metandır. Reformer denilen prosesle 1 mol metan bileşiğinin 1 mol su ile reaksiyona girmesi sonucu 3 mol hidrojen ve 1 mol karbon monoksit oluşmaktadır. Bu reaksiyona göre metan bileşiğinden hidrojen üretilmektedir. Bunun yanında atık ürün olan 1 mol karbon monoksit 1 mol su ile reaksiyona girerek 1 mol karbondioksit ve 1 mol hidrojen açığa çıkar. Bu son işlem düşük sıcaklıkta gas-shift reaksiyonu sonucu meydana gelir.



Resim 2.1. Tipik reformer akış şeması (Öztürk, 2014)

Resim 2.1.'de tipik bir reformer sisteminin prosedür şeması görülmektedir. Buna göre 1 ile belirtilen beyaz kutu içerisinde reformer beslemesine ön işlem gerçekleştirilmekteyken, 2 numaralı kısımda reformasyon ve buhar üretimi gerçekleştirilmektedir. 3 numaralı kısımda yüksek sıcaklıkta ise metandan yola çıkarak hidrojen ve karbon monoksit, karbon monooksitten yola çıkarak hidrojen ve karbondioksit üretilmektedir. 4 numaralı kısımda ısı değiştirici ile reaksiyon ürünleri

soğutulularak diğer reformerde olmayan saflaştırma ünitesine beslenir ve ayrıştırma işleminden sonra elde edilen hidrojen gazı depolanır (Anonim, 2009; Öztürk, 2014).

Kısmi oksidasyonla hidrojen üretimi

Metan bileşiği oksijen ile mol bakımından 2:1 oranda reaksiyona sokularak, 1 mol karbon mono oksit ve 2 mol hidrojen açığa çıkar. Reaksiyon ürünü olan karbon monoksiti saflaştırmak için öncelikli kısmi oksidasyon ile karbondioksit elde edilir. Bu yöntem hidrojen üretiminde reformasyon sisteminden sonra en çok kullanılan hidrojen üretim yöntemidir (Welaya ve ark., 2012; Öztürk, 2014).

2.1.2. Hidrojen enerji dönüşümü

Enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilen hidrojen, elektrik ve ısı olmak üzere diğer enerji türlerine dönüşümü yapılabilmektedir. En genel durumuyla içten yanmalı motorlar ve yakıt pilleri vasıtasıyla gerçekleştirilen bu işlemler, enerji ihtiyacının bulunduğu yerde, mobil ve sabit yöntemler olmak üzere sınıflandırılabilirler. Bu iki dönüşüm düzeni için de mobil ve sabit yöntem teknolojileri günümüzde bulunmaktadır (Öztürk, 2014).

2.1.3. Hidrojenin depolanması

Hidrojenin birçok ortamda, değişik biçimlerde depolanabilme özelliği vardır. Günümüzde en çok bilinen ve yaygın olan depolama metodu hidrojenin silindirik tüplerde oldukça yüksek basınca sahip gaz olarak depolandığı metoddur. Bundan sonra en bilinen metod ise gaz fazındayken sıvılaştırılmış hidrojendir. Sıvılaştırılmış hidrojen ve basınçlı gaz hidrojen birçok dezavantaja sahip olduğundan dolayı alternatif depolama metodları üzerinde hem endüstriyel hemde akademik çalışma ilgisi artmakta olup, üzerinde sayısız çalışmalar yapılmaktadır.

Çizelge 2.1. Hidrojenin depolandığı ortamların mukayese çizelgesi (Schlapbach ve Zuttel, 2001; Öztürk, 2014)

Depolama Ortamı	Hidrojen Miktarı (Ağ. %)	Hacimce Yoğunluk* (H Atomu/L)(x1025)	Enerji Yoğunluğu*	
			MJ/kg	MJ/L
Gaz Halde H ₂ (150 atm)	100	0,5	141,9	1,2
Sıvı H ₂ (-253 C)	100	4,2	141,9	9,92
MgH ₂	7,65	6,7	9,92	14,32
NaAlH ₄	7,4	-		8,25
NaBH ₄ (Kati)	10,6	6,8	-	-
NaBH ₄ (%35 Sol.)	7,7	-	77	-
Karbon Nano Tüpler	1-10 (?)	-	?	?
Benzin	-	-	47,27	6,6-9,9
Metanol	-	-	22,69	5,9-8,9

* Bu değerlere tank ağırlığı dahil edilmemiştir (Schlapbach ve Zuttel, 2001; Öztürk, 2014).

Alternatif depolama metodları arasında üzerinde en çok ilgi çekip çalışma yapılan ve en iyi performans gösterenler; metal hidrürler ve boratlar olup adsorplayıcılardan da yüzey etkileşimli depolama sistemleri ve metodları örnek olarak verilebilir. Tüm bu metodların yanı sıra, hidrojenin depolanabileceği diğer metodlara örnek olarak kimyasal hidrokarbonları, mikro cam kürelere fiziksel absorpsiyon, tükenmiş doğal gaz mağaralarında gaz formunda depolama gösterilebilir (Öztürk, 2014).

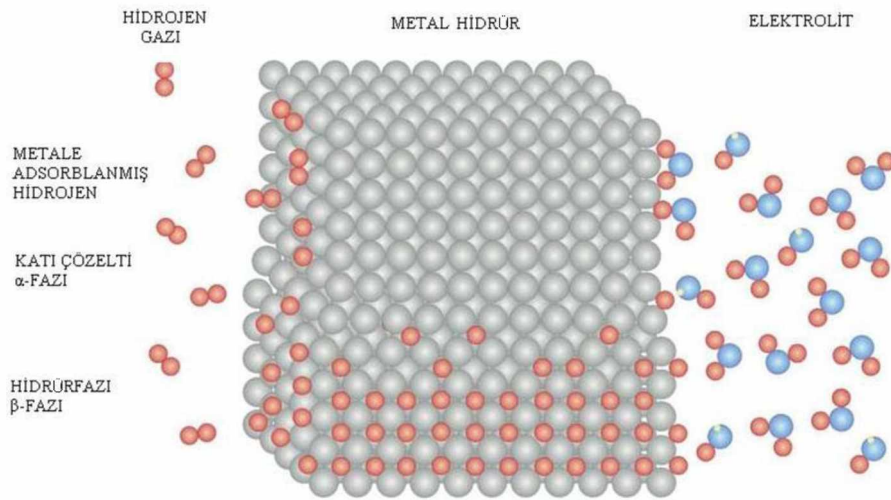
Basınçlı tüplerde gaz ve sıvılaştırılmış hidrojen depolama

Endüstride hidrojen genellikle yüksek basınca dayanıklı çelik malzemeden üretilmiş silindirik tüplere 150 bar basıncında doldurularak depolanabilmektedir. Fakat büyük ölçekli depolama işlemi oldukça zor ve uygulanamaz bir durum teşkil etmektedir (Kohanoff ve ark., 1999). Sıvılaştırılarak, depolanmış hidrojen özellikle jet yakıtında katkı olarak kullanıldığından dolayı jet motorları çok önemli bir derecede itiş gücüne sahip olmaktadır. Fakat hidrojenin sıvılaştırılıp depolama sürecinde ortaya çıkan

maliyeti hesaplandığı zaman bu sistemden elde edilecek olan enerjinin % 30-40'ına denk geldiğinden ötürü yaygınlaştırılıp büyük ölçekli kullanılabilmesi şu an sahip olduğumuz mevcut teknolojiyle zor görülmektedir (Wetzel, 1998; Öztürk, 2014).

Metal hidrürler

Günümüzde endüstride kullanılan ve ticari olarak ulaşılabilen metal hidrür tüpler mevcuttur. Bu metoda göre oda sıcaklığından oldukça yüksek ve farklı sıcaklıklarda hidrojen, metal veya elde edilen farklı metal alaşımları üzerine gönderilip hidrürler oluşturması sağlanır.



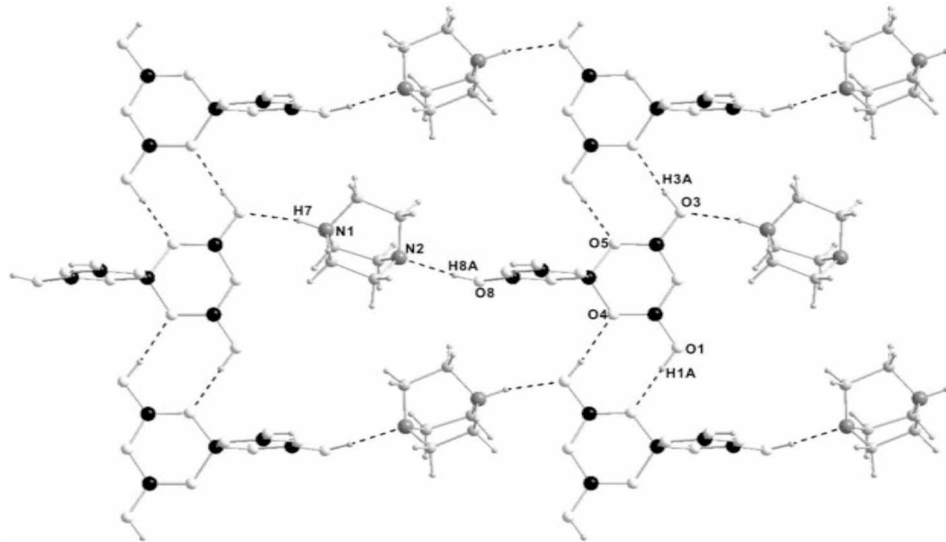
Resim 2.2. Hidrojen metal etkileşimi şematik gösterimi (Öztürk, 2014)

Metal veya metal alaşımlarıyla hidrojen depolama iki tür ortamda üç şekilde yapılabilmektedir. Bunlar gaz ortamı ve elektrolitik ortamlarda katı çözeltili fazı (alfa-fazı), yüzeye tutunma ve hidrür fazı (beta-fazı) oluşturdukları makul haldir (Schlapbach ve Zuttel, 2001). Oda sıcaklığında saklanan tüpler kullanılırken içerdeki hidrojenin hareket hızını hızlandırmak için ısıtılması gerekmektedir. Metal hidrür sisteminin en büyük dezavantajı ise tekrar geri alınabilir hidrojenin miktarının teorikle kıyaslandığı zaman az olması ve belirli bir doldurma/boşaltma sayısından sonra metal hidrürlerin yıpranması ve bundan dolayı malzeme analizi sonucunda dolayı görülecek kadar bir performans düşmesidir. Bu sistemde özellikle metal

alaşımları kullanılmakta ve endüstri ile kamu sektöründe ticari olarak örnekleri görülmektedir (Denzer, 1997; Öztürk, 2014).

2.2. Metal Katyonsuz Pentaboratlar / Hekzaboratlar

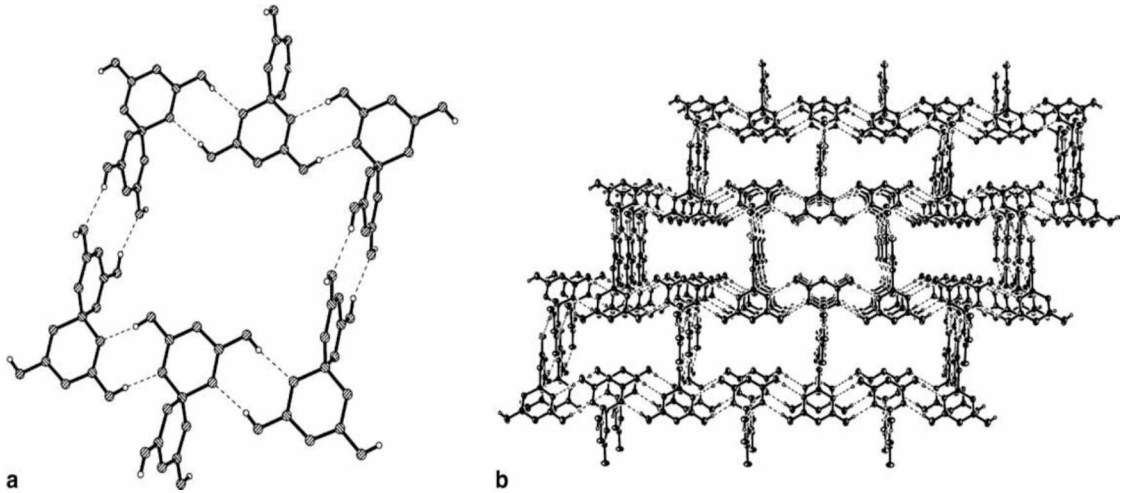
Boratlar, genellikle susuz karışık metaloksitler halinde olarak ya da hidratlanmış metal boratlar olarak sınıflandırılır ve 200 adet borat minerallerinin 100 kadarının yapısal özelliği bilinmektedir (Schubert, 2003a; Beckett ve ark., 2007a). Laboratuvar ortamında sentezlenen bazı borat yapıları, ayrılmış borat ya da poliborat anyonları açığa çıkarılır. Fakat büyük çoğunluğu sayısız zincir, tabaka ve ağları oluşturan, daha yoğunlaşmış anyonları açığa çıkarılır. Yapılan çalışmalarda boroksol (B_3O_3) bileşiğinin elde edilen yapılarında karşı metal iyonlarının Lewis asitliğini çeşitli biçimlerde etkileyen bir yapı olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda borat yapılarında kullanılan borik asidin kuvvetli Lewis asidik özelliğe sahip dörtlü koordinasyon konumunda bulunduğu görülmüştür (Brown ve ark., 1981; Schindler ve Hawthorne 2001a, b, c; Beckett ve ark., 2007a).



Resim 2.3. 4-diazobisiklo[2.2.2] pentaborat tuzunun 2D gösterimi (Liu ve ark., 2008)

Bor-oksijen içeren bileşiklerin zengin yapısal özelliklerinden dolayı endüstriyel alanda birçok kullanım alanı mevcuttur. Özellikle poliborat içeren bileşikler doğrusal

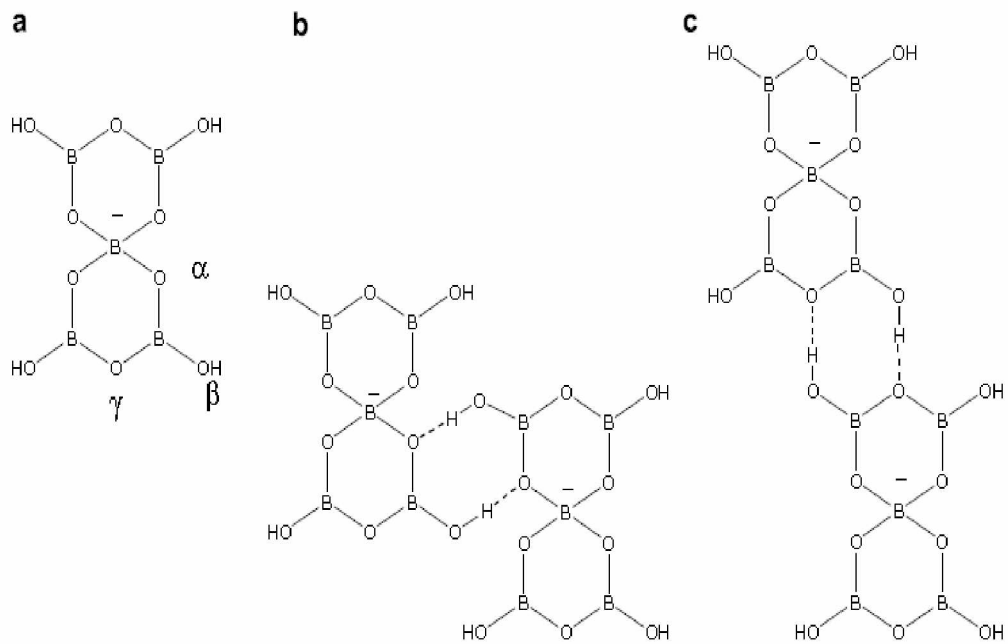
olmayan optik malzemeler (NLO) ile birlikte lüminisans materyaller ve lityum elektrot bataryaları eldesinde kullanılmaktadır. Poliborat bileşiklerinin bu termal özelliklerinden dolayı bu konuda hem endüstriyel hem de akademik alanda çalışmalara olan yapmaya ilgi artmıştır (Cook ve Jaffe, 1957; Touboul ve Betourne, 1993; Akella ve Mater, 1995; Dotsenko ve ark., 1996; Soler-İlla ve ark., 2002; Yang ve ark., 2007; Liu ve ark., 2008; Luo ve ark., 2013). Bu ilgiden dolayı laboratuvarlarda yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bu borat bileşiklerinden en önemlilerinden biri de tamamlayıcı katyon olarak metal olmayan bileşik içeren anyonik pentaborat ve hekzaborat tuzlarıdır. Bu metal katyonsuz borat tuzlarının sentezlenmesi sonucunda elde edilen borat minerallerinin bazılarının yapısal karakterizasyonları yapılmış olup bu borat bileşiklerinin bir kısmı: $[B_3O_3(OH)_4]_4$, $[B_4O_5(OH)_4]_2$, $[B_5O_6(OH)_4]$, $[B_7O_9(OH)_5]_2$, $[B_8O_{10}(OH)_6]_2$, $[B_9O_{12}(OH)_6]_3$, $[B_{14}O_{20}(OH)_6]_4$ ve $[B_{15}O_{20}(OH)_8]_3$ şeklinde formüle edilmiştir (Merlino ve Sartori, 1971; Schubert ve Vizi, 2008; Beckett ve ark., 2012a).



Resim 2.4. a) H-bağı ile etkileşime girmiş pentaborat halkaları b) 12 adet sıralı pentaborat halkalarının etkileşimiyle oluşan ağ örgülü kanal yapısı (Liu ve ark., 2006)

Metal katyonsuz bileşiklerin, borat anyonlarıyla kimyasal etkileşim potansiyelleri, metal katyonlarından farklıdır: Küresel yapıda bulunan metal katyonlarına göre, küresel olmayan yapıda bulunan metal katyonsuz katyonik bileşikler oksijen atomundan elektron kabul etmeleri ve H- bağları oluşturmaları bakımından farklılık

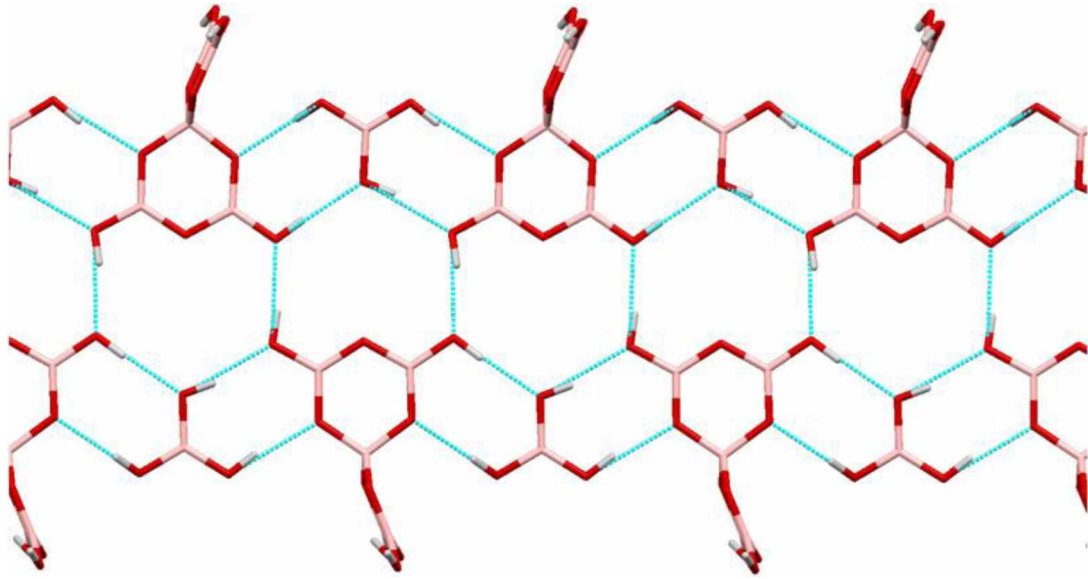
gösterirler (Schubert ve ark., 2003b; Köse ve ark., 2012). Bu elektronik ve sterik faktör metal katyonsuz borat bileşiklerin yapısını ciddi bir biçimde etkilemektedir. Örnek verecek olursak metal içermeyen borat minerallerinden amonyumborit, $[\text{NH}_4]_3 [\text{B}_{15}\text{O}_{20}(\text{OH})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve larderit $[\text{NH}_4][\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\text{H}_2\text{O}$ (bu yapılar NH_4^+ iyonu içerirler) poliborat mineralleri amonyum katyonu ile eşleştirilmiş anyonik borat yapılarına sahip iken, guanidinyum ve imidizolium gibi amin grubu içeren bileşiklerden elde edilen poliborat sistemleri, $[\text{B}_9\text{O}_{12}(\text{OH})_6]^{3-}$ izole nonaborat anyonu içeren tek metal katyonsuz nonaborat bileşikleridirler (Schubert ve ark., 2000; Beckett ve ark., 2007a; Köse ve ark., 2012).



Resim 2.5. (a) Pentaborat anyonunun α , β , γ terimleri ile adlandırılmış molekül şekli. (b) İki pentaborat arasında β 'dan α 'ya dimerik etkileşim. (c) İki pentaborat arasında β 'dan γ 'ya dimerik etkileşim (Beckett ve ark., 2007a)

Metal veya metal içermeyen pentaborat (-1) yapısı oldukça kararlıdır ve sulu çözeltilerinin bazik ortamında (yani $-\text{OH}$ iyonları bulunan) su çıkışı sonucunda meydana gelen polimerleşme reaksiyonu sayesinde halkalı yapıya dönüşür (Vineyard

ve ark., 1964; Wiebcke ve ark., 1993; Barber ve ark., 2004; Zhang ve ark. 2004a; Wang ve ark., 2006; Köse ve ark., 2012). Metal içermeyen hegzaboratlar ise de aşırı miktardaki borik asidin reaksiyona girmesiyle meydana gelir. Pentaboratlar ise anyonik trigonal BO_3 ve birbiriyle bağlantılı tetragonal BO_4 içerir (Köse ve ark., 2012; Luo ve ark., 2013). Hekzaboratlar ise anyonik trigonal BO_3 ve birbiriyle bağlantılı tetragonal BO_4 yanında aşırı miktarda trigonal $B(OH)_3$ içerirler. Metal katyonu ile dengelenmiş pentaborat ve hegzaborat anyonları dengeleyici iyon olarak metal katyonsuz bileşikler içerdiği zaman daha gözenekli ve kanallara sahip bileşikler elde edilir. Metal katyonsuz pentaborat tuzlarının sentezinde 1:5, hegzaborat tuzlarında ise 1:6 oranında sulu ya da susuz borik asit içermektedir (Visi ve ark., 2006).

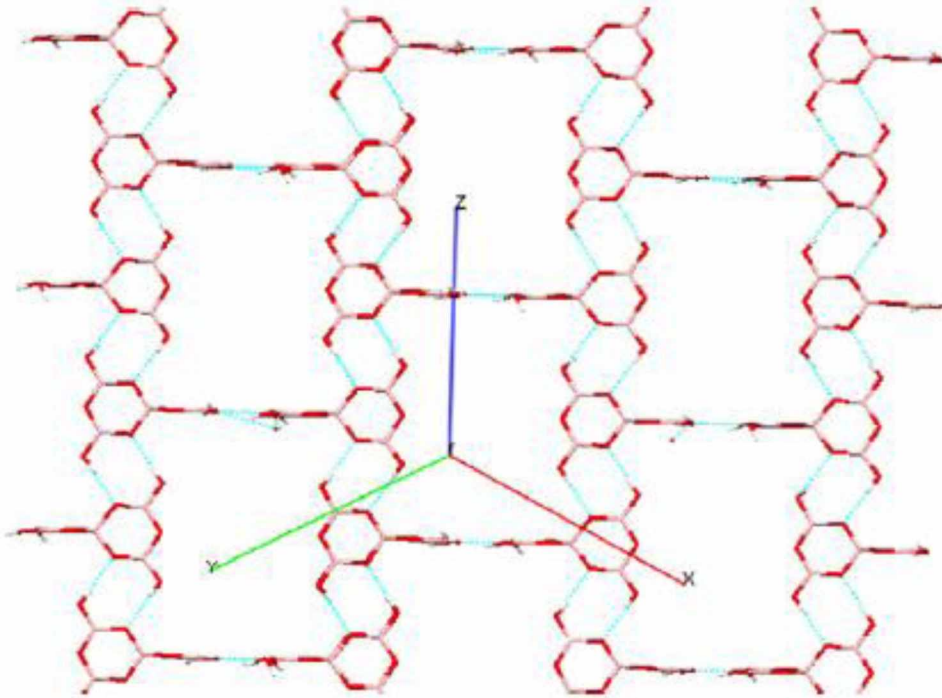


Resim 2.6. Pentaborat bileşğinin ağ örgü yapısı (Beckett ve ark., 2012a)

Metal katyonu içermeyen pentaborat tuzlarının sentezinde kullanılan organik bileşiklerin genelinde amin grubu içermektedir. Bunun sebebi mevcut 1°, 2° ve 3° amin grubu içeren bileşiklerin ticari olarak sağlanmasının kolay ve ucuz olmasıdır. Fakat bir dezavantajı ise serbest amin gruplarının hidroksit iyonlarının baskın olduğu sulu çözeltilerde yeterince bazik olmalarıdır (yani aminoasitlerdeki Zwitterion halindeyken protonlanmış serbest bazın pKa değeri 10'dan büyük olmasıdır). Metal katyonu içermeyen borat tuzlarının sentezinde ise ortamın zayıf bazik olmasının

sağlanması ve ortamda su varsa azeotropik distilasyon yardımıyla suyu uzaklaştırmak için çözücü olarak benzen (veya toluen) kullanılması gerekir (Peterson ve ark., 1959; Vineyard ve ark., 1964; Wiebcke ve ark., 1993; Barber ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2004b).

Serbest amin gruplarının kuaternizasyonu yapılırken genellikle Ag_2O veya iyon değiştirici reçineler kullanılarak katyonik özellik gösteren 4° amonyum tuzu elde edilebilir (Furniss ve ark., 1989). Bazı organik katyonların karbonat halindeki bileşikleri ticari ve sentetik olarak bulunabilirler (Bland, 2007).



Resim 2.7. $[B_5O_6(OH)_4]$ anyon ağı süpamolekülünün birgörünüümü (Beckett ve ark. 2012b)

Susuz çözeltilerde ise baz varlığındaki borik asidin $B(OMe)_3$ şeklindeki yavaş hidrolizi başka bir alternatif yöntemdir (Heller, 1968). Bu yöntemle araştırılmış, oldukça başarılı ve orjinal pentaborat ester anyonlarının $[C_8H_6(NMe_2)_2H]$ $[B_5O_6(OMe)_4]$ kristallerinin elde edilebileceği görülmüştür (Beckett ve ark., 2007b).

Başlangıçta organik bazlar, H-bağı etkileşimleri yoluyla anyonlar ile etkileşime girerek oluşan saf tetraalkilamonyum malzemelerinin yapıları gözlenmiştir. Sterik -CH gruplarının etkileşimini araştırdığımız zaman -OH gruplarının H-bağı vericisi veya alıcısı olurken, -NH siteler genellikle H-bağı vericisi olabileceği görülmüştür (Peterson ve ark., 1959; Vineyard ve Godt, 1964; Heller ve ark., 1986; Barber ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2004a; Liu ve ark., 2006; Visi ve ark., 2006). Kuaterner amonyum bileşiği kullanılarak elde edilen tamamlayıcı katyon olarak metal olmayan pentaborat sistemleri de incelenmiş fakat görece az sayıda yapısal olarak karakterize edilmiştir. Yakın zamanda ise bazı metal katyon/anyon pentaborat tuzları karakterize edilmiştir (Zhang ve ark., 2004b; Wang ve ark., 2006; Visi ve ark., 2006; Beckett ve ark., 2007a; Köse ve ark., 2012).

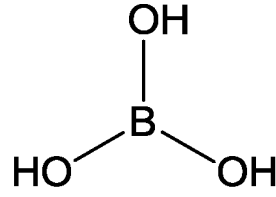
2.3. Borik asit

Borik asit antiseptik, böcek ilacı ve koku gidericilerde kullanılan beyaz renkli kristalin olup, suda çözünebilen bir anorganik asittir. Borik asit ilk defa Wilhelm Homberg tarafından bulunmuş olup, sülfürik asidin yan ürünü olarak ortaya çıkmıştır. Hammaddesi olan boraksın en geniş kaynakları Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye'de borik asit, kolemanitten üretilmektedir. Üretim prosesi, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sokulmasından ibarettir. Üretim sırasında oluşan jips, çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Üretimde öncelikle, kolemanitin boyutu 0,2 milimetre olacak şekilde, değirmenlerde öğütülür ve sülfürik asitle reaksiyona sokularak çözeltiliye alınır. Bu reaksiyon 80-100°C'de gerçekleşir (Anonim, 2015b). Borik asit yavaş yavaş ısıtıldığı zaman suyunu kaybederek meta borik aside dönüşür. Meta borik asidin 3 ayrı kristal modifikasyonu vardır. Bunlar;

Ortorombik meta borik asit (HBO_2 , ergime noktası: 176°C)

Monoklinik meta borik asit (HBO_2 , ergime noktası: 200.9°C)

Kübik meta borik asit (HBO_2 , ergime noktası: 236°C)



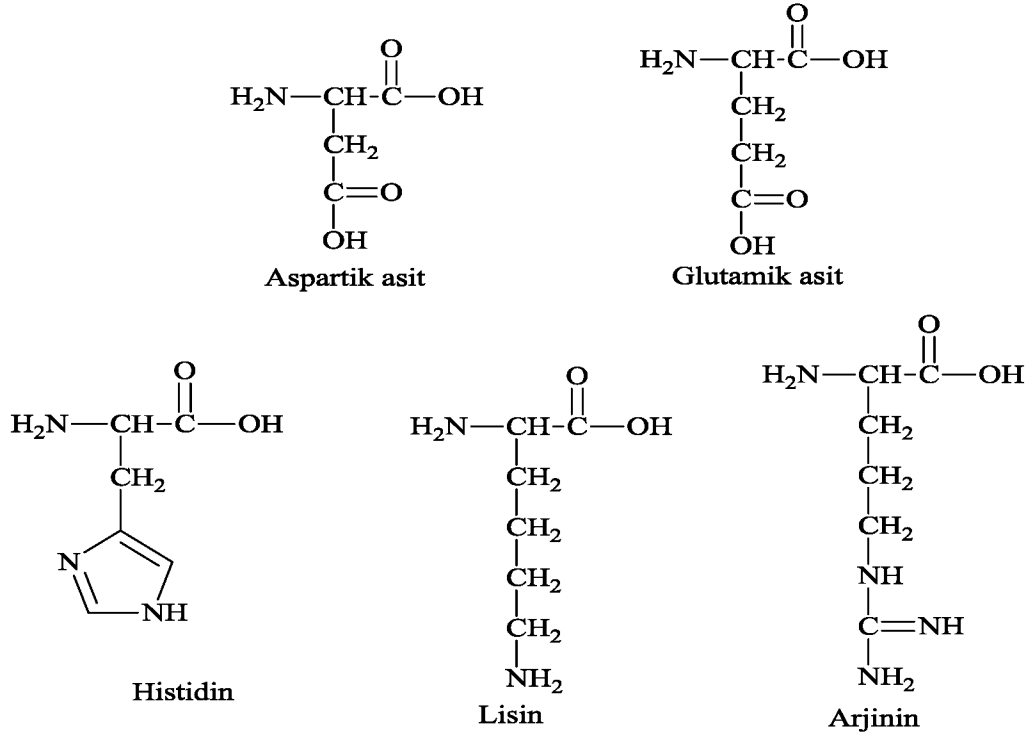
Resim 2.8. Borik asit molekül şekli

Borik asidin sıcaklığı 150°C'nin üstüne çıkmadığı sürece dehidrasyona uğrayarak HBO₂ formunda kalır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise borik asit bünyesindeki tüm suyun uzaklaştırılmasıyla susuz borik asit elde edilir. Kristalin susuz borik asit 450°C'de erimeye başlar, yaklaşık 325°C'de yumuşar ve 500°C'de tamamen akışkan hale gelir. Borik asidin (H₃BO₃) tamamen ayrışması sonucunda bor oksit (B₂O₃) oluşur (Anonim, 2015b).

2.4. Aminoasitler

2.4.1. Aminoasitlerin yapısı ve özellikleri

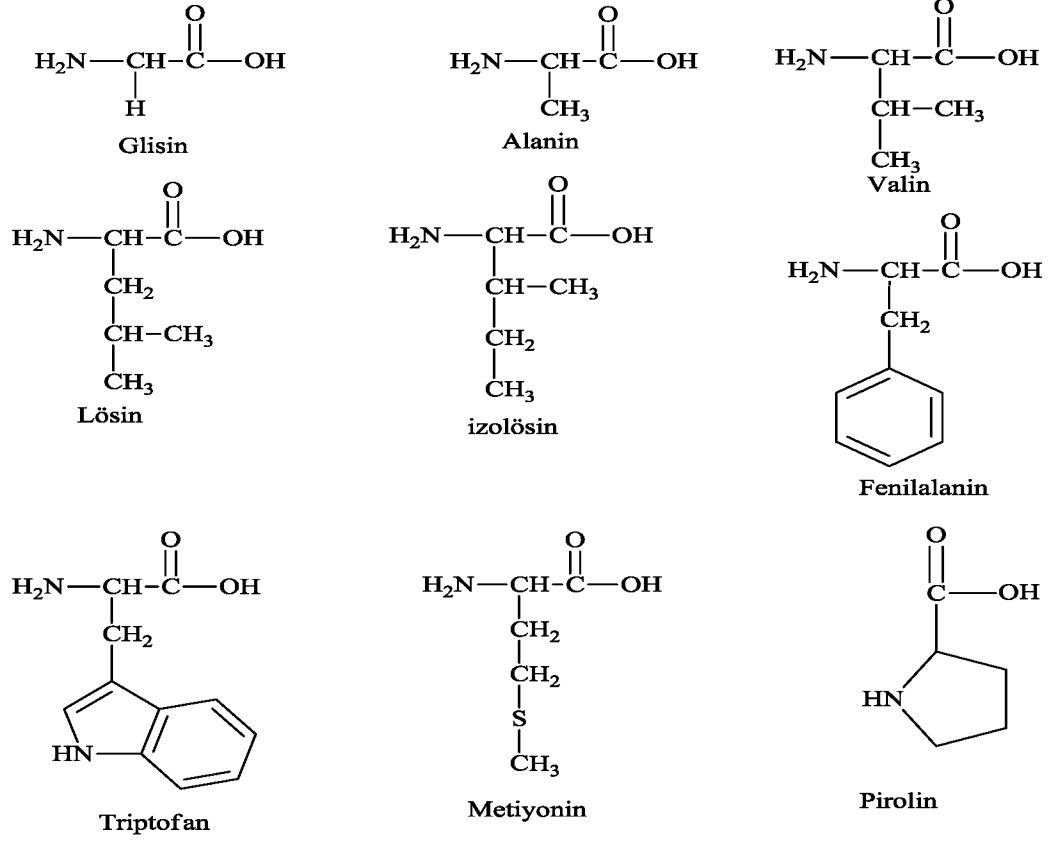
Aminoasit ismi moleküllerin yapılarında amino -NH₂ ve karboksilik asit -COOH gruplarını içermesinden kaynaklanır. Canlılarda değişik fonksiyonlara sahiptirler. Genelde proteinlerin monomeri şeklinde bilinmektedir fakat tabiatta bulunan 300 çeşit aminoasidin sadece 20 adet kısmı proteinlerin yapısında bulunur (Ün, 1984; Bilcen, 2008). Aminoasitler verdiği kimyasal reaksiyonlara göre apolar aminoasitler, polar asidik aminoasitler, polar bazik aminoasitler, polar yüksüz aminoasitler olmak üzere 4 gruba ayrılır.



Şekil 2.1. Polar asidik ve bazik aminoasitlerin yapıları

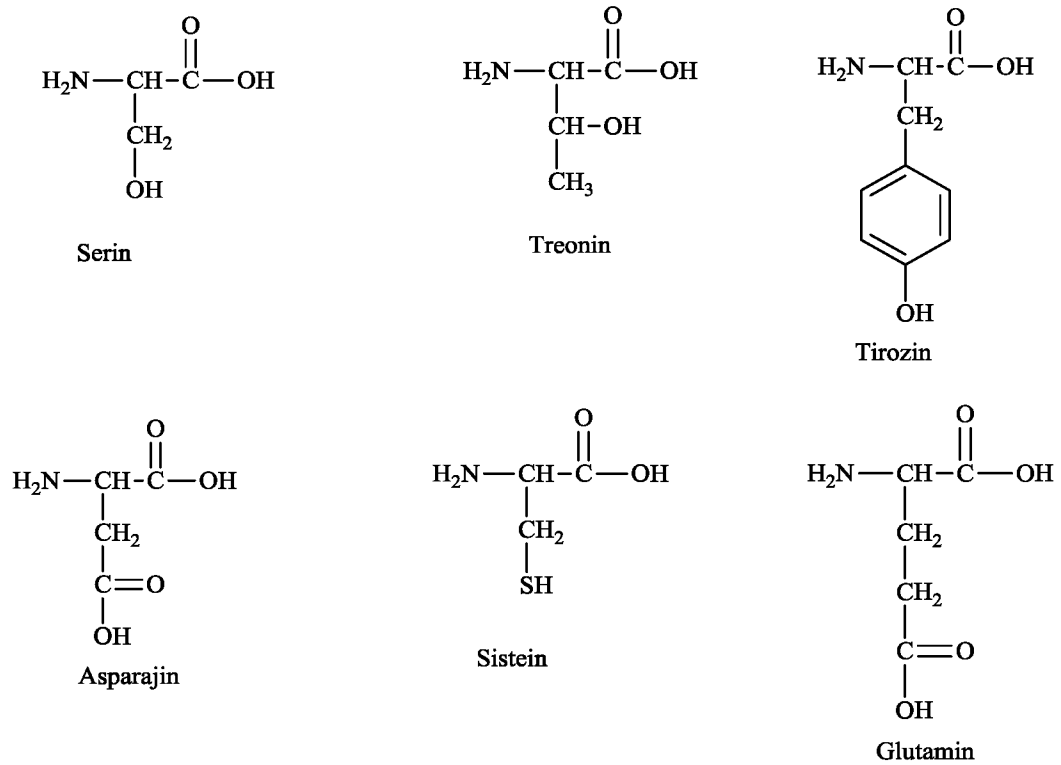
Genel olarak aminoasitleri yan gruplarına göre;

- Apolar aminoasitler: Glisin, alanin, valin, lösin, izölösin, fenilalanin, triptofan, metiyonin ve prolin'dir,
- Polar asidik aminoasitler: Aspartik asit ve glutamik asittir.
- Polar bazik aminoasitler: Lizin, arginin, histidin'dir.



Şekil 2.2. Apolar aminoasitlerin yapıları

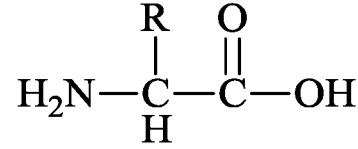
- Polar yüksüz aminoasitler: Serin, treonin, tirozin, asparagin, sistein ve glutamin olarak sınıflandırılırlar.



Şekil 2.3. Polar yüksüz aminoasitlerin yapıları

Asidik özellik gösteren aminoasitlerde iki adet -COOH grubu bulunur. Bunlar suda çözüldüğü zaman asidik reaksiyon verirler ve izoelektrik noktaları pH=3 civarındayken, nötr özellikteki aminoasitler, suda çözüldüğü zaman nötr reaksiyon verirler ve izoelektrik noktaları pH=6 civarındadır. Bazı özellikteki aminoasitler ise birden fazla amino grubu içerirler. Bu aminoasitler saf suda çözüldükleri zaman bazik reaksiyon verirler. En önemli aminoasitler, doğada en fazla bulunan ve yaşam için gerekli olan α - pozisyonunda -NH₂ grubunu içeren α -aminoasitlerdir. α -pozisyonundaki karbon atomu asimetriktir ve dolayısıyla bu bileşiklerin D- ve L-konfigürasyonları vardır (Martin ve Granner, 1985; Bilcen, 2008). Sentetik olarak elde edilen α -aminoasitler rasemiktirler ve proteinlerin hidrolizi sonucunda daima L-konfigürasyonları ele geçer. Bunların yanında az miktarlarda da olsa β -aminoasitlere de rastlanmaktadır. Glisin aminoasiti dışındaki bütün aminoasitler asimetrik karbon atomu içerirler. Yani optikçe aktiftirler; polarize ışığı sağa veya sola çevirirler. Aminoasitler hem asidik hem bazik gruplar içerdiğinden dolayı kuvvetli asitler veya

kuvvetli bazlar ile tuz oluşturmak üzere reaksiyona girebilirler. Bundan dolayı aminoasitler amfoter maddelerdir (Bilcen, 2008).

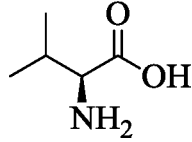


Şekil 2.4. Aminoasitlerin genel gösterimi

Aminoasitlerin amfoterik yani hem asit hem baz gibi davranması, yapısında bulunan amin ve karboksilik asit gruplarından dolayı kaynaklanır. Ortamın pH'ına göre aminoasitler iyonik yapıda bulunurlar. Bağlı bulunan R- gruplarının etkisini düşünmezsek ki (bu etki asidik ya da bazik grup bulunduranlar için oldukça belirleyici bir etkidir) aminoasitler nötral pH'a yakın pH'larda, çift iyon (Zwitterion) halinde bulunur. Yani, bir denge tepkimesi meydana gelerek α -karbon atomuna bağlı amin grubu karboksilik asidin asidik hidrojenini alır, karboksilik asit grubu da hidrojenini verdiği için eksi halde bulunur. Bu tepkime, aminoasitin amin grubunun bazlık kuvveti ile karboksilik asidin asitlik kuvvetine bağlı olarak gerçekleşir. Asidik ortamda aminoasitlerin amin grubu proton alarak artı yüklü halde bulunurken, bazik ortamda karboksilik asit grubu eksi yüklü olarak bulunur. Her amino asidin belirli bir pH değeri bulunur. Protonlanmış, protonunu kaybetmiş veya protonu asitten amin grubuna geçmiş aminoasitlerin toplam yükü sıfırdır. Aminoasitlerin net yükünün sıfır olduğu bu pH değerine izoelektronik nokta denir (Bilcen, 2008). Aminoasitler genellikle suda, seyreltik asit veya seyreltik bazlarda çözünürken etil alkol veya diğer organik çözücülerde çözünmezler. Aminoasidin -COOH grubu ile başka aminoasidin -NH₂ grubu reaksiyona girerek peptid bağı yaparlar ve bu reaksiyon sonucunda su açığa çıkarılır. Aminoasitler susuz HCl karşısında etil veya metil alkol ile reaksiyona girerek ester yaparlar. Bu esterler alkolik ya da anhidroz amonyakla reaksiyona sokulursa ürün olarak aminoasitlerin amidleri elde edilir. Aminoasitleri metilleştirmek için, amin grupları metil iyodür çözeltisi veya dimetilsülfat ile reaksiyona sokulur. Prolin ve hidroksi prolin dışındaki aminoasitlerin bulunduğu proteinlerde protein miktar tayini, nitroz asitle reaksiyon sonucu azot gazı açığa çıkmasıyla sağlanır (Bingöl, 1983; Bilcen, 2008).

2.5. Çalışmada Kullanılan Aminoasitler

2.5.1. Valin aminoasiti



Şekil 2.5. Valin Aminoasidi molekül şekli

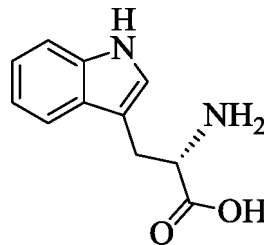
(S)-2-amino-3-metilbütanoik asit

Kimyasal Formülü: $C_5H_{11}NO_2$

Molekül Ağırlığı: 117, 15 g/mol

Valin, apolar bir α -aminoasittir. İnsan besin kaynaklarında et, süt ürünleri, soya ürünleri, fasulye ve baklagiller gibi proteinli gıdalarda bulunmaktadır. Lösin ve izolösin ile birlikte, valin dallı ve zincirli bir aminoasittir. Adını valerian bitkisinden (kediotu bitkisi) almıştır (Hugh ve ark., 1984). Rasemik valin, izovalerik asit brominasyonu ardından α -bromo türevinden aminasyonu ile sentezlenebilir (Marvel, 1940).

2.5.2. Triptofan aminoasiti



Şekil 2.6. Triptofan aminoasiti molekül şekli

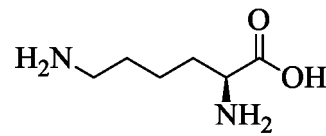
(S)-2-Amino-3-(1H-indol-3-yl)-propiyonik asit

Kimyasal Formülü: $C_{11}H_{12}N_2O_2$

Molekül Ağırlığı: 204, 225 g/mol

Triptofan indol halkası içeren, apolar, insan sağlığı için esansiyel olan bir aminoasittir. Yapısındaki indol halkası serotonin ve melatonin yapısına katılır. Karaciğerde triptofan yıkımı ile nikotinik asit sentezlenir. Bitkiler ve mikroorganizmalar şikimik asit ve antranilik asitten triptofan aminoasidini sentezleyebilirler (Bilcen, 2008).

2.5.3. Lizin aminoasiti



Şekil 2.7. Lizin Aminoasidi molekül şekli

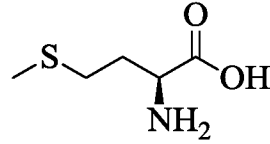
(R)-2,6-diaminoheksanoik asit

Kimyasal Formülü: C₆H₁₅N₂O₂

Molekül Ağırlığı: 146,19 g/mol

Lizin insanlar için, temel bir α -aminoasittir. Arginin ve histidin aminoasitlerine benzer bir şekilde lizinde bulunan ϵ -amino grubu, bir baz olarak katılır. (NH₃⁺), (ϵ -amino grubu) grubuna bağlı olan α -karbondan itibaren beşinci karbon grubuna eklenir. Modifikasyon sonucunda ϵ -amino grubunun metilasyon reaksiyonu vererek metil-, dimetil- ve trimetil lizin meydana gelir. Rasemik lizinin sentezi bilinmektedir (Braun, 1909). En kolay sentez şekli lizin karpolaktam bileşiğinden başlanarak yapılır (Eck, 1943). L-lizin genellikle *Corynebacterium glutamicum*'un kullanılmasıyla yapılan fermantasyon işlemi ile üretilir ve bu üretim yıllık 600.000 tonu aşmaktadır (Pfefferle, 2003).

2.5.4. Metiyonin aminoasiti



Şekil 2.8. Metiyonin aminoasiti molekül şekli

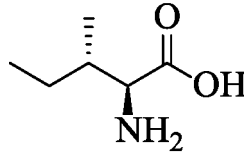
(S)-2-amino-4-(metiltio)butanoik asit

Kimyasal Formülü: $C_5H_{11}NO_2S$

Molekül Ağırlığı: 149,21 g/mol

Metiyonin γ -karbonunda bir S-metil tio eter olan düz bir yan zincire sahip, apolar bir α -aminoasittir (Guedes ve ark., 2011). Vücuttaki yağların metabolik reaksiyonlarla yakılmasını hızlandıran bir moleküldür. İnsan vücudu tarafından sentezlenemediği için beslenme yoluyla dışarıdan alınması şart olan temel aminoasitlerden biridir. Metiyonin, sistein gibi standart 20 aminoasit arasında sülfür atomu içeren aminoasitlerdendir. Metiyonin türevi S-adenozil metiyonin, enzimatik reaksiyonlarda metil grubu vericidir. Metiyonin, trans sülfürasyon reaksiyonlarındaki katkısıyla sistein, karnitin ve taurin sentezinde rol alır. Ayrıca fosfatidilkolin ve diğer fosfolipidlerin sentezinde de kullanılır. Metiyoninin vücutta yanlış dönüşümü ateroskleroza (damar sertleşmesi) yol açabilir. Metiyonin içeren yiyecekler; meyveler, et, sebzeler, fındık ve baklagiller, ıspanak, yeşil bezelye, sarımsak, bazı peynirler, mısır, antep fıstığı, mahun cevizi, fasulyedir (Anonim, 2014b).

2.5.5. İzolösün aminoasiti



Şekil 2.9. İzolösün aminoasiti molekül şekli

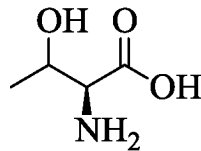
(2R)-2-amino-3-metilpentanoik asit

Kimyasal Formülü: $C_6H_{13}NO_2$

Molekül Ağırlığı: 131,17 g/mol

İzolösün, insan vücudunda sentezlenemediği için, dışarıdan gıda yoluyla alınması gereken esansiyel bir α -aminoasittir. Lösün aminoasidinin izomeri olduğundan dolayı –izo ismini almaktadır. Hidrokarbon yan zinciri bulunduran, izolösün hidrofobik bir aminoasit olarak da gruplandırılır. Treonin ile izolösün aminoasidinin ortak yönü, kiral bir yan zincire sahip olmasıdır. İzolösünün dört stereoizomeri vardır; bunlardan ikisi l-izolösünün iki olası diastereomeridir. Sistemik adı (2S,3S)-2-amino-3-metilpentanoik asittir (Anonim, 2015c). İzolösün 2-bromobütan ve dietilmalonatdan başlanarak, çok aşamalı bir prosedürde sentezlenebilir (Marvel, 1955).

2.5.6. Treonin aminoasiti



Şekil 2.10. Treonin aminoasiti molekül şekli

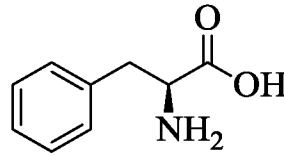
(2S)-2-amino-3-hidroksibütanoik asit

Kimyasal Formül: $C_4H_9NO_3$

Molekül Ağırlığı: 119,12 g/mol

Treonin canlıların yapısında bulunan aminoasitlerden biridir. İnsan vücudu tarafından sentezlenemediği için bu aminoasitni yiyecekler yoluyla dışarıdan alınması gereklidir ve bundan dolayı esansiyel bir aminoasittir. Kalp, merkezi sinir sistemi ve iskelet kaslarında bulunur. Bitkiler ve mikroorganizmaların çoğu aspartik asitten yola çıkarak treonin sentezleyebilme yetisine sahiptirler. Treoninde iki optik merkez bulunur, dolayısıyla 4 farklı stereoizomeri olabilir, diğer bir deyişle l-treoninin iki diastereo izomerinin olması mümkündür. Fakat l-treonin ismi yaygın olarak sadece bir enantiomeri için kullanılmaktadır. Doğada çok nadir olarak bulunan ikinci diastereoizomeri (2S, 3S), L-allo-treonin olarak adlandırılmaktadır (Anonim, 2013).

2.5.7. Fenilalanin aminoasiti



Şekil 2.11. Fenilalanin aminoasiti molekül şekli

(S)-2-amino-3-fenilpropanoik asit

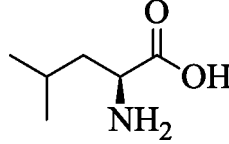
Kimyasal Formülü: $C_9H_{11}NO_2$

Molekül Ağırlığı: 165,19 g/mol

Fenilalanin, insan vücuduna dışarıdan besin yoluyla alınan, biyokimyasal reaksiyonlar sonucu üretilen ve çeşitli proteinlerin yapı taşı olan esansiyel bir α -aminoasittir. Bütün yaşam formlarının proteinlerinde bulunur. Fenilalanin, ultraviyole ışınları emme özelliği gösteren aromatik halkalı yapıya sahip bir aminoasittir. İnsanların psikolojik aktivitesi için de önemlidir. D- ve L-fenilalanin olmak üzere doğada iki formda enantiomeri bulunmaktadır. Yan zincirinde halkalı grup olarak benzil bulunmaktadır (Bilcen, 2008). Bu aminoasitin fenilalanin olarak adlandırılmasının nedeni, kimyasal yapısının, alanindeki hidrojenlerden birisinin fenil grubuyla değiştirilmesiyle oluşturulmasıdır. Buna ek olarak protein sentezinde

fenilalanin, tirozinin öncüsüdür. Fenilalaninin tirozine çevrilmesindeki enzim fenilalanin hidroksilaz enzimidir (Bilcen, 2008).

2.5.8. Lösin aminoasiti



Şekil 2.12. Lösin aminoasiti molekül şekli

(S)-2-amino-4-metilpentanoik asit

Kimyasal Formül: $C_6H_{13}NO_2$

Molekül Ağırlığı: 131,17 g/mol

Lösin esansiyel bir aminoasit olup insan vücudunda sentezlenemeyen bir alfa-aminoasittir. Hidrokarbon yan zincirinden dolayı hidrofobik aminoasit grubuna dahildir (Anonim, 2015d). Lösin; karaciğer, yağ dokusu ve kas dokusunda kullanılmaktadır. Adipoz ve kas dokusunda, lösin sterol oluşumunda kullanılır ve bu iki doku içinde lösinin kombine kullanımı, karaciğerde kullanımından yedi kat daha fazladır (Rosenthal, 1974).

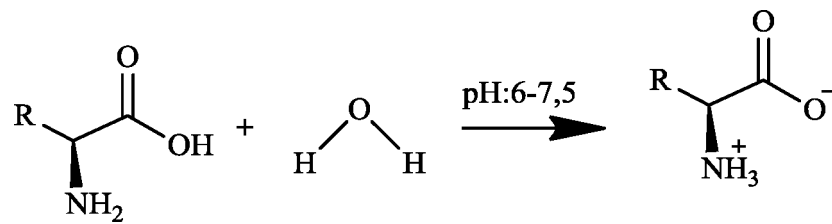
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Sentez

3.1.1. Valin pentaborat yapısının sentezi

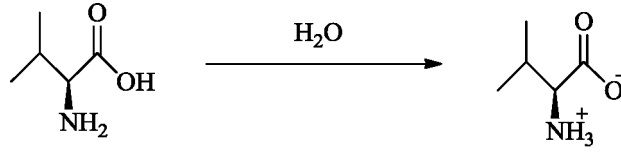
0,008 mol L-valin (1 g) (Sigma-Aldrich), damıtık su (22,15 mL) ve (22,15 mL) metanol karışımı (Sigma-Aldrich) 100 mL'lik beherin içinde çözüldü. Herhangi bir pH ayarlaması yapılmadı. Daha sonra çözeltilere 0,04 mol (2,47 g) H₃BO₃ (Sigma-Aldrich) katı halde eklendi. Çözelti, manyetik karıştırıcıda yaklaşık 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı, evaporatörde çözeltinin yoğunluğu koyu kıvama gelinceye kadar çözücünün bir kısmı uzaklaştırıldı ve oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Elde edilen ürün, vakum etüvünde 50°C sıcaklıkta kurutuldu.

Asit-baz ayarlanmasının yapılmamasının sebebi, aminoasitlerin sulu çözeltilerde (nötr pH'a yakın pH'larda), çift iyon (zwitterion) halinde bulunmalarıdır (Bilcen, 2008). Yani, α -karbon atomuna bağlı amin (-NH₂) grubu, karboksilik asidin asidik hidrojenini (-COOH) alır, karboksilik asit grubu da hidrojenini verdiği için anyonik halde (-COO⁻) bulunur. -H iyonunu alan amin grubu ise katyonik hale (-NH₃⁺) dönüşür.



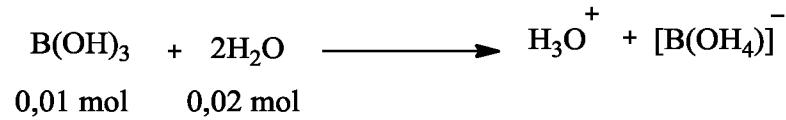
Şekil 3.1. Sulu çözeltilerde aminoasitlerin davranışı

Ön görülen reaksiyon mekanizması ise; 22,15 mL (1,227 mol) su ve 22,15 mL metanol (0,5468 mol) reaksiyona girmesi sonucunda azeotropik bir karışım elde edileceğini söyleyebiliriz. Azeotrop, sabit bir kaynama noktası bulunan ve sıvı ve buhar fazındaki bileşimi aynı olan çözeltilere denir (Petrucci ve ark., 2005). Kalan su, aminoasidi Zwitterion iyonu haline dönüştürecek.



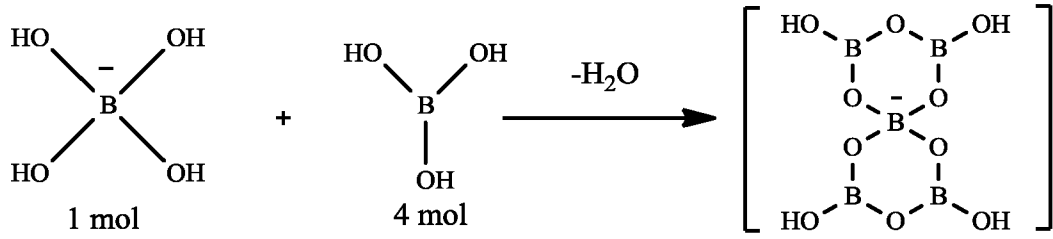
Şekil 3.2. Valin aminoasidi ile su arasındaki reaksiyon

Borik asit oda sıcaklığında 100 mL suda 5,54 g (0,089 mol) çözünmektedir (Anonim, 2015e). Geriye kalan 12,12 mL suda (0,6722 mol) oda sıcaklığında 0,671 g (0,010 mol) borik asit çözünmesi gerekir. Ortamda ise 0,04 mol borik asit bulunmaktadır. Bu sistemde 1 mol borik aside karşı 2 mol su reaksiyona girecek yani 0,01 mol borik aside karşı 0,02 mol su reaksiyona girmiş olacak (Anonim, 2015f). Su da çözünen borik asit lewis asidi özelliği gösterip sudaki -OH grubunu alacak ve anyonik dörtlü koordinasyon yapısı olan $B(OH)_4^-$ dönüşecek. Burada sınırlayıcı bileşen borik asittir.

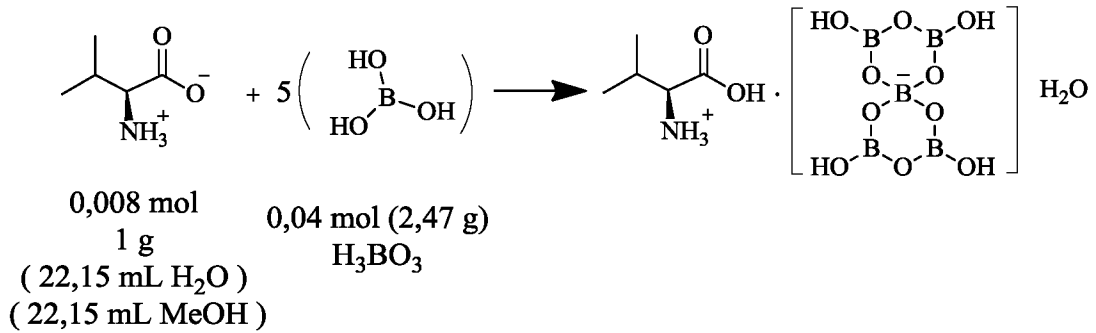


Şekil 3.3. Borik asit ve su molekülünün reaksiyonu

Bu bilgiden yola çıkarak ortamda çözünmeden kalan borik asit miktarı 0,03 mol, kalan su miktarı ise 0,6522 mol'dür. Geriye kalan 0,03 mol borik asit ise azeotropik karışım sayesinde çözünme hızı azalacaktır. Bu sayede çözünürlüğü azalan $B(OH)_3$ yapısında bulunan hidrojeni, lewis asidi özelliği gösterip ortama $-H^+$ verecek ve üçlü koordinat yapısına sahip BO_3 oluşacaktır. Bu sayede çift iyon özelliği kazanmış L-valin aminoasidinin $-COO^-$ grubu ortama verilen $-H^+$ katyonunu alarak aminoasit bileşiği çift iyon yerine katyonik hale geçecektir. Burada sınırlayıcı bileşen 0,008 mol ile L-valin aminoasitidir. Kalan 0,022 mol su borik asidin hidrat suyu olabilir. Bu miktar diğer pentaborat bileşiklerinde suyun yarısı kadarda olabilir. Karşı iyonun metal olmayan katyon bileşiği olan pentaborat çalışmasında dörtlü koordinat sistemine sahip $[B(OH)_4]^-$ ile çözelti de az çözünmüş olan üçlü koordinat sistemine sahip $B(OH)_3$ elde edilmiş olacak. Kristallendirme sonucunda ortamdan su çıkışı BO_4^- ile BO_3 bağ yapıp pentaborat halkalı yapı oluşturacağını söyleyebiliriz.



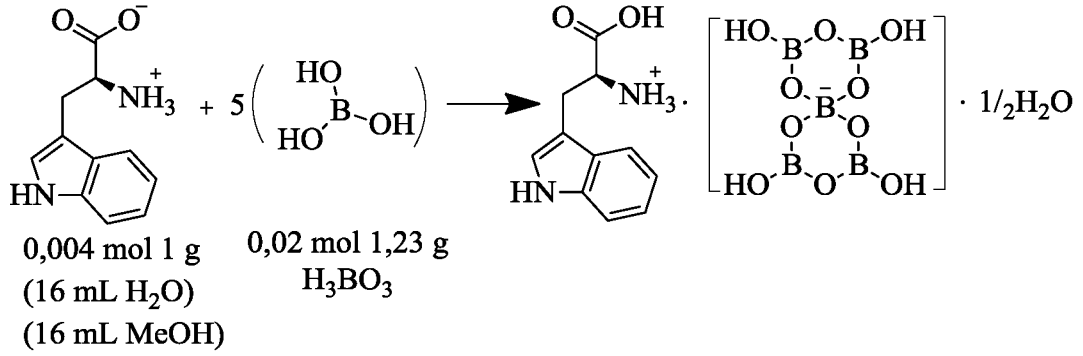
Bu sistem mekanizması aşağıdaki diğer deneyler içinde sayısal değerleri farklı olmasına rağmen geçerli olduğunu söyleyebiliriz. Bu çalışmalarda metal katyonuz pentaborat tuzlarının yapısında, anyonik pentaborat halkaları ile karşıt iyon olarak metal olmayan (valin, triptofan, lizin, metiyonin, izolösin, treonin, fenilalanin, lösin) katyon içerir. Bu sentezlenen pentaborat yapıları ve termal özellikleri FT-IR, ¹¹B-NMR, BET analizi, X-ışını kırınımı, erime noktası tayini, elemental analiz ve TGA / DTA / DTG analizleri kullanılarak incelenmiştir. Aynı zamanda moleküllerin hidrojen depolama özelliklerini HPVA (High Pressure Volumetric Analyzer) cihazı kullanılarak saptanmıştır.



Şekil 3.4. Valin pentaborat sentez reaksiyonu

3.1.2. Triptofan pentaborat yapısının sentezi

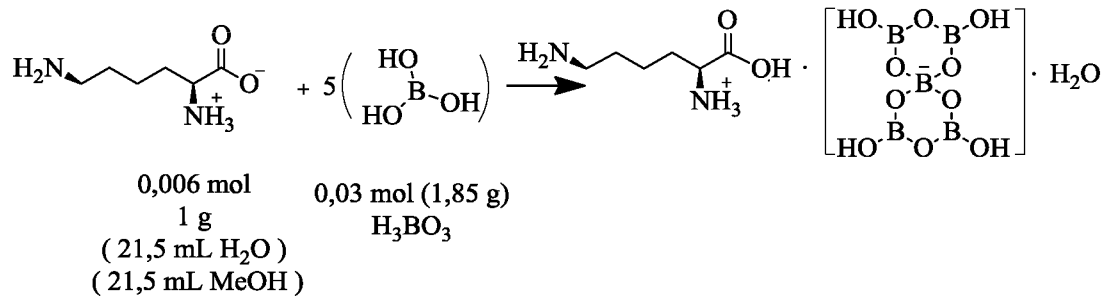
0,004 mol L-triptofan (1 g) (Sigma-Aldrich), damıtık su (16 mL) ve metanol (16 mL) karışımı (Sigma-Aldrich) içinde çözüldü. 0,02 mol (1,23 g) katı H₃BO₃ (Sigma-Aldrich) çözeltiye eklendi. Çözelti, manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat karıştırıldı ve evaporatörde çözeltinin yoğunluğu koyu kıvama gelinceye kadar çözücünün bir kısmı uzaklaştırıldı. Oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Elde edilen ürün, vakum etüvünde 50°C sıcaklıkta kurutuldu.



Şekil 3.5. Triptofan pentaborat sentez reaksiyonu

3.1.3. Lizin pentaborat yapısının sentezi ve karakterizasyonu

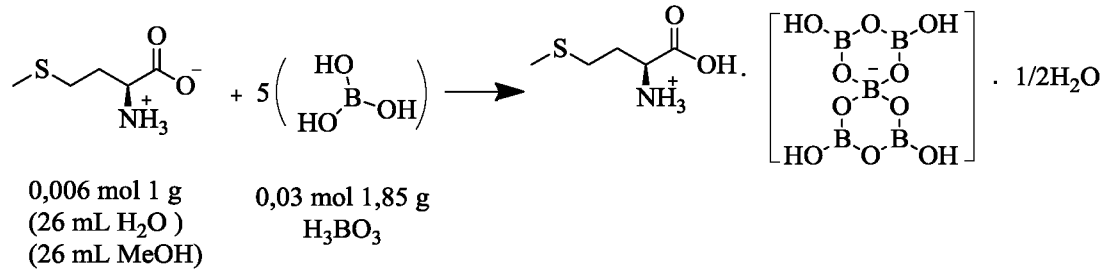
0,006 mol (1 g) L-lizin (Sigma-Aldrich), damıtık su (21,5 mL) ve metanol (21,5 mL) karışımı (Sigma-Aldrich) içinde çözüldü. 0,03 mol (1,85 g) katı H₃BO₃ (Sigma-Aldrich) çözeltiye eklendi. Çözelti, manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat karıştırıldı, evaporatörde kristal tanecikleri ortaya çıkıncaya kadar çözücünün bir kısmı uzaklaştırıldı ve oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Elde edilen ürün, vakum etüvünde 50°C sıcaklıkta kurutuldu.



Şekil 3.6. Lizin pentaborat sentez reaksiyonu

3.1.4. Metiyonin pentaborat yapısının sentezi

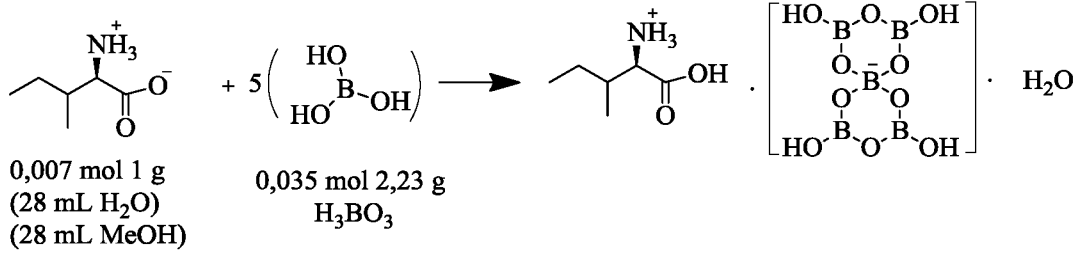
0,006 mol L-metiyonin (1 g) (Sigma-Aldrich), damıtık su (26 mL) ve (26 mL) metanol karışımı (Sigma-Aldrich) içinde çözüldü. 0,03 mol (1,85 g) katı H_3BO_3 (Sigma-Aldrich) çözeltiye eklendi. Çözelti, manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat karıştırıldı, evaporatörde çözeltinin yoğunluğu koyu kıvama gelinceye kadar çözücünün bir kısmı uzaklaştırıldı ve oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Elde edilen ürün, vakum etüvünde $50^\circ C$ sıcaklıkta kurutuldu.



Şekil 3.7. Metiyonin pentaborat sentez reaksiyonu

3.1.5. İzolösün pentaborat yapısının sentezi

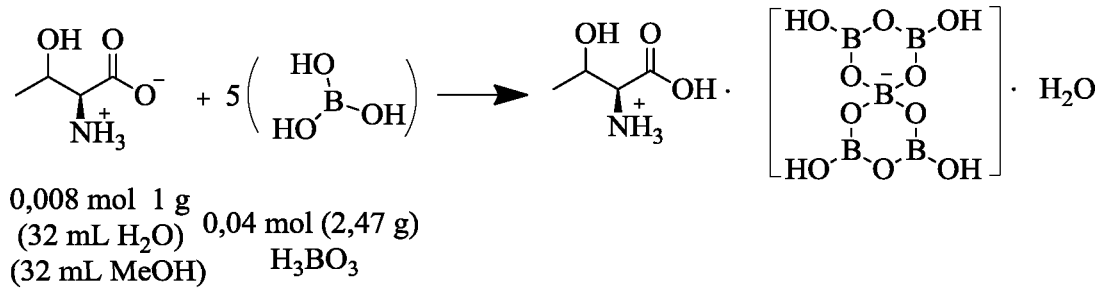
0,007 mol L-izolösün (1 g) (Sigma-Aldrich), damıtık su (28 mL) ve metanol karışımı (Sigma-Aldrich) (28 mL) içinde çözüldü. 0,035 mol katı (2,23 g) H_3BO_3 (Sigma-Aldrich) eklendi. Çözelti, manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat karıştırıldı, evaporatörde çözeltinin yoğunluğu koyu kıvama gelinceye kadar çözücünün bir kısmı uzaklaştırıldı ve oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Elde edilen ürün, vakum etüvünde $50^\circ C$ sıcaklıkta kurutuldu.



Şekil 3.8. İzolösün pentaborat sentez reaksiyonu

3.1.6. Treonin pentaborat yapısının sentezi

0,008 mol L-treonin (1 g) (Sigma-Aldrich), damıtık su (32 mL) ve (32 mL) metanol karışımı (Sigma-Aldrich) içinde çözüldü. Katı halde 0,04 mol (2,47 g) H₃BO₃ (Sigma-Aldrich) çözeltiye eklendi. Çözelti, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda yaklaşık 1 saat karıştırıldı, evaporatörde çözeltinin yoğunluğu koyu kıvama gelinceye kadar çözücünün bir kısmı uzaklaştırıldı ve oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Elde edilen ürün, vakum etüvünde 50°C sıcaklıkta kurutuldu.

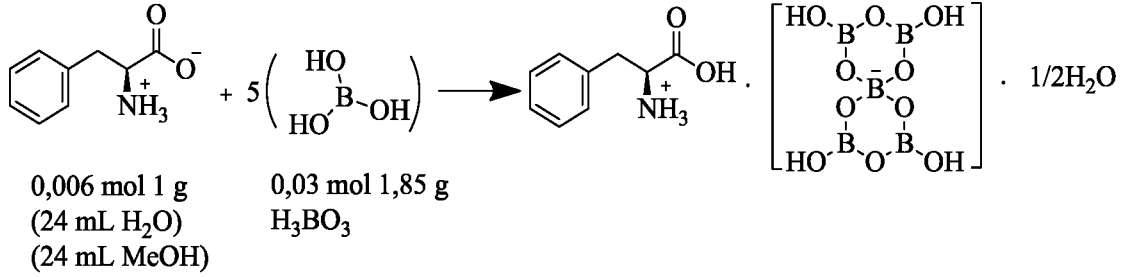


Şekil 3.9. Treonin pentaborat sentez reaksiyonu

3.1.7. Fenilalanin pentaborat yapısının sentezi

0,006 mol L-fenilalanin (1 g) (Sigma-Aldrich), damıtık su (24 mL) ve (24 mL) metanol karışımı (Sigma-Aldrich) içinde çözüldü. Daha sonra 0,03 mol (1,85 g) H₃BO₃ (Sigma-Aldrich) katısı çözeltiye eklendi. Çözelti, manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat karıştırıldı, evaporatörde çözeltinin yoğunluğu koyu

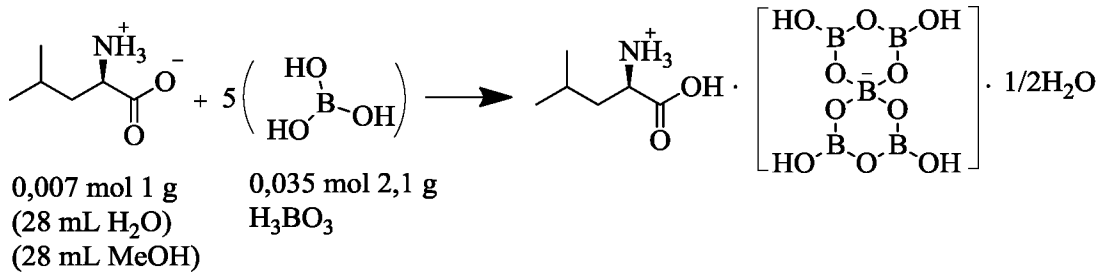
kıvama gelinceye kadar çözücünün bir kısmı uzaklaştırıldı ve oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Elde edilen ürün, vakum etüvünde 50°C sıcaklıkta kurutuldu.



Şekil 3.10. Fenilalanin pentaborat sentez reaksiyonu

3.1.8. Lösin pentaborat yapısının sentezi

0,007 mol L-lösin (1 g) (Sigma-Aldrich), damıtık su (28 mL) ve (28 mL) metanol karışımı (Sigma-Aldrich) içinde çözüldü. Daha sonra 0,035 mol (2,1 g) H₃BO₃ (Sigma-Aldrich) katısı çözeltiliye eklendi. Çözelti, manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığından yaklaşık 1 saat karıştırıldı, evaporatörde çözeltilinin yoğunluğu koyu kıvama gelinceye kadar çözücünün bir kısmı uzaklaştırıldı ve oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Elde edilen ürün, vakum etüvünde 50°C sıcaklıkta kurutuldu.



Şekil 3.11. Lösin pentaborat sentez reaksiyonu

3.2. Yöntem

3.2.1. Analiz yöntemleri

Elementel analiz

Elementel analiz yöntemi, sentezlenen ve içeriği bilinmeyen bileşiklerin elementel bileşimleri (C, H, N) hakkında, bilgi alabilmek için yapıldı. Çıkan sonuca göre elde edilen deneysel veriler ile teorik verilerin karşılaştırılarak yapı hakkında yorum yapabilme olanağı sağlanır. Elementel analizler Thermo Scientific Flash 2000 CHNSO/Analyze cihazı ile yapılmıştır.

¹¹B-NMR spektroskopisi

Bor atomunun birçok kullanım alanı vardır. Bunlardan biri de yapısında bor bileşiği içeren yapıların aydınlatılmasında kullanılan ¹¹B-NMR spektroskopisidir. Doğada bor atomunun radyoaktif olmayan ¹¹B ve ¹⁰B olmak üzere 2 farklı izotopu olmasına rağmen yapmış olduğu farklı nükleer spin hareketinden dolayı ¹¹B izotopu kullanılır. Bu tip analizlerde elde ettiğimiz dengeleyici iyon olarak metal katyonu içermeyen pentaborat tuzları, numune kabul bölümüne yerleştirip analiz yaptığımız zaman elde edilen grafikteki piklere göre yapıda bulunan, bor yapıları hakkında bilgi verir. Bu analizde Bruker 500MHz Ultra Shield ¹¹B- NMR cihazı kullanılmıştır.

Erime noktası tayini

Bir bileşiğin erime noktası kendine özeldir. Erime noktasının tayini ile bileşiğin ne olduğu hakkında bilgi edinebiliriz. Bazı maddeler erime noktalarında erimezler fakat dekompoze olup parçalanırlar. Bu anda önemli olan maddelerin dekompoze oldukları zamanki meydana gelen renk değişimidir. Bu nedenle parçalandığı sıcaklık noktasından sonra 25-30°C daha ısıtılmaya devam edilir. Eğer herhangi bir değişiklik meydana gelmezse ilk tespit edilen nokta erime noktası olarak kabul edilir. Erime olursa sıvı hale geçtiği son nokta o maddenin erime noktasıdır (Özden ve ark., 2004).

Erime noktası tayinlerinde Kleinfeld marka MP Serisi erime noktası cihazı kullanılmış olup sentezlenen pentaborat tuzlarının erime noktaları sıcaklık 10°C artacak şekilde ayarlanarak ölçülmüştür..

Termal analiz

Termik analizde numunenin sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilerek numunenin herhangi bir fiziksel ve kimyasal özelliğinin (ağırlık, absorplanan ya da açığa çıkan ısı, boyut, iletkenlik, magnetik özellikleri vs.) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemleri içermektedir. Tam bir analiz sisteminde maddenin kütle kaybı, dönüşüm sıcaklıkları, enerjileri, boyut değişimleri, vizkoelastik özellikleri gözlenmektedir. Termik analizdeki bu parametreler, kimyasal reaksiyonların dinamik özelliklerinin aydınlatılması, polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin komplekslerinin, tuzların, tuz karışımlarının, ilaçların incelenmesinde kullanılırken aynı zamanda kalite kontrol amaçlı da kullanılmaktadır (Yorulmaz, 2005). Analizi yapılacak bileşiklerin ısı işlem sonucunda, uçan ve kalan parçalanma ürünlerinden yola çıkarak stokiometrinin belirlenmesinde termogravimetri (TG). Buna örnek olarak sıcaklık artışına karşı kütlede meydana gelen değişimi ölçülür. Analizi yapılan bileşik eğer merkez atomu metal olan anorganik madde ise analiz sonunda metal oksit kalır. Eğer numune organik madde ise maddenin tamamı ısı işlem gördüğünden dolayı organik yapı karbonize olup tükenir. Elde edilen termogravimetri sonuçlarının zamana veya sıcaklığa göre türevlerinin alınmasıyla Derivativ Termogravimetri (DTG) eğrileri elde edilmektedir. DTG eğrilerinde ordinatta ağırlık kayıp hızı bulunurken, apsiste sıcaklık bulunur. Diferansiyel Termik Analiz ise (DTA), ürün bileşiğinin bozunma sıcaklık aralıklarının, erime noktalarının ve bozunma olaylarının aydınlatılmasında, erime entalpileri, süblimasyon entalpilerinin bulunmasında aynı zamanda kısmen de olsa metal-ligand bağ enerjisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Köse, 2001). Ayrıca DTA eğrileri sayesinde reaksiyonun endotermik veya ekzotermik olduğu belirlenir. Termik analiz çalışmalarında, Schimadzu marka DTG 60H 1500 °C Model Termik Analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Termik analiz sonucunda elde edilen eğrilerinin alındığı şartlar ise:

Referans: Sinterleşmiş α -Al₂O₃

Isıtma Hızı: 10 °C/dak.

Kroze: Platin

Atmosfer: Azot Atmosferi

Gaz Akış Hızı: 100 ml/dak.

Numune Miktarı: 10-15 mg

Sıcaklık Aralığı: 25–1000°C

Elde edilen metal olmayan katyon içeren pentaborat tuzlarının uçucu ürünlerin uzaklaşması sonucu meydana gelen kütle azalması TG eğrilerinden hesaplandı.

BET analizi

BET analizi cihazı, katı maddelerin hızlı, doğru ve duyarlı bir şekilde yüzey alanını ve gözenek boyutu hakkında bize bilgi vermeyi sağlar. Yüzeyi gözenekli maddelerin incelenmesinde araştırmacıların kullandığı bir analiz çeşididir. Analizler, bir analiz tüpü ve boş bir denge tüpü kullanılıp, adsorplayıcı azot gazı yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Cihaz, sentezlediğimiz bileşiklerin yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli olan gaz miktarını tayin ederek bileşiklerin yüzey alanını hesaplar ve bize bu bileşiklerin yüzey alanının ne kadar olduğunu ve ne kadar boşlukta gözeneğe sahip olduğu hakkında bilgi verir.

Biz bu çalışmada Quantochrome autosorb IQz Automed Gas Sorpsion 3.0 versiyon analiz cihazı kullanılmıştır. Herbir örnek için, azot gazı 8 saat süreyle, 1 bar basınç ve 120°C sıcaklıkta numuneye aktarılarak yüzey alanı ölçülmüştür.

X-ışını kırınımı

X-ışını difraksiyonu, malzemelerin kristallografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesini sağlayan hasarsız analiz yöntemidir. Toz numunelere uygulanan X-ışını difraksiyonu sonucu kristal yapısının yanı sıra, tane boyutu ve tercihli yönelme gibi özellikler belirlenebilir. Aynı zamanda, içerdiği fazlar hakkında bilgi sahibi olunmayan numunelerin analizi sonucunda elde edilen verilerin

ilgili veri tabanı ile karşılaştırılması sonucu numunenin içerdiği fazlar belirlenebilir. Rietveld analizi gibi yöntemlerin kullanılmasıyla numunenin içerdiği bileşiklerin göreceli olarak miktarsal oranları belirlenebilir.

Bu çalışma sırasında Rigaku Ultime-IV X-ışını kırınım cihazı kullanıldı. Cihazda difrakte olan X-ışınlarını monokromatize eden yüksek çözünürlükte Grafit Monokromatör, Bragg-Brentano odak ışın geometrisi, ışın şiddetini ölçen dedektör, bakır hedefli X-ışın tüpü kullanılmıştır. Maksimum gerilim: 60 kV, maksimum akım: 55 mA olarak kullanıldı. Ölçümler $2\theta=2-70^\circ$ aralığında yapıldı.

Gaz kromatografisi, kütle spektrometresi analizi

Kütle analizlerinde numune gaz kromatografisi kütle spektrometresi cihazında bulunan katı prop modülüne yerleştirildikten sonra yüksek sıcaklıklarda gaz haline getirilerek, yüklü ve hareketli bileşenlerine dönüştürülür. Bu numunelerin kolondan geçmesi sonucu elde edilen zamana göre kütle/yük grafiği elde edilir. Kütle/yük oranı genellikle m/z şeklinde gösterilir ve elde edilen grafiğe göre numunenin yapısı aydınlatılmaya çalışılır. Dengeleyici iyon olarak metal katyonu içermeyen pentaborat tuzlarının kütle spektrofotometresi Thermo Scientific DSQ II Single Quadrupole GC/MS EI 70 eV model cihaz kullanılmış olup RT zaman dilimine göre en uygun kütle diyagramı seçilerek gerçekleştirilmiştir.

FT-IR spektroskopisi

Analiz edilen bileşikteki bağların titreşim frekanslarını belirleyerek organik ve anorganik bileşiklerde bulunan fonksiyonel gruplar, bağlanan atomlar ve bu bağlanan atomların bağlanma pozisyonları IR spektrumları ile belirlenir. Ayrıca frekanslar sayesinde bu bileşiklerin geometrik şekilleri ve yapıdaki bağ türleri hakkında bilgi elde edilir. Ama yapının tam anlamıyla aydınlatılmasında tek başına yeterli olamaz. İnfrared çalışmaları, PERKİN ELMER Spectrum One B Model IR spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katı pentaborat tuzlarının IR spektrumları, KBr ile disk yapılarak $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir.

HPVA (High Pressure Volumetric Analyzer) Yüksek basınçlı hacim ölçümü

Hidrojen depolama kapasiteleri 8 saat degaz süresinden sonra yüzeye 77 °K sıcaklık değerinde 1 bar basınca kadar farklı basınçlarda H₂ gazı absorblanması ve deserbsiyon ile ölçüldü.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz

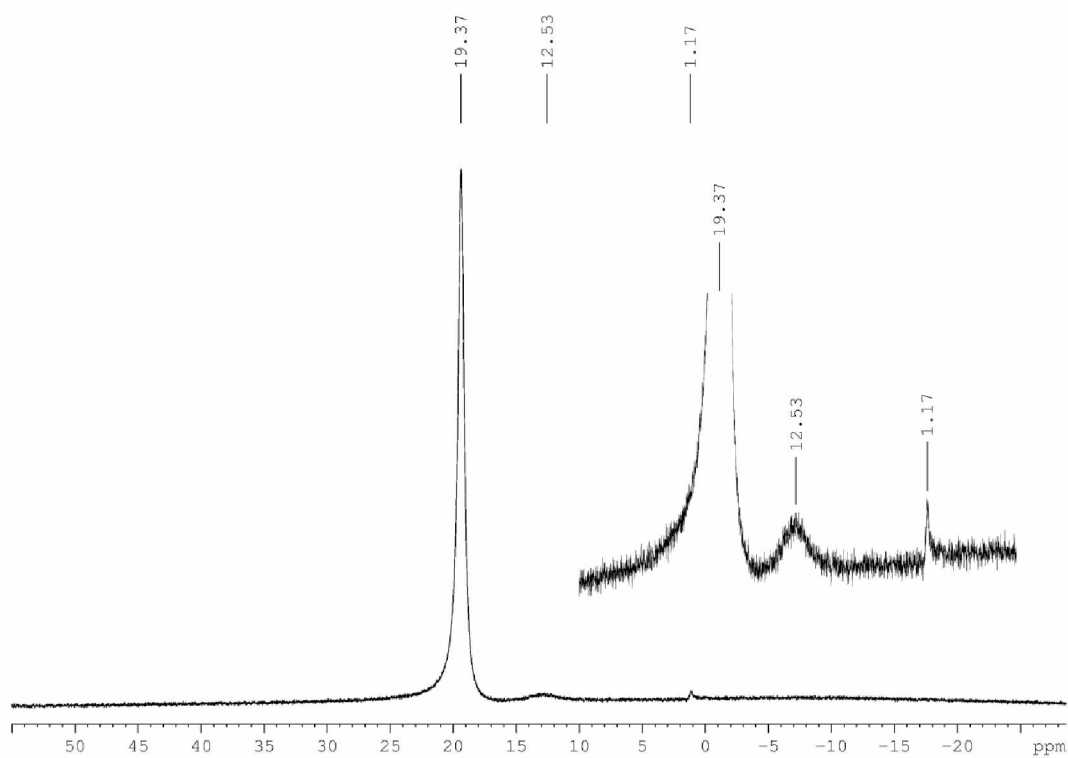
Tamamlayıcı katyon olarak organik bileşik içeren pentaborat tuzlarının elemental analiz verileri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Elementel analiz verilerine göre deneysel değerler, hesaplanan değerlerle uyum içindedir. Değerlerde fark edilen bazı sapmalar pentaborat tuzları sentezlenirken yapının üzerine tutunan organik ve anorganik kirliliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca bu değerlere göre verimi en yüksek olan bileşik % 79 ile V no'lu bileşik olan izolösün pentaborat, verimi en düşük olan bileşik ise % 57 ile III no'lu bileşik olan lizin pentaborat tuzu olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 4.1. Tamamlayıcı katyon olarak organik bileşik içeren pentaborat tuzlarının elemental analiz verileri

Sentezlenen pentaborat tuzlarının sırasıyla açık ve kapalı kimyasal formülleri	Ma g/mol	Verim	İçerik(%) deney. (hesap.)		
			C	H	N
I. [C ₅ H ₁₁ NO ₂][B ₅ O ₆ (OH) ₄]H ₂ O C ₅ H ₁₇ B ₅ NO ₁₃	345,24	65	18,97 (17,39)	5,41 (4,96)	3,89 (4,06)
II. [C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂][B ₅ O ₆ (OH) ₄]1/2H ₂ O C ₁₁ H ₁₇ B ₅ N ₂ O _{12,5}	432,32	71	31,21 (30,56)	4,05 (4,20)	6,62 (6,48)
III. [C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂][B ₅ O ₆ (OH) ₄]H ₂ O C ₆ H ₂₀ B ₅ N ₂ O ₁₃	374,28	57	19,57 (19,25)	5,47 (5,39)	3,80 (7,48)
IV. [C ₅ H ₁₁ NO ₂ S][B ₅ O ₆ (OH) ₄]1/2H ₂ O C ₅ H ₁₆ B ₅ NO _{12,5} S	377,31	63	16,31 (15,92)	4,38 (4,54)	3,80 (3,71)
V. [C ₆ H ₁₃ NO ₂][B ₅ O ₆ (OH) ₄]H ₂ O C ₆ H ₁₉ B ₅ NO ₁₃	368,28	79	19,69 (19,57)	5,81 (5,47)	3,92 (3,80)
VI. [C ₄ H ₉ NO ₃][B ₅ O ₆ (OH) ₄]H ₂ O C ₄ H ₁₅ B ₅ NO ₁₄	356,22	69	13,01 (13,49)	4,88 (4,53)	3,77 (3,93)
VII. [C ₉ H ₁₁ NO ₂][B ₅ O ₆ (OH) ₄]1/2H ₂ O C ₉ H ₁₆ B ₅ NO _{12,5}	393,29	67	28,13 (27,49)	4,20 (4,36)	3,64 (3,56)
VIII. [C ₆ H ₁₃ NO ₂][B ₅ O ₆ (OH) ₄]1/2H ₂ O C ₆ H ₁₈ B ₅ NO _{12,5}	368,28	71	19,91 (19,57)	5,62 (5,47)	3,87 (3,80)

4.2. ^{11}B -NMR Spektroskopisi

4.2.1. Valin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektroskopisi



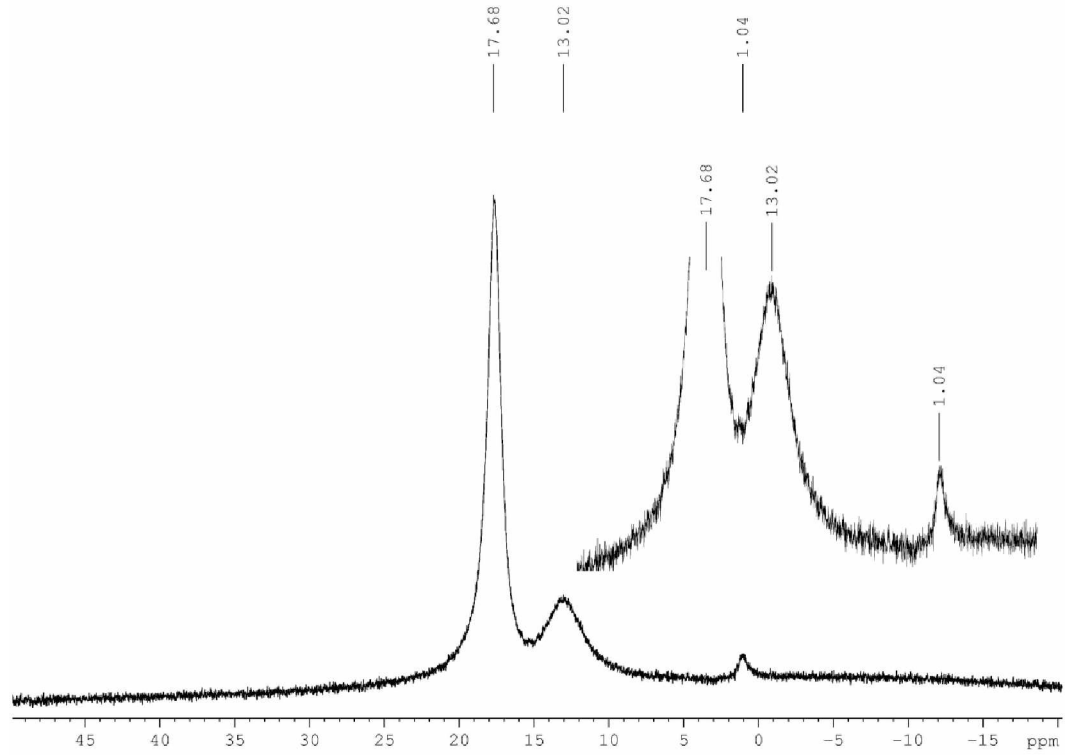
Şekil 4.1. Valin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektrumu

^{11}B -NMR (500 MHz, D_2O): δ [ppm] = 19,37 (borik asit).

δ [ppm] = 12,53 (triborat yapısı).

δ [ppm] = 1,17 (pentaborat).

4.2.2. Triptofan pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektroskopisi

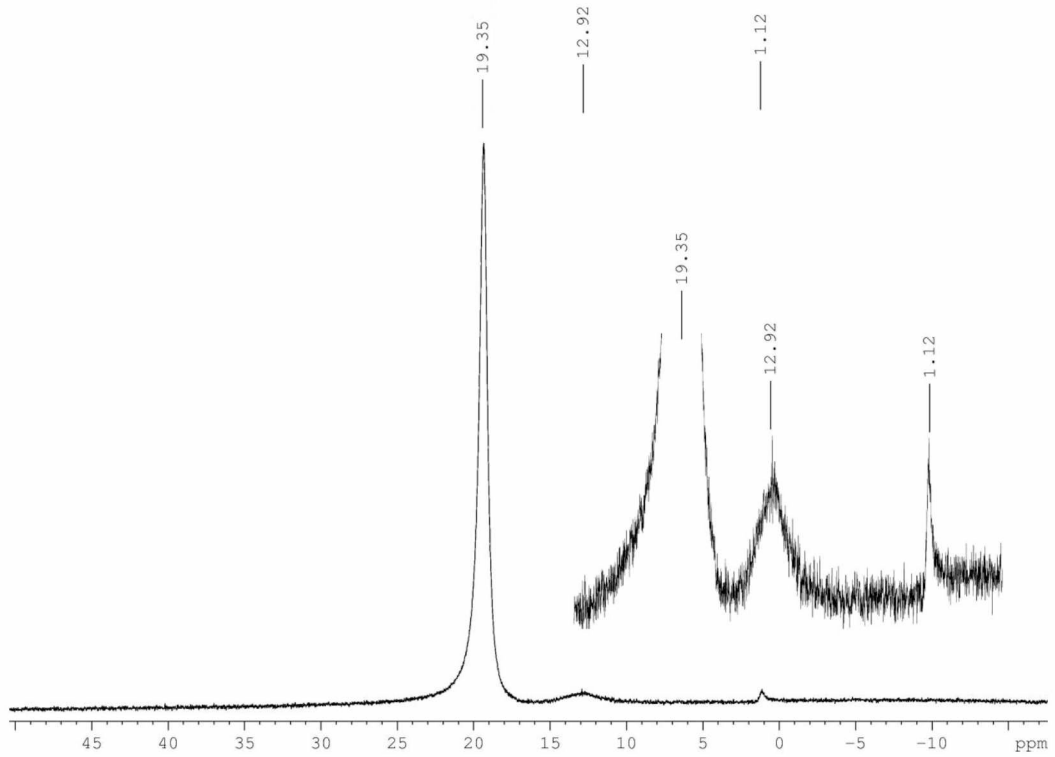


Şekil 4.2. Triptofan pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektrumu

^{11}B -NMR (500 MHz, D_2O):

- δ [ppm] = 17,68 (borik asit).
- δ [ppm] = 13,02 (triborat yapısı).
- δ [ppm] = 1,04 (pentaborat).

4.2.3. Lizin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektroskopisi

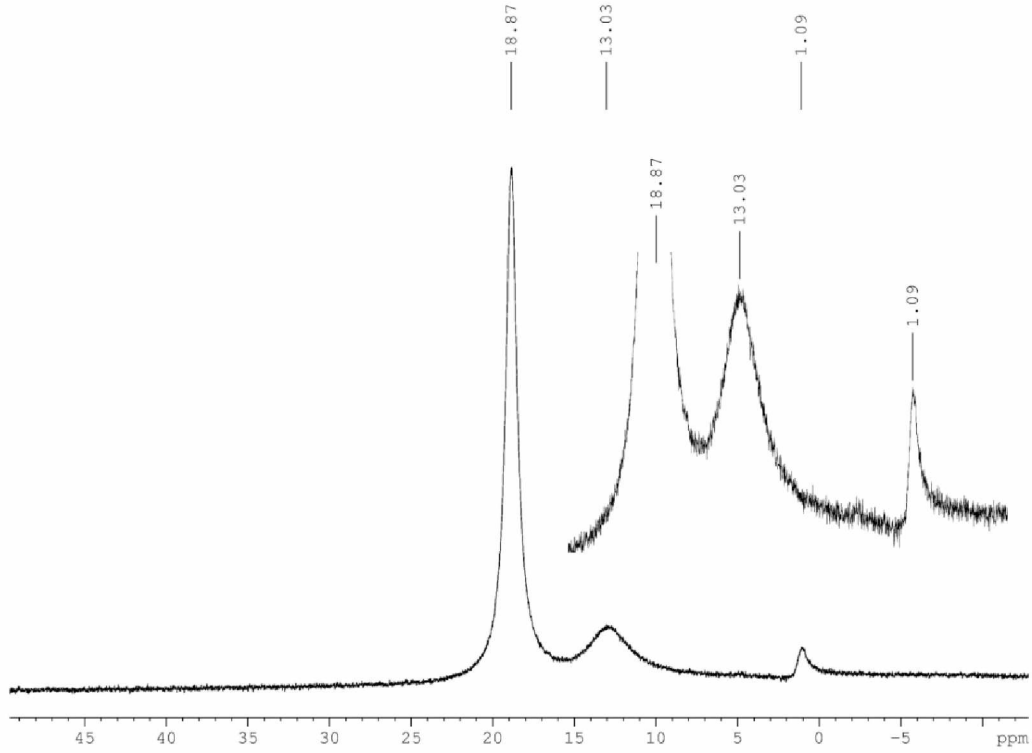


Şekil 4.3. Lizin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektrumu

^{11}B -NMR (500 MHz, D_2O):

- δ [ppm] = 19,35 (borik asit).
- δ [ppm] = 12,92 (triborat yapısı).
- δ [ppm] = 1,12 (pentaborat).

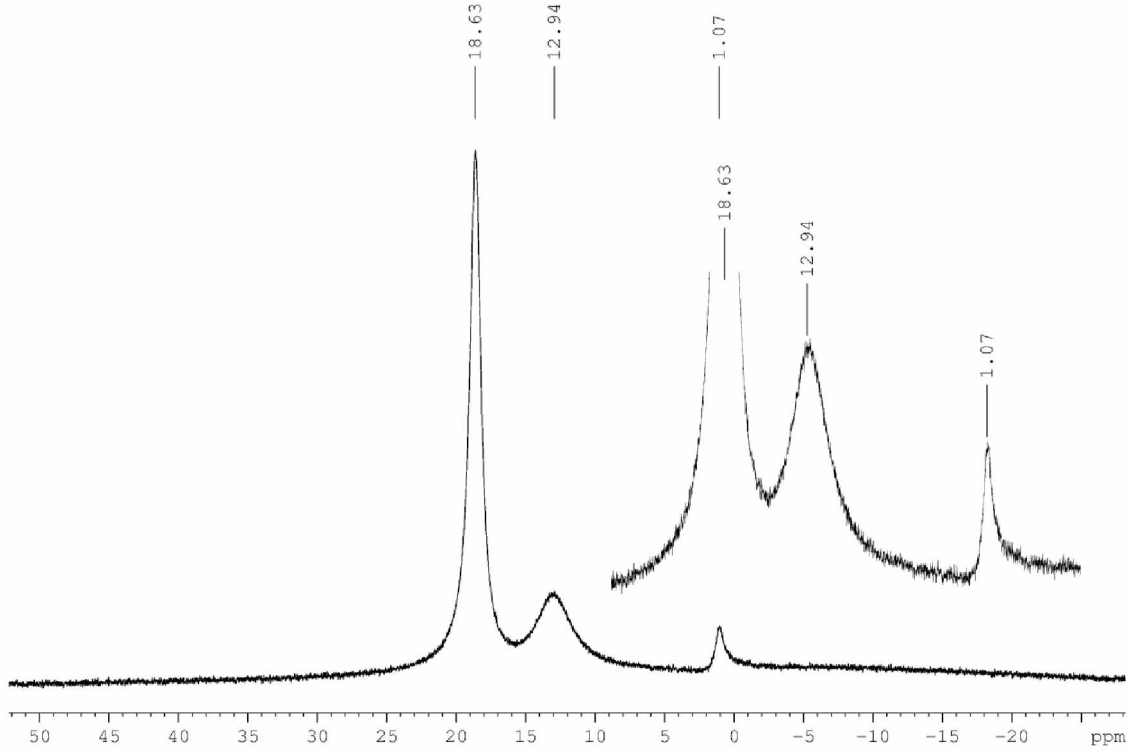
4.2.4. Metiyonin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektroskopisi



Şekil 4.4. Metiyonin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektrumu

^{11}B -NMR (500 MHz, D_2O):
 δ [ppm] = 18,87 (borik asit).
 δ [ppm] = 13,03 (triborat yapısı).
 δ [ppm] = 1,09 (pentaborat).

4.2.5. İzolösün pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektroskopisi

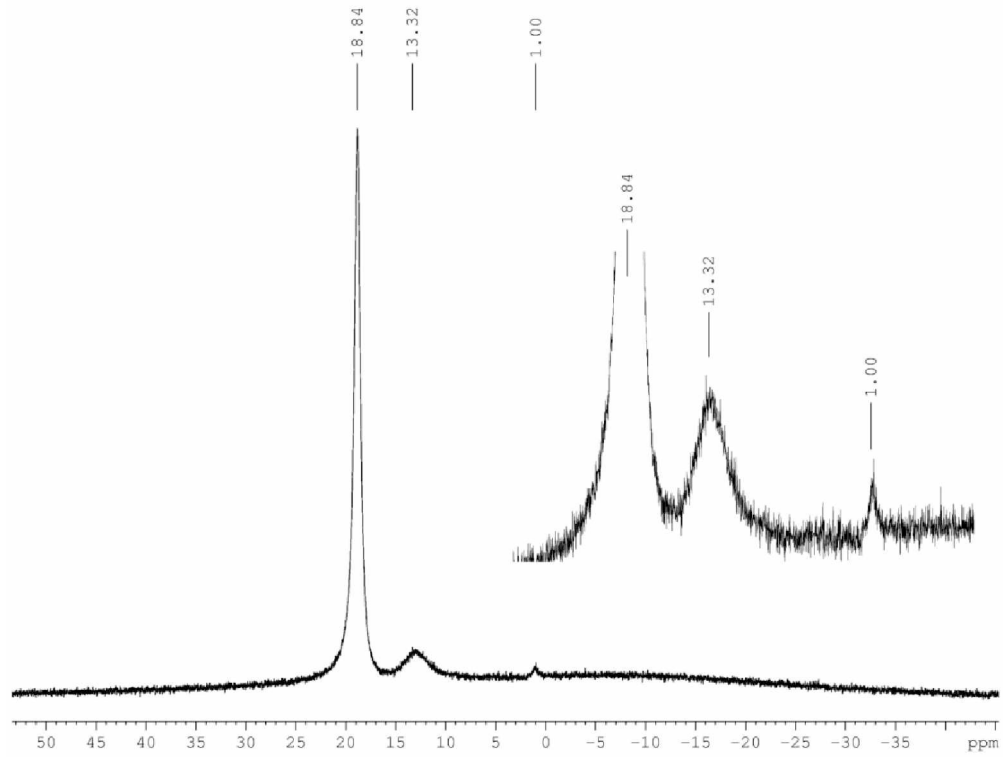


Şekil 4.5. İzolösün pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektrumu

^{11}B -NMR (500 MHz, D_2O):

- δ [ppm] = 18,63 (borik asit).
- δ [ppm] = 12,94 (triborat yapısı).
- δ [ppm] = 1,07 (pentaborat).

4.2.6. Treonin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektroskopisi

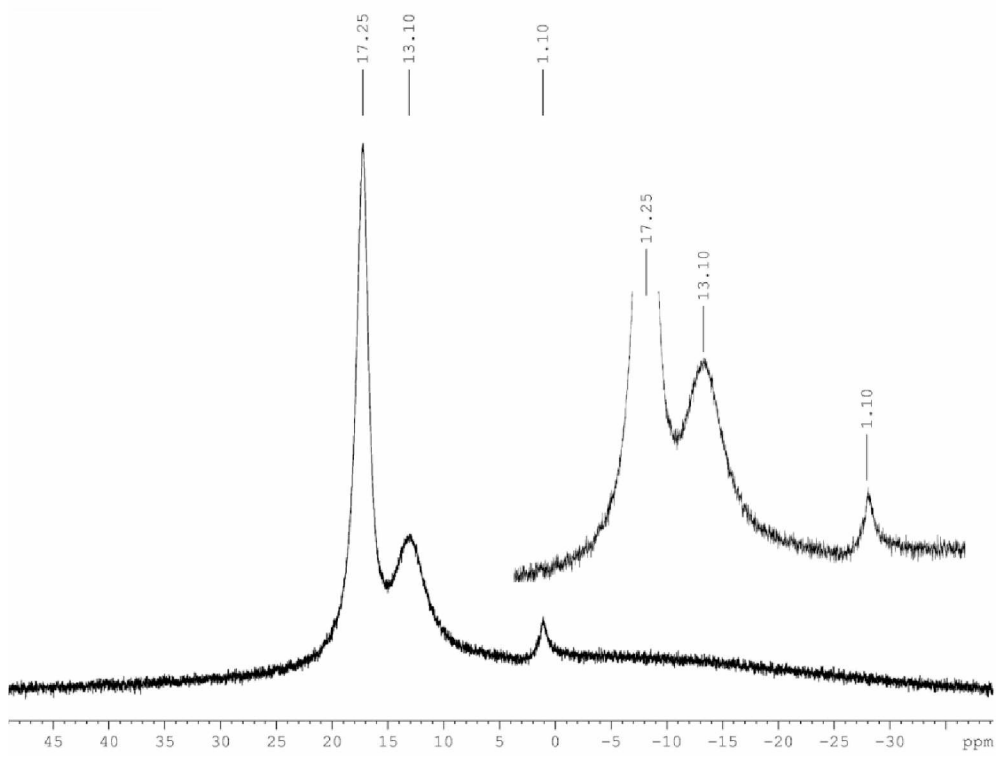


Şekil 4.6. Treonin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektrumu

^{11}B -NMR (500 MHz, D_2O):

- δ [ppm] = 18,84 (borik asit).
- δ [ppm] = 13,32 (triborat yapısı).
- δ [ppm] = 1,00 (pentaborat).

4.2.7. Fenilalanin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektroskopisi

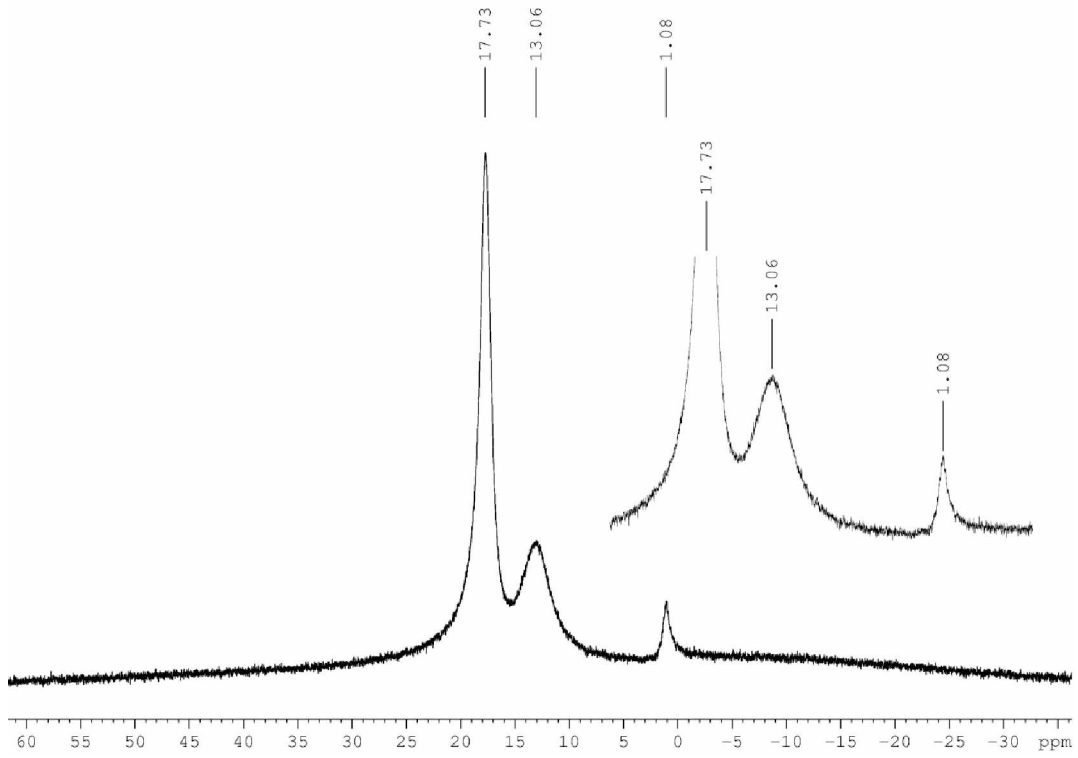


Şekil 4.7. Fenilalanin pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektrumu

^{11}B -NMR (500 MHz, D_2O):

- δ [ppm] = 17,25 (borik asit).
- δ [ppm] = 13,10 (triborat yapısı).
- δ [ppm] = 1,10 (pentaborat).

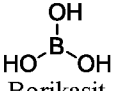
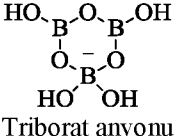
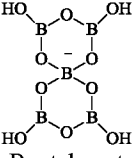
4.2.8. Lösün pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektroskopisi



Şekil 4.8. Lösün pentaborat tuzunun ^{11}B -NMR spektrumu

^{11}B -NMR (500 MHz, D_2O):
 δ [ppm] = 17,73 (borik asit).
 δ [ppm] = 13,06 (triborat yapısı).
 δ [ppm] = 1,08 (pentaborat).

Çizelge 4.2. Tamamlayıcı kation olarak organik bileşik içeren pentaborat tuzlarının ^{11}B -NMR analiz değerleri

Sentezlenen pentaborat tuzlarının sırasıyla açık ve kapalı kimyasal formülleri	 Borikasit	 Triborat anyonu	 Pentaborat anyonu
I. $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_5\text{NO}_{13}$	19,37	12,53	1,17
II. $[\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]1/2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{B}_5\text{N}_2\text{O}_{12,5}$	17,68	13,02	1,04
III. $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{B}_5\text{N}_2\text{O}_{13}$	19,35	12,92	1,12
IV. $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]1/2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{B}_5\text{NO}_{12,5}\text{S}$	18,87	13,03	1,09
V. $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{29}\text{B}_5\text{NO}_{13}$	18,63	12,94	1,07
VI. $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_5\text{NO}_{14}$	18,84	13,32	1,00
VII. $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]1/2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{B}_5\text{NO}_{12,5}$	17,25	13,10	1,10
VIII. $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]1/2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_5\text{NO}_{12,5}$	17,73	13,06	1,08

Çizelge 4.2.'de ^{11}B -NMR pik değerlerini ppm cinsinden göstermektedir. Elde ettiğimiz bu sonuçlar önceden yapılan ve literatür haline getirilmiş olan çalışmalarla uyum içindedir (Salentine, 1983; Beckeet ve ark., 2007a; Beckeet ve ark., 2010; Köse ve ark., 2012). Çizelge 4.2.'ye göre borik asit pik sayısal değeri en büyük δ [ppm] = 19,37 değeriyle **I.** bileşik olan Valin pentaborat tuzu, en küçük sayısal değeri veren bileşik ise δ [ppm] = 17,25 sayısal değeri ile **VII.** bileşik olan Fenilalanin pentaborat tuzu olduğunu söyleyebiliriz. Bunun sebebi ise; metal katyonsuz pentaborat sentezini yaparken kullandığımız borik asidin bir miktarının reaksiyona girmemesinden kaynaklanıyor diyebiliriz.

Triborat yapısının kimyasal kayma değeri en büyük δ [ppm]= 13,32 değeriyle **VI.** bileşik olan Treonin pentaborat tuzu, en küçük kimyasal kayma değeri veren bileşik ise δ [ppm]= 12,53 sayısal değeri ile **I.** bileşik olan Valin pentaborat tuzu olduğunu söyleyebiliriz.

Pentaborat yapısının kimyasal kayma değeri en büyük $\delta[\text{ppm}] = 1,17$ değeriyle **I.** bileşik olan Valin pentaborat tuzu, en küçük kimyasal kayma değeri veren bileşik ise $\delta[\text{ppm}] = 1,00$ ile **VI.** bileşik olan Treonin pentaborat tuzu olduğunu söyleyebiliriz.

4.3. Erime Noktası Tayini

Tamamlayıcı katyon olarak organik bileşik içeren pentaborat tuzlarının erime noktaları tayini yapılmış ve Çizelge 4.3.'de verilmiştir. Bu tabloya göre en yüksek bozunma derecesine sahip olan pentaborat tuzu 134°C ile **I** no'lu bileşik olan valin pentaborat, en düşük bozunma derecesine sahip olan pentaborat tuzu 119°C ile **VII** no'lu bileşik olan fenilalanin pentaborat tuzu olduğunu sonucuna varabiliriz.

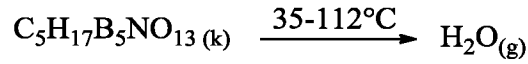
Çizelge 4.3. Sentezlenen pentaborat bileşiklerinin erime noktası analizi sonucu

Pentaborat tuzlarının açık ve kapalı kimyasal formülleri	E.N. $^\circ\text{C}$	Renk
I. $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_5\text{NO}_{13}$	134	Beyaz
II. $[\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]1/2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{B}_5\text{N}_2\text{O}_{12,5}$	125	Krem
III. $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{B}_5\text{N}_2\text{O}_{13}$	131	Beyaz
IV. $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]1/2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{B}_5\text{NO}_{12,5}\text{S}$	126	Krem
V. $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{29}\text{B}_5\text{NO}_{13}$	121	Beyaz
VI. $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_5\text{NO}_{14}$	123	Beyaz
VII. $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]1/2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{B}_5\text{NO}_{12,5}$	119	Beyaz
VIII. $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]1/2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_5\text{NO}_{12,5}$	122	Beyaz

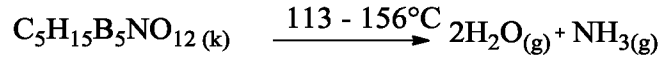
4.4. Termal Analiz

4.4.1. Valin pentaborat tuzu

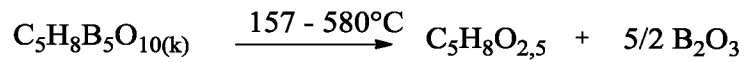
Valin pentaborat tuzunun termik analiz eğrileri (TG-DTG ve DTA) Şekil 4.9'da ve Çizelge 4.4'de verilmiştir.. Valin pentaborat tuzunun ilk bozunma basamağında, koordinasyon küresi dışındaki 1 mol hidrat suyu yapıdan tamamen ayrıldığı görülmektedir.

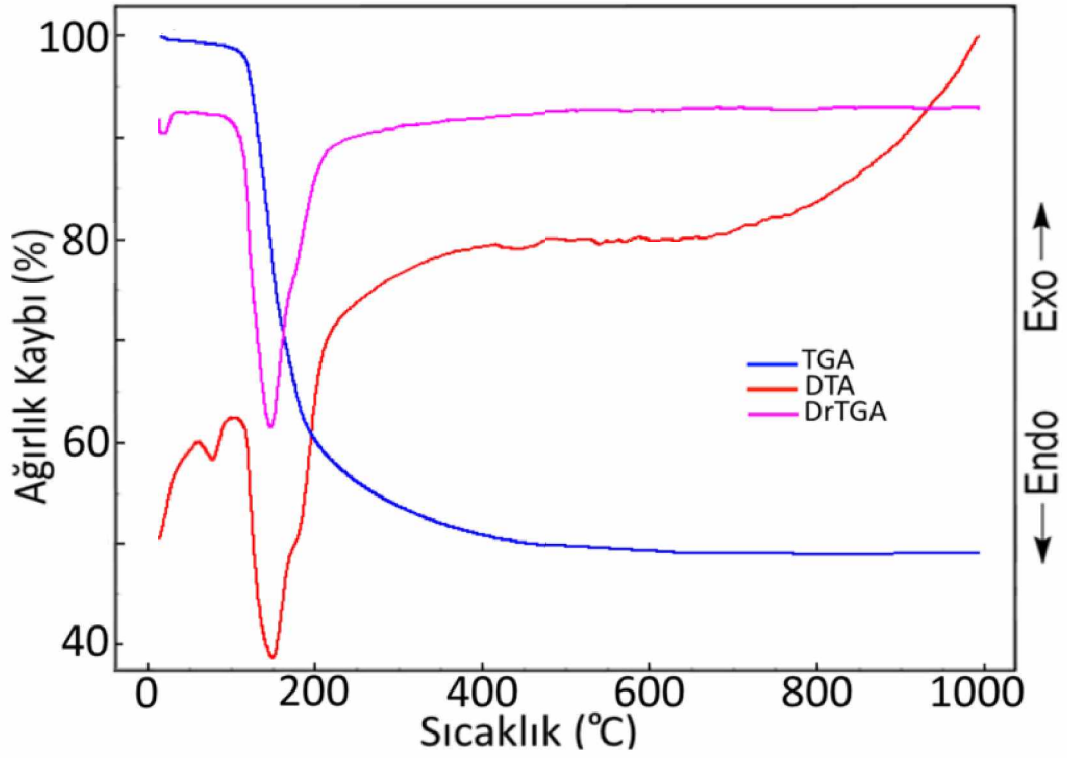


113-156°C sıcaklık aralığında valin pentaborat tuzunda bulunan halkalı pentaborat yapısındaki -OH grupları 2 mol H₂O formunda ayrılır. Aynı zamanda yapıdaki valin aminoasit bileşiğinde bulunan amin grubunun, 1 mol amonyak formunda ayrıldığı görülmektedir.



157–580°C sıcaklık aralığında geriye kalan yapının 1 mol organik kısmı bozunarak ortamdaki uzaklaşmakta ve geriye siyah renkli camsı 5/2 mol B₂O₃ bileşiği bozunma ürünü olarak kalmaktadır. Kalıntı ürünün siyah rengi karbonize olmuş kömüre atfedilebilir.

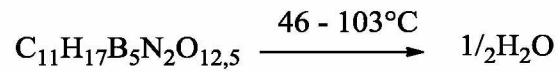




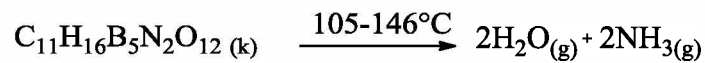
Şekil 4.9. Valin pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi

4.4.2. Triptofan pentaborat tuzu

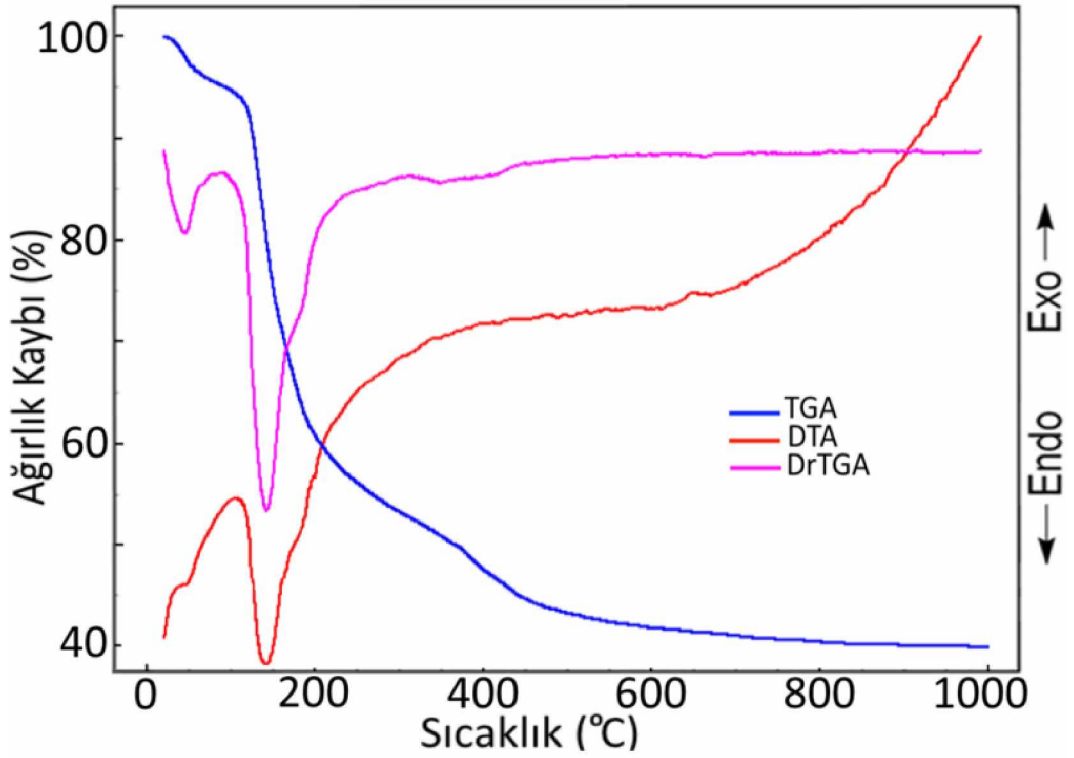
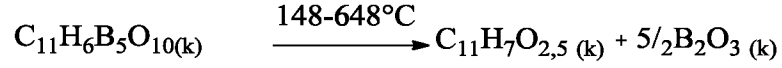
Triptofan pentaborat tuzunun termik analiz eğrileri (TG-DTG ve DTA) Şekil 4.10 ve Çizelge 4.4’de verilmiştir. Triptofan pentaborat tuzunun ilk bozunma basamağında, koordinasyon küresi dışındaki 1/2 mol hidrat suyu yapıdan tamamen ayrıldığı görülmektedir.



105-146°C sıcaklık aralığında triptofan pentaborat tuzunda bulunan halkalı pentaborat yapısındaki -OH grupları 2 mol H₂O formunda ayrılır. Triptofan aminoasit yapısındaki amin grubunun, 2 mol amonyak formunda ayrıldığı görülmektedir.



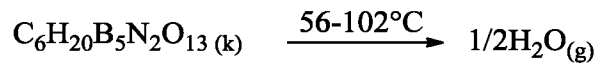
148-648°C sıcaklık aralığında geriye kalan yapının 1 mol organik kısmı bozunarak ortamdaki uzaklaşmakta ve geriye siyah renkli camı 5/2 mol B₂O₃ bileşiği bozunma ürünü olarak kalmaktadır. Kalıntı ürünün siyah rengi karbonize olmuş kömüre atfedilebilir.



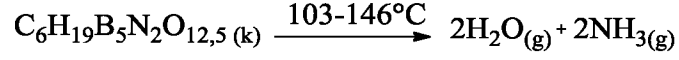
Şekil 4.10. Triptofan pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi

4.4.3. Lizin pentaborat tuzu

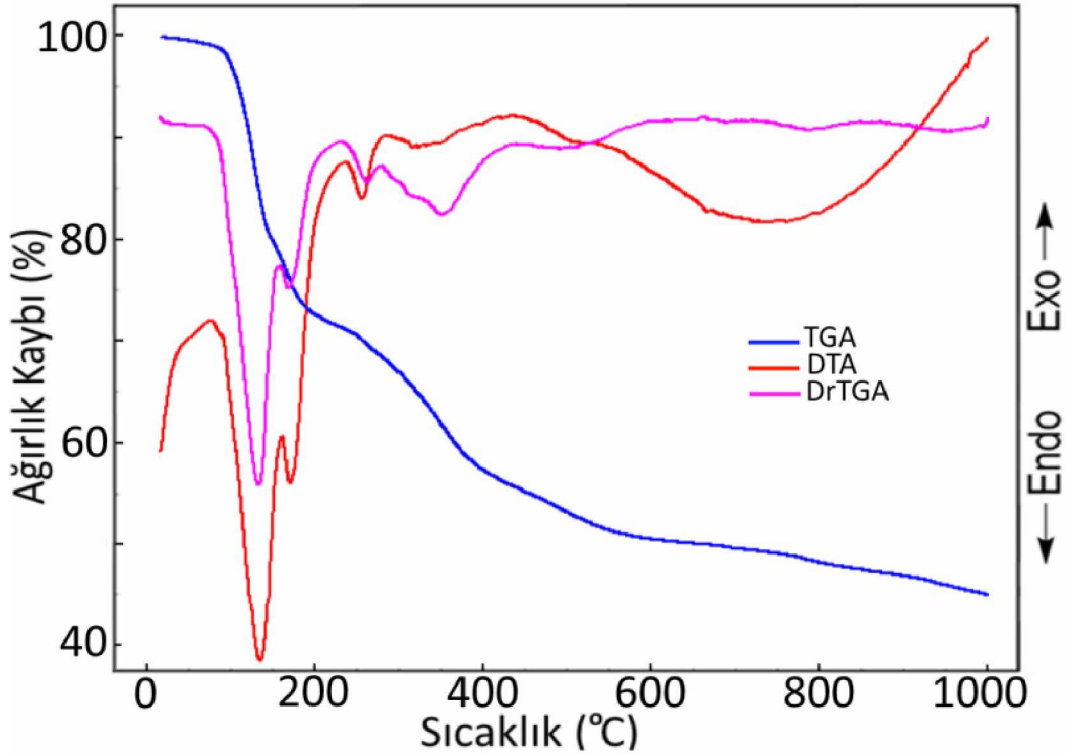
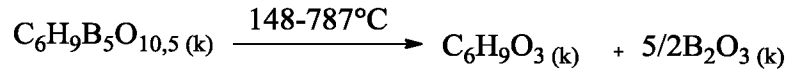
Lizin pentaborat tuzunun termik analiz eğrileri (TG-DTG ve DTA) Şekil 4.11. ve Çizelge 4.4'de verilmiştir. Lizin pentaborat tuzunun ilk bozunma basamağında, koordinasyon küresi dışındaki 1/2 mol hidrat suyu yapıdan tamamen ayrıldığı görülmektedir.



103–146°C sıcaklık aralığında pentaborat yapısında bulunan -OH gruplarının yüksek ısıdan dolayı 2 mol H₂O molekülü formunda yapıdan ayrılmıştır. Lizin aminoasit yapısındaki amin grubunun 2 mol amonyak formunda ayrıldığı da görülmektedir.



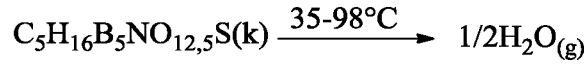
148–787°C sıcaklık aralığında önceki bozunma sırasında geride kalan yapının organik kısmı 1 molü bozularak ortamdan uzaklaşmakta ve geriye siyah renkli camsı 5/2 mol B₂O₃ bileşiği bozunma ürünü olarak kalmaktadır. Kalıntı ürünün siyah rengi karbonize olmuş kömüre atfedilebilir.



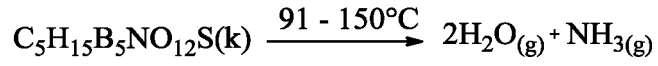
Şekil 4.11. Lizin pentaborat tuzunun termik analiz eğrişi

4.4.4. Metiyonin pentaborat tuzu

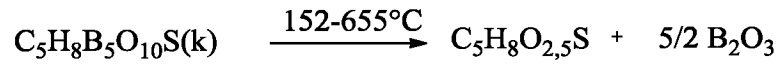
Metiyonin pentaborat tuzunun termik analiz eğrileri (TG-DTG ve DTA) Şekil 4.12 ve Çizelge 4.4'de verilmiştir. Metiyonin pentaborat tuzunun ilk bozunma basamağında, koordinasyon küresi dışındaki 1/2 mol hidrat suyu yapıdan tamamen ayrıldığı görülmektedir.

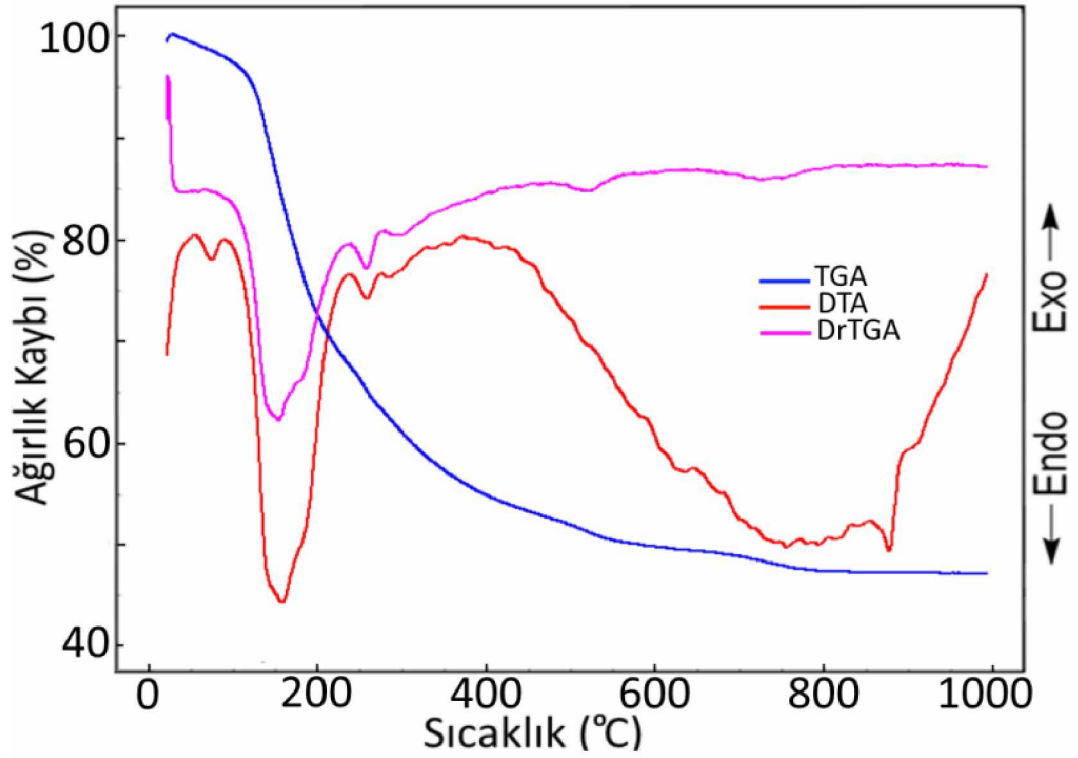


91-150°C sıcaklık aralığında pentaborat halkalı yapıda bulunan –OH gruplarının 2 mol H₂O formuna dönüşüp yapıdan ayrıldığını ve metiyonin aminoasit yapısındaki amin grubunun, 1 mol amonyak formunda ayrıldığı görülmektedir.



152–655°C sıcaklık aralığında geride kalan yapıdaki 1 mol organik bozunarak ortamdaki uzaklaşmakta ve geriye siyah renkli camı 5/2 mol B₂O₃ bileşiği bozunma ürünü olarak kalmaktadır. Kalıntı ürünün siyah rengi karbonize olmuş kömüre atfedilebilir.

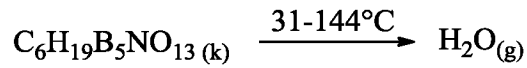




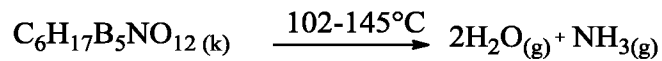
Şekil 4.12. Metiyonin pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi

4.4.5. İzolösün pentaborat tuzu

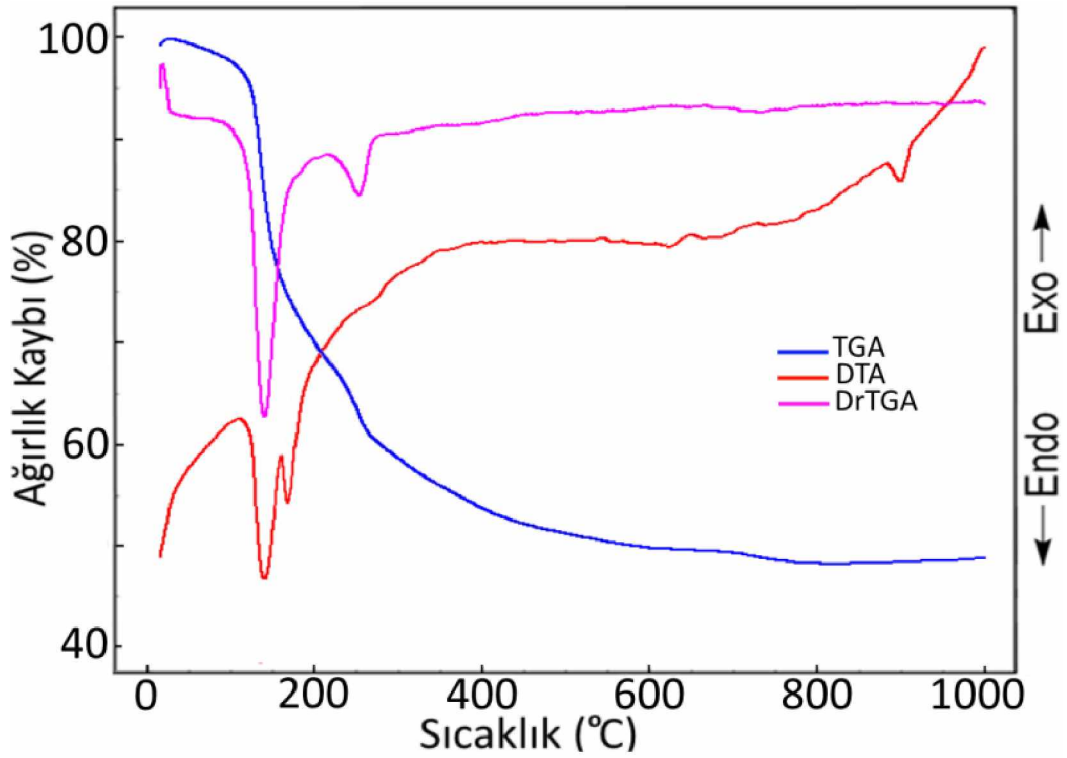
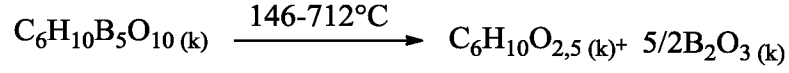
İzolösün pentaborat tuzunun termik analiz eğrileri (TG-DTG ve DTA) Şekil 4.13. ve Çizelge 4.4'de verilmiştir. İzolösün pentaborat tuzunun ilk bozunma basamağında, koordinasyon küresi dışındaki 1 mol hidrat suyu yapıdan tamamen ayrıldığı görülmektedir.



102-145°C sıcaklık aralığında pentaborat halkalı yapıda bulunan –OH gruplarının 2 mol H_2O formuna dönüşüp yapıdan ayrıldığını ve izolösün aminoasit yapısında bulunan amin grubunun, 1 mol amonyak formunda ayrıldığı görülmektedir.



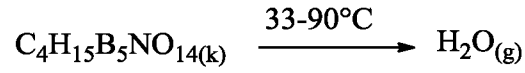
220-720 °C sıcaklık aralığında geride kalan yapının 1 mol organik kısmı bozunarak ortamdaki uzaklaşmakta ve geriye siyah renkli camsı 5/2 molekül B₂O₃ bileşiği bozunma ürünü olarak kalmaktadır. Kalıntı ürünün siyah rengi karbonize olmuş kömüre atfedilebilir.



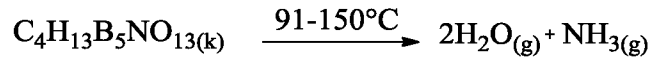
Şekil 4.13. İzolösün pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi

4.4.6. Treonin pentaborat tuzu

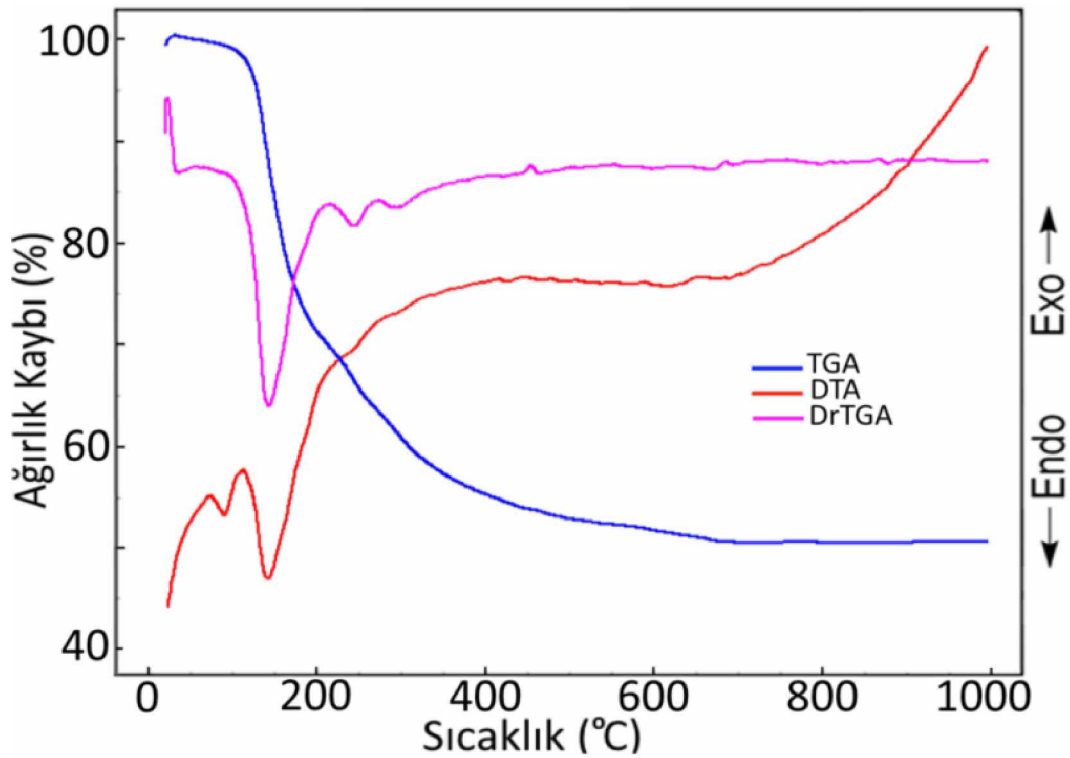
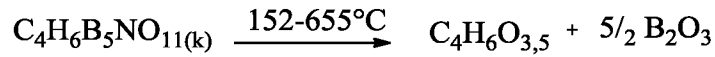
Treonin pentaborat tuzunun termik analiz eğrileri (TG-DTG ve DTA) Şekil 4.14. ve Çizelge 4.4'de verilmiştir. Treonin pentaborat tuzunun ilk bozunma basamağında, koordinasyon küresi dışındaki 1 mol hidrat suyu yapıdan tamamen ayrıldığı görülmektedir.



91-150°C sıcaklık aralığında pentaborat halkalı yapıda bulunan –OH gruplarının 2 mol H₂O formuna dönüşerek yapıdan ayrılırken treonin aminoasit yapısındaki amin grubunun, 1 mol amonyak formunda ayrıldığı görülmektedir.



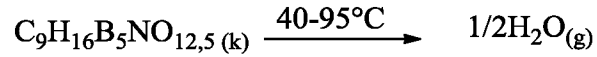
152-655°C sıcaklık aralığında geride kalan yapıda bulunan 1 mol organik kısım yapıdan ayrılır ve geriye siyah renkli camsı 5/2 molekül B₂O₃ bileşiği bozunma ürünü olarak kalmaktadır. Kalıntı ürünün siyah rengi karbonize olmuş kömüre atfedilebilir.



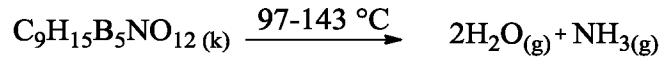
Şekil 4.14. Treonin pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi

4.4.7. Fenilalanin pentaborat tuzu

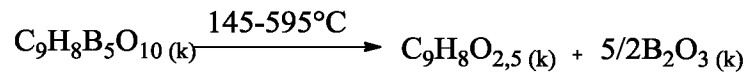
Fenilalanin pentaborat tuzunun termik analiz eğrileri (TG-DTG ve DTA) Şekil 4.15. ve Çizelge 4.4'de verilmiştir. Fenilalanin pentaborat tuzunun ilk bozunma basamağında, koordinasyon küresi dışındaki 1/2 molekül hidrat suyu yapıdan tamamen ayrıldığı görülmektedir.

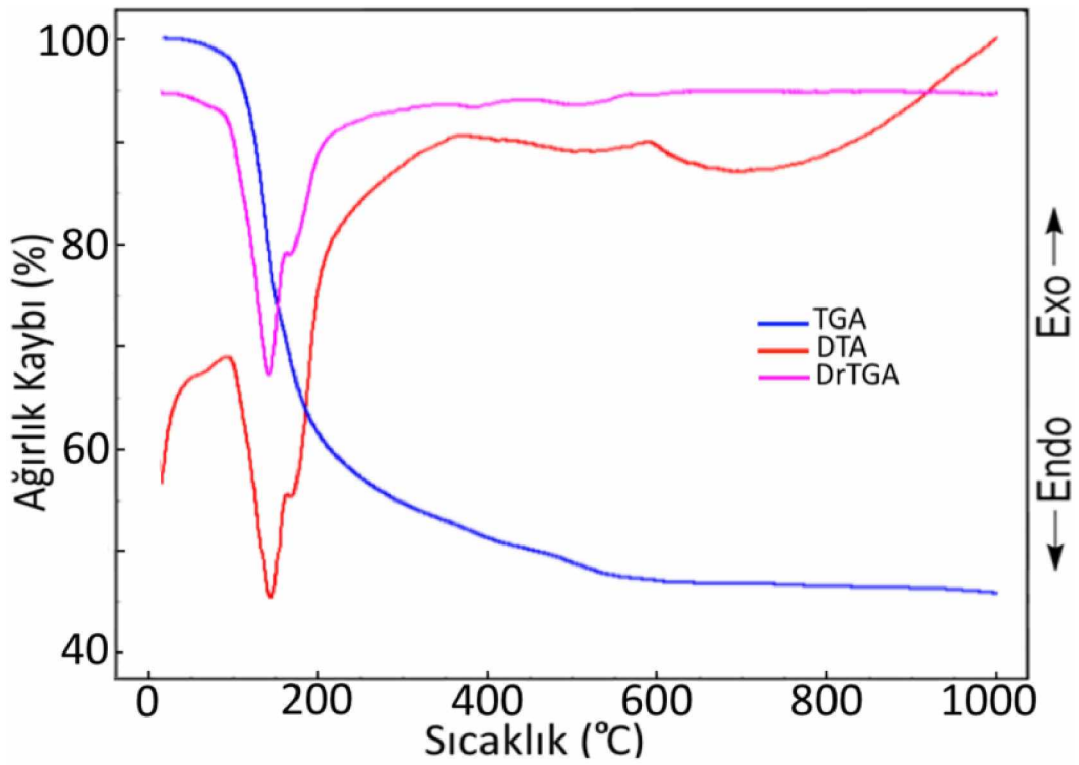


97-143°C sıcaklık aralığında aralığında pentaborat halkalı yapıda bulunan –OH gruplarının 2 mol H₂O formuna dönüşerek yapıdan ayrılırken fenilalanin aminoasit yapısındaki amin grubunun, 1 mol amonyak formunda ayrıldığı görülmektedir.



145-95°C sıcaklık aralığında geriye kalan bileşiğin 1 mol organik kısmı bozunarak ortamdan uzaklaşmakta ve geriye siyah renkli camsı 5/2 molekül B₂O₃ bileşiği bozunma ürünü olarak kalmaktadır. Kalıntı ürünün siyah rengi karbonize olmuş kömüre atfedilebilir.

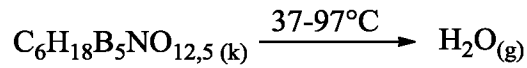




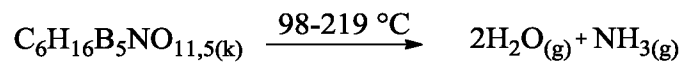
Şekil 4.15. Fenilalanin pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi

4.4.8. Lösün pentaborat tuzu

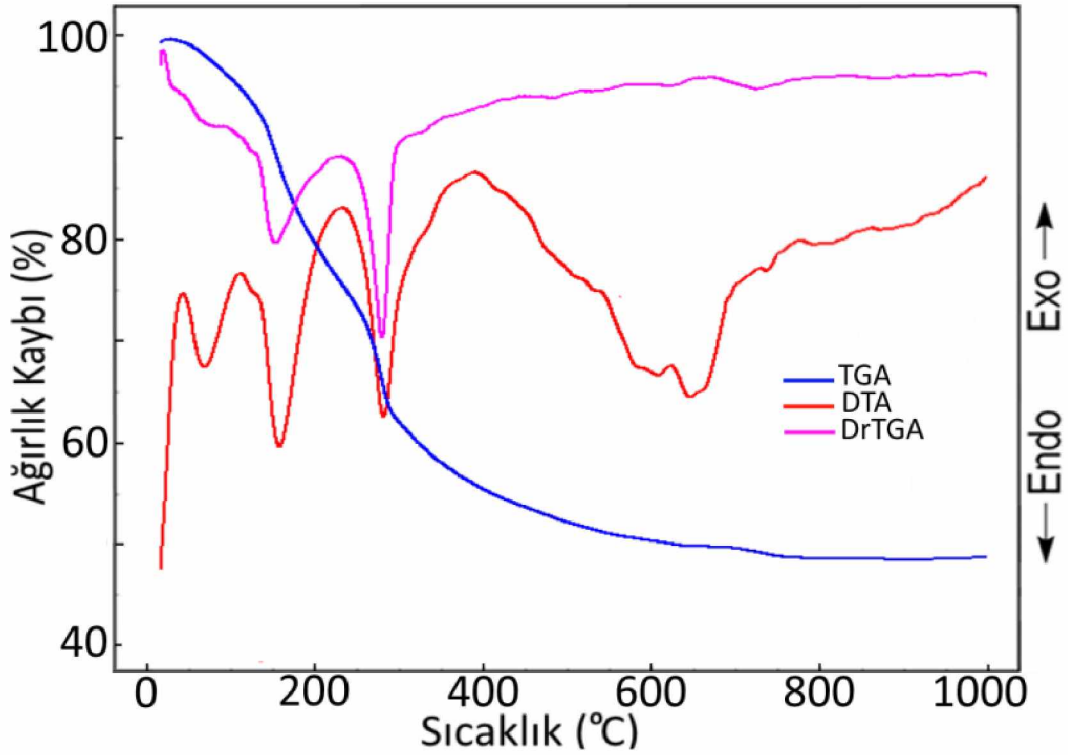
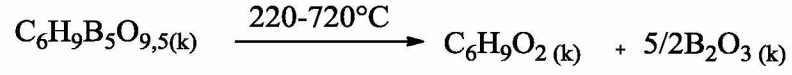
Lösün pentaborat tuzunun termik analiz eğrileri (TG-DTG ve DTA) Şekil 4.16. ve Çizelge 4.4’de verilmiştir. Lösün pentaborat tuzunun ilk bozunma basamağında, koordinasyon küresi dışındaki 1 mol hidrat suyu yapıdan tamamen ayrıldığı görülmektedir.



98-219°C sıcaklık aralığında pentaborat halkalı yapıda bulunan –OH gruplarının ısı işleminden dolayı bozunarak 2 mol H₂O formuna dönüşüp yapıdan ayrıldığını görmekteyiz. Ayrıca lösün aminoasidi yapısındaki amin grubunun, 1 mol amonyak formunda ayrıldığı görülmektedir.



220-720°C sıcaklık aralığında 1 molekül fenilalanin bozunarak ortamdaki uzaklaşmakta ve geriye siyah renkli camsı 5/2 molekül B₂O₃ bileşiği bozunma ürünü olarak kalmaktadır. Kalıntı ürünün siyah rengi karbonize olmuş kömüre atfedilebilir..



Şekil 4.16. Lösün pentaborat tuzunun termik analiz eğrisi

Çizelge 4.4. Sentezlenen pentaborat tuzlarının termal analiz sayısal değerleri

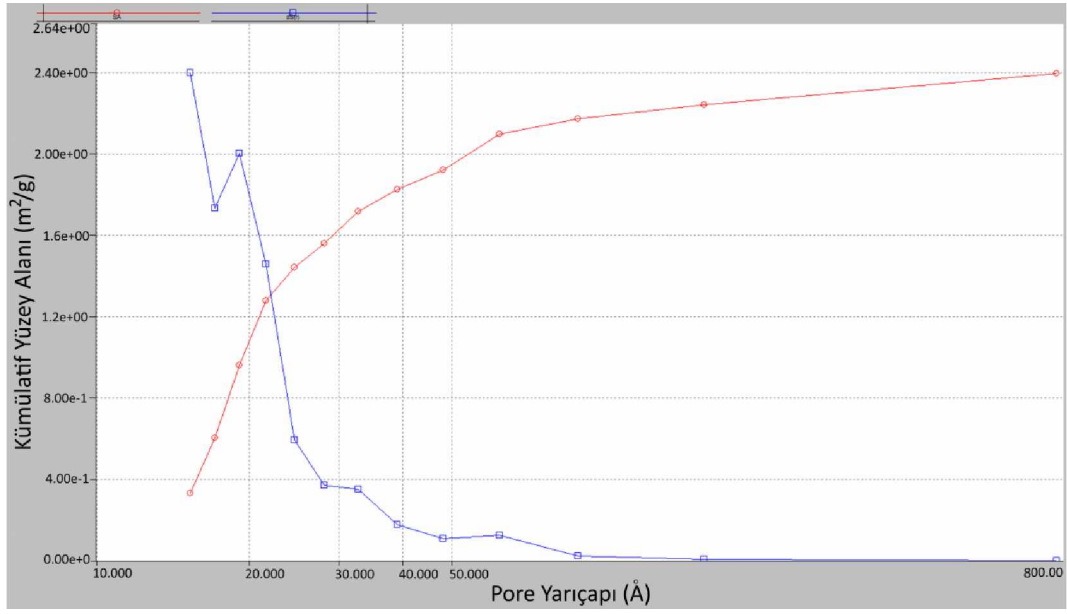
Complex	Sıcaklık Aralığı / °C	DTA _{max.} / °C	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Değişimi / %		Toplam Kayıp / %		Bozunma Ürünü	Renk
				Found	Calc.	Found	Clac.		
I. C ₅ H ₁₇ B ₅ NO ₁₃ MA: 345,24 g/mol	35 – 112	82	- H ₂ O	2,03	2,61				Beyaz
	113 – 156	144	- 2H ₂ O, NH ₃	16,72	15,35				
	157 – 580	172, 295, 460	- C ₅ H ₅ O _{2,5}	28,92	29,58				
						48,97	50,69	5/2 B ₂ O ₃	Siyah
II. C ₁₁ H ₁₇ B ₅ N ₂ O _{12,5} MA: 432,32 g/mol	46 – 103	82	- 1/2 H ₂ O	1,92	2,59				Beyaz
	105 – 146	130	- 2H ₂ O, 2NH ₃	15,82	15,26				
	148 – 648	175, 225, 557	- C ₁₁ H ₇ O _{2,5}	28,88	29,98				
						49,09	50,40	5/2 B ₂ O ₃	Siyah
III. C ₆ H ₂₀ B ₅ N ₂ O ₁₃ MA: 374,28 g/mol	56 – 102	70	- 1/2 H ₂ O	2,10	2,39				Beyaz
	103 – 146	136	- 2H ₂ O, 2NH ₃	15,03	14,16				
	148 – 787	168, 243, 296, 663	- C ₆ H ₅ O ₃	33,91	35,05				
						45,17	46,76	5/2 B ₂ O ₃	Siyah
IV. C ₅ H ₁₆ B ₅ NO _{12,5} S MA: 377,31 g/mol	35 – 98	62	- 1/2 H ₂ O	2,10	2,39				Beyaz
	91 – 150	141	- 2H ₂ O, NH ₃	15,63	14,05				
	152 – 655	169, 232, 448, 685	- C ₅ H ₁₀ O _{2,5} S	34,13	35,57				
						45,96	46,38	5/2 B ₂ O ₃	Siyah

Çizelge 4.4. (Devamı) Sentezlenen pentaborat tuzlarının termal analiz sayısal değerleri

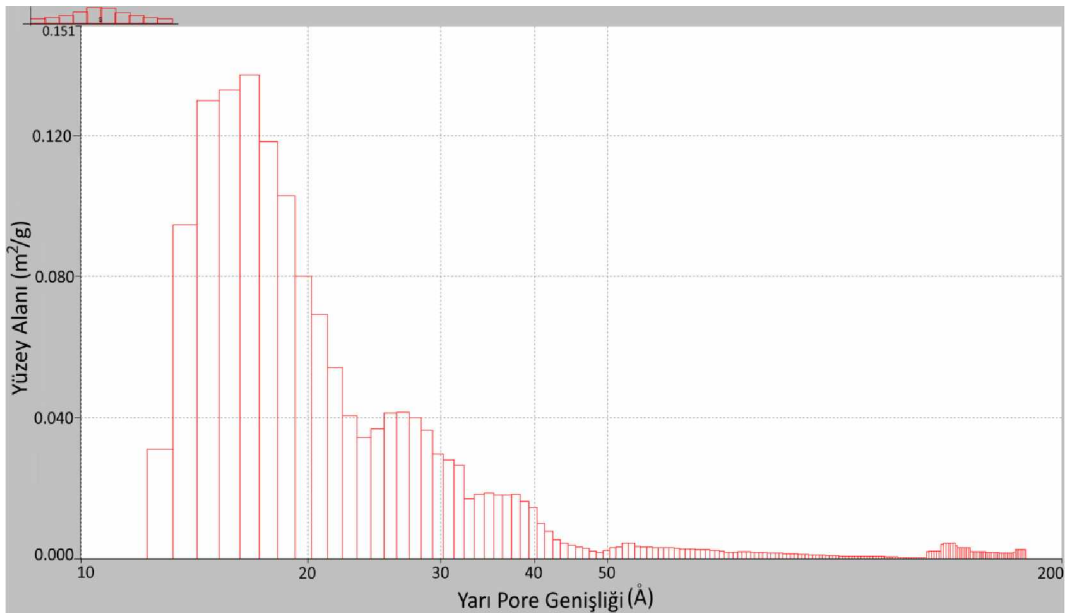
V. $C_6H_{10}B_5NO_{13}$	31 – 144	77	- H ₂ O	4,02	4,89				<u>Beyaz</u>
MA: 368,28 g/mol	102 – 145	130	- 2H ₂ O, NH ₃	15,92	14,39				
	146 – 712	181, 235, 317, 601	- C ₆ H ₁₀ O _{2,5}	30,82	31,54				
						46,19	47,52	5/2 B ₂ O ₃	<u>Siyah</u>
VI. $C_4H_{15}B_3NO_{14}$	33 – 90	75	- H ₂ O	3,27	4,08				<u>Beyaz</u>
MA: 356,22 g/mol	91 – 150	131	- 2H ₂ O, NH ₃	16,11	15,86				
	152 – 655	170, 325, 510	- C ₄ H ₆ O _{3,5}	39,07	39,93				
						38,69	39,66	5/2 B ₂ O ₃	<u>Siyah</u>
VII. $C_9H_{13}B_3NO_{12,5}$	40 – 95	75	- 1/2 H ₂ O	4,02	2,29				<u>Beyaz</u>
MA: 393,29 g/mol	97 – 143	139	- 2H ₂ O, NH ₃	14,88	13,48				
	145 – 595	160, 457	- C ₉ H ₈ O _{2,5}	30,17	31,54				
						43,39	44,50	5/2 B ₂ O ₃	<u>Siyah</u>
VIII. $C_6H_{18}B_3NO_{12,5}$	37 – 97	64	- H ₂ O	3,96	4,89				<u>Beyaz</u>
MA: 368,28 g/mol	98 – 219	117, 144	- 2H ₂ O, NH ₃	14,88	14,39				
	220 – 720	256, 582	- C ₆ H ₉ O ₂	30,17	31,54				
						45,97	47,52	5/2 B ₂ O ₃	<u>Siyah</u>

4.5.BET Analizi

4.5.1. Valin pentaborat tuzunun BET analizi

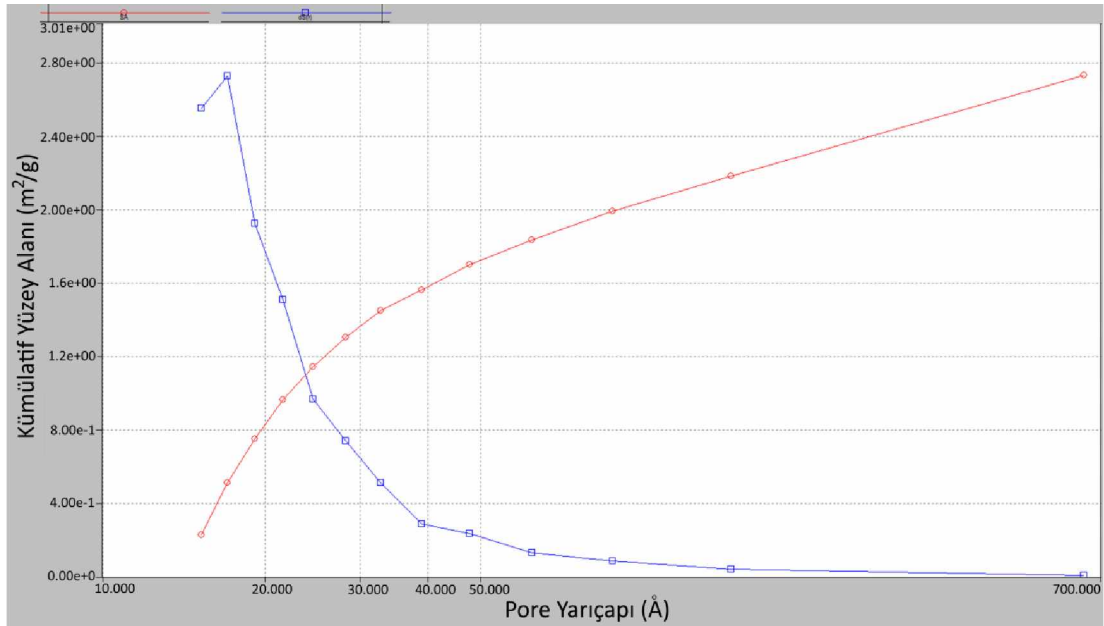


Şekil 4.17. Valin pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği

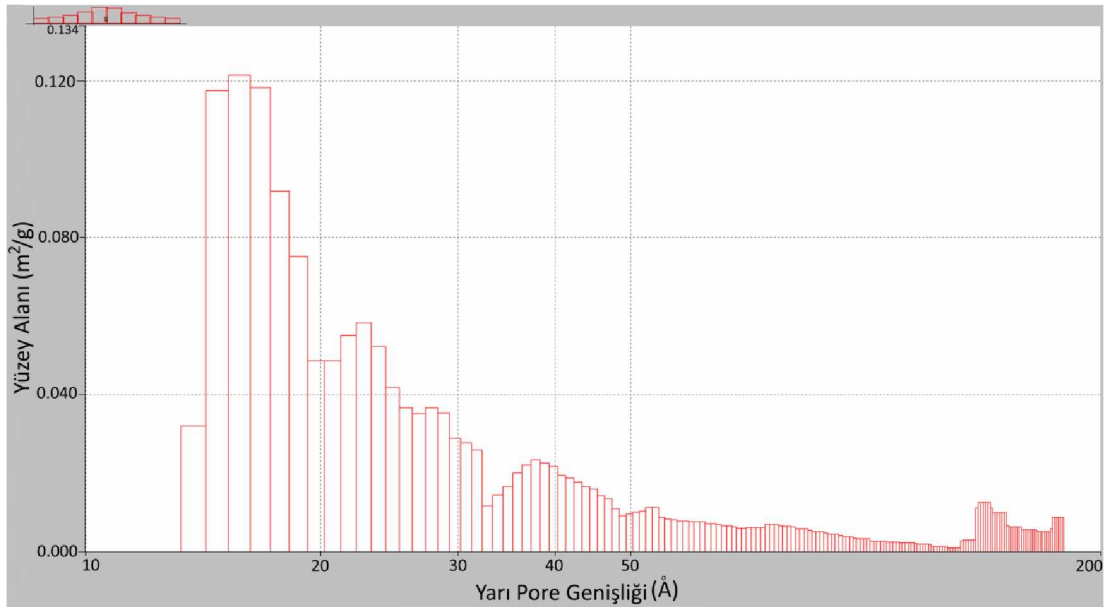


Şekil 4.18. Valin pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği

4.5.2. Triptofan pentaborat tuzunun BET analizi

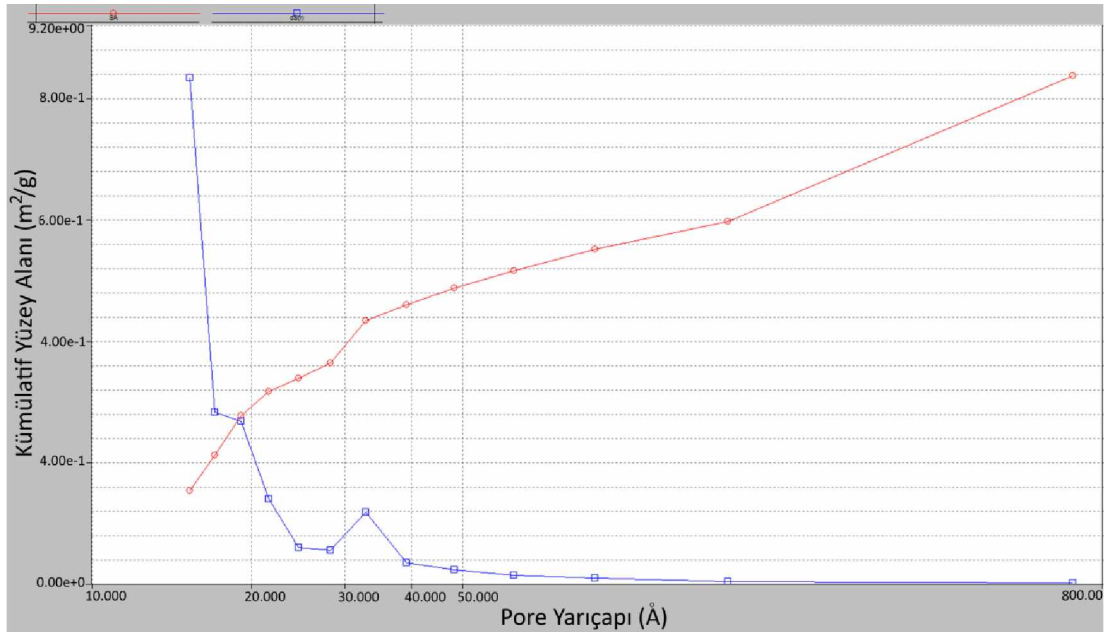


Şekil 4.19. Triptofan pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği

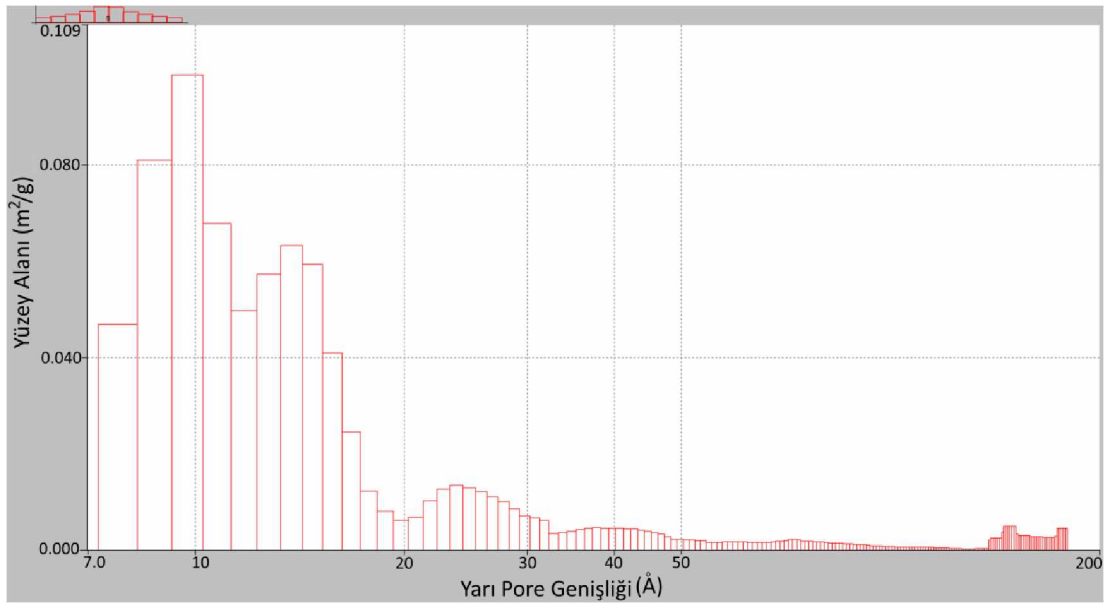


Şekil 4.20. Triptofan pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği

4.5.3. Lizin pentaborat tuzunun BET analizi

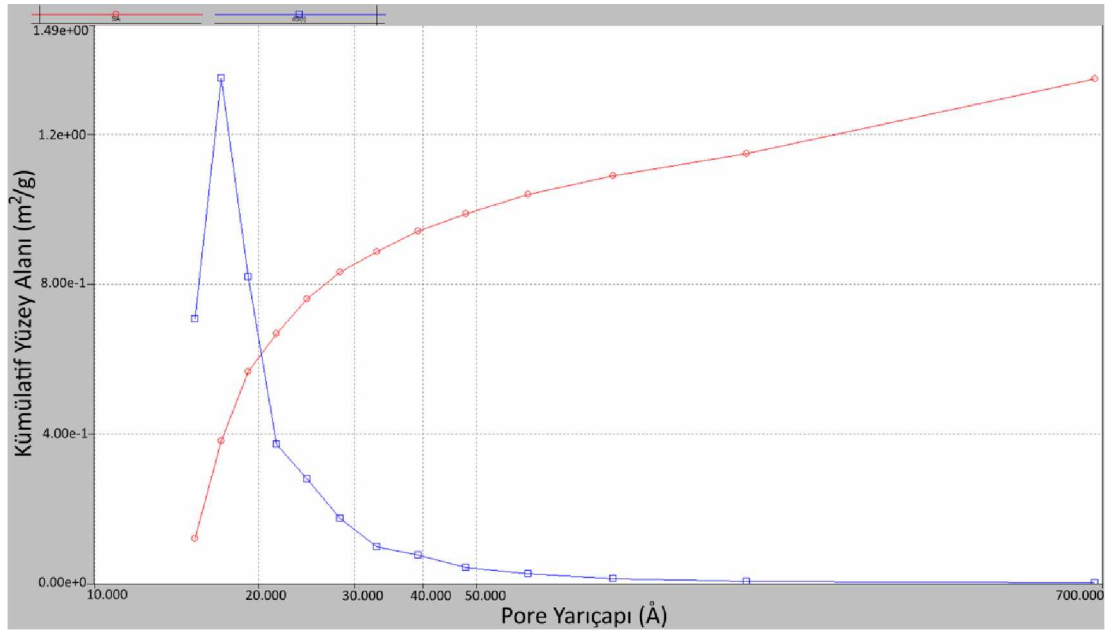


Şekil 4.21. Lizin pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği

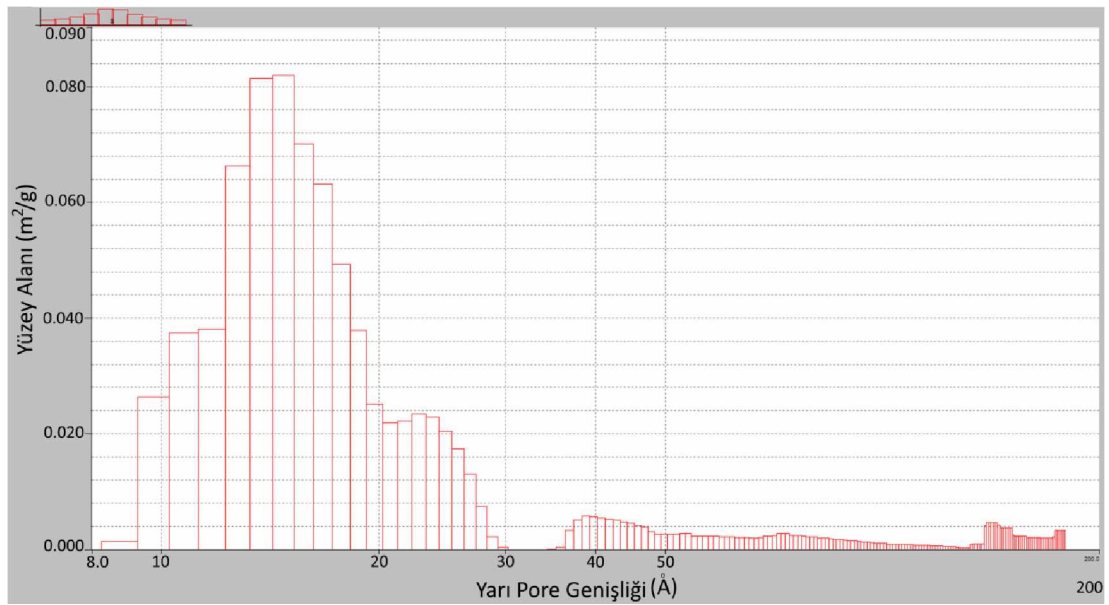


Şekil 4.22. Lizin pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği

4.5.4. Metiyonin pentaborat tuzunun BET analizi

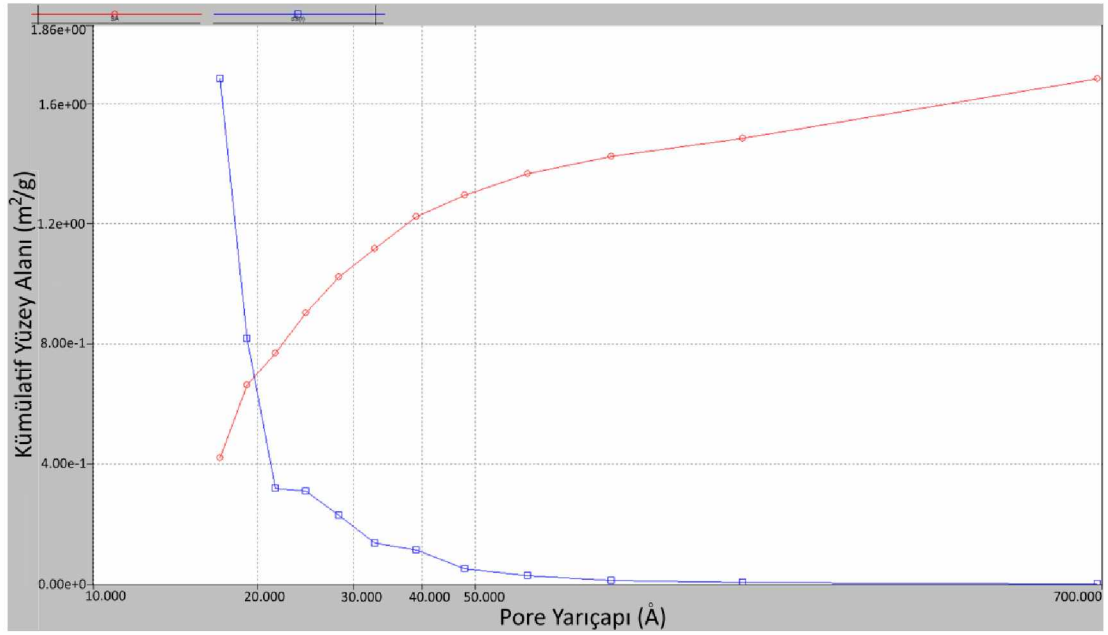


Şekil 4.23. Metiyonin pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği

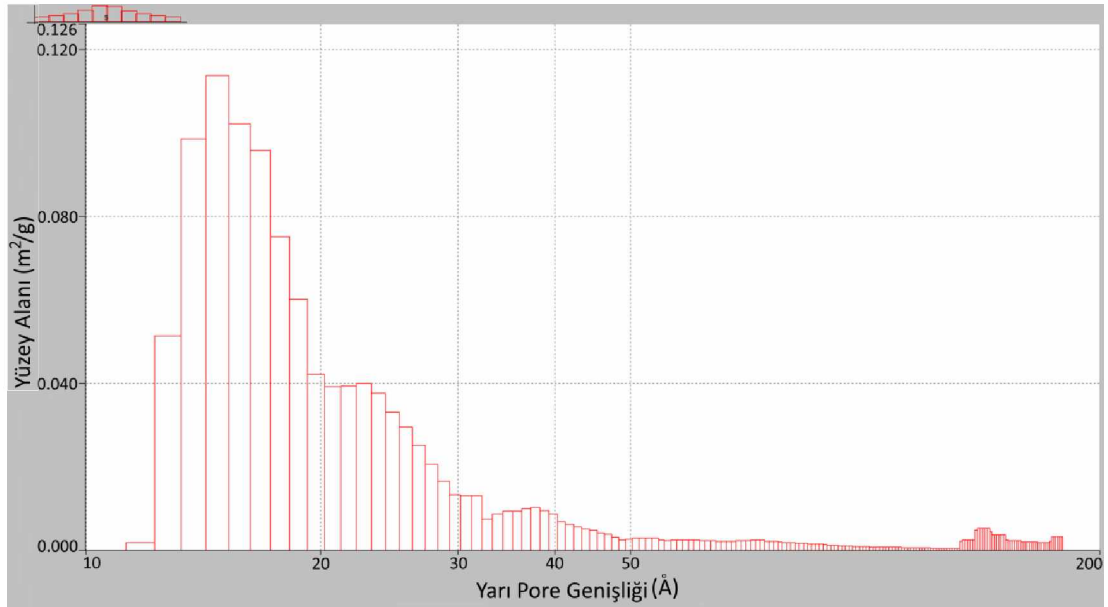


Şekil 4.24. Metiyonin pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği

4.5.5. İzolösün pentaborat tuzunun BET analizi

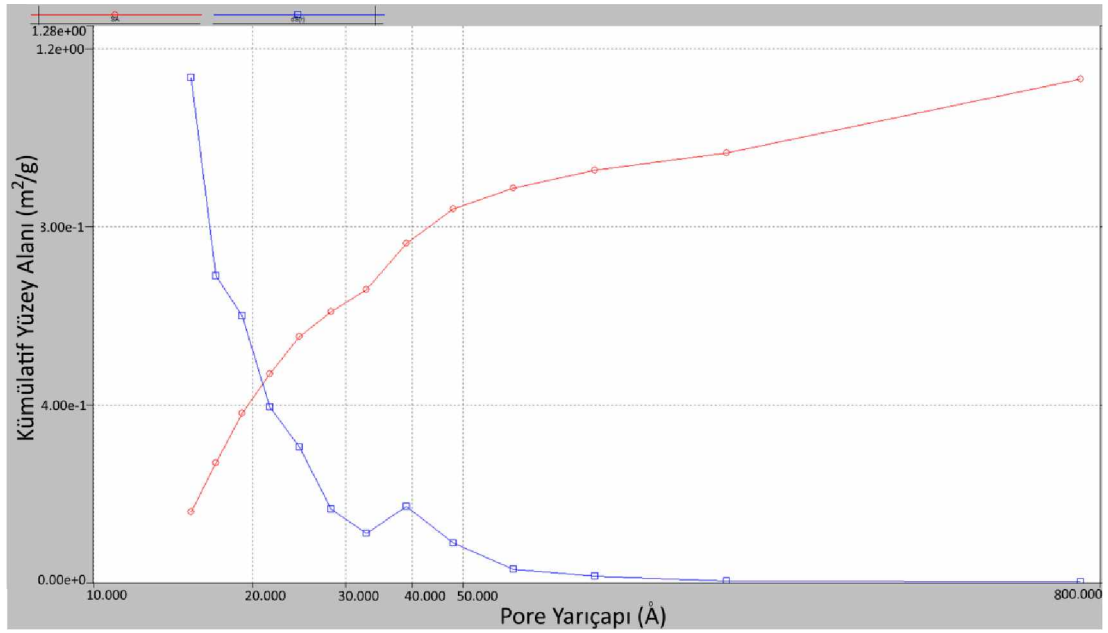


Şekil 4.25. İzolösün pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği

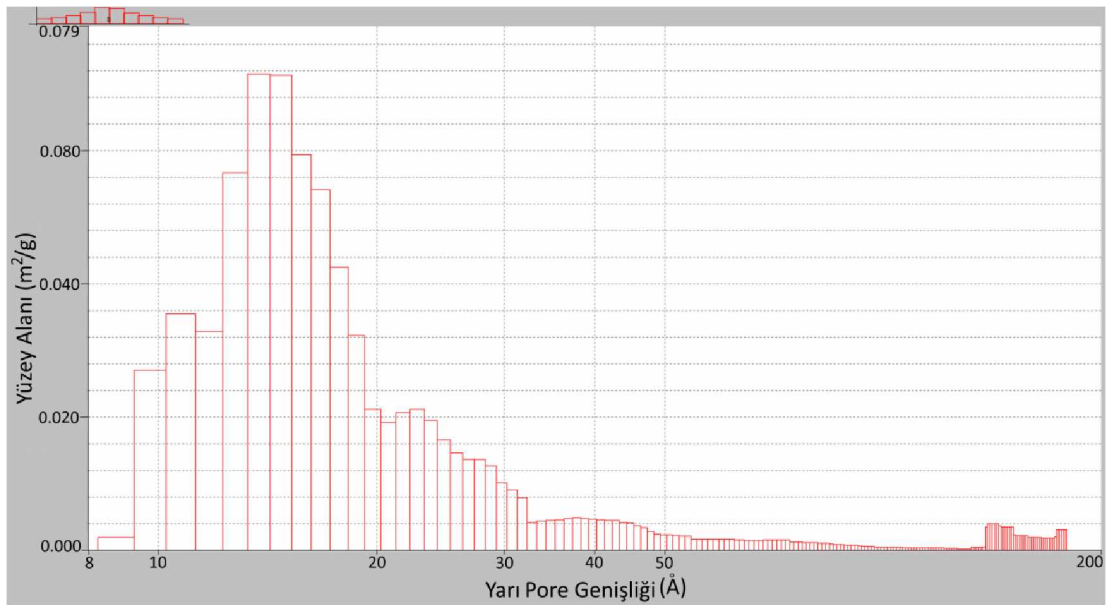


Şekil 4.26. İzolösün pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği

4.5.6. Treonin pentaborat tuzunun BET analizi

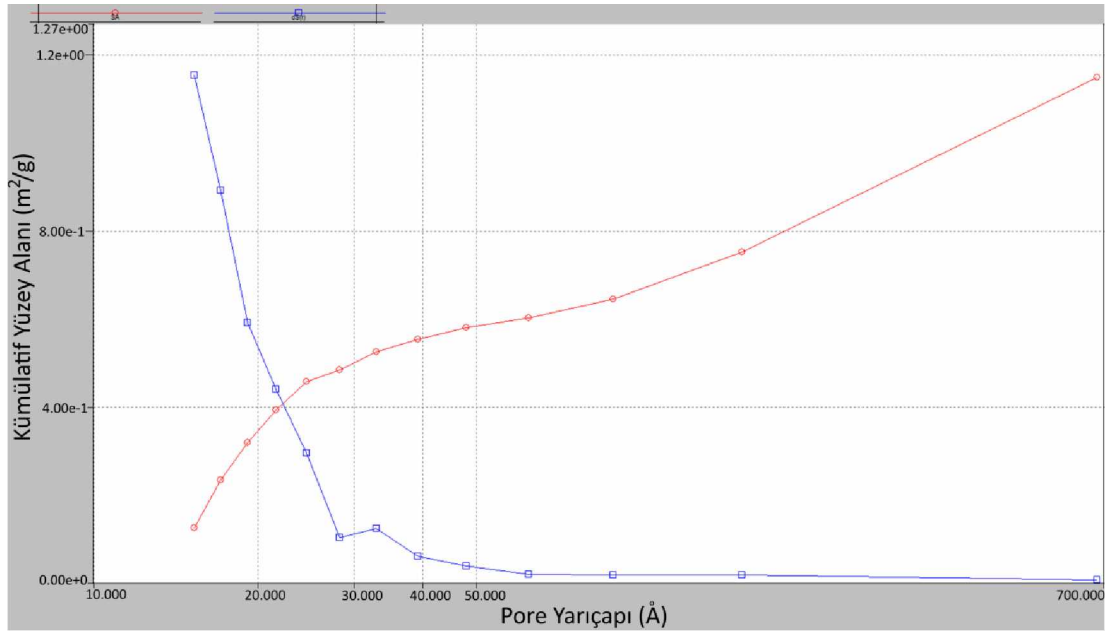


Şekil 4.27. Treonin pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği

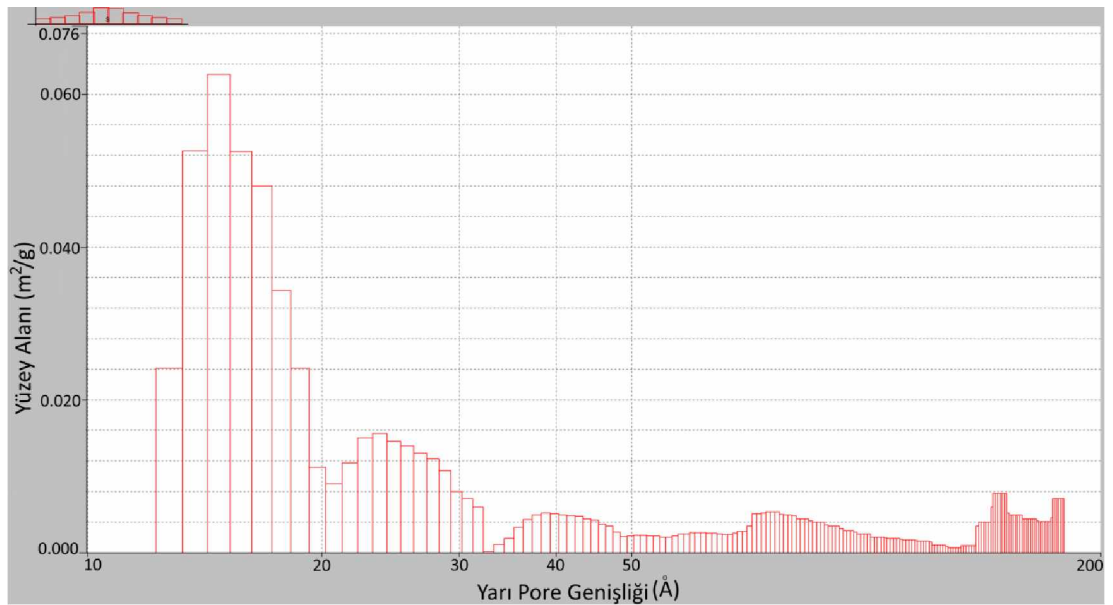


Şekil 4.28. Treonin pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği

4.5.7. Fenilalanin pentaborat tuzunun BET analizi

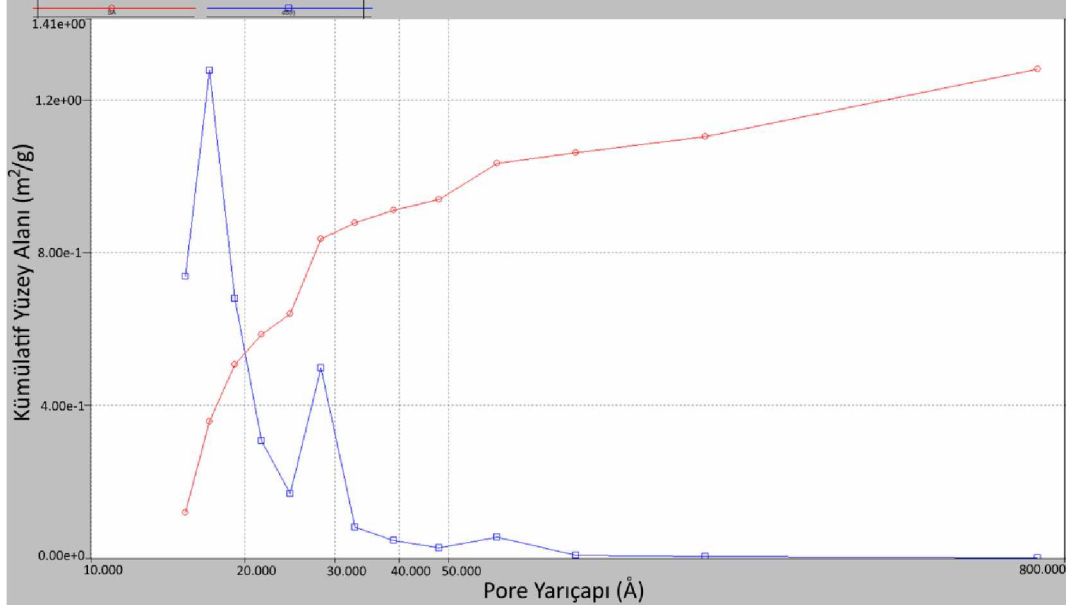


Şekil 4.29. Fenilalanin pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği

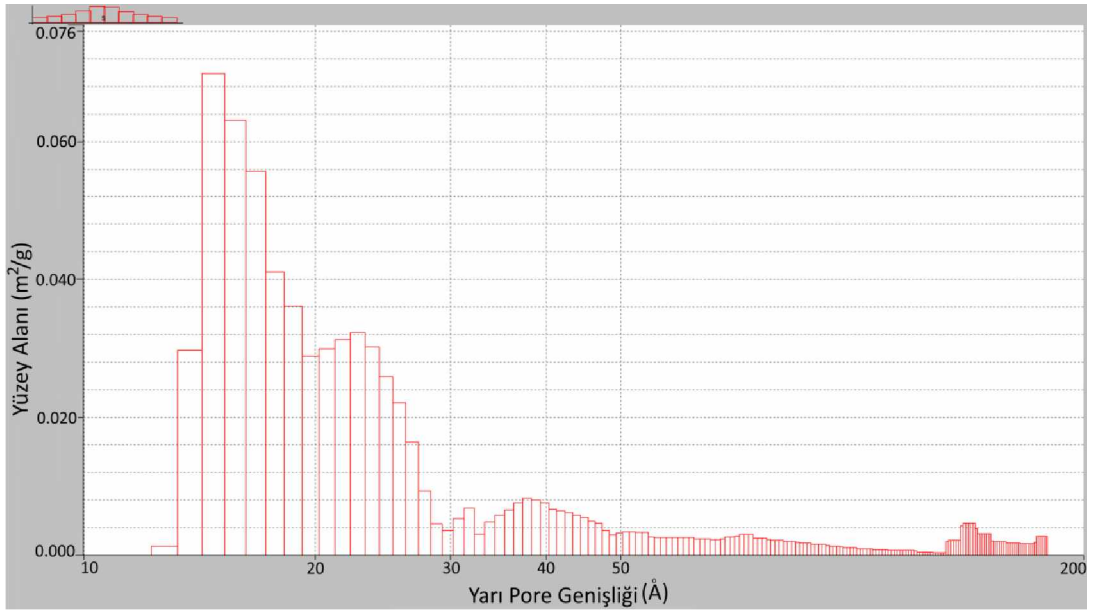


Şekil 4.30. Fenilalanin pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği

4.5.8. Lösün pentaborat tuzunun BET analizi



Şekil 4.31. Lösün pentaborat tuzunun yüzey por ölçüsü dağılımı grafiği



Şekil 4.32. Lösün pentaborat tuzunun yüzey alanı dağılım grafiği

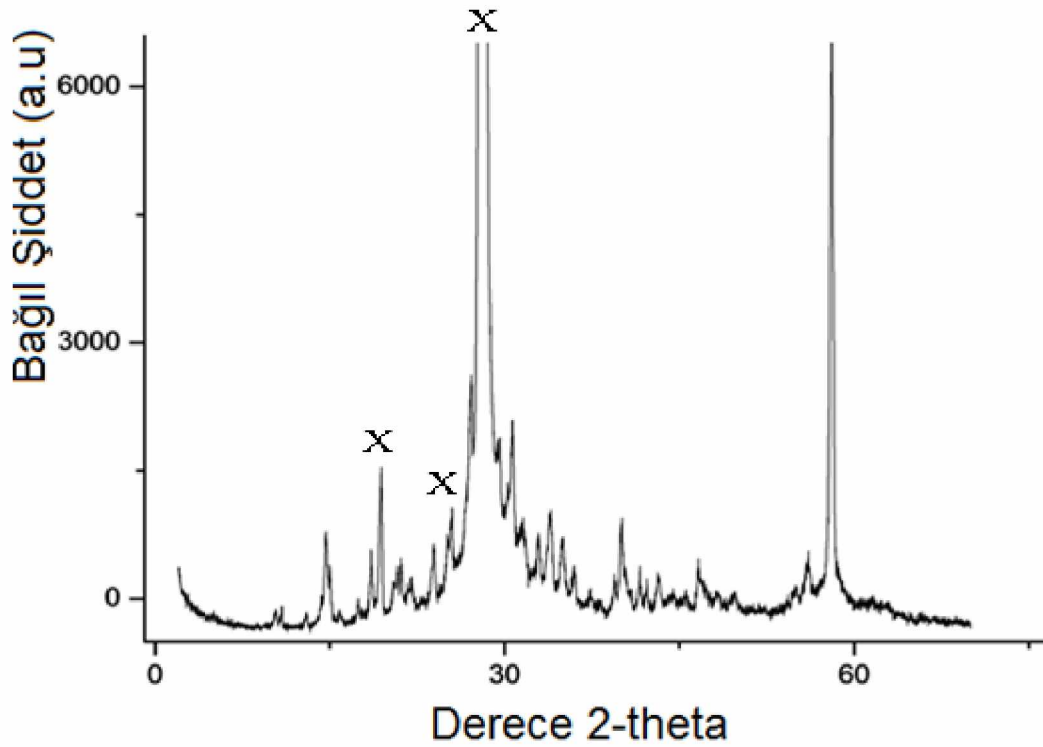
Çizelge 4.5. Pentaborat tuzlarının BET analizi yüzey alan sonuç tablosu

Pentaborat tuzlarının açık formula	Pentaborat tuzlarının kapalı formülü	Yüzey alanı (m ² /g)
I. [C ₅ H ₁₁ NO ₂][B ₅ O ₆ (OH) ₄]H ₂ O	C ₅ H ₁₇ B ₅ NO ₁₃	3,286
II. [C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂][B ₅ O ₆ (OH) ₄]1/2H ₂ O	C ₁₁ H ₁₇ B ₅ N ₂ O _{12,5}	3,586
III. [C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂][B ₅ O ₆ (OH) ₄]H ₂ O	C ₆ H ₂₀ B ₅ N ₂ O ₁₃	1,673
IV. [C ₅ H ₁₁ NO ₂ S][B ₅ O ₆ (OH) ₄]1/2H ₂ O	C ₅ H ₁₆ B ₅ NO _{12,5} S	1,923
V. [C ₆ H ₁₃ NO ₂][B ₅ O ₆ (OH) ₄]H ₂ O	C ₆ H ₂₉ B ₅ NO ₁₃	2,309
VI. [C ₄ H ₉ NO ₃][B ₅ O ₆ (OH) ₄]H ₂ O	C ₄ H ₁₅ B ₅ NO ₁₄	1,860
VII. [C ₉ H ₁₁ NO ₂][B ₅ O ₆ (OH) ₄]1/2H ₂ O	C ₉ H ₁₆ B ₅ NO _{12,5}	1,922
VIII. [C ₆ H ₁₃ NO ₂][B ₅ O ₆ (OH) ₄]1/2H ₂ O	C ₆ H ₁₈ B ₅ NO _{12,5}	1,873

BET analizi sonucu yüzey por ölçüsü (BCH) dağılım grafiği ve yüzey alanı (DFT) dağılım grafiği elde edilmiştir. Grafiklere bakıldığı zaman birbirlerine paralellik gösterdiği görülmüş ve Çizelge 4.6.'de olduğu gibi pentaborat tuzlarının farklı yüzey alan sonucu ortaya çıkmıştır. Bu verilere göre en fazla yüzey alanı **II** no'lu bileşik olan triptofan pentaborat tuzu, en az yüzey alanı ise **III** no'lu bileşik olan lizin pentaborat tuzu olduğunu söyleyebiliriz.

4.6. Toz X-ışını Kırınımı Analizi

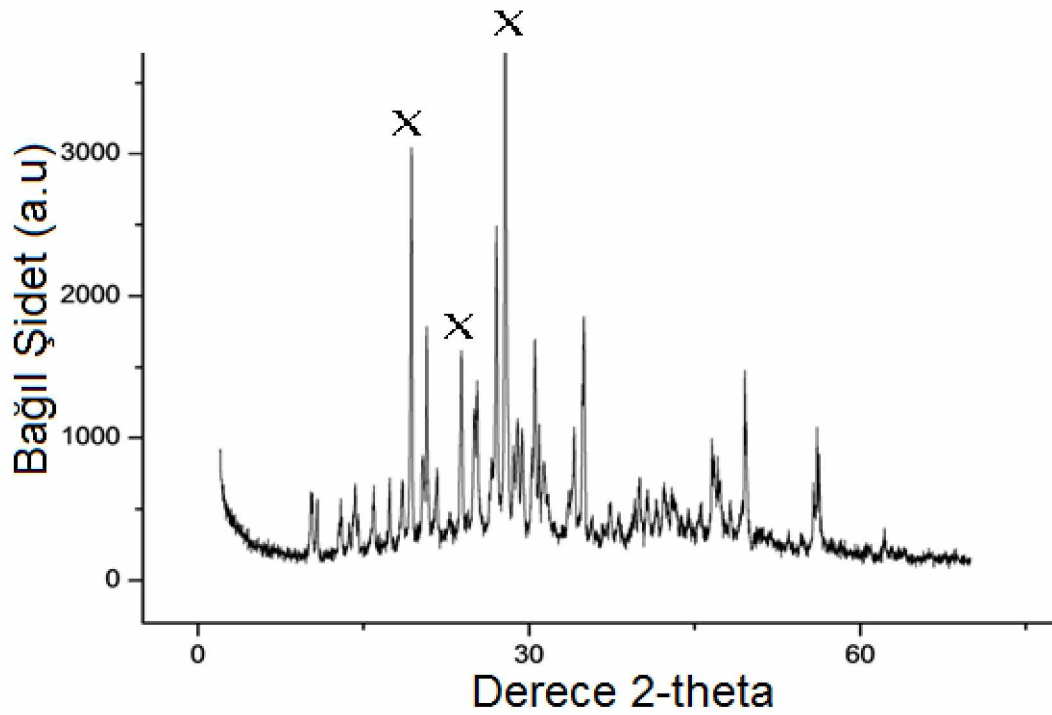
4.6.1. Valin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi



Şekil 4.33. Valin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği

Şekil 4.33'de valin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınım spektrum grafiği verilmiştir. Toz x-ışını kırınımı yöntemiyle yapısal karakterizasyonları hakkında bilgi edinilmeye çalışılan moleküllerin hepsinin kristalin yapıda oldukları ancak tek kristal yapı izole edilemediğinden kristal yapı formülü kesin olarak önerilememiştir. Sentezlenen moleküllerden valin pentaboratın kristalinitesinin diğer yapılara göre orta derecede olduğu elde edilen kırınım spektrumundan da anlaşılmaktadır. Spektrumda x işareti ile işaretlenmiş pikler pentaborat halkasının oluşumunu işaret etmektedir (Munirathnam ve Madhavan, 2009). Literatür bilgisine dayanılarak, toz x-ışını spektrumları incelendiğinde ^{11}B -NMR spektrumunun gösterdiği yapıdaki beşli pentaborat oluşumlarını desteklediğini söyleyebiliriz.

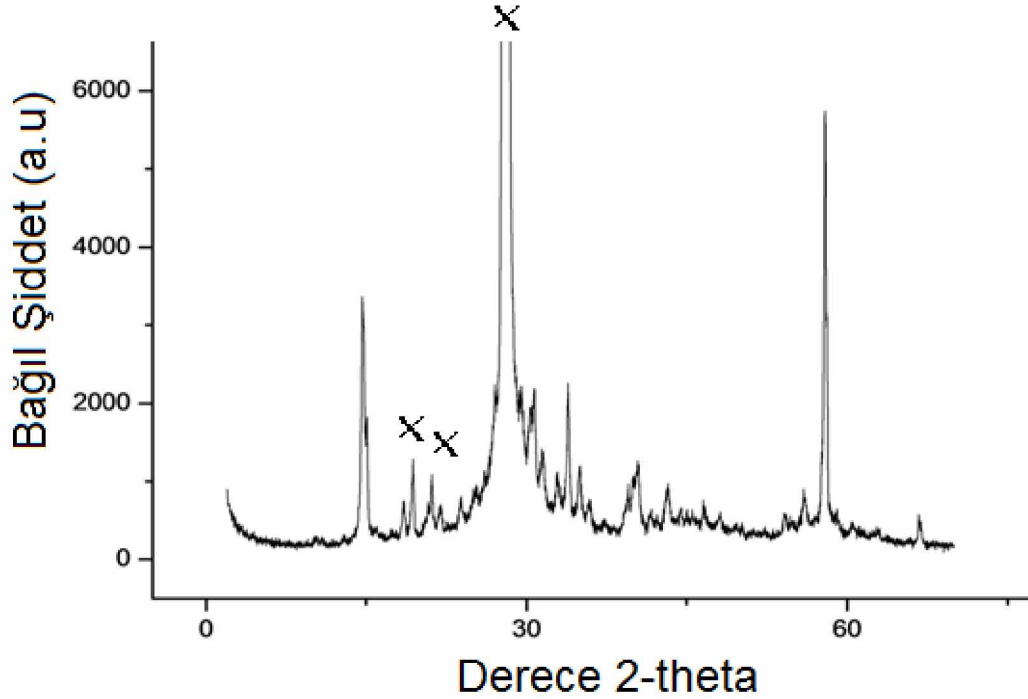
4.6.2. Triptofan pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi



Şekil 4.34. Triptofan pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği

Şekil 4.34’de triptofan pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği verilmiştir. Toz x-ışını kırınımı yöntemiyle yapısal karakterizasyonları hakkında bilgi edinilmeye çalışılan moleküllerin hepsinin kristalin yapıda oldukları ancak tek kristal yapı izole edilemediğinden kristal yapı formülü kesin olarak önerilememiştir. Spektrumda x işareti ile işaretlenmiş pikler pentaborat halkasının oluşumunu işaret etmektedir (Munirathnam ve Madhavan, 2009). Literatür bilgisine dayanılarak, toz x-ışını spektrumları incelendiğinde ^{11}B -NMR spektrumunun gösterdiği yapıdaki beşli pentaborat oluşumlarını desteklediğini söyleyebiliriz.

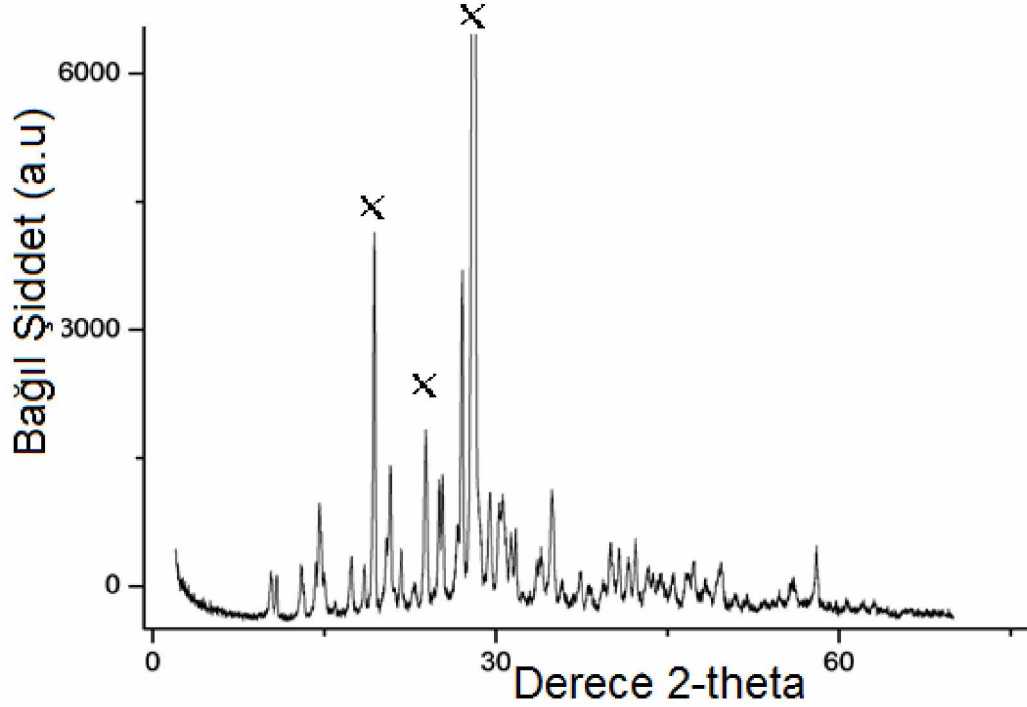
4.6.3. Lizin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi



Şekil 4.35. Lizin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği

Şekil 4.35’de lizinpentaborat tuzunun toz x-ışını kırınım spektrum grafiği verilmiştir. Toz x-ışını kırınımı yöntemiyle yapısal karakterizasyonları hakkında bilgi edinilmeye çalışılan moleküllerin hepsinin kristalin yapıda oldukları ancak tek kristal yapı izole edilemediğinden kristal yapı formülü kesin olarak önerilememiştir. Spektrumda x işareti ile işaretlenmiş pikler pentaborat halkasının oluşumunu işaret etmektedir (Munirathnam ve Madhavan, 2009). Literatür bilgisine dayanılarak, toz x-ışını spektrumları incelendiğinde ^{11}B -NMR spektrumunun gösterdiği yapıdaki beşli pentaborat oluşumlarını desteklediğini söyleyebiliriz.

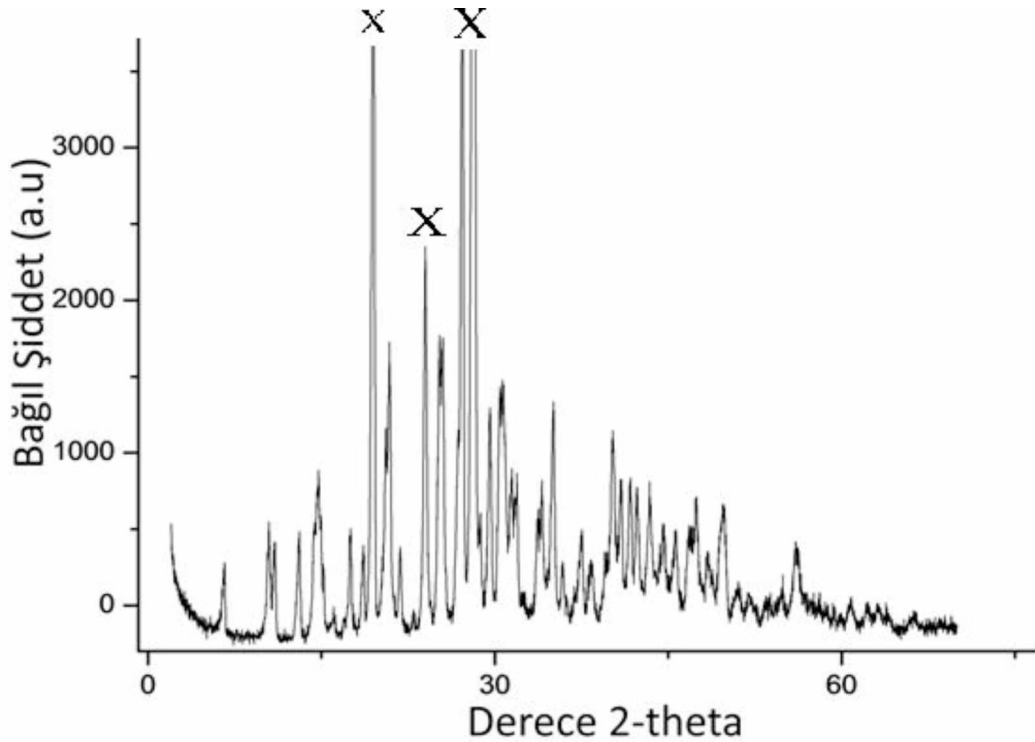
4.6.4. Metiyonin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi



Şekil 4.36. Metiyonin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği

Şekil 4.36’da metiyonin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği verilmiştir. Toz x-ışını kırınımı yöntemiyle yapısal karakterizasyonları hakkında bilgi edinilmeye çalışılan moleküllerin hepsinin kristalin yapıda oldukları ancak tek kristal yapı izole edilemediğinden kristal yapı formülü kesin olarak önerilememiştir. Spektrumda x işareti ile işaretlenmiş pikler pentaborat halkasının oluşumunu işaret etmektedir (Munirathnam ve Madhavan, 2009). Literatür bilgisine dayanılarak, toz x-ışını spektrumları incelendiğinde ^{11}B -NMR spektrumunun gösterdiği yapıdaki beşli pentaborat oluşumlarını desteklediğini söyleyebiliriz.

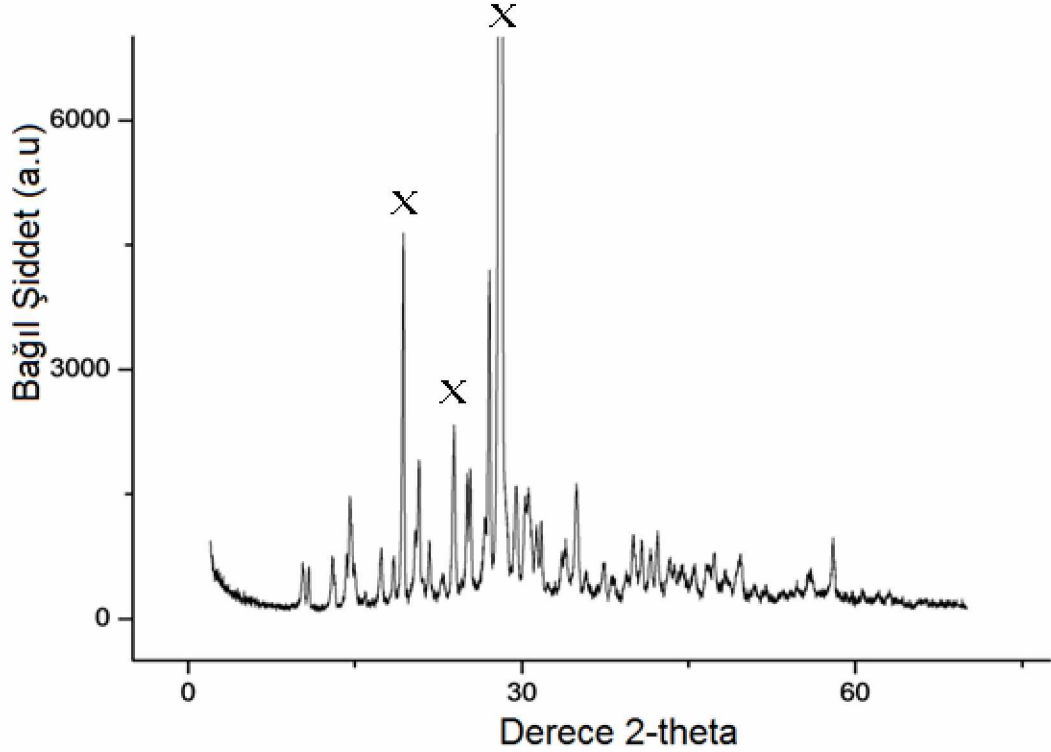
4.6.5. İzolösin pentaborat tuzunun x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi



Şekil 4.37. İzolösin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği

Şekil 4.37’de izolösin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği verilmiştir. Toz x-ışını kırınımı yöntemiyle yapısal karakterizasyonları hakkında bilgi edinilmeye çalışılan moleküllerin hepsinin kristalin yapıda oldukları ancak tek kristal yapı izole edilemediğinden kristal yapı formülü kesin olarak önerilememiştir. Spektrumda x işareti ile işaretlenmiş pikler pentaborat halkasının oluşumunu işaret etmektedir (Munirathnam ve Madhavan, 2009). Literatür bilgisine dayanılarak, toz x-ışını spektrumları incelendiğinde ^{11}B -NMR spektrumunun gösterdiği yapıdaki beşli pentaborat oluşumlarını desteklediğini söyleyebiliriz.

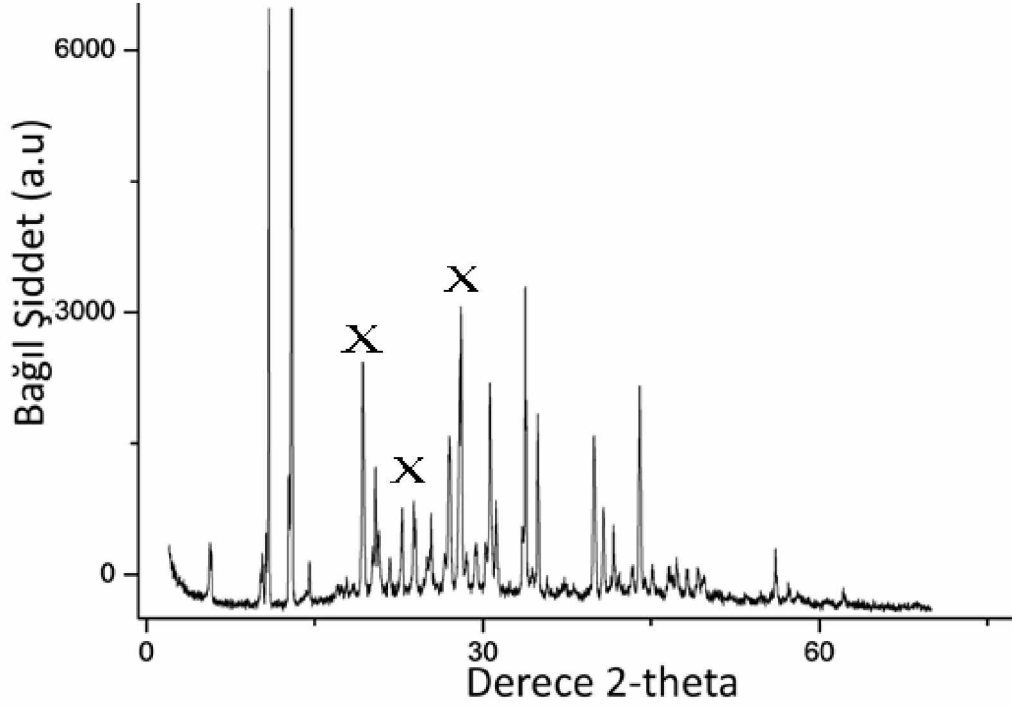
4.6.6. Treonin pentaborat tuzunun x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi



Şekil 4.38. Treonin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği

Şekil 4.38'de treonin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği verilmiştir. Toz x-ışını kırınımı yöntemiyle yapısal karakterizasyonları hakkında bilgi edinilmeye çalışılan moleküllerin hepsinin kristalin yapıda oldukları ancak tek kristal yapı izole edilemediğinden kristal yapı formülü kesin olarak önerilememiştir. Spektrumda x işareti ile işaretlenmiş pikler pentaborat halkasının oluşumunu işaret etmektedir (Munirathnam ve Madhavan, 2009). Literatür bilgisine dayanılarak, toz x-ışını spektrumları incelendiğinde ^{11}B -NMR spektrumunun gösterdiği yapıdaki beşli pentaborat oluşumlarını desteklediğini söyleyebiliriz.

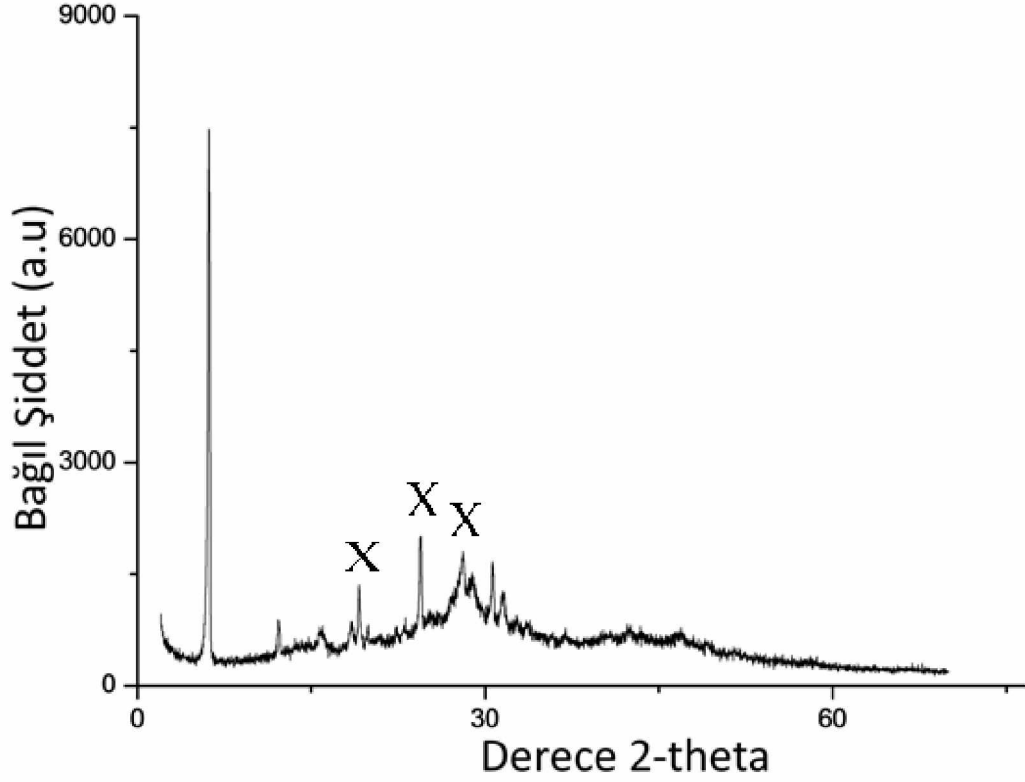
4.6.7. Fenilalanin pentaborat tuzunun x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi



Şekil 4.39. Fenilalanin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınımı spektrum grafiği

Şekil 4.39’da fenilalanin pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınım spektrum grafiği verilmiştir. Toz x-ışını kırınımı yöntemiyle yapısal karakterizasyonları hakkında bilgi edinilmeye çalışılan moleküllerin hepsinin kristalin yapıda oldukları ancak tek kristal yapı izole edilemediğinden kristal yapı formülü kesin olarak önerilememiştir. Spektrumda x işareti ile işaretlenmiş pikler pentaborat halkasının oluşumunu işaret etmektedir (Munirathnam ve Madhavan, 2009). Literatür bilgisine dayanılarak, toz x-ışını spektrumları incelendiğinde ^{11}B -NMR spektrumunun gösterdiği yapıdaki beşli pentaborat oluşumlarını desteklediğini söyleyebiliriz.

4.6.8. Lösın pentaborat tuzunun x-ışını kırınımı spektroskopisi analizi

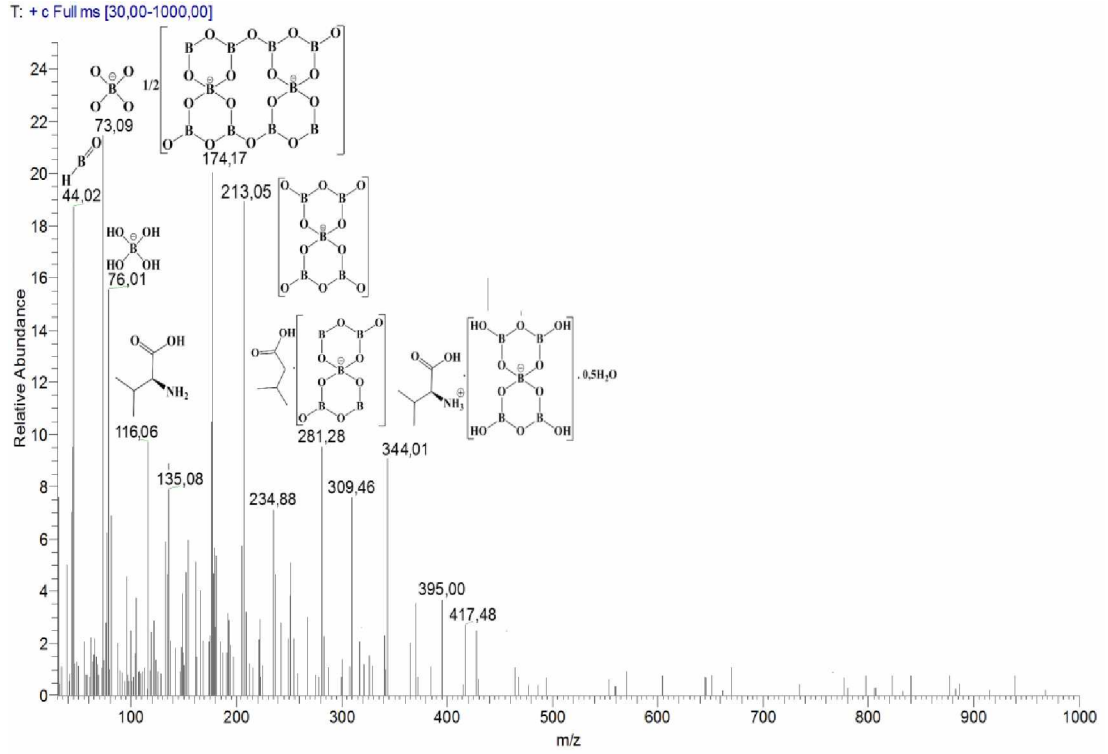


Şekil 4.40. Lösın pentaborat tuzunun toz x- ışını kırınımı spektrum grafiği

Şekil 4.40'da lösın pentaborat tuzunun toz x-ışını kırınım spektrum grafiği verilmiştir. Toz x-ışını kırınımı yöntemiyle yapısal karakterizasyonları hakkında bilgi edinilmeye çalışılan moleküllerin hepsinin kristalin yapıda oldukları ancak tek kristal yapı izole edilemediğinden kristal yapı formülü kesin olarak önerilememiştir. Spektrumda x işareti ile işaretlenmiş pikler pentaborat halkasının oluşumunu işaret etmektedir (Munirathnam ve Madhavan, 2009). Literatür bilgisine dayanılarak, toz x-ışını spektrumları incelendiğinde ^{11}B -NMR spektrumunun gösterdiği yapıdaki beşli pentaborat oluşumlarını desteklediğini söyleyebiliriz. Bu sonuçlara göre kristalinitesi en iyi olan izolösın pentaborat tuzu en zayıf olan ise lösın pentaborat tuzudur.

4.7. Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi Analizi

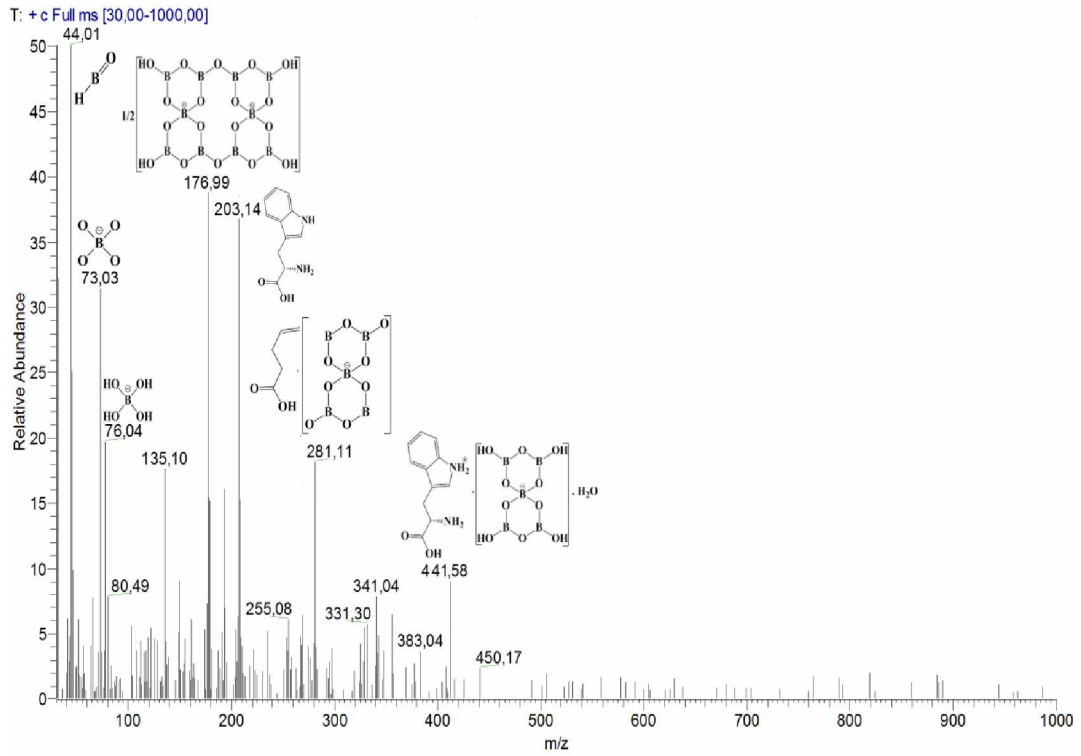
4.7.1. Valin pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi



Şekil 4.41. Valin pentaborat tuzunun GC- MS analiz grafiği

Valin pentaborat tuzunun GC-MS cihazıyla analiz edilmiştir. Analiz sonucunda Şekil 4.41'de görüldüğü gibi kütle/yük (m/z) oranına karşı bağlı verimlilik grafiği elde edilmiştir. Kütle/yük (m/z) oranına karşı bağlı verimlilik grafiğine göre 44,02 m/z değerinde bor hidroksit, 73,09 m/z bor tetraoksit, 76,01 m/z bortetrahidroksit, 116,06 m/z valin aminoasit bileşiği ve 174,17 m/z 1/2 mol dekaborat için iyon piki olarak yorumlanabilir. 213,05 m/z oranında pentaborat, 344,01 m/z oranında ise valin pentaborat bileşiği için moleküler iyon piki olarak değerlendirilebilecek bir pik tespit edildiği söylenebilir.

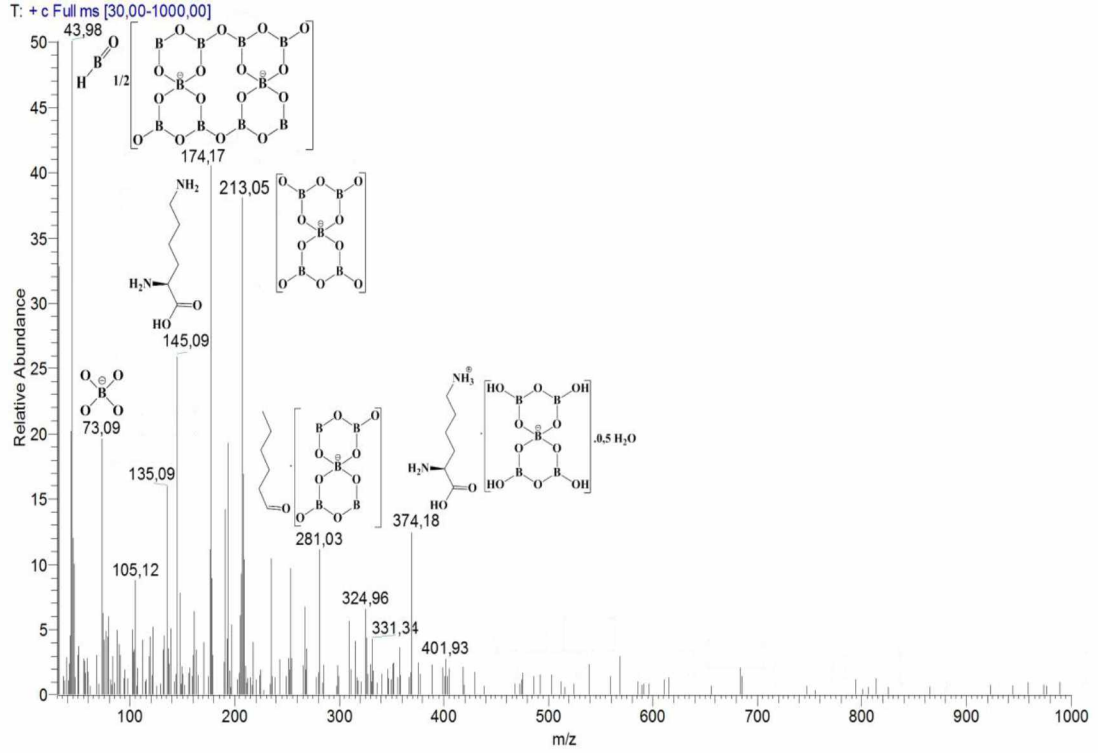
4.7.2. Triptofan pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi



Şekil 4.42. Triptofan pentaborat tuzunun GC-MS analiz grafiği

Treonin pentaborat tuzunun GC-MS cihazıyla analiz edilmiştir. Analiz sonucunda Şekil 4.42’de görüldüğü gibi kütle/yük (m/z) oranına karşı bağıl verimlilik grafiği elde edilmiştir. Kütle/yük (m/z) oranına karşı bağıl verimlilik grafiğine göre 44,01 m/z değerinde bor hidroksit, 73,03 m/z bor tetraoksit, 76,04 m/z bor tetrahidrokoksit 203,14 m/z triptofan aminoasit bileşiği ve 176,99 m/z oranında 1/2 mol dekaborat iyon piki olarak yorumlanabilir. 441,58 m/z oranında ise triptofan pentaborat bileşiği için moleküler iyon piki olarak değerlendirilebilecek bir pik tespit edildiği söylenebilir.

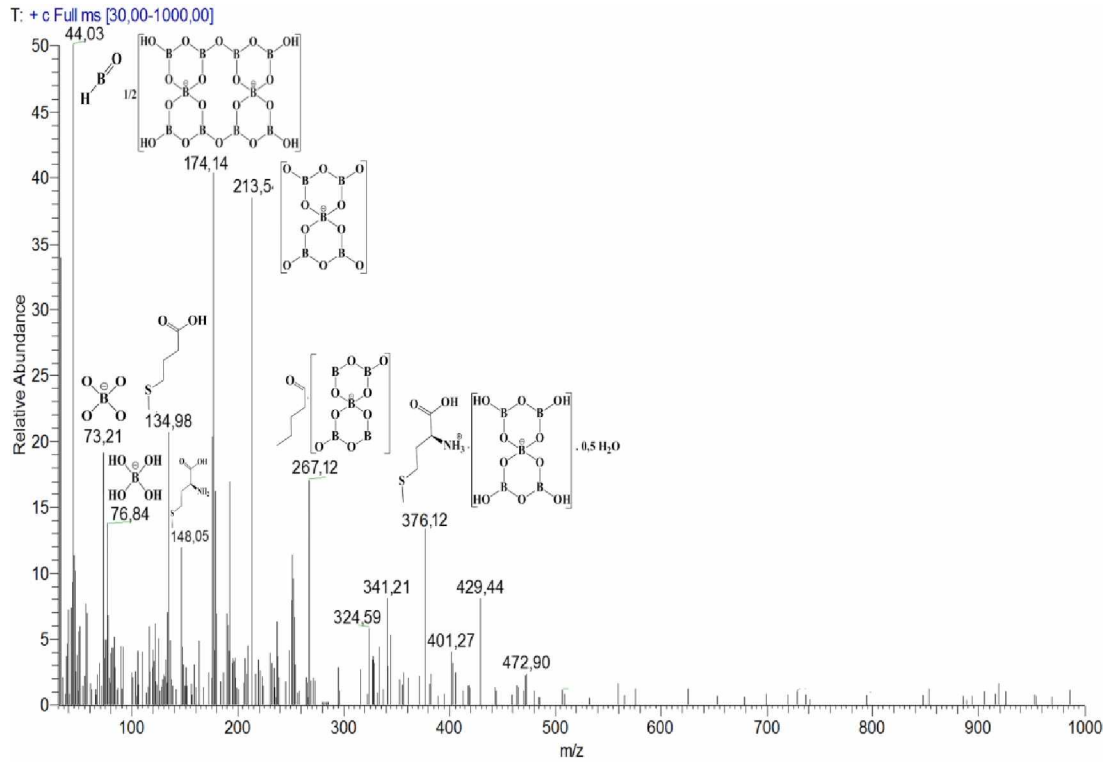
4.7.3. Lizin pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi



Şekil 4.43. Lizin pentaborat tuzunun GC-MS analiz grafiği

Lizin pentaborat tuzunun GC-MS cihazıyla analiz edilmiştir. Analiz sonucuda Şekil 4.43'de görüldüğü gibi kütle/yük (m/z) oranına karşı bağıl verimlilik grafiği elde edilmiştir. Kütle/yük (m/z) oranına karşı bağıl verimlilik grafiğine göre 43,98 m/z değerinde bor hidroksit, 73,09 m/z bor tetraoksit, 145,09 m/z lizin aminoasit bileşigi ve 174,17 m/z 1/2 mol dekaborat iyon piki olarak yorumlanabilir. 213,05 m/z pentaborat, 374,18 m/z ise lizin pentaborat bileşigi için moleküler iyon piki olarak değerlendirilebilecek bir pik tespit edildiği söylenebilir.

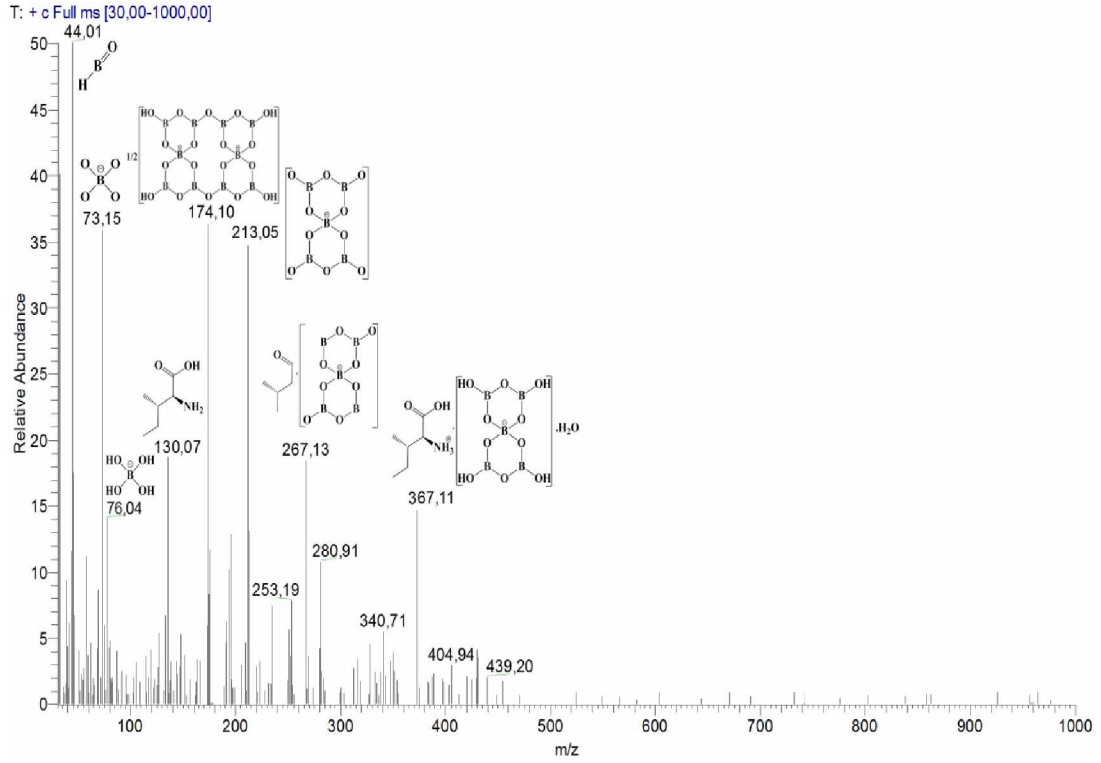
4.7.4. Metiyonin pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi



Şekil 4.44. Metiyonin pentaborat tuzunun GC-MS analiz grafiği

Metiyonin pentaborat tuzunun GC-MS cihazıyla analiz edilmiştir. Analiz sonucunda Şekil 4.44'de görüldüğü gibi kütle/yük (m/z) oranına karşı bağıl verimlilik grafiği elde edilmiştir. Kütle/yük (m/z) oranına karşı bağıl verimlilik grafiğine göre 44,03 m/z değerinde bor hidroksit, 73,21 m/z bor tetraoksit, 148,05 m/z metiyonin aminoasiti ve 174,14 m/z 1/2 mol dekaborat için iyon piki olarak yorumlanabilir. 213,5 m/z pentaborat, 376,12 m/z metiyonin pentaborat bileşiği için moleküler iyon piki olarak değerlendirilebilecek bir pik tespit edildiği söylenebilir.

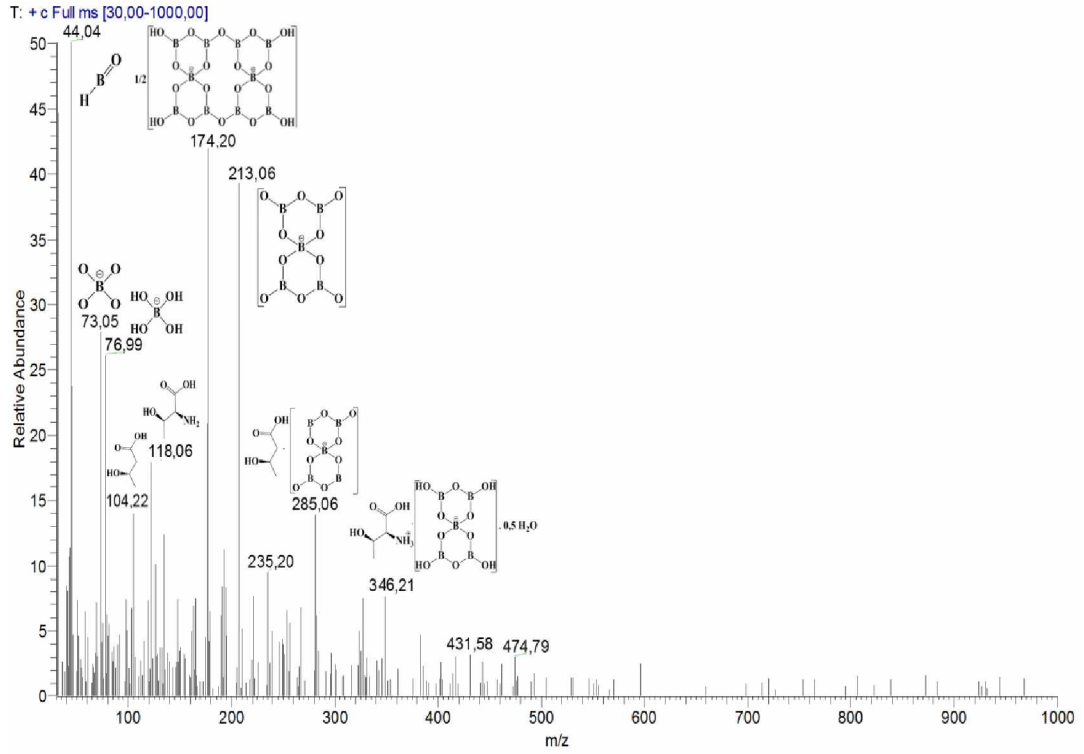
4.7.5. İzolösün pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi



Şekil 4.45. İzolösün pentaborat tuzunun GC-MS analiz grafiği

İzolösün pentaborat tuzunun GC-MS cihazıyla analiz edilmiştir. Analiz sonucunda Şekil 4.45’de görüldüğü gibi kütle/yük (m/z) oranına karşı bağıl verimlilik grafiği elde edilmiştir. Kütle/yük (m/z) oranına karşı bağıl verimlilik grafiğine göre 44,01 m/z değerinde bor hidroksit, 73,15 m/z bor tetraoksit, 76,04 m/z bor tetrahidroksit, 130,07 m/z izolösün aminoasit bileşiği ve 174,14 m/z 1/2 mol dekaborat için iyon piki olarak yorumlanabilir. 213,15 m/z pentaborat, 367,11 m/z ise izolösün pentaborat bileşiği için moleküler iyon piki olarak değerlendirilebilecek bir pik tespit edildiği söylenebilir.

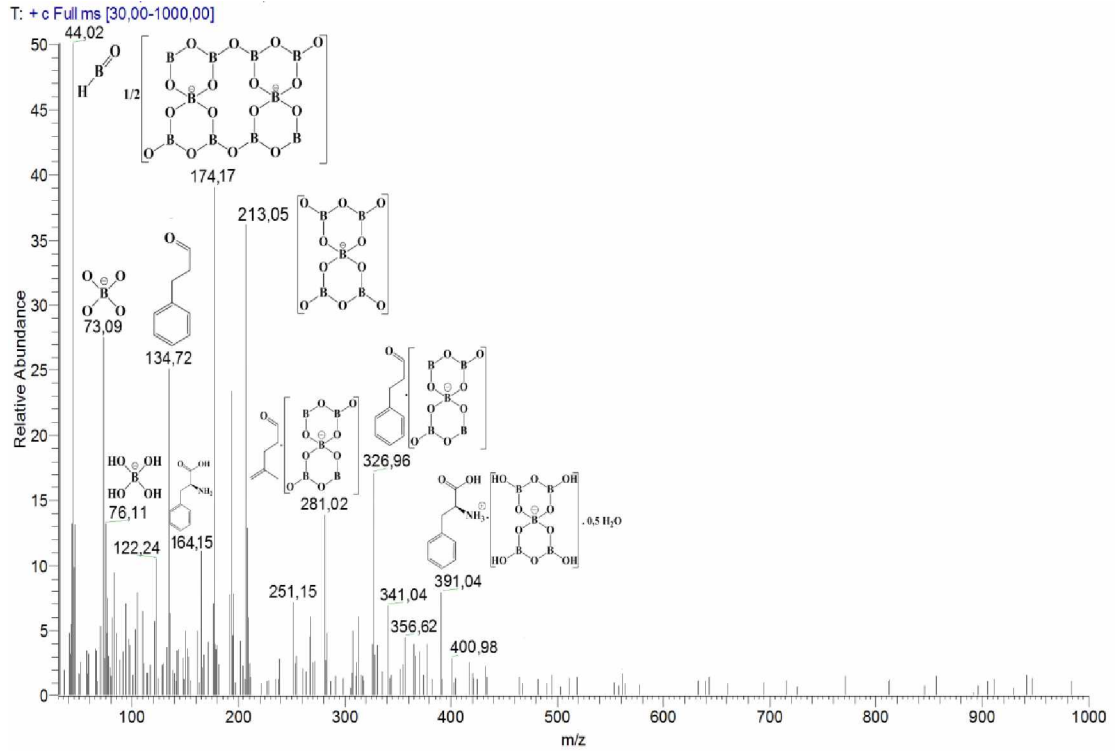
4.7.6. Treonin pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi



Şekil 4.46. Treonin pentaborat tuzu GC-MS analiz grafiği

Treonin pentaborat tuzu GC-MS cihazıyla analiz edilmiştir. Analiz sonucunda Şekil 4.46’de görüldüğü gibi kütle/yük (m/z) oranına karşı bağıl verimlilik grafiği elde edilmiştir. Kütle/yük (m/z) oranına karşı bağıl verimlilik grafiğine göre 44,04 m/z değerinde bor hidroksit, 73,05 m/z bor tetraoksit, 76,99 m/z bor tetrahidroksit, 118,06 m/z oranında treonin aminoasit bileşiği ve 174,20 m/z 1/2 mol dekaborat için iyon piki olarak yorumlanabilir. 213,06 m/z oranında pentaborat, 346,21 m/z oranında ise treonin pentaborat bileşiği için moleküler iyon piki olarak değerlendirilebilecek bir pik tespit edildiği söylenebilir.

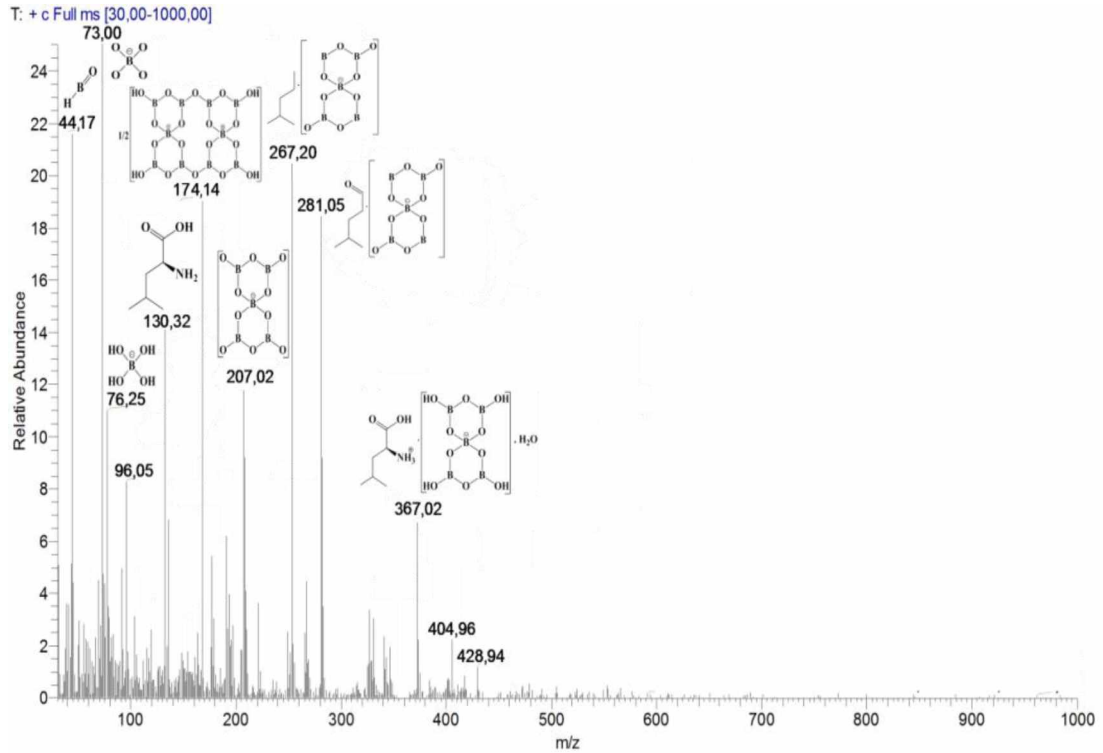
4.7.7. Fenilalanin pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi



Şekil 4.47. Fenilalanin pentaborat tuzu GC-MS analiz grafiği

Fenilalanin pentaborat tuzu GC-MS cihazıyla analiz edilmiştir. Analiz sonucunda Şekil 4.47’de görüldüğü gibi Kütle/yük (m/z) oranına karşı bağıl verimlilik grafiği elde edilmiştir. Kütle/yük (m/z) oranına karşı bağıl verimlilik grafiğine göre 44,02 m/z değerinde bor hidroksit, 73,09 m/z bor tetraoksit, 76,11 m/z bor tetra hidroksit, 164,15 m/z fenilalanin aminoasiti, 174,17 m/z 1/2 mol dekaborat için iyon piki elde edildiği yorumlanabilir. 213,5 m/z pentaborat, 391,04 m/z ise fenilalanin pentaborat bileşiği için moleküler iyon piki olarak değerlendirilebilecek bir pik tespit edildiği söylenebilir.

4.7.8. Lösin pentaborat tuzunun gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizi



Şekil 4.48. Lösin pentaborat tuzunun GC-MS analiz grafiği

Lösin pentaborat tuzunun GC-MS cihazıyla analiz edilmiştir. Analiz sonucunda Şekil 4.48'de görüldüğü gibi kütle/yük (m/z) oranına karşı bağıl verimlilik grafiği elde edilmiştir. Kütle/yük (m/z) oranına karşı bağıl verimlilik grafiğine göre 44,17 m/z değerinde bor hidroksit, 73,00 m/z bor tetraoksit, 76,25 m/z bor tetrahidroksit 130,32 m/z oranında lösin aminoasit bileşiği ve 174,14 m/z 1/2 mol dekaborat bozulmaya için iyon piki olarak yorumlanabilir. 207,02 m/z oranında pentaborat ve 367,02 m/z oranında ise Lösin pentaborat bileşiği için moleküler iyon piki olarak değerlendirilebilecek bir pik tespit edildiği söylenebilir.

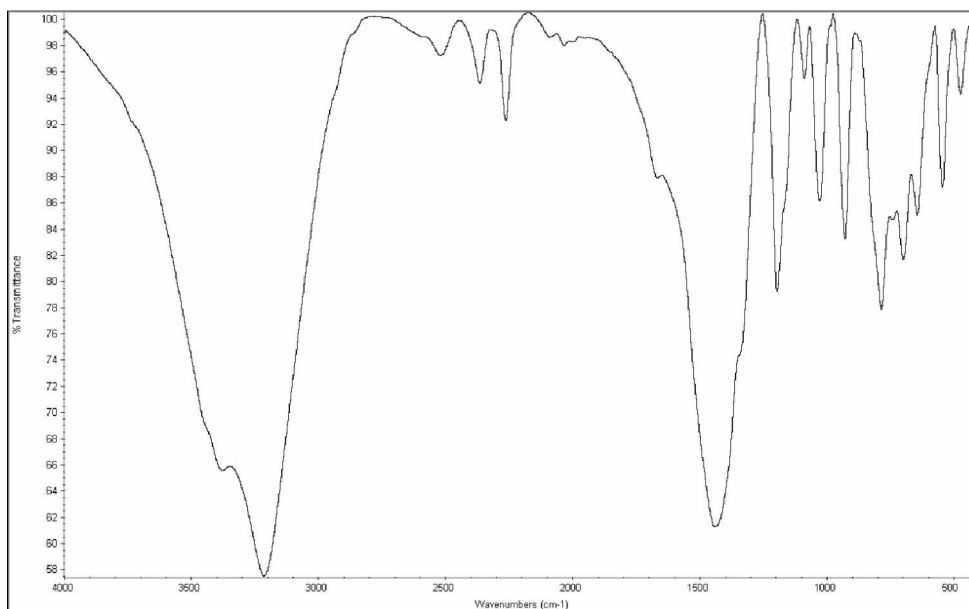
Çizelge 4.6. GC-MS analizi sonucu

Pentaborat tuzlarının açık ve kapalı kimyasal formula		Moleküler iyon piki (m/z)
I.	$[C_5H_{11}NO_2][B_5O_6(OH)_4]H_2O$ $C_5H_{17}B_5NO_{13}$	344,01 m/z
II.	$[C_{11}H_{12}N_2O_2][B_5O_6(OH)_4]1/2H_2O$ $C_{11}H_{17}B_5N_2O_{12,5}$	441,58 m/z
III.	$[C_6H_{14}N_2O_2][B_5O_6(OH)_4]H_2O$ $C_6H_{20}B_5N_2O_{13}$	374,18 m/z
IV.	$[C_5H_{11}NO_2S][B_5O_6(OH)_4]1/2H_2O$ $C_5H_{16}B_5NO_{12,5}S$	376,12 m/z
V.	$[C_6H_{13}NO_2][B_5O_6(OH)_4]H_2O$ $C_6H_{29}B_5NO_{13}$	367,11 m/z
VI.	$[C_4H_9NO_3][B_5O_6(OH)_4]H_2O$ $C_4H_{15}B_5NO_{14}$	348,21 m/z
VII.	$[C_9H_{11}NO_2][B_5O_6(OH)_4]1/2H_2O$ $C_9H_{16}B_5NO_{12,5}$	391,04 m/z
VIII.	$[C_6H_{13}NO_2][B_5O_6(OH)_4]1/2H_2O$ $C_6H_{18}B_5NO_{12,5}$	367,02 m/z

VIII no'lu Lösün pentaborat ile **V** no'lu izolösün pentaborat yapılarının kütle yük oranı yaklaşık aynı değerin almasının sebebi izomerliklerinden kaynaklanmaktadır. Fakat izolösün pentaboratın lösüne göre 0,9 m/z oranı kadar yüksek çıkması izolösündeki $-CH_3$ grubunun alfa karbonuna yakın olması ve bu sayede iyonlaşmanın daha zor olmasına bağlanabilir.

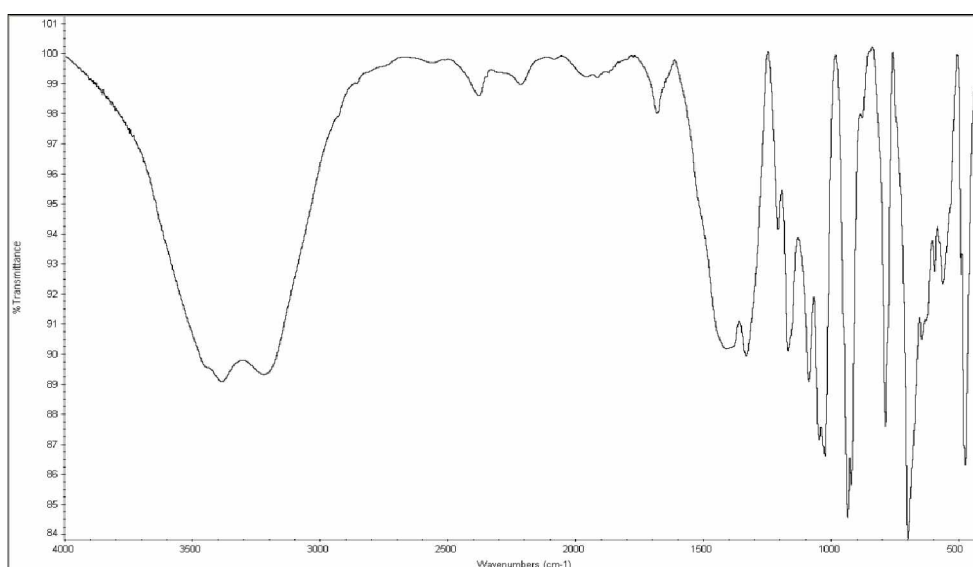
4.8. FT-IR Spektroskopisi

4.8.1. Valin pentaborat



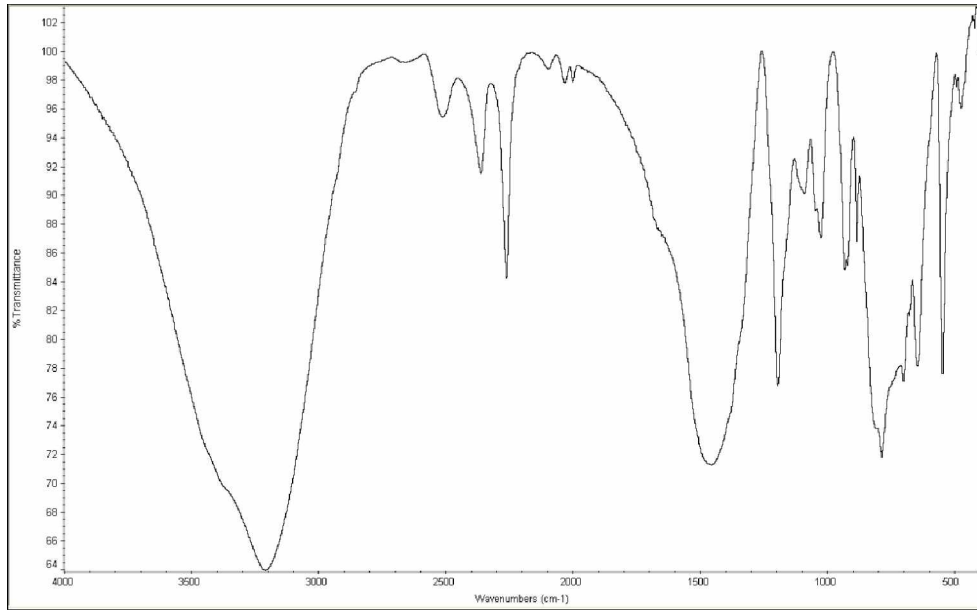
Şekil 4.49. Valin pentaborat FT-IR spektrumu

4.8.2. Triptofan pentaborat



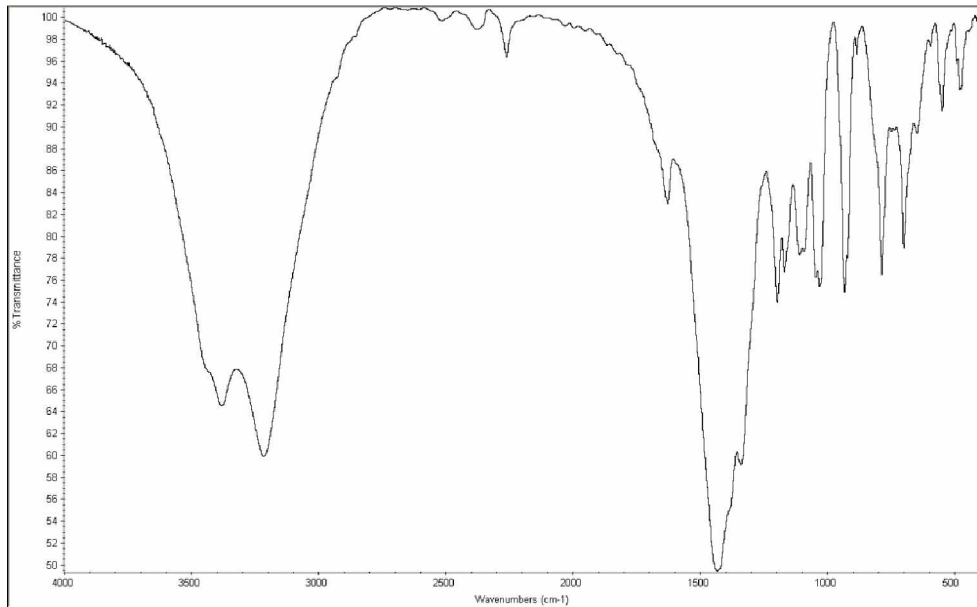
Şekil 4.50. Triptofan pentaborat FT-IR spektrum

4.8.3. Lizin pentaborat



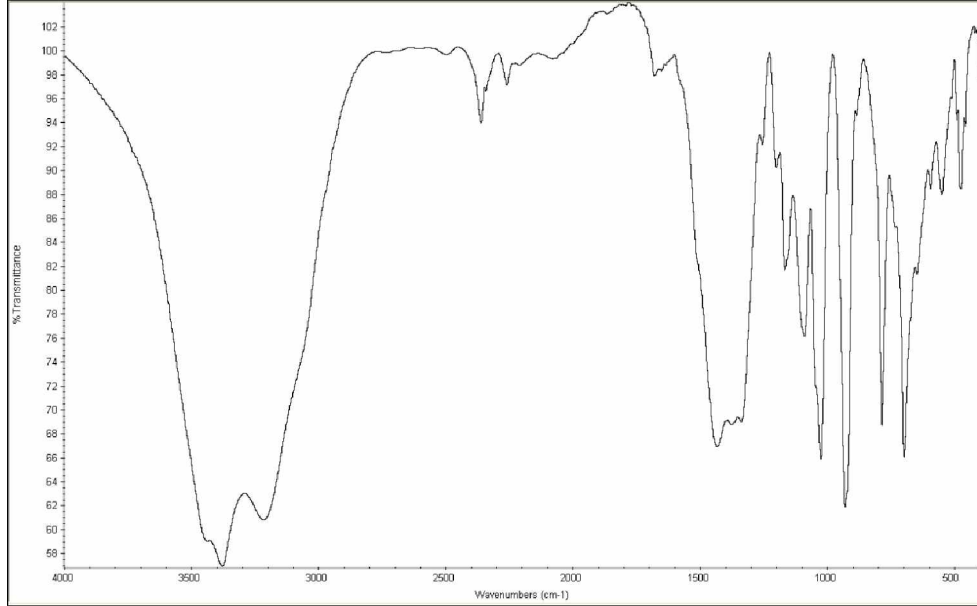
Şekil 4.51. Lizin pentaborat FT-IR spektrumu

4.8.4. Metiyonin pentaborat



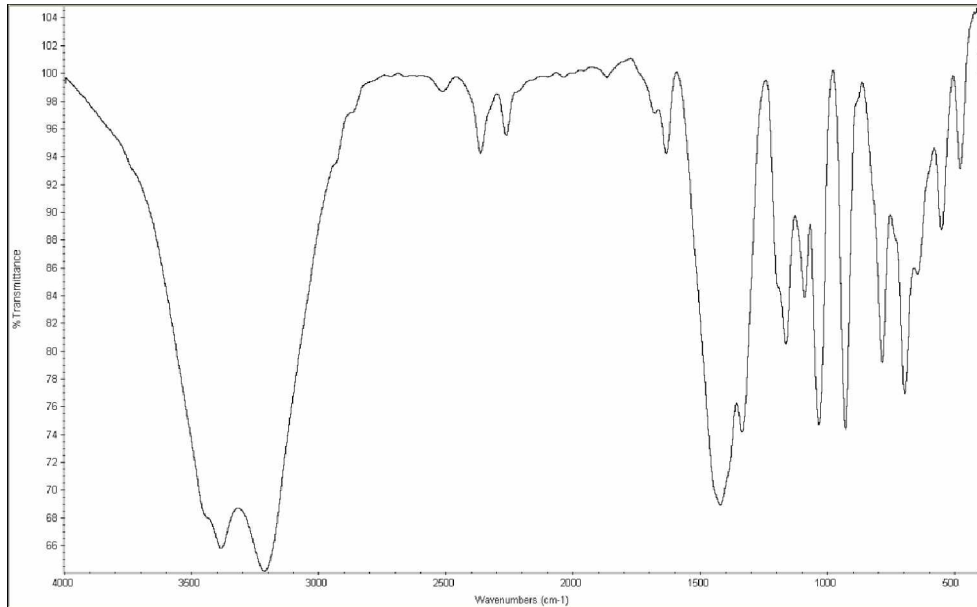
Şekil 4.52. Metiyonin pentaborat FT-IR spektrum

4.8.5. İzolösün pentaborat



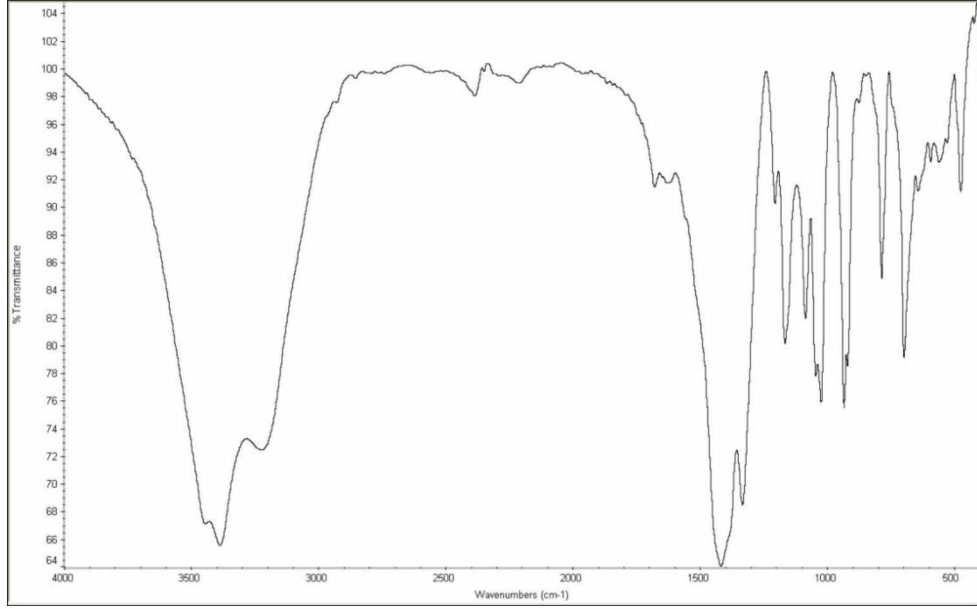
Şekil 4.53. İzolösün pentaborat FT-IR spektrumu

4.8.6. Treonin pentaborat



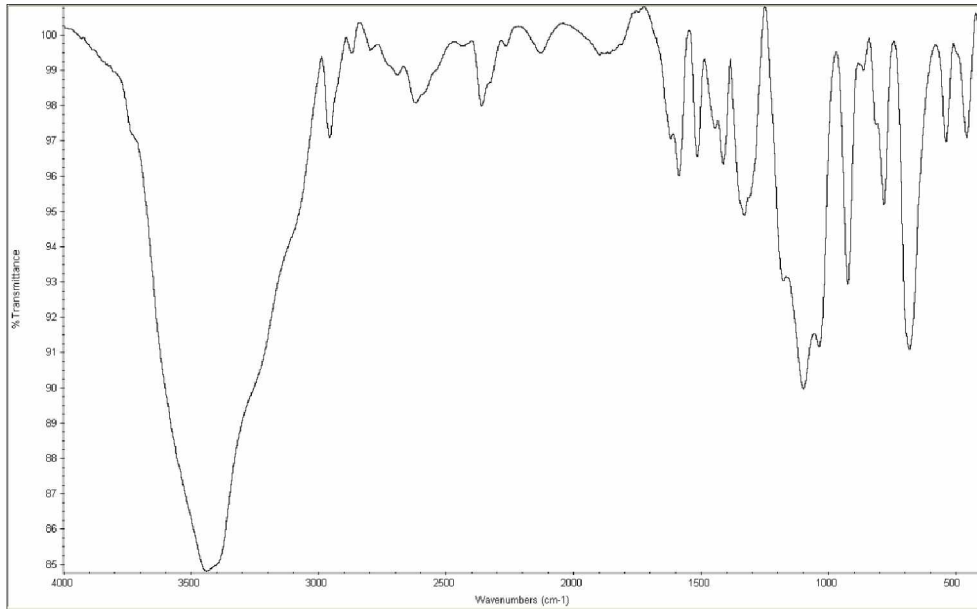
Şekil 4.54. Treonin pentaborat FT-IR spektrumu

4.8.7. Fenilalanin pentaborat



Şekil 4.55. Fenilalanin pentaborat FT-IR spektrumu

4.8.8. Lösin pentaborat



Şekil 4.56. Lösin pentaborat FT-IR spektrumu

Çizelge 4.7. FT-IR sonuç verileri

Gruplar	Valin Pentaborat	Triptofan Pentaborat	Lizin Pentaborat	Metiyonin Pentaborat	İzolösin Pentaborat	Treonin Pentaborat	Fenilalanin Pentaborat	Lösin Pentaborat
$\nu(-OH)_{H_2O}$	3378 cm^{-1}	3387 cm^{-1}	-	3380 cm^{-1}	3379 cm^{-1}	3383 cm^{-1}	3446 cm^{-1}	3439 cm^{-1}
$\nu(-NH)$	3214 cm^{-1}	3220 cm^{-1}	3208 cm^{-1}	3216 cm^{-1}	3216 cm^{-1}	3213 cm^{-1}	3388 cm^{-1}	-
$\nu(-NH_2)$	1666 cm^{-1}	1680 cm^{-1}	1690 cm^{-1}	1626 cm^{-1}	1680 cm^{-1}	1678 cm^{-1}	1679 cm^{-1}	1619 cm^{-1}
$\nu(-B-O)_{BO_3}$	698 cm^{-1}	696 cm^{-1}	699 cm^{-1}	698 cm^{-1}	696 cm^{-1}	694 cm^{-1}	696 cm^{-1}	682 cm^{-1}
$\nu(-B-O)_{BO_3asym}$	1439 cm^{-1}	1409 cm^{-1}	1455 cm^{-1}	1432 cm^{-1}	1432 cm^{-1}	1420 cm^{-1}	1416 cm^{-1}	1444 cm^{-1}
$\nu(-B-O)_{BO_3sym}$	-	1331 cm^{-1}	-	1338 cm^{-1}	1338 cm^{-1}	1334 cm^{-1}	1333 cm^{-1}	1329 cm^{-1}
$\nu(-B-O-H)$	1199 cm^{-1} - 1166 cm^{-1}	1194 cm^{-1}	1167 cm^{-1}	1193 cm^{-1}	1195 cm^{-1} - 1167 cm^{-1}	1162 cm^{-1}	1165 cm^{-1}	1176 cm^{-1}
$\nu(-B-O)_{BO_4asym}$	1026 cm^{-1}	1022 cm^{-1}	1024 cm^{-1}	1029 cm^{-1}	1024 cm^{-1}	1032 cm^{-1}	1023 cm^{-1}	1035 cm^{-1}
$\nu(-B-O)_{BO_4sym}$	927 cm^{-1}	918 cm^{-1}	919 cm^{-1}	920 cm^{-1}	929 cm^{-1}	927 cm^{-1}	919 cm^{-1}	923 cm^{-1}

Valin, triptofan, lizin, metiyonin, izölösün, treonin, fenilalanin ve lösün türevi pentaboratların FT-IR spektrumları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Arjinin ve histidin pentaboratların BO_3 yapısında bulunan B–O için sırasıyla 1419 ve 1310 cm^{-1} dalga aralığında güçlü simetrik ve asimetric pikler vermektedir (Weir ve Schroeder 1964; Krough-Moe, 1965; Weir ve ark., 1966; Yang ve ark., 2011; Köse ve ark., 2012). Bu bilgiden yola çıkarak sentezlenen valin, triptofan, lizin, metiyonin, izölösün, treonin, fenilalanin ve lösün pentaboratlar bileşiklerin vermiş olduğu BO_3 yapısında bulunan B–O bağı güçlü asimetric pikleri ise sırasıyla 1439 / 1409 / 1455 / 1432 / 1432 / 1420 / 1416 / 1444 cm^{-1} ’dir. Simetric pikler ise; 1331 / 1338 / 1338 / 1334 / 1333 / 1329 cm^{-1} ’dir. Burada sırasıyla valin ve lizin pentaborat yapılarındaki asimetric pikleri güçlü simetric pik tarafından perdelendiğinden bulunamamıştır.

Histidin pentaborat bileşiği için 1030, 919 ve 901 cm^{-1} , arjinin pentaborat için 1022, 923 ve 905 cm^{-1} dalga boylarında BO_4 ait B–O yapısının simetric ve asimetric pikler verirler. (Weir ve Schroeder 1964; Krough-Moe, 1965; Weir ve ark., 1966; Yang ve ark., 2011; Köse ve ark., 2012). Bu bilgiden yola çıkarak sentezlenen valin, triptofan, lizin, metiyonin, izölösün, treonin, fenilalanin ve lösün pentaboratlar bileşiklerin vermiş olduğu BO_4^- yapısında bulunan B–O bağı güçlü asimetric pikler ise sırasıyla 1026 / 1022 / 1024 / 1029 / 1024 / 1032 / 1023 / 1035 cm^{-1} ’dir. Simetric pikler ise; 927 / 918 / 919 / 920 / 929 / 927 / 919 / 923 cm^{-1} ’dir. B–O–H yapısında meydana gelen düzlem içi bükülme pikleri histidin pentaborat için 1188 cm^{-1} ve arjinin pentaborat için 1149 cm^{-1} dalga boylarında denk gelirler (Weir ve Schroeder 1964; Krough-Moe, 1965; Weir ve ark., 1966; Yang ve ark., 2011; Köse ve ark., 2012). Bizim elde ettiğimiz pikler ise sırasıyla; 1199-1166/1194 / 1167 / 1193 / 1195-1167 / 1162 / 1165 / 1176 cm^{-1} dalga boylarını elde ettik.

BO_3 bileşiğinde bulunan B–O yapısının düzlem dışı bükülmesi histidin pentaborat için 703 cm^{-1} , arjinin pentaborat için 707 cm^{-1} dalga boylarını elde edilmiş (Weir ve Schroeder 1964; Krough-Moe, 1965; Weir ve ark., 1966; Yang ve ark., 2011; Köse ve ark., 2012). Bizim yaptığımız bu çalışmada ise; 698 / 696 / 699 / 698 / 696 / 694 / 696 / 682 cm^{-1} dir.

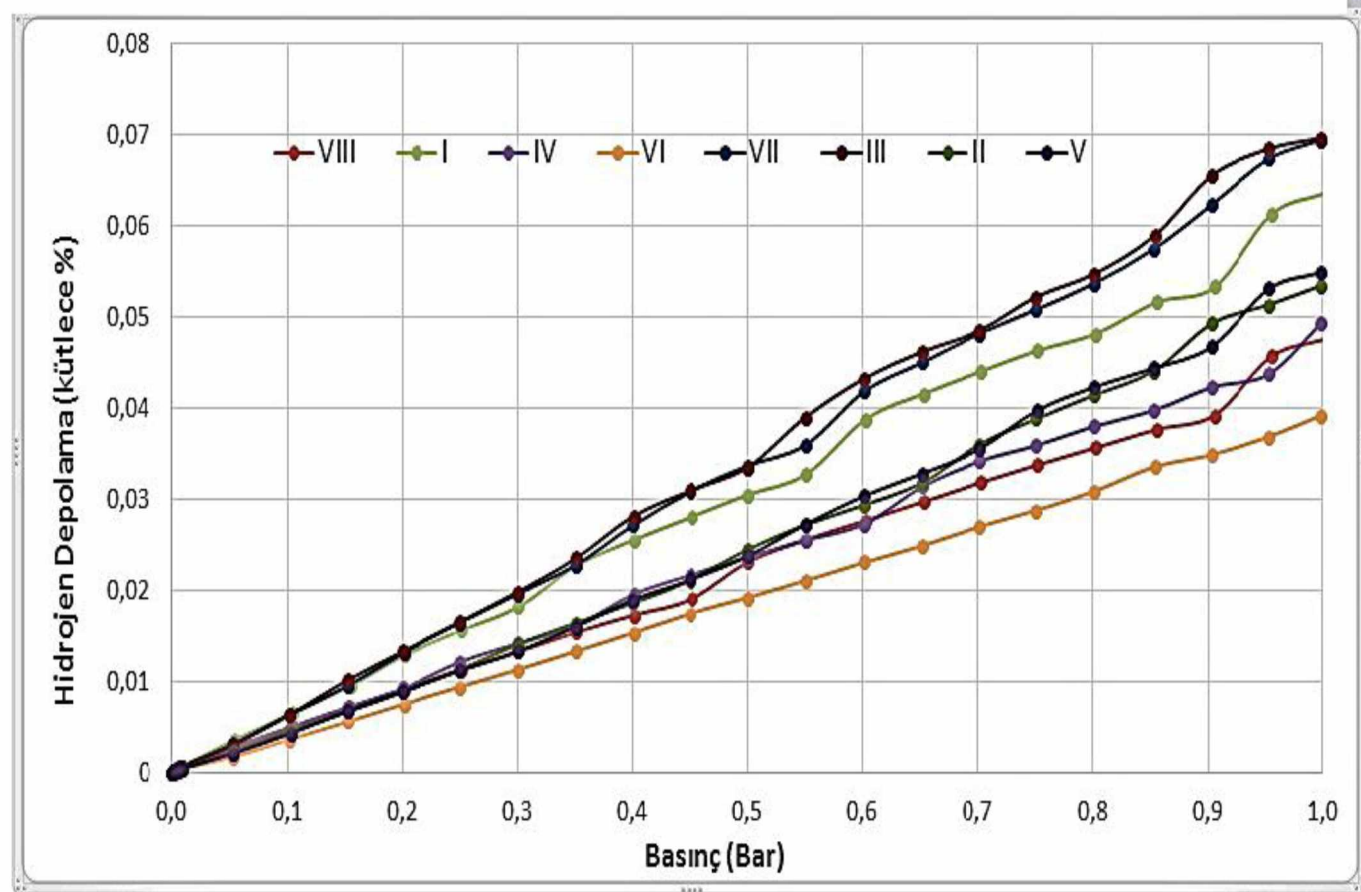
NH₂ gruplarının bükülme pikleri 1684 cm⁻¹ ve 1663 cm⁻¹ 'dir (Liu ve ark., 2006; Köse ve ark., 2012). Bizim elde ettiğimiz pikler sırasıyla; 1666/ 1680 /1690 /1626 /1680 /1678 /1679 /1619cm⁻¹ 'dir.

Ayrıca Histidin ve arjinin pentaorat tuzlarının N-H titreşim gerilmeleri 3147 cm⁻¹ and 3230 cm⁻¹ dalga boylarına sahiptir (Köse ve ark., 2012). Bizim bulduğumuz piklere ait dalga boyları isebileşik sırasına göre; 3214/ 3220/ 3208/ 3216/ 3216/ 3213/ 3388 cm⁻¹ dir. Lösin pentaborat bileşiğinde N-H ait pik gözlenememiştir. Bunun sebebi ise -OH piki ile birlikte yayvan bir pik verdiğiinden dolaydır.

En son olarak O-H yapısına ait gerilme pikleri arjinin pentaborat için 3455 cm⁻¹, histidin pentaborat için ise 3412 cm⁻¹ dalga boyudur (Köse ve ark., 2012). Bizim elimize geçen O-H yapısına ait gerilme pikleri ise moleküllerin sırasına göre; 3378,23 / 3387,12/ 3380,59/ 3379,42/ 3383,67/ 3446,08/ 3439,64 cm⁻¹ dalga boyuna sahiptir.

4.9. Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi

Sentez sonucu elde edilen pentaborat bileşiklerinin hidrojen depolama performansları, yüksek basınç hacimsel ve kütleli analiz (High Pressure Volumetric Analysis; HPVA) tekniklerine göre deneysel olarak ölçülmüştür. Bu bileşiklerden belirli miktarda numune alınıp 75-100°C sıcaklık aralığında, 4-8 saat bekletilmek şartı ile degaz ve aktifleştirme prosedürleri yapıldıktan sonra 1 bar basınca kadar farklı basınçlarda ve 77 °K sıcaklıkta hidrojen depolama performansları ölçülmüştür. Sentezlenen pentaborat tuzları hidrojen depolama kapasitelerini gösteren kütlece % hidrojen depolamaya karşı basınç grafiği Şekil 4.57'de verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.9'da her bir molekül örneği için kütlece ve hacimce hidrojen depolama kapasiteleri verilmiştir.



Şekil 4.57. Katyon olarak metal içermeyen pentaborat bileşikler hidrojen depolama kapasitelerini gösteren kütlece %hidrojen depolamaya karşı basınç grafiği (VIII: Lysin pentaborat, VII: Fenilalanin pentaborat, I: Valin pentaborat, III: Lizin pentaborat, IV: Metionin pentaborat, II: Triptofan pentaborat, VI: Treonin pentaborat, V: İzolysin pentaborat.)

Çizelge 4.8. Pentaborat tuzlarının kütlece ve hacimce 77 °K ve 1 Bar basınçtaki hidrojen depolama kapasiteleri

Örnek Kodu	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Hidrojen Dep.								
Kütlece (%)	0,047	0,063	0,049	0,039	0,069	0,069	0,053	0,054
Hacimsel Dep. (ml/g)	0,091	0,142	0,083	0,051	0,133	0,155	0,09	0,115

Örneklerin hidrojen depolama performansları kendi aralarında kıyaslandığında, **III** kodlu lisin pentaborat örneğinin diğerlerine göre daha yüksek hidrojen depolama kapasitesi gösterdiği anlaşılmaktadır. Lisin pentaborat 77°K ve 1 bar basınçta kütlece % 0,07 hidrojen depolayabilmektedir. En düşük kapasiteye sahip örnek **VI** koduyla treonin pentaborat bileşiği aynı şartlarda kütlece % 0,04 hidrojen depolama kapasitesine sahiptir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında belirtilen metal katyonu içermeyen pentaborat bileşiklerinin sentezinde valin, triptofan, lizin, metiyonin, izolösin, treonin, fenilalanin, lösin aminoasitleri kullanılmıştır. Her bir metal katyonsuz pentaborat bileşiklerinin yapı analizi çalışmaları yapılmıştır. Organik katyonların küçük hacimli olmasından dolayı hekzaborat sentezi başarılı olamamıştır. FT-IR spektrum değerleri incelendiğinde yapıların kendi grupları içerisinde benzerlikler gösterdikleri belirlenmiş olup bağlanma ve koordinasyon karakterleri infrared spektrum sonuçları ile desteklenmiştir. Termal analiz verileri incelendiğinde pentaborat tuzlarının yine kendi grupları içerisinde benzer bozunma basamakları ve bozunma ürünleri verdikleri gözlemlenmiştir. Tüm termal analiz sonuçlarında son bozunma ürünü olarak ilgili B_2O_3 'ün camsı hali ortaya çıkmış olup, işlemin azot atmosferinde gerçekleştirilmesi sebebiyle kalıntı ürünündeki oksijenin borik asitden sağlandığı saptanmıştır. Termal analizin deneysel ve teorik sonuçlarının uyum içerisinde oldukları belirlenmiş DTA sıcaklıklarına bağlı olarak farklı karaklılıklar göstermişlerdir. Buna göre en kararlı bileşik Valin pentaborat, en kararsız bileşik ise metiyonin pentaborattır. Aynı zamanda termal analiz sonucunda bileşiklerin koordinasyon küresi dışındaki hidrat suyunun farklı oranlarda olduğunda söyleyebiliriz. Sentezlediğimiz bu pentaborat bileşiklerinin polimerik yapıda oldukları ^{11}B -NMR sonuçlarıyla borik asit, triborat ve pentaborat yapılarının pikleri ppm cinsinden elde edilmiştir. Toz X-ışını spektroskopisi yardımıyla tüm yapıların kristalin oldukları ancak tek kristal x-ışını analizine uygun olmadığı görülmüştür.

Hidrojen depolama kapasitelerine göre sentezlenen pentaborat tuzlarını kıyaslırsak Lizin pentaborat> Fenilalanin pentaborat> Valin pentaborat> İzolösin pentaborat> Triptofan pentaborat> Metiyonin pentaborat> Lösin pentaborat> Treonin pentaborat. Bunun sebebi ise lizin pentaborat tuzunun hidrojen gazının girebileceği gözenek miktarının fazla olmasıdır. Sentezlediğimiz bileşiklerin boşluklu alan analiz sıralaması ile hidrojen depolama sonuçları arasında bir tezatlık mevcuttur. Bunun sebebi hidrojen depolama aşamasına göre BET analizinin inert ve mol kütlesi hidrojenden büyük azot gazı ile yapıldığından kaynaklanmaktadır. Bu sayede hidrojen gazı azot gazına göre daha iyi nüfus etmektedir. Bundan dolayı farklılıklar

meydana gelmektedir. Hidrojen depolama kapasiteleri kütlece % 0,04-0,07 aralığında değişen örnekler, literatürde fazlaca rastlanan ve hidrojen depolama amacıyla kullanılan metal organik kafes (MOF) yapılı bileşiklerden MOF-74'e oldukça uzak (MOF-74 metal olarak nikel veya magnezyum tuzu kullanılarak sentezlenen yapılar) bir performans sergilemektedir (Yaghi ve Li, 1995). MOF-74 77°K ve 1 bar basınçta kütlece % 1,80 hidrojen depolayabilmektedir (Rowsell ve Yaghi, 2006). Örneklerin yüzey analizi ve karakteristiğine bakıldığında yüzey alanlarının düşük olması hidrojen depolama amacıyla kullanımı için çok avantajlı olmayacağını göstermektedir. Ancak Pt, Pd gibi hidrojen için katalitik etki sağlayan metallerle oluşturulacak kompozitlerin hidrojen depolama performansında artırıcı özellik gösterebileceği düşünülebilir. Buna örnek olarak MOF-5 içerisine Pt metali ekleyerek oluşturdukları kompozitle 77°K ve 1 bar basınçtaki hidrojen depolama performansında yaklaşık % 50 lik bir artış gözlenmiştir (Yang ve ark., 2010). Tez çalışması için yapılan bu sentez ve karakterizasyon çalışmaları yeni araştırmalar için ön ayak olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akella, A., Keszler, D. A., 1995. Structure and Eu^{+2} luminescence of dibarium magnesium orthoborate. *Materials Research Bulletin*, 30, 105.
- Anonim, 2005. Conserve energy future, advantages disadvantages hydrogen energy, <http://www.conserve-energy-future.com/Advantages-Disadvantages-HydrogenEnergy.php> (30.04.2015).
- Anonim, 2008. Power technology, <http://www.power-technology.com/projects/seville-solar-tower/seville-solartower6.html> (30.04.2015).
- Anonim, 2009. Cute-hyfleet on-site steam reforming, <http://www.global-hydrogen-bus-platform.com/Technology/HydrogenProduction/reforming> (30.04.2015).
- Anonim, 2013. Treonin, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Treonin> (20.04.2015).
- Anonim, 2014a. The SHEC energy system in detail, <http://www.shecenergy.com/shec-energy-system-detail> (30.04.2015).
- Anonim, 2014b. Metiyonin, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Metiyonin> (20.04.2015).
- Anonim, 2015a. Bor, <http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html#5.8.6%20Borik%20Asit%20%28H3BO3%29> (20.04.2015).
- Anonim, 2015b. Borik asit, http://tr.wikipedia.org/wiki/Borik_asit (20.04.2014).
- Anonim, 2015c. Isoleucin, http://en.wikipedia.org/wiki/Isoleucine#cite_note-2 (20.04.2015).
- Anonim, 2015d. Leucine, <http://en.wikipedia.org/wiki/Leucine> (20.04.2015).
- Anonim, 2015e. Borik asit ürün kataloğu, www.etimaden.gov.tr/d/file/borik-asit.pdf (29.04.2015).
- Anonim, 2015f. Borik asit, <http://www.kimyaborsasi.com.tr/b/borik-asit-28.html> (29.04.2015).
- Barber, R. A., Charmant, J. P. H., Norman, N. C., Orpen, A. G., Rossi, J., 2004. Dimethyl ammonium tetra hydro pentaborate. *Acta Crystallographica Section E*, 60, 1086-1088.
- Beckett, M. A., Bland, C .C., Horton, P. N., Hursthouse, M. B., Varma, K. S. J., 2007a. Supramolecular structures containing ‘isolated’ pentaborate anions and non-metal cations: Crystal structures of $[\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ and $[\text{4-MepyH}, \text{4-Mepy}][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$. *Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 2832-2838.

- Beckett, M. A., Bland, C. C., Horton, P. N., Hursthouse, M. B., Varma, K. S. J., 2007b. An Unprecedented Polyborate Ester Anion: X-ray Diffraction Studies on $[1,8-C_{10}H_6(NMe_2)_2H][B_5O_6(OMe)_4]$. *Inorganic Chemistry*, 46, 3801-3803.
- Beckett, M.A., Horton, P.N., Hursthouse, M.B., Knox, D.A., Timmis, J.L., 2010. Structural (XRD) and thermal (DSC, TGA) and BET analysis of materials derived from non-metal cation pentaborate salts, *Dalton Transactions*, 39,(16), 3944-3951
- Beckett, M. A., Horton, P. N., Coles, S. J., Kose, D. A., Kreuziger, A. M., 2012a. Structural and thermal studies of non-metal cation pentaborate salts with cations derived from 1,5-diazobicyclo[4.3.0]non-5-ene, 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-ene and 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene. *Polyhedron*, 38, 157–161.
- Beckett, M. A., Horton, P. N., Hursthouse, M. B., Timmis, J. L., Varma. K. S., 2012b. Synthesis, thermal properties and structural characterisation, of the tetraphenylphosphonium pentaborate salt, $[PPh_4][B_5O_6(OH)_4] \cdot 1,5H_2O$. *Inorganica Chimica Acta*, 383, 199–203.
- Bilcen, S., 2008. Aromatik Halka İçeren Amino Asitlerden DL-Triptofan Ve L-Fenilalaninin Bazı B Grubu Metalleri İle Vermiş Oldukları Reaksiyonların Kinetiğinin İncelenmesi Ve Elde Edilen Ürünlerin Yapılarının Aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Bingöl, G., 1983. *Biyokimya*. Güven matbaası, 158, Ankara.
- Bland, C. C., 2007. 14. Standard methodology using Dowex 550A anion (Cl^-/OH^-) exchange resin, experience of using ion exchange in the applicants laboratories. PhD thesis, University of Wales, Galler.
- Braun, J. V., 1909. Synthese des inaktiven Lysins aus Piperidin. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 42, 839–846.
- Brown, I. D., O’Keeffe, M., Navrotsky, A., 1981. *Structure and Bonding in Crystals*. Academic Press, London, 2 (14), 1-30.
- Cook Jr., W. R., Jaffe H., 1957. The crystallographic, elastic and piezoelectric properties of ammonium pentaborate and potassium pentaborate. *Acta Crystallographica*. 10, 705.
- Dantzer, P., 1997. Metal-hydride technology: A critical review. *Topics in Applied Physics*, 73, 279-340.
- Dotsenko, V. P., Efyryshina, N. P., Berezovskaya, I. V., 1996. Luminescence properties of $GaBO_3: Bi^{3+}$. *Materials Letters*, 28, 517-520.

- Eck, J. C., Marvel, C. S., 1943. "dl-Lysine Hydrochlorides". *Organic Syntheses, Collected*, 2, 374.
- Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P. W. G., Tatchell, A. R., 1989. *Vogels Textbook Of Practical Organic Chemistry*. Longman, 5th ed.
- Guedes, R. L., Prosdocimi, F., Fernandes, G. R., Moura, L. K., Ribeiro, H. A., Ortega, J. M., 2011. Amino acids biosynthesis and nitrogen assimilation pathways: A great genomic deletion during eukaryotes evolution. *BMC Genomics*. 12, 4,2.
- Heller, G., 1968. Die Hydrolyse von Borsäuretrimethylester in Gegenwart organischer Basen. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 30, 2743-2754.
- Heller, G., 1986. Structural types of borates and polyborates. *Topics in Current Chemistry*, 131, 39-98.
- Hemschemeir, A., Melis, A., Happe, T., 2009. Analytical approaches to photobiological hydrogen production in unicellular green algae. *Photosynthesis Research*, 102, 523-540.
- Kohanoff, J., Scandolo, S., Gironcoli, S. D., Tosatti, E., 1999. Dipole-quadrupole interactions and the nature of phase III of compressed hydrogen. *Physical Review Letters*, 83, 4097.
- Köse, D. A., 2001. Bakır (II), Nikel (II), Kobalt (II) ve Çinko (II) Asetilsalisilatların Nikotinamid Ve Dietilnikotinamid Komplekslerin Sentezi Ve Yapılarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- Köse, D. A., Beckett, M. A., Çolak, N. 2012. Synthesis, Spectroscopic and Thermal Characterization of Non-Metal Cation (NMC) Pentaborates Salts Containing Cations Derived From Histidine and Arginine. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 40 (3), 219–225.
- Krough-Moe, J., 1965. Interpretation of the Infrared Spectra of Boron. Oxide and Alkali Borate Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 6, 46.
- Liu, Z. H., Zhang, J. J., Zhang, W. J., 2006. Synthesis, crystal structure and vibrational spectroscopy of a novel mixed ligands Ni(II) pentaborate: $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]_2$. *Inorganica Chimica. Acta*, 359, 519-524.
- Liu, H. X., Liang, Y. X., Jiang, X., 2008. Synthesis, crystal structure and NLO property of a nonmetal pentaborate $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$. *Journal of Solid State Chemistry* 181, 3243–3247.
- Marvel, C. S., 1940. dl-valine. *Organic Syntheses*, 20, 106.

- Marvel, C. S., 1955. dl-Isoleucine. *Organic Syntheses*, 3, 495.
- Merlino, S., Sartori, F., 1971. Ammonioborite: new borate polyion and its structure. *Science* (New York, N.Y.), 17, 377- 379.
- Munirathnam, B., and Madhavan, J., 2009. Investigations on the Structural, Mechanical and Photoconductive Studies of Pure and Lanthanum Doped Potassium Pentaborate Single Crystals. *Indian Journal of Science and Technology*, 2(2), 44-45.
- Ölmez, H., YILMAZ, V. T., 2008. *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*, Marmara Kitap Merkezi Yayın ve Dağıtım Ltd. Şti., Bursa, 71 s.
- Özden, S., Ertan, R., Akı-Şener, E., Yalçın, İ., Nebioğlu, D., Büyükbingöl, E., Göker, H., Yıldız, İ., Altuntaş-Dinlenç, T.G., Tunçbilek, M., Ayhan-Kılıcıgil, G., Ölgen, S., Süzen, S., Temiz-Arpacı, Ö., Kuş, C., Bozdağ-Dündar, O., Tekiner-Gülbaş, B., Ateş-Alagöz, Z., 2004. *Farmasötik Kimya Pratikleri 3-4*. Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 23 s.
- Öztürk B., 2014. Orotik asit ile 1,10 Fenantrolin içeren Karışık Ligand Komplekslerinin Hazırlanması, Yapılarının Tayini ve Hidrojen Depolama Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Petrucci, H.,R., Harwood, W.,S., Herrig, G.,F., 2005. *Genel Kimya 1, İlkeler ve Modern Uygulamaları*. Palme Yayıncılık ,Ankara, 8, A31.
- Peterson, R. C., Finkelstein, M., Ross, S. D., 1959. Quaternary Ammonium Polyborates. *Journal of the American Chemical Society* 81, 3264-3267.
- Pfefferle, W., Möckel, B., Bathe, B., Marx, A., 2003. Biotechnological manufacture of lysine. *Advances in biochemical engineering/biotechnology. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 79, 59–112.
- Rosenthal, J., Angel, A., Farkas, J., 1974. Metabolic fate of leucine: a significant sterol precursor in adipose tissue and muscle. *American Journal of Physiology*, 226, 411-418.
- Rowell, J. L. C., Yaghi, O. M., 2006. Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 4, pp. 1304-1315.
- Salentine., C.G., 1983. High-field boron-11 NMR of alkali borates. Aqueous polyborate equilibria. *Inorganic Chemistry*. 22, 3920.

- Schindler, M., Hawthorne, F. C., 2001a. A bond-valence approach to the structure, chemistry and paragenesis of hydroxy-hydrated oxysalt minerals. I. Theory. *Canadian Mineralogist*, 39, 1225-1242.
- Schindler, M., Hawthorne, F. C., 2001b. A bond-valence approach to the structure, chemistry and paragenesis of hydroxy-hydrated oxysalt minerals. II. Crystal structure and chemical composition of borate minerals. *Canadian Mineralogist*, 39, 1243-1256.
- Schindler, M., Hawthorne, F. C., 2001c. A bond-valence approach to the structure, chemistry and paragenesis of hydroxy-hydrated oxysalt minerals. III. Paragenesis of borate minerals. *Canadian Mineralogist*, 39, 1257-1274.
- Schlapbach, L., Züttel, A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414, 353-358.
- Schubert, D. M., 2003a. Borates in Industrial Use. *Structure and Bonding*, 105, 1-40.
- Schubert, D. M., Smith, R. A., Visi, M. Z., 2003b. Glass Technology. *European Journal of Glass Science and Technology*, 44(2), 63-70.
- Schubert, D. M., Visi, M. Z., Knobler, C. B., 2000. Guanidinium and Imidazolium Borates Containing the First Examples of an Isolated Nonaborate Oxoanion: $[\text{B}_9\text{O}_{12}(\text{OH})_6]^{3-}$. *Inorganic Chemistry*, 39, 2250-2251.
- Schubert, D. M., Visi, M. Z., Knobler, C. B., Khan S., 2008. Synthesis and Structure of a New Heptaborate Oxoanion Isomer: $\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5^{2-}$. *Inorganic Chemistry*, 47, 4740-4745.
- Soler-Illia, G. J. de A. A., Sanchez, C., Lebeau, B., Patarin, J., 2002. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chemical Reviews*, vol.102, 4093-4138.
- Touboul, M., Betourne, E., 1993. $\text{LiB}_2\text{O}_3(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ as precursor of lithium boron oxide $\text{LiB}_2\text{O}_{3.5}$: Synthesis and dehydration process *Solid State Ionics* 63, 340-345.
- Ün R., 1984. *Organik Kimya*. İstanbul, (II).Basım, 330.
- Veziroğlu, T. N., 1974. Hidrojen Ekonomisi. Miami Enerji Konferansı, Miami Beach.
- Vineyard, B. D., Jr. Godt, H. C., 1964. A Study of the Reaction of Boric Acid with Amines: Hydroxyboroxin-Amine Salts. *Inorganic Chemistry*, 3, 1144-1147.
- Visi, M. Z., Knobler, C. B., Owen, J. J., Khan, M. I., Schubert, D. M., 2006. Structures of Self-Assembled Nonmetal Borates Derived from α , ω -Diaminoalkanes. *Crystal Growth & Design*, 6, 538-545.

- Wang, G. M., Sun, Y. Q., Yang, G. Y., 2006. Syntheses and crystal structures of three new borates templated by transition-metal complexes in situ. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 1545.
- Welaya, Y. M., Gohary, M. M. E. Ammar, N. R., 2012. Steam and partial oxidation reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells. *Alexandria Engineering Journal*, 51, 69-75.
- Wells, A. F., 1975. *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford, England, 4th ed, Chapter 23, 'Silicon', 784-832.
- Wetzel, F. J., 1998. Improved handling of liquid hydrogen at filling stations: Review of six years' experience. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(5), 339-348.
- Weir, C. E., 1966. Infrared spectra of the hydrated borates. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A* 70, 153.
- Weir, C. E., Schroeder, R., 1964. Infrared Spectra of Crystalline Inorganic Borates. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A*, 68, 465.
- Wiebcke, M., Freyhardt, C. C., Felsche, J., Englehardt, G., 1993. Clathrates with three-dimensional host structures of hydrogen-bonded pentaborate $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ ions: pentaborates with the cations NMe_4^+ , NEt_4^+ , NPhMe_3^+ and pipH^+ (pipH^+ = piperidinium). *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung Section B*, 48, 978-985.
- Yaghi, O. M., Li, H., 1995. Hydrothermal synthesis of a metal organic framework containing large rectangular channels. *Journal of American Chemical Society*, 117, 10401-10402.
- Yang, S., Li, G., Tian, S., Liao, F., Lin, J., 2007. Synthesis and Structure of $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2][\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]$: A Nonmetal Pentaborate with Nonlinear Optical Properties. *Crystal Growth & Design*, 7, 1246-1250.
- Yang, S. J., Cho, J. H., Nahm, K. S., Park, C. R., 2010. Enhanced hydrogen storage capacity of Pt-loaded CNT@MOF-5 hybrid composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 23, pp. 13062-13067.
- Yang, Y., Wang, Y., Sun, J., Cui, M., Meng, C., 2011. Synthesis, Crystal Structure, and Characterization of a Novel Metallo Organically-Templated Pentaborate with Mixed Ligands. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 637, 729.
- Yorulmaz, E., 2005. Schiff Bazılarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Zhang, H. X., Zheng, S. T., Yang, G. Y., 2004a. Tetramethylammonium pentaborate 0,25-hydrate. *Acta Crystallographica*, 60, 545.

Zhang, H. X., Zheng, S. T., Yang, G. Y., 2004b. Pentaethylenehexamine manganese(II) pentaborate. *Acta Crystallographica*, 60, 545-546.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : SIZIR, Ümit
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 12.09.1988 KONYA/Beyşehir
 Telefon : 0 553 618 61 42
 e-mail : umit_sizir@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lise	Beyşehir Lisesi	2004
Lisans	Hitit Üniversitesi/Kimya Bölümü	2012

Yabancı Dil

İngilizce

Yayımlar

1. Sanli, N., Sanli, S., Sızir, U., Gumustas, M., Ozkan, S.A., 2011. Determination of pKa values of cefdinir and cefixime by LC and spectrophotometric methods and their analysis in pharmaceutical dosage forms. *Chromatographia*, 73(11-12), 1771-1776.
2. Erol, K., Köse, K., Köse D.A., Sızir, Ü., Satır, İ., Uzun, L., 2015. Adsorption of Victoria Blue R (VBR) dye on magnetic microparticles containing Fe(II)-Co(II) double salt. *Desalination and Water Treatment*.
3. Köse, D.A., Sızir, Ü., 2015. Her yönüyle 6331 Sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu. *İşgüsa ortak sağlık güvenlik birimi dergisi* 1. Sayı Aralık-Şubat 2015 s:14-17.

Bildiriler

1. Erol, K., Sızır, Ü., Köse, D.A., 2013. Synthesis, Spectroscopic and Thermal Behaviours of Non Metal Cation (NMCs) Pentaborate Structures with L-Lysine and L-Valine. European Conference on Boron Chemistry 8-13th September, Radziejowice, POLAND.
2. Sızır, Ü., İçten, O., Baykan, D., Köse, D.A., 2013. Non Metal Cation (NMCs) Pentaborate Structures with 4-Aminopyridine and 2-Aminopyridine. European Conference on Boron Chemistry 8-13th September, Radziejowice, POLAND.
3. Yurdakul, Ö., Sızır, Ü., Köse, D.A., 2013. Pentaborate Structures with Non-Metal Cations, 6- Aminopicoline and 2-Amino-5-Nitro pyridine. European Conference on Boron Chemistry 8-13th September, Radziejowice, POLAND.
4. Erol, K., Sızır, Ü., Köse, D.A., 16-18 Nisan 2015 .6331 sayılı kanundan önce (2009-2012 arası) ve sonra (2012-2014) iş kazalarına istatistiki açıdan bakış. VIII. Ulusal İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Kongresi, ADANA
5. Baykan, D., Sızır, Ü., Köse, D.A., 2015. Lösün, İzölösün, Treonin Aminoasitleri ile Metal Katyonsuz Pentaborat Halkalı Yapıların Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu. V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi 22-25 Nisan 2015, MERSİN
6. Köse, D.A., Sızır, Ü., 2015. Fenilalanin, Triptofan ve Metiyonin Aminoasitleri ile Metal Katyonsuz Pentaborat Halkalı Yapıların Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu. V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi 22-25 Nisan 2015, MERSİN.