

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YENİ TİP BOR KOMPLEKSLERİN SENTEZLENMESİ,
TANIMLANMASI VE KATALİZÖR OLARAK
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Ferhat ALÇAY

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2013**

Doç. Dr. Ahmet KILIÇ danışmanlığında, Ferhat ALÇAY'ın hazırladığı “Yeni Tip Bor Komplekslerinin Sentezlenmesi, Tanımlanması ve Katalizör Olarak Değerlendirilmesi” konulu bu çalışma 17/09/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliğiyle Harran üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

İMZA

Danışman : Doç. Dr. Ahmet KILIÇ

Üye : Doç. Dr. Mahmut ULUSOY

Üye : Yard. Doç. Dr. Lokman VARIŞLI

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Sinan UYANIK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 12159

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Bor Elementi, Özellikleri ve Tarihçesi	2
1.1.1 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	2
1.1.2 Borun Tarihçesi	4
1.1.3. Borun Türkiye’deki durumu	5
1.1.4 Borun Dünya’daki durumu.....	7
1.1.5 Önemli Bor Mineral çeşitleri	9
1.2 Borun Kullanım Alanları	10
1.2.1. Cam sanayi.....	10
1.2.2. Cam elyafı.....	11
1.2.3. Optik cam elyafı.....	11
1.2.4. Seramik sanayi	12
1.2.5. Temizlik ve beyazlatma sanayi.....	12
1.2.6. Yanmayı geciktirici maddeler.....	12
1.2.7. Tarım sektörü.....	13
1.2.8. Metalurji sanayi.....	13
1.2.9. Nükleer uygulamalar.....	14
1.2.10. Enerji depoları.....	14
1.2.11. Otomobil hava yastıkları ve antifiriz.....	14
1.2.12. Atık temizleme.....	14
1.2.13. Yakıt.....	15
1.2.14. Sağlık.....	15
1.2.15. Borun diğer kullanım alanları.....	15
1.3 Borun Çevresel Etkisi	16
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	17
2.1. Bor Bileşikleri.....	18
2.2. Hidrojen Transfer Reaksiyonları.....	27
2.3. Katalitik Hidrojen Transferi.....	28
2.4. Ketonların Hidrojen Transfer Reaksiyonları.....	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	31
3.1. Materyal.....	31
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	31
3.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	31
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	32
3.2. Yöntem.....	33
3.2.1 (L ₁)Ligandının hazırlanması.....	33
3.2.2 (L ₂)Ligandının hazırlanması.....	34
3.2.3 L ₃ Ligandının hazırlanması.....	35
3.2.4 Florlu bor komplekslerinin [L ₍₁₋₃₎ BF ₂]hazırlanması.....	35
3.2.5 Fenilli bor komplekslerinin [L ₍₁₋₃₎ BPh ₂]hazırlanması.....	38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	41
4.1. Sentezlenen maddelerin spektroskopik yöntemlerle açıklanması.....	41
4.2. Sentezlenen Bor Komplekslerin Katalitik Özellikleri.....	45
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ.....	56
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H ve ¹³ C NMR Spektrumları.....	58

EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları.....	65
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları.....	68
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin Emisyon Spektrumları.....	70
EK 5 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları.....	72

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ TİP BOR KOMPLEKSLERİN SENTEZLENMESİ, TANIMLANMASI VE KATALİZÖR OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Ferhat ALÇAY

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet KILIÇ

Yıl: 2013, Sayfa :73

Bu çalışmada bir seri Salen/salan ligandlar (L_1-L_3) ve bunların karşılık geldiği elektron donör olarak florlu bor kompleksleri [$L_{(1-3)}BF_2$] ve elektron akseptör olarak fenilli bor kompleksleri [$L_{(1-3)}BPh_2$] sentezlendi. Bunların yapıları hem analitiksel hem de spektroskopik metodlar kullanılarak karakterize edildi. Salen/salan (salan olarak tanımlanan, karşılık geldiği salen yapıların doyurulmuş versiyonu) bunların karşılık geldiği flor/fenil bor komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında 1H ve ^{13}C -NMR Spektroskopisi, FT-IR, UV-Vis, Elementel Analiz, Erime Noktası Ölçümü, LC-MS Spektroskopisi ve Floresans Spektroskopisi teknikleri kullanıldı. Bunun yanında flor/fenil bor kompleksleri asetofenon türevlerinin hidrojen transferindeki katalitik aktiviteleri test edildi. Burada bu sınıf moleküllerin katalitik özellikleri üzerinde hem sterik hem de elektronik özelliklerin önemli rol oynadığı görüldü.

ANAHTAR KELİMELER: Boron Kompleksleri, Floresans, Transfer hidrojenasyonu, Spektroskopi, BPh_3 , $BF_3 \cdot Et_2O$

ABSTRACT

MSc Thesis

THE SYNTHESIS, IDENTIFICATION AND EVALUATION AS CATALYST OF NEW TYPE BORON COMPLEXES

Ferhat ALÇAY

HarranUniversity
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Doç. Dr. Ahmet KILIÇ

Year: 2013, Page: 73

In this study, a new series of salen/salan ligands (L_1 - L_3) and their corresponding fluorine boron complexes [$L_{(1-3)}BF_2$] as electron donors and phenyl boron complexes [$L_{(1-3)}BPh_2$] as electron acceptors have been synthesized and well characterized by both analytical and spectroscopic methods. The salen/salan ligands (designated as salan, a saturated version of the corresponding salen ligands) and their corresponding fluorine/phenyl boron complexes have been characterized by 1H and ^{13}C -NMR, elemental analysis, FT-IR, UV-Vis spectroscopy, LC-MS spectra, melting point and fluorescence spectroscopy. However, the catalytic activities of fluorine/phenyl boron complexes in the transfer hydrogenation of acetophenone derivatives were tested. We have found that both steric and electronic factors have a significant impact on the catalytic properties of this class of molecules.

KEY WORDS: Boron complexes, Fluorescence, Transfer hydrogenation, Spectroscopy, BPh_3 , BF_3 , Et_2O

TEŐEKKÖR

Bu tez alıŐmasının seiminde, planlanmasında ve yűrűtűlmesinde gerek maddi gerekse de manevi konuda yardımlarını esirgemeyen deęerli hocam **Do. Dr. Ahmet KILI**'a teŐekkűrű bir borç bilirim.

Tezimin hazırlanması sırasında yardımlarını esirgemeyen AraŐtırma gűrevlisi Mustafa DURGUN'a, yűksek lisans űđrencileri Armaęan KELEŐ, Veysi KILIÇ ve ayrıca Harran Ŭniversitesi Fen Edebiyat Fakűltesi Kimya Bűlűmű Ŭđretim Elemanlarına teŐekkűr ederim.

ÇalıŐmamıza maddi olarak destekte bulunan HŬBAK'a ve hep yanımda olan aileme çok teŐekkűr ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Tetra(dialkilamino)diboran sentezi.....	22
Şekil 2.2. B ₂ (OMe) ₄ ve B ₂ (OEt) ₄ 'ün sentezi.....	22
Şekil 2.3. B ₂ (O ₂ C ₆ H ₄) ₂ 'ün sentezi.....	22
Şekil 2.4. σ bağının yanında π bağıda yapan diborat bileşiği.....	23
Şekil 2.5. (Me ₂ N)(RHN)B-B(NHR)(NMe ₂) türevlerinin sentezi.....	23
Şekil 2.6. Bor-Metal Kompleksi Çeşitleri.....	24
Şekil 2.7. (Siklopetadienil)tungsten hidrid ile boran türevlerinin reaksiyonu.....	24
Şekil 2.8. Yüksek floresans özellikli bor komplekslerinin sentezi.....	26
Şekil 2.9. Katalizör olarak kullanılan bor komplekslerinin sentezi.....	27
Şekil 2.10. Katı ve sıvı halde floresans özellik gösteren bor kompleksleri.....	27
Şekil 2.11. Optikal ve elektro kimyasal özellikler sağlayan bor kompleksleri.....	28
Şekil 2.12. Hidrojen sunucunun metale katılması.....	29
Şekil 3.1. (L1) Ligandının sentezi.....	34
Şekil 3.2. (L2) Ligandının sentezi.....	35
Şekil 3.3. (L3) Ligandının sentezi.....	36
Şekil 3.4. Florlu bor komplekslerinin [L(1-3)BF ₂] sentezi.....	37
Şekil 3.5. Florlu bor komplekslerinin [L(1-3)BPh ₂] sentezi.....	40

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1. Bor mineralinin doğadaki dağılımı.....	6
Çizelge 1.2. Türkiye borat yataklarının dağılımı ve özellikleri.....	7
Çizelge 1.3. Dünya bor rezervi dağılımı.....	8
Çizelge 1.4. Kristal suyu içeren boratlar.....	10
Çizelge 1.5. Bileşik boratlar.....	11
Çizelge 4.1. $[L_{(1-3)}BF_2]$ ve $[L_{(1-3)}BPh_2]$ bor komplekslerinin aseton ile <i>iso</i> -PrOH'ün hidrojen transferindeki katalitik etkinlikleri.....	48
Çizelge 4.2. Substitü aseton türevlerinin hidrojen transferinde $[L_2BF_2]$, $[L_2BPh_2]$, $[L_3BF_2]$ ve $[L_3BPh_2]$ komplekslerinin katalitik etkinlikleri.....	49

SİMGELER DİZİNİ

LC-MS	Sıvı Kromatografisi - Kütle Spektroskopisi
THF	Tetra Hidrofur
CHCl ₃	Kloroform
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Bor, karbondan sonra kimya biliminin en ilginç elementlerinden biridir. IIIA grubu elementi olan bor bu gruptaki diğer elementlerden çok farklıdır ve ayrıca incelenmesi gerekir. Bor bir ametaldir; kovalent bağlar oluşturur, alüminyum ve diğer IIIA grubu elementlerinden ziyade karbon ve silisyuma benzer (Bilgiç, 2008). Karbon gibi çok sayıda hidrürü ve silisyum gibi karmaşık yapıları oksijen içeren mineraller (boratlar) oluştururlar. Erime noktası 2180 °C olup sıcaklığa karşı oldukça dayanıklı bir elementtir. Bor doğada $_{10}\text{B}$ ve $_{11}\text{B}$ kararlı izotopları halinde bulunur. Bu kararlı izotopların bulunma oranı sırasıyla 20:80 olup borun ortalama atomik kütlesi 10,81 g/mol'dür (Miessler ve Tarr 2002). Bor atomunun birinci iyonlaşma enerjisi 8,298 eV'tur. Bor atomu ($Z = 5$), $1s^2 2s^2 2p^1$ elektronik dizilişe, boş orbitallere ve üç valans elektrona sahiptir (Power ve Woods 1997). Boş orbitallerini doldurabilmek ve oktetini tamamlayabilmek için şiddetli elektrofil özellik gösterir. Bor koordinasyon bileşikleri, genellikle üç veya dört koordinasyonludur. Ancak çok nadir olarak bor atomunun koordinasyon sayısı dörtten fazla olabilir. Bu durumda oksijen atomları ile kuvvetli kovalent bağlar, azot atomları ile koordinatif kovalent bağlar yapar (Vargas ve ark., 2004). Organometalik bileşikler ile kıyaslandığında, B-O ve B-N kovalent bağları oluşumu nedeniyle, organobor bileşikler daha kararlıdır (Hou ve ark., 2006).

Doğada 250 farklı çeşidi bulunan bor minerallerinin dehidrasyon kinetiğinin araştırılması bor bileşiklerinin üretimi için son derece önemlidir. Sulu bor minerallerinin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları, genellikle termogravimetrik yöntemler kullanılarak uzun yıllardan beri araştırılmaktadır. Tinkalkonit, Boraks, Kernit, Probertit, Üleksit, Kolemanit, Pandermit, Hidroborasit, Meyerhofferrit, nyoit, Kurnakovit, Inderit, Veaçit, Tünelit, ve Hovlit sulu bor minerallerinin termal özellikleri incelenerek dehidrasyon esnasındaki su kayıpları hesaplanmıştır (Arslan, 2009).

Bor içeren, saf bor nitrür (BN) bileşiği teknolojide elmadan sonra en sert bileşik olması ve kesici v.b. birçok kullanım alanı bulunmasından dolayı oldukça

önemli bir maddedir (Paine ve ark., 1990). Ayrıca çeşitli borazın bileşiklerinden çıkılarak elde edilen bor nitrür bileşikleri çeşitli seramik malzemeleri ve ateş tuğlası yapımı ile fiber optik üretiminde kullanılmaktadır (Hamilton ve ark., 1993).

1.1. Bor Elementi, Özellikleri ve Tarihçesi

Bor, ametal sınıfında “B” simgesi ile gösterilen bir kimyasal elementtir. Aslında metal ile ametal arasındaki bir sınırdadır. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Atom numarası 5'tir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800.6, 2427.1 ve 3659.7 kJmol⁻¹'dir ve grup 3A'nın diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktürler (Arslan, 2009).

1.1.1. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor, ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup çok sert ve ısıya dayanıklı, doğada serbest bir element olarak değil, bileşikler halinde bulunmaktadır. Bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengidir. Çok gevrek ve sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir (Şenol, 2006). Tabii olarak iki tane izotopu vardır, bunlar; ¹⁰B (%18.8) ve ¹¹B (%81.2) izotoplarıdır. Her ikisinin çekirdeği spine sahip oldukları için nükleer manyetik rezonans araştırmalarında kullanılır. Borun radyoaktif izotopları ⁸B ve ¹²B'dirler. Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkendir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir (Arslan, 2009). Kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitlerle soy davranış göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir (Kantürk, 2006). Kristal bor, tetragonal ve hegzagonal olmak üzere 2 kristal şekline sahiptir. Tetragonal için; $b=8.13$ ve $c=8.57$ 'dir, hegzagonal için; $b=9.54$ ve $c=11.98$ 'dir (Akgün, 2007). Boru saf olarak elde etmek zordur. % 95-98 safsızlıkta bor, borik

asidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri ihtiva eder ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir. Bor, tungsten yüzeyinde bor oksidin hidrolizi ile elde edilir. Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. O ve P rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. O rombohedral yapısı 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C'de P rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde P rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde P rombohedral forma dönüşür. Borun O-rombohedral yapısı en basit allotropik yapısıdır ve az bozulmuş kübik sıkı istiflenmede hemen hemen düzenli ikosahedral $_{12}B$ içerir. Termodinamik olarak borun en kararlı polimorfu P-rombohedral modifikasyonu olup birim hücredeki 105 tane B atomuyla en karmaşık yapıdır. Temel hücre merkezdeki ikozahedron $_{12}B$ 'nin ikozahedronlarla kuşatılarak oluşturulduğu düşünülebilir. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Bor telleri, plastik ve metallerle kullanılır. Bunların mukavemetini artırır. $_{10}B$ ısıya ait ve yavaş elektronları çok iyi absorblar ve nükleer kontrol çubuğu ve kılıf olarak kullanılır. Nötron detektörü olarak kullanıldığı gibi roket yapımında da istifade edilir. Bor ve bor bileşikleri, termoelektrik tipindeki elektrik üreticileri ve yüksek sıcaklıkta emniyetle çalışan yarı iletkenler için infrared (kırmızı ötesi) ışınlarla saydam olan pencereleri yapmak için malzeme olarak kullanılır (Arslan, 2009). Bor elmadan sonra ametaller arasında elektropozitifliği en yüksek olan elementtir. Oda sıcaklığında elektrik iletkenliği zayıftır ama yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça elektrik iletkenliğide artar (Şenol, 2006). Bor yanıcıdır, fakat tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır (Arslan, 2009).

1.1.2. Borun Tarihçesi

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde de kullanmışlardır. Mısırlıların da boru, mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet Göllerinden elde edilmiştir. Boraks koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementer bor elde edilmiştir. Elementer bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz Kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur. Modern bor endüstrisi ise 13. yy'da Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Toscana bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış 1852'de Sili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Türkiye'de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir (Arslan, 2009). Ancak 1895 yılında ilk defa Henry Moissan, bor oksitin magnezyum ile indirgenmesiyle %86 saflıkta bor elde etmiştir (Kantürk, 2006). 1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde %3 olan payını 1962'de % 15, 1977'de % 39 düzeyine yükseltmiştir (Arslan, 2009).

1.1.3. Borun Türkiye'deki Durumu

Türkiye'nin bilinen borat yatakları, Miyosen döneminde volkanik aktivitelerin yer aldığı gölsel ortamlarda oluşmuştur. Borat mineralleri, kurak veya yarı kurak iklim koşullarında, ayrı ya da birbirleriyle bağlantılı göl havzalarında

depolanmışlardır (Helvacı, 2007). Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %70'ine sahip olan ülkemizde, yasa ile bor madenlerinin tek işleticisi olarak belirlenmiş olan Eti Maden işletmeleri, bu alanda dünyadaki iki büyük üreticiden birisi durumundadır. Eskişehir-Kırka'da bulunan Tinkal Maden işletmesi ve Rafine Bor Tesisleri, Kütahya-Emet'teki Kolemanit Maden işletmeleri ve Borik Asit Tesisi, Balıkesir-Bigadiç'teki Kolemanit ve Üleksit Maden işletmeleri ile Bor Öğütme Tesisi, Bursa-Mustafakemalpaşa'daki Kolemanit Maden işletmesi ve Bandırma'da bulunan Bor Türevleri, Borik Asit ve Sodyum Perborat tesisleri kuruluşun bor madenciliğine ilişkin ana üretim birimlerini oluşturmaktadır (DPT, 2007). Bor mineralleri topraktan çıkarıldıktan sonra kırma, eleme, yıkama, öğütme işlemlerinden sonra kullanım alanına göre hazır hale gelmektedir (Mengi, 2005). Türkiye'de devlete ait olan Eti Holding A.Ş. aracılığı ile bor madenleri, Burhaniye'den Savaştepe'ye, Susurluk'tan Dursunbey'e, Bigadiç'ten Sultançay'ına, Bursa Kestelek'ten Sındırğa'ya, Kütahya Emet'den Eskişehir Kırka'ya kadar 1 milyon 700 bin hektarlık bir bor maden rezervleri alanı kamulaştırılmış durumdadır. Bu alanlardaki bor rezervleri yaklaşık 2.5 milyar tonluk kapasiteyle dünyanın en zengin ülkesi Türkiye'dir. Türkiye bor madenlerinin ihracatının %50'sini ham madde halinde, %50'sini işlenmiş olarak satmaktadır (Arslan, 2009). Bir yer altı kaynağı, ulusal zenginlik olarak Bor'u anlayabilmek için bazı yalın gerçeklere bakmakta yarar vardır. Dünyanın en büyük Bor tuzu yatakları ülkemizde bulunmaktadır. Dünya tüketiminin %75'ini Eti Bor (Eti Holding) ve Rio Tinto'nun ABD'de kurulu Boraks Ltd'i karşılamaktadır. Ülkemizdeki yataklar dünyanın gereksinimini bugünkü tüketim hızı ile 400 yıldan uzun bir süre karşılayabilecek düzeyde bulunmaktadır. Boraks ise ancak 80 yıllık rezerve sahiptir. Ülkemizdeki yataklar hemen hemen bütün ekonomik Bor tuzu mineralleri açısından zengin, yataklar sığda ve açık ocak işletmesine elverişli, ulaşımı kolay yerlerde bulunmaktadır. Dünya pazarının büyük bölümüne taşıma kolaylığı da ülkemizden yanadır. Güney Amerika'daki rakip yataklar küçük, 4000 m'lerden yüksektedir, zor ulaşılabilir yerlerde, yılın uzun bir döneminde olumsuz iklim koşullarından ötürü çalıştırılmıyordur. Boraksın yatağı ise açık işletme ile işleniyor, ama ocak derinliği 750 m'ye ulaşmış, bu yüzden sayısız güçlükler yaşanmaktadır (Arslan, 2009).

Çizelge 1.1. Bor minarelinin doğadaki dağılımı (Arslan,2009).

Bulunduğu Yer	% Ağırlık
Ter Kabuğu	1×10^{-3}
Kayalarda	1×10^{-4}
Asit Kayalar (Granit)	1.5×10^{-3}
Sedimenter Kayalar	1.2×10^{-2}
Topraklarda	1×10^{-2}
Granit	$(1-10) \times 10^{-2}$
Denizsel kil	5×10^{-2}
Demir Cevheri (Deniz)	5×10^{-2}
Demir Cevheri (Normal)	5×10^{-4}
Kireç Taşı	5×10^{-4}
Göktaşı	3×10^{-4}
Deniz Suyu	1.5×10^{-2}
Tuz Kaynakları	$(3-20) \times 10^{-3}$
Tuz Gölü	$(1-60) \times 10^{-3}$
Yanardağ Atık Suyu	$(60-400) \times 10^{-2}$
Petrol Kaynağı	$(1-60) \times 10^{-2}$
Denizsel Bitkiler	1.5×10^{-2}
Deniz Canlıları	$(3-400) \times 10^{-4}$

Çizelge 1.2. Türkiye borat yataklarının dağılımı ve özellikleri (Helvacı, 2007).

Mineral	Kimyasal Bileşim	% B ₂ O ₃	Bulunduğu Yatak
İnyoit	2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O	37.62	Kırka, Bigadiç
Meyerhofferrit	2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	46.72	Kırka, Bigadiç, Emet
Kolemanit	2CaO.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	50.81	Kırka, Bigadiç, Emet, Susurluk, Kestelek
Tecrit	4CaO.5B ₂ O ₃ .20H ₂ O	37.32	Bigadiç
Pandermit	4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O	54.59	Bigadiç, Susurluk
Üleksit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	42.95	Kırka, Emet, Bigadiç, Kestelek
Probertit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .10H ₂ O	49.72	Kestelek
Boraks	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	36.51	Kırka
Tinkalkonit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	47.80	Kırka
Kernit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	51.02	Kırka
Hidroborasit	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O	50.53	Kırka, Emet, Bigadiç
İnderborit	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .11H ₂ O	41.49	Kırka
İnderit	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	37.32	Kırka
Kurnakovit	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	39.89	Kırka
Tunellit	4SrO.3B ₂ O ₃ .4H ₂ O	54.32	Kırka, Emet, Bigadiç
Vicit-A	4SrO.11B ₂ O ₃ .7H ₂ O	58.16	Emet
Hovlit	4CaO.5B ₂ O ₃ .2SiO ₂ .5H ₂ O	44.49	Bigadiç, Susurluk
Terugit	4CaO.MgO.6B ₂ O ₃ .AsO ₅ .4H ₂ O	32.76	Emet
Kahnit	4CaO.B ₂ O ₃ .AsO ₅ .4H ₂ O	11.69	Emet

1.1.4. Borun Dünya'daki Durumu

Dünya bor rezervi, genellikle üç bölgede toplanmaktadır. Türkiye'yi de içeren Güney-Orta Asya orojenik kemeri, Amerika'da Güney-Batı Mojave Çölü, Güney Amerika And Dağları Kuşağı yüksek konsantrasyon da ve ekonomik boyuttaki bor yatakları, borun oksijenle bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi yüksek olan bölgelerde bulunmaktadır. Dünyanın en önemli bor yataklarına sahip ülkeleri Türkiye, ABD ve Rusya'dır. Çizelge 2.4'te de belirtildiği gibi, Dünya toplam bor rezervi yaklaşık 1.2 milyar ton olup; bu rezervin %72.2'si Türkiye'de (851 milyon ton B₂O₃), %8.5'i Rusya'da ve %6.8'i ABD'de bulunmaktadır.

Çizelge 1.3. Dünya bor rezervi dağılımı (Arslan, 2009).

Ülke	Görünür Rezervler	Muhtemel Mümkün Rezervler	Toplam Rezervler	Toplam Rezerv İçindeki Payı (%)	Yaşam Süresi (Yıl)
Türkiye	227	624	851	72.2	389
Rusya	40	60	100	8.5	69
ABD	40	40	80	6.8	55
Şili	8	33	41	3.5	28
Çin	27	9	36	3.1	25
Kazakistan	14	1	15	1.3	10
Peru	4	18	22	1.9	15
Bolivya	4	15	19	1.6	13
Arjantin	2	7	9	0.8	6
Sırbistan	3	0	3	0.3	-
Toplam	369	807	1176	100	610

Türkiye'den sonra, dünyanın bilinen en önemli bor yatakları ABD'nin Kaliforniya eyaletindeki Mojave Çölü'nde bulunmaktadır. Yine aynı bölgede Searles Gölü'nde önemli borat yatakları mevcuttur. Amerika'nın bor rezervi, B₂O₃ bazında 40 milyon tonu görünür olmak üzere toplam 80 milyon ton'dur. ABD'nin önemli bor mineralleri tinkal, kernit ve bor içeren tuzlu sulardır. Rusya'nın toplam bor rezervinin B₂O₃ bazında yaklaşık 100 milyon ton olduğu belirtilmektedir. Rusya'nın bor minerallerinin tamamına yakını Japon Denizi yakınında, Primorsk'taki Dalnegorsk bor yataklarından üretilmekte ve hemen madenin yanında bulunan zenginleştirme tesisinde işlenmektedir. Kazakistan'da, Kuzey Hazar Denizindeki Inder Bölgesinde, 50 m derinlikte; %20 B₂O₃ içerikli 7 milyon ton bor rezervi mevcuttur. En önemli mineraller; szaybelit ve borasit'tir. Ayrıca, yazları kuru olan Inder gölünde de Ülkesit, İnyoit, Hidroborasit, Kolemanit, Pandermit, Askarit ve İnderit gibi bor rezervleri bulunmaktadır. Çin'de bor üretimi yapılan yerler; Liaoning, Jilin, Qinghe ve Xizang'tadır. Çin'in bor rezervi 36 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Rezervin %59'unu ortalama %8.4 B₂O₃ tenörlü bor ve magnezyumlu yataklar oluşturmakta ve bu yataklar Yingkou ve Liaoning bölgelerinde bulunmaktadır. Rezervlerin %29'u ise Da Qaidam ve Qinghai bölgesindeki tuz gölünde olup %2-6 B₂O₃ içeriklidir .

1.1.5. Önemli Bor Mineral Çesitleri

Çizelge 1.4. Kristal suyu içeren boratlar (Arslan, 2009).

Kernit (Razorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Boraks (Tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Sborgit	$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit	$\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nobleit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Gowerit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Florovit	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Meyhofferrit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İnyonit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Preseit (Pandermit)	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Tercit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ginorit	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kaliborit	$\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Kurnakavit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
İnderit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Predorazhenskit	$\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 4 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
İnderborit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Larderellit	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ammonioborit	$(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Veatçit	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 1.5. Bileşik boratlar (Arslan, 2009).

Teepleit	$\text{Na}_2\text{B}_4(\text{OH})_4\text{Cl}$
Bandilit	$\text{CuB}_4(\text{OH})_4\text{Cl}$
Hilgardit	$\text{Ca}_2\text{B}_8(\text{OH})_4\text{Cl}$
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit	$\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F})\text{BO}_3$
Suseksit	MnBO_3H
Szaybelit	$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Roveit	$\text{Ca}_2\text{Mn}_2^{2+}((\text{OH})_4(\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2))$
Seamanit	$\text{Mn}_3^{2+}(\text{OH})(\text{B}(\text{OH})_4(\text{PO}_4))$
Viserit	$\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH}, \text{Cl})_4$
Lüneburgit	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kahnit	Ca_2BAs
Sulfoborit	$\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1.2. Borun Kullanım Alanları

Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10' a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanılabilirdiği sanayi dallarına örnek olarak cam sanayi, seramik sanayi, temizleme ve beyazlatma sanayi, yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler, tarım, metalürji, nükleer uygulamalar verilebilir. Borun cam sanayi ve diğer endüstrilerdeki kullanımına ilişkin bazı bilgiler aşağıda özetlenmiştir (Sarıalioğlu, 2005).

1.2.1. Cam sanayi

Bor; pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır (Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 1995). Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırdığından ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam mamüllerine katılmaktadır (Sarılioğlu, 2005). Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Laboratuvarda kullanılan cam malzemelerde Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağlı olarak; cam eriyiğinin %0,5 ile %0,23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Otolar, fırınlar, çamaşır makinaları, çanak/çömlek v.b. ürünlerde bu tür camlar tercih edilmektedir.

1.2.2. Cam elyafı

Kullanılan bor oksidin A.B.D.'de %40' ı, Batı Avrupa' da %14'ü yalıtımlı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, lastik ve kâğıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b.) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamüllerde cam elyafı kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. İngiltere' de oto başına 75 kg cam yünü tüketilmektedir. Fransa' da Renault firması, üzerine polyester paneller monte edilen metal şasi imalatına başlamıştır. B₂O₃' e olan

toplam talebin A.B.D’de %13’ü, Batı Avrupa’ da %7’si bu tür elyaftan kaynaklanmaktadır. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca, araçlarda paslanmayı geciktirmektedir (Saralioğlu, 2005).

1.2.3. Optik cam elyafı

Işık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon’ un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler %6 borik asitli tiva etmektedir. Phillips’ in Hollanda’ daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir (Saralioğlu, 2005).

1.2.4. Seramik sanayi

Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik oksit %20’ ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32’ si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks ta kullanılır. Metale kaplanan emaye, onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3–24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır (Saralioğlu, 2005).

1.2.5. Temizleme ve beyazlatma sanayi

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

perboratlar ancak 55 °C' nin üstünde aktif hale geçerler. Ancak, ABD' de kullanılan aktivatör (tetracetylenediamine) kullanımı ile bu sorun giderilmeye çalışılmıştır. 1997 yılı deterjan sanayindeki bor tüketimi; Batı Avrupa'da 242000 ton ve Kuzey Amerika'da ise 21000 ton dur. Batı Avrupa'da tüketilen borun %35'i, Doğu Avrupa'da ise %5'i deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Dünya perborat talebinin %86'sı Batı Avrupa tarafından tüketilmektedir (Saralioğlu, 2005).

1.2.6. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırır ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engeller. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit talebinin artmasına yol açmıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoroborat gelir (Saralioğlu, 2005).

1.2.7. Tarım sektörü

Bor, bitki gelişimi için önemli 16 temel bitki besininden biridir. Toprağın üst tabakalarındaki borun çoğunluğu çürümüş bitki dokularından kaynaklanmaktadır. Bor, bitkilerde şekerin hormon faaliyeti üzerindeki etkisini, fotosentez miktarını, köklerin büyümesini ve havadan emilen karbondioksit miktarını artırır. Borun bir diğer işlevi hücre büyümesi ve yapısı olup, bor eksikliği hücre duvarlarını inceltici etki yapmaktadır. Ancak, borun çok yüksek konsantrasyon da bulunması toksik etki de yapabilmektedir (Garret, 1998). Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), kabayoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu ise, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum

klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır (DPT, 1999).

1.2.8. Metalurji sanayi

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde kullanılmaktadır. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini arttırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleşme niteliğini geliştirmektedir. A.B.D. Flinkote Company' nin aldığı bir patentte çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve cüruf kontrolünde fluor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde fluorit yerine kolemanit kullanılmaktadır (Saralioğlu, 2005).

1.2.9. Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, borkarbürler ve titan-bor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında ^{10}B kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır (Garret, 1998).

1.2.10. Enerji depolama

Termal depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp, gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine

konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir (DPT, 1999).

Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde doğru akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır (DPT, 1999).

1.2.11. Otomobil hava yastıkları ve antifriz

Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementer bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır (Saralioğlu, 2005).

1.2.12. Atık temizleme

Sodyum borohidrat, atık sularındaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır (Saralioğlu, 2005).

1.2.13. Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması hususunda araştırmalar yapılmıştır. Şu anda Amerikan askeri ihtiyacı ise Callery Chemical Co. Tarafından işletilmekte olan tesisten karşılanmaktadır. Diboran, B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor hidrürler; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boranlar, hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmakla beraber, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir (Saralioğlu, 2005).

1.2.14. Sağlık

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir (Sarıalioğlu, 2005).

1.2.15. Bor' un diğer kullanım alanları

Ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. %30' luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir (Garret, 1998). Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde, boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır. Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayidir (Sarıalioğlu, 2005).

1.3. Borun Çevresel Etkisi

İnsanlar tarafından, başta sebzeler olmak üzere gıda maddeleri yoluyla günde 10-20 mg bor vücuda alınabilmektedir. Bu şekilde alınan bor, vücutta birikmeden kısa sürede üre ile birlikte atılmaktadır. Çok yüksek dozda alınması merkezi sinir sistemini etkileyerek bulantı, kramp, sara ve koma belirtilerine yol açmaktadır. Araştırmacılar tarafından öldürücü doz olarak 5-45 gr arasında değişen değerler verilmekte, içme suyundaki bor konsantrasyonu 20-30 mg/l olması önerilmektedir. Bor'un hayvanlar için öldürücü dozu hayvanın türü ve ağırlığına göre değişebilmekle

birlikte 2500 mg/lt bor bulunması büyümei engellediğinden zararlı kabul edilmektedir. Borun asıl önemi tarım alanında ortaya çıkmaktadır. Bitkiler gelişmelerinin çeşitli dönemlerinde kökleri vasıtasıyla topraktan bor almak zorundadırlar. Toprakta 0.5 ppm bor bulunması yeterli olmaktadır. Bor noksanlığı halinde bitkinin azot absorpsiyonu azaldığından, gelişmekte olan genç kısımlarda sararma, zank akıtma ve ürün miktarında azalmalar meydana gelmektedir. Bor fazlalığı etkisi ise bitkide sararmalar kahverengi lekeler ile dökülmeler meydana gelmekte ve bitki kurumaktadır (Saralioğlu, 2005).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Bor Bileşikleri

Literatüre bakıldığı zaman yeni ligandlar ve bu ligandların bor kompleksleri ile ilgili bir çok çalışma mevcuttur. Ayrıca sentezlenen bu bor komplekslerinin bir çok uygulama alanlarının olduğu görülmektedir. Ancak salen ve salan tipi ligandlar ile bor komplekslerinin sentezlendiği ve bunların uygulama alanlarının araştırıldığı çalışma sayısı çok fazla değildir.

Literatürde yer alan birçok çalışmada, değişik özelliklere sahip salen ve salan ligandlarını içeren ve başta geçiş elementleri ile yapılan çalışmaları oldukça yaygın olmasına rağmen ana grup elementleri ile yapılan çalışmalar nispeten azdır. IIIA grubu elementleri (B, Al, Ga, In) ve özellikle bor elementinin salen ve salan ligandları ile spektroskopik veri toplamasına uygun bor komplekslerinin sayısı oldukça azdır.

Koordinasyon kimyasında üç dişli ligandların kullanılması şelat etkisinin avantajı ile ana grup elementlerin tayinlerine kolaylık sağlar. Birçok durumda komplekslerin kararlılığı, ana grup elementleriyle azot atomu arasındaki koordinasyon bağlarının oluşumuyla artma göstermektedir. Bor bir ametal olmasına karşın bor-koordinasyon bileşikleri geçiş metallerinin komplekslerinden pek fazla farklı özellikler göstermemektedir (Kunkely ve Vogler, 2001). Bor bileşikleri oldukça elektrofilik özellikte olmalarına rağmen borun azot atomu ile koordinasyonu C=N veya CH₂-N bağı polarize ederek nükleofilik türlerin azometin karbonu ile reaksiyon verme yeteneğini artırır. Örneğin ONO-tridant N-(2-hidroksifenil) salisilaldimin Schiff bazından elde edilen boranata, asetonun stereoselektif olarak azometin karbonuna katılması görülmüştür. Bor komplekslerinde genelde bor atomu, komplekslerinde üç koordinasyonlu bağ yapmakla birlikte dörtlü koordine bağ yapıları da mevcuttur. Hatta asetilaseton ile 2-aminoetanol'den elde edilen Schiff bazının fenilboronik asit ile reaksiyonundan oluşan dimerik komplekste hem üçlü

hem de dördlü koordinasyon tespit edilmiştir (Sanchez ve ark. 2004). Bor kompleksleri elde etmeye yönelik yapılan bir çalışmada; N-fenil-3,5-di-tertbutil salisil aldimin Schiff bazının yeterince trimetilborat ile reaksiyonu sonucu boranalar elde edilmiştir. Boranaların IR verileri incelendiğinde; B-N bağına ait gerilim dalga sayısının $1000-1042\text{ cm}^{-1}$ arasında bir alanda olduğu görülmüştür. Ayrıca; X-ışınları tek kristal analizine uygun olan komplekslerin X-ışınları tek kristal analizi sonucu, boranalarda, bor atomlarının dördlü koordinasyonda buldukları, B-O bağ uzunluklarının $1,414-1,485\text{ Å}$ arasında değiştiği, bu uzunlukların B-N koordinatif bağ uzunluklarından daha kısa olduğu ($1,540-1,628\text{ Å}$ arası) olduğu ve bor atomu etrafındaki geometrinin çarpık tetrahedral yapıda (Tetrahedral değeri % 75-88 arası) olduğu bulunmuştur (Atwood ve ark. 2006). Son zamanlarda lüminesans özellik gösteren organobor bileşikler epey ilgi çekmektedir. Çünkü bu bileşikler organik ışık emici araçlarda (OLEDs), nonlinear optiklerde, floresans sensörlerde ve biyomolekül problemlerde çok fazlaca yararlanılmaktadır. Bu tür bileşiklerde dördlü koordinasyonlu olanlar üçlü koordinasyon olanlarla kıyaslandığında daha kararlı ve daha kolay elde edilmektedirler (Wang ve ark. 2005).

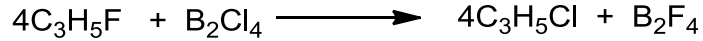
Son on yılda π -konjügasyonuna sahip dört koordineli bor kimyasında hızlı bilimsel gelişmeler ve çok önemli buluşlar ortaya çıkmıştır. Her ne kadar 2,2'-bipiridin gibi nötral şelat ligandlar ile dört koordineli bor komplekslerinin ilginç özellikleri bilinmesine rağmen bu tür katyonik boranyum komplekslerinin optik özellikleri pek incelenmemiştir. Wang ve Rao bu tür bileşikler üzerine ilginç çalışmalar yapmışlardır (Wang ve Rao, 2011).

Önemli endüstriyel kullanımlarından dolayı teknolojik öneme sahip boranalar, tetrahidroboratlar ve bu bileşiklerin metal türevleri sentezlendi. Bu konuda 1950 ve 1970 yılları arasında oldukça fazla çalışma yapılmış ve ikiden fazla bor atomu içeren boranalar, karboranlar, metal-bor kümeleri, ligant olarak bor içeren metal kompleksleri gibi yeni bileşikler keşfedilmiş, patentleri alınmıştır. Bu yıllarda yapılan çalışmalar bor içeren materyallerin bazı özelliklerinin endüstriyel kullanım açısından oldukça yararlı olduğunu ortaya koymuştur. Makine mühendisliği, inorganik ve organik sentez, elektronik, kâğıt endüstrisi, kataliz, analitik kimya ve tıbbın bazı alanlarında

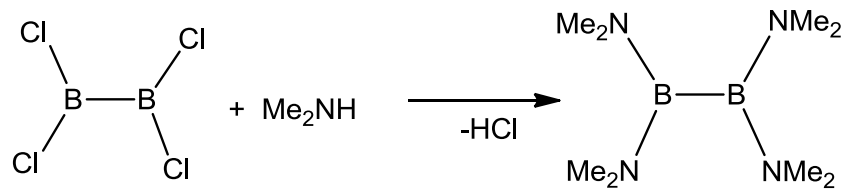
bor türevleri oldukça önemli uygulama alanlarına sahiptir (Vladimir ve Myakishev, 1999).

Tetrahalojen içeren diboran türevleri ile doymamış hidrokarbonların katılma tepkimeleri ile oluşan boril grubu taşıyan bileşikler organik kimyada çeşitli fonksiyonel grupların sentezlenmesi açısından oldukça önemlidir. Ayrıca diboran türevleri 1936 yılında bor nötron yakalama terapisi uygulamalarında kullanılmış ve tümör hücresine karşı seçici olarak davrandıkları belirlenmiştir. Fakat modern bor kimyası, bu bileşiklerin enerji kaynağı olarak kullanılabilme fikrinin ortaya atıldığı 1940'lı yıllardan sonra büyük bir hızla gelişmeye başladı (Takrouri, 2005).

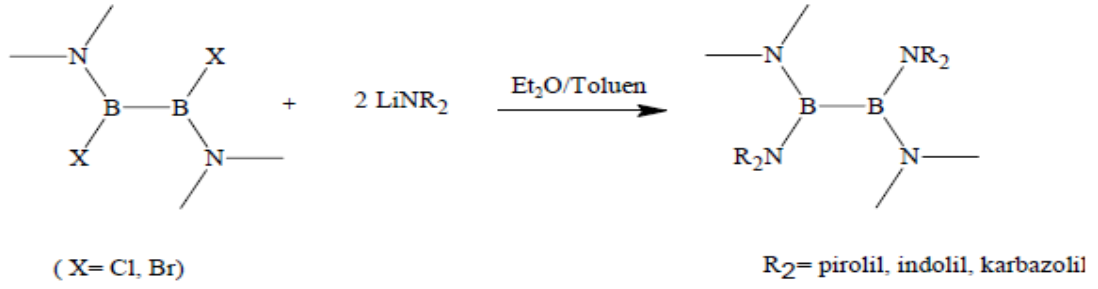
Wartik, Moore ve Schlesinger'in birbirinden bağımsız olarak yaptığı çalışmalarda, bortriklorürün metallerle, metal boridlerle ve diğer indirgeme bileşikleriyle indirgenmesiyle B_2Cl_4 sentezinin, elektriksel deşarj yöntemine göre daha düşük verimle gerçekleştiği gösterilmiştir. B_2Br_4 ve B_2I_4 'ün sentezi de BBr_3 ve BI_3 'ün deşarj yöntemiyle gerçekleştirilmesine rağmen aynı yöntemle BF_3 'den, B_2F_4 'ün sentezi başarılamamıştır. B_2F_4 , allilflorür ile B_2Cl_4 'ün -80 °C'deki tepkimesiyle sentezlenmiştir (Cerna, 1959).



İlk sentezlenen tetraaminodiboran, $B_2(NMe_2)_4$, B_2Cl_4 'ün dimetilamin ile reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Urry, 1954).

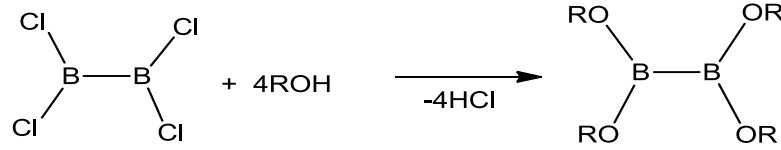


$B_2(NMe_2)X_2$ türevleri de çeşitli lityumamidlerle reaksiyona girerek tetra(dialkilamino)diboran bileşiklerinin sentezinde kullanılmaktadır (Nöth, 1999).

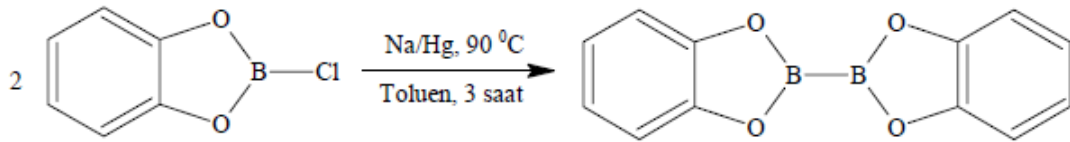


Şekil:2.1. Tetra(dialkilamino)diboran sentezi

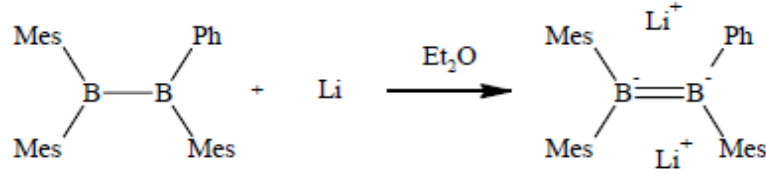
$B_2(OR)_4$ genel formülüne sahip diboran bileşikleri geçiş metallere kullanıldığı kataliz tepkimelerinde kullanılan önemli reaktiflerdir. Bu reaktiflerin kullanıldığı ilk kataliz reaksiyonu, $Pt(PPh_3)_4$ metal kompleksi kullanılarak alkollerin diborasyon reaksiyonudur (Ishiyama ve ark., 1993). Tetra alkoksi diboran bileşikleri olan $B_2(OMe)_4$ ve $B_2(OEt)_4$, ilk olarak B_2Cl_4 'ün -80 °C'de metanol ve etanolle reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Urry, 1954)

Şekil:2.2. $B_2(OMe)_4$ ve $B_2(OEt)_4$ 'ün sentezi

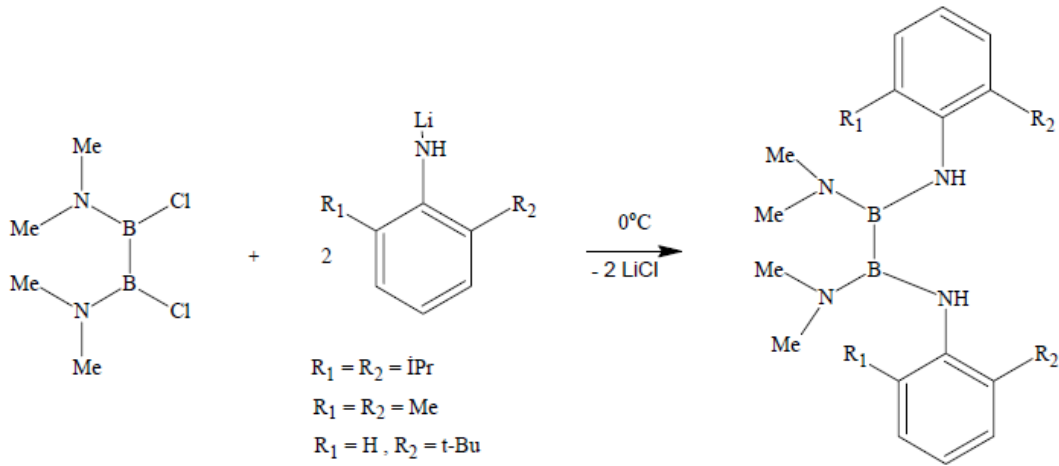
$B_2(O_2C_6H_4)_2$ Şekil de gösterildiği gibi kloro kateşolat boranın ($ClCatB$) Na/Hg amalgamıyla toluen içerisinde 90 °C'de üç saat reflux edilmesiyle sentezlenmiştir (Anastasi, 2003).

Şekil:2.3. $B_2(O_2C_6H_4)_2$ 'ün sentezi

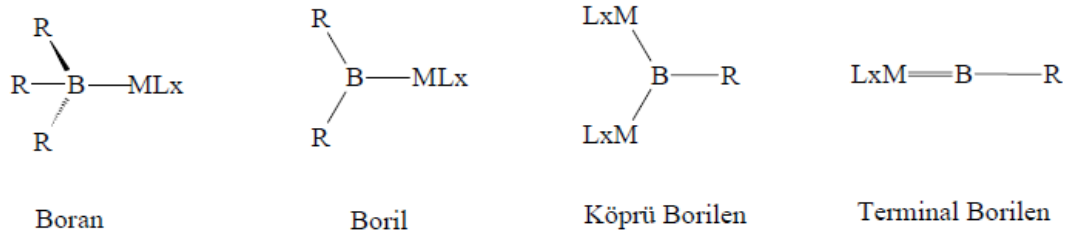
İki bor atomu arasında σ bağının yanında π bağıda yapan diborat bileşiği ilk kez $(Mes)_2B-B(Mes)Ph$ 'ın eter içerisinde aktif lityumun aşırıyla indirgenmesiyle elde edilmiştir (Moezzi, 1992).

Şekil:2.4. σ bağının yanında π bağıda yapan diborat bileşiği

Patton ve arkadaşları çeşitli $(Me_2N)(RHN)B-B(NHR)(NMe_2)$ türevlerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerden, Ziegler-Natta olefin polimerizasyonunda etkin olarak kullanılabilen katalizörlere yeni bir sınıf olarak diboran köprülü titanyum ve zirkonyum diamid kompleksleri sentezlenmiştir. $(Me_2N)(RHN)B-B(NHR)(NMe_2)$ türevleri, $Cl(Me_2N)B-B(NMe_2)Cl$ ile çeşitli lityum fenilamidlerin reaksiyonu ile elde edilmiştir (Patton, 2001).

Şekil:2.5. $(Me_2N)(RHN)B-B(NHR)(NMe_2)$ türevlerinin sentezi

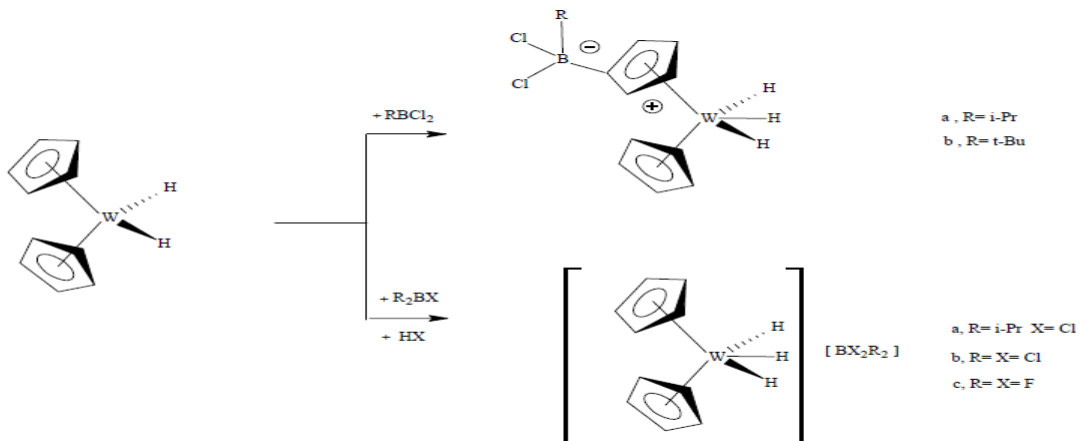
1990'lardan sonra yapılan çalışmalar borun metal kompleksine iki merkez iki elektron ile koordine olduğu yeni bir sınıfın ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bu kompleksler kendi içerisinde sistematik olarak boran, boril, köprü ve terminal borilen olarak sınıflandırılmıştır (Aldridge, 2004).



Şekil:2.6. Bor-Metal Kompleksi Çeşitleri

Bor metal kompleksleriyle ilgili ilk çalışmalar, bis(siklopentadienil)metal hidrid kompleksleri ile çeşitli boran türevlerinin reaksiyonları ile yapılmaya başlanmıştır. Özellikle (siklopentadienil) tungsten hidrid ile bor triflorürün reaksiyonu ile bor-tungsten kompleksinin oluştuğu IR verilerine dayanılarak varsayılmıştır (Johnson ve Shriver, 1966). Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda tungsten kompleksi ile boran arasında reaksiyon sonucu bor-tungsten bağı içeren bir kompleks oluşmadığı bulunmuştur. Bunun yerine alkil dikloroboranlar ile tungsten kompleksi arasında siklopentadien halkasındaki hidrojen atomunun metal merkezine göçü ile bir zwitteriyonik kompleksinin oluştuğu X-ray çalışmaları ile kanıtlanmıştır (Braunschweig ve Wagner, 1994).

Ayrıca trihaloboranlarla veya $i\text{-PrBCl}_2$ ile tungstenkompleksinin reaksiyonu ile Şekil deki gibi tuz benzeri yapılar oluşmaktadır (Braunschweig ve Wagner, 1996).



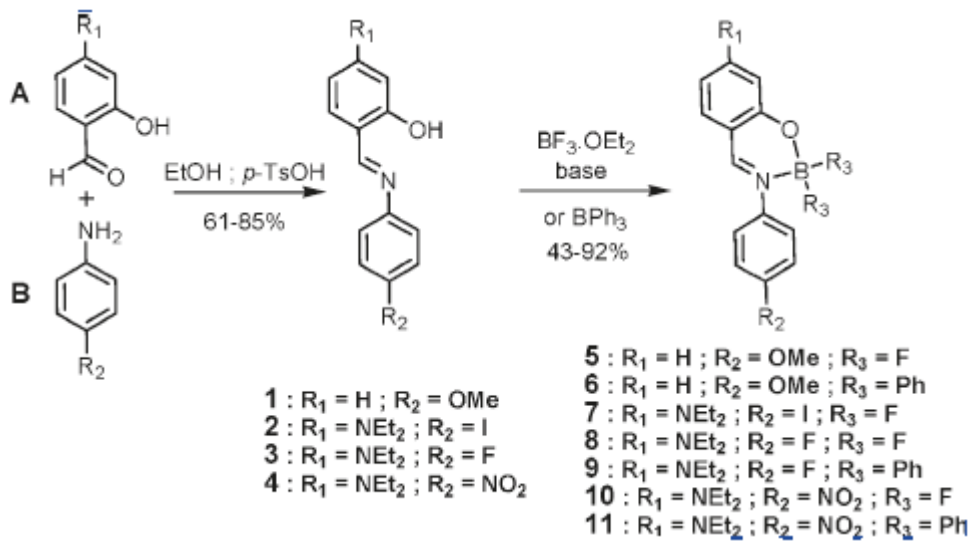
Şekil:2.7. (Siklopentadienil) tungsten hidrid ile boran türevlerinin reaksiyonu

En yaygın olarak osteoartrit, osteoporoz ve romatoid artirit'in tedavilerinde kullanılmaktadır. Bor, bu hastalıkları önlediği gibi tedavilerinde de önemli yer teşkil etmektedir. Günlük 3 mg bor alımı menopozlu kadınlardaki östrojen etkisini artırmaktadır. Bu etki osteoporoz tedavisi için borun önemini vurgulamaktadır (Nielsen, 1987). Yapılan bir çalışmada kronik kalp hastalıklarına iyi geldiği ve HDL kolesterolde azalma sağladığı rapor edilmiştir (Samman ve ark., 1998). Ekstremler miktarlarda bor (eksik veya fazla seviyelerde) *Drosophila*'da (meyve sineği) ortalama ömür uzunluğunu % 69 oranında azaltmaktadır. Düşük seviyelerde bor ise ömür uzunluğunu % 9.5 oranında artırmaktadır. Bağışıklık sisteminde önemli gelişmeler gözlenmiştir (Gregory ve Kelly, 1997). Bakteri ve mantar enfeksiyonlarının tedavisinde de borik asit yardımcı olmaktadır. Bazı ağız gargaralarının içeriğinde borik asit mevcuttur. Yine ağız ülserinin tedavisinde boraks çözeltisi kullanılmaktadır. Bazı göz damlalarında ve burun damlalarında da borik asit bulunmaktadır (Newnham, 1994). ICP-AES yöntemi ile çay ve kahvede bor analizi yapılmıştır. Araştırma materyalleri olarak; Çinlilerin, GBN07605 Çayı, Siyah çay, Yeşil çay, Meyveli çay, Kahve çekirdekleri, işlenmiş kahve kullanılmıştır. Sıcak su ekstraksiyonu ile suya alınan örnekler Bor'un yanı sıra Na, K, Mg, Ca, HCl, HNO₃ de içereceğinden iç standardizasyon düzeltme teknikleri de kullanılmıştır. Ayrıca bu element ve bileşiklerin varlığında bor sinyalinin ne kadar etkilendiği üzerine çalışmalar yapılmıştır (Krejčova ve Cernohorsky, 2003).

Borun bitkilerde ve topraktaki spektrofotometrik tayini için 4-metoksi-azometin-H reaktifi kullanılmıştır. Bor tayinleri için kullanılan 4-metoksi-azomethin-H reaktifi bor ile pH 5.7 dolaylarında 1:2 oranında reaksiyona girerek sarı renkte bir kompleks oluşturur. Maksimum absorbansı 420 nm dir. Bu araştırmanın amacı Azomethin-H spektrofotometri yönteminin yerine hassaslığını etkinliğini, seçiciliğini, kararlılığını önemli ölçüde artıracak düşünülen 4-metoksi-azomethin-H yönteminin de bitkilere ve toprağa uygulanabilirliğini ölçmektir (Zaijun, 1999). Turmalin, çoğu topraklarda bulunan ve yüksek miktarda bor içeren bir borosilikat kompleksidir. Genel formülü $X_1Y_3Al_6[B_3Si_4O_{27}(OH)_4]$ olarak gösterilir. Burada X=Na, K, Ca ve Y=Li, Fe, Mg, Mn, Al, Cr, Ti olabilmektedir. Turmalindeki bor tayini azometin-H spektrofotometrik yöntem ile yapılmıştır. Öncelikle turmalin,

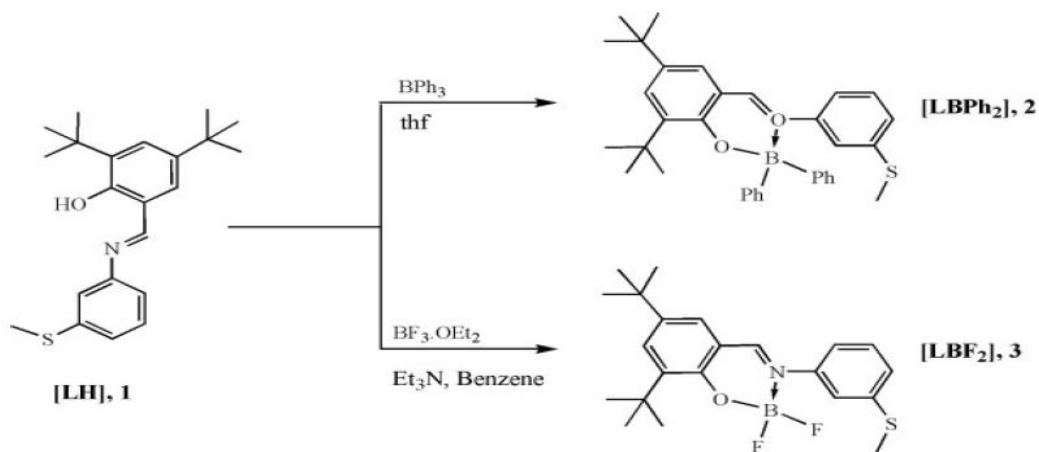
manyetik ayırma ve ağır-sıvı saflaştırma yöntemi ile elde edilmiştir. Anhidrosodyum karbonat fizyonu ile düzeni bozulan turmalin örnekleri seyreltik hidroklorik asit ile muamele edilir. pH ayarlanmasından sonra bor, azometin-H ile tepkimeye girmiş ve oluşan renkli kompleksin absorpsiyonu 415 nm’de ölçülmüştür. Bulunan sonuçlar, diğer prosedür sonuçlarından elde edilen değerlerle kıyaslanmıştır (Jakšić, 2005).

Ziessel ve arkadaşları yüksek floresans özellikli yeni bor komplekslerinin sentezini yapmışlardır (Ziessel, 2001).



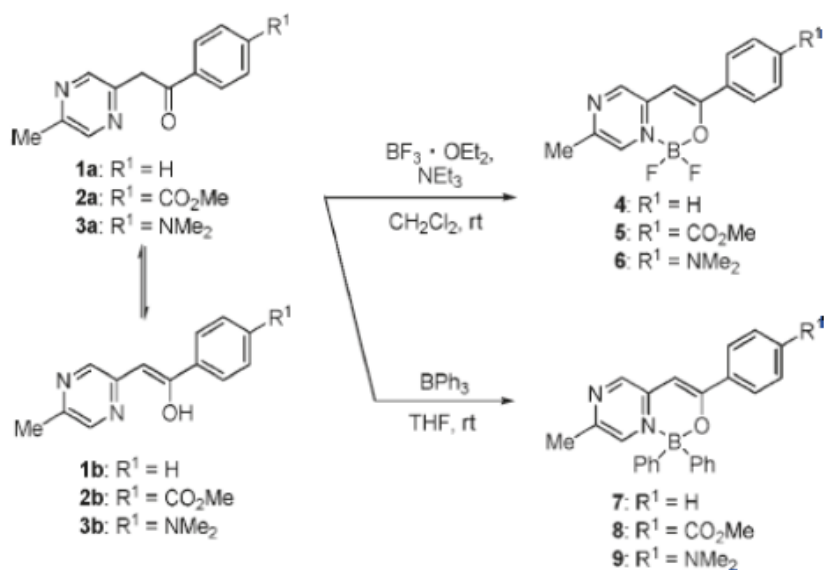
Şekil:2.8. Yüksek floresans özellikli bor komplekslerinin sentezi

Bor komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı bileşikler pek fazla bilinmemektedir. Ancak son zamanlarda Kılıç ve arkadaşları tarafından sentezlenen sterik engelli Schiff bazlarını içeren bor kompleksleri aromatik ketonların hidrojen transferinde katalizör olarak kullanılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda hem elektronik hem de sterik etki katalitik sonuçlar üzerine önemli etkisi olduğu belirlenmiştir (Kılıç ve ark. 2011).



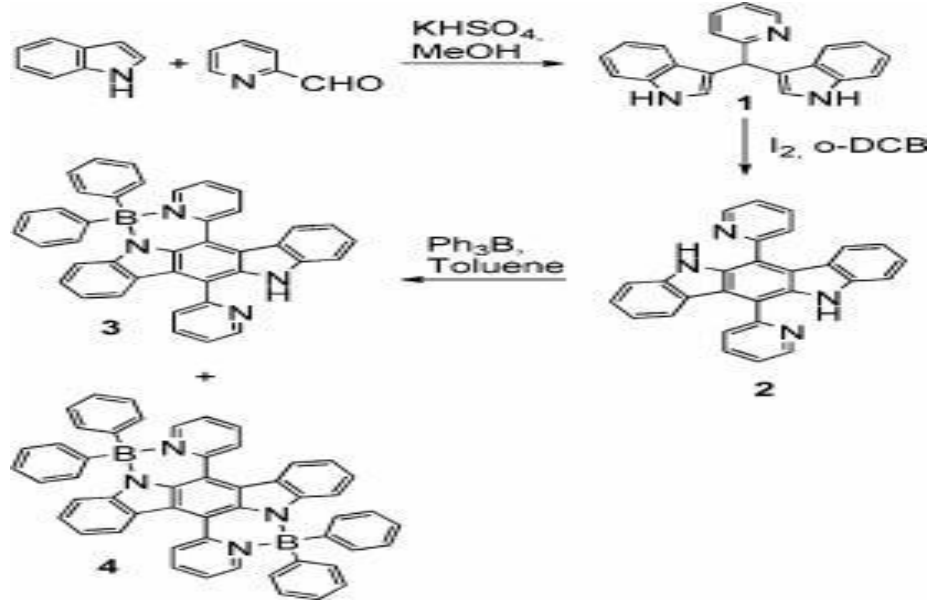
Şekil:2.9. Katalizör olarak kullanılan bor komplekslerinin sentezi

Yasuhiro Kubota iki adımla gerçekleşen sade bir reaksiyon ile bir iminoketon ligandı taşıyan pirozin-bor kompleksi sentezlemiştir. Sentezlenen bu kompleks katı ve sıvı halde floresans özellik sergilemektedir (Kubota ve ark., 2011).



Şekil:2.10. Katı ve sıvı halde floresans özellik gösteren bor kompleksleri

David Curiel ve arkadaşları indolo karbozil birimi ile dört koordinatlı bir bor kompleksi sentezlemiştir. Bu konjuge kompleks enteresan optikal ve elektro kimyasal özellikler sağlayan bir double merdivene sahiptir (Curiel, 2012).

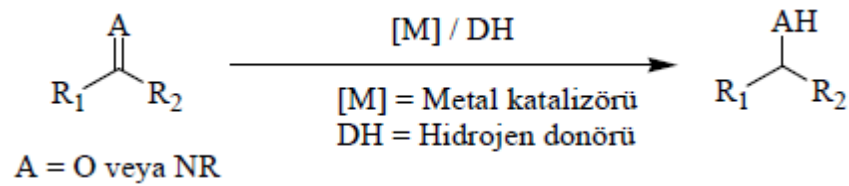


Şekil:2.11. Optikal ve elektro kimyasal özellikler sağlayan bor kompleksleri

2.2. Hidrojen Transfer Reaksiyonları

Organik bileşiklerin indirgenmesi hem laboratuvar hemde endüstriyel açıdan önemli sentetik işlemlerden birisidir. Çoklu bağların, anorganik veya organik sunucudan (gaz hidrojenden başka), hidrojen katılmasıyla indirgenmesi hidrojen transferi veya transfer hidrojenasyonu olarak bilinir. Transfer hidrojenasyonu, H_2 gazından başka, bir hidrojenin (H_2 ; anorganik ya da organometalik kimyadaki) bir molekülle katılımıdır. Gaz hidrojenin kullanma zorluğu ve pahalılığı nedeniyle endüstride ve organik sentezlerde transfer hidrojenasyonu uygulanır. Transfer hidrojenasyonun en geniş uygulama alanlarından biri tetralin gibi sunucu çözümler kullanılarak kömürün sıvılaştırılmasıdır (Speight, 1983).

Transfer hidrojenasyonu, hidrojen kaynağı olarak moleküller H_2 yerine katalizör varlığında hidrojen sunucu kullanılması nedeniyle hidrojenasyonun farklı bir çeşididir.

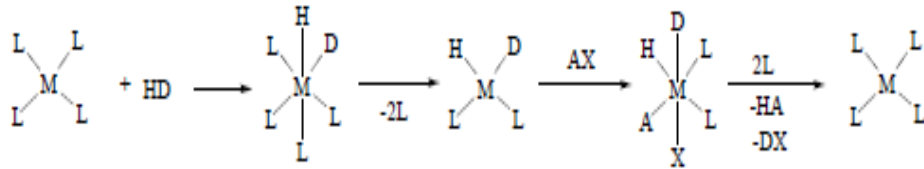


Transfer hidrojenasyonu termal, fotokimyasal veya katalitik olarak gerçekleştirilebilir. İlmli koşullar sağlayan katalitik işlemler genellikle yüksek seçicilikle sonuçlanır. Gerçekten metal katalizli işlemler pratik avantajlar sunar. Çünkü yüksek basınçlı hidrojen gazı ve tehlikeli indirgenler kullanılmaz. Bu yüzden katalitik transfer hidrojenasyonu moleküller hidrojenle yapılan katalitik hidrojenasyona alternatif kullanışlı bir yöntemdir.

2.3. Katalitik Hidrojen Transferi

Periyodik tablonun ikinci geçiş serisinin çoğu elementinin katalitik homojen indirgeme için uygun metallere dir. Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni, ve Co elementlerinin tuzları ve kompleksleri, moleküler hidrojen veya organik substrat hidrojen sunucudan hidrojen transfer reaksiyonları için katalizör olarak kullanılmıştır. Genellikle, Rh, Ru, ve Ir tuz ve kompleksleri en aktif katalizörler olarak bulunmuştur. Hidrojen transfer reaksiyonlarında homojen ve heterojen katalizörler kullanılabilir. Homojen katalizörler; seçici olmaları, az miktarlarının yeterli olması ve tepkime ortamının ılımlı olması gibi nedenlerle daha çok tercih edilirler.

Tepkime akısı şekil 2.12.'de görüldüğü gibidir. HD hidrojen sunucudur (örneğin formik asitte D=CO₂H dır) ve AX indirgenebilir organik substrattır. Oksidatif katılma ve eliminasyonla indirgenmiş HA'nın ve katalizör ML₄ yeniden oluşur.



Şekil 2.12. Hidrojen sunucunun metale katılması.

Homojen katalizör kullanılan hidrojen transfer reaksiyonlarında sıcaklıklar nadiren düşüktür ve genellikle 100-200 °C gibi yüksek sıcaklık gerektirir (Ohkubo,

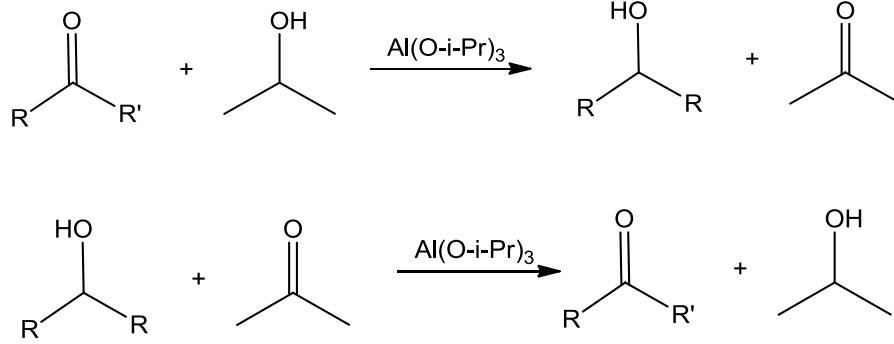
1979). Homojen katalizörlerle alakalı diğer bir problem reaksiyon ürünlerinden geri alınamamalarıdır. Homojen katalizör için aktif olan hidrojen sunucuları alkoller, hidroaromatikler, siklik eterler ve formik asit ve askorbik asitlerken heterojen katalizörler için yaygın olarak kullanılanlar hidrazin, formik asit ve format, fosfinik asit ve fosfinat, indolin ve sikloheksandır. İki tur arasında açık bir ayırım yoktur ama heterojen katalizörler için aktif olan bazı hidrojen sunucuları suda çözünebilir inorganik tuzlardır ve homojen katalizörlerle birlikte kullanılamazlar (Robert, 1985). Son yıllarda trialkilsilan ve trialkilkalay türevlerinin hem homo- hem heterojen katalizörler için iyi hidrojen sunucuları oldukları saptanmıştır. Sekonder alkollerin en iyi hidrojen sunucuları olduğu bulunmuştur. Tersiyer alkoller di hidrojenleri olmadığı için hidrojen sunucusu değildir, katalizörün etkisi altında eter oluşturmaya yönelirler veya alkenleri oluşturmak üzere suyu elimine ederler. Pirimer alkoller hidrojen sunucu olarak kullanılmazlar çünkü oluşan aldehit katalizör zehiri olarak davranır. Çeşitli alkollerin kullanımına rağmen izopropanol, basitliği, ucuzluğu, elde edilebilirliği ve kolayca uzaklaşabilen asetona dönüşmesinden dolayı önemini korudu.

2.4. Ketonların Hidrojen Transfer Reaksiyonları

Ketonların indirgenmesi, alkollerin sentezi için endüstriyel uygulamalara yönelik en başarılı yaklaşımdır ve organik sentez için anahtar reaksiyondur. Ketonların indirgenmesinde en sık kullanılan metotlar: metal hidrür indirgenmesi, katalitik hidrojenasyon ve transfer hidrojenasyondur. Sonuncu metoda, kolay bulunabilir alkollerin çok sayıda olmasına ve bu tür reaksiyonları ekonomik ve çevre dostu yapan ılımlı reaksiyon şartlarına (hidrojen basıncına gerek duymadan) bağlı olarak güçlü bir strateji gösterir (Backvall, 2002). Bugün ketonların asimetric transfer hidrojenasyonları saf kimyasallar ve eczacılık için ara ürünlerin önemli sınıfını oluşturan optikçe aktif sekonder alkollerini sentezlemek için en önemli metottur.

Bir mol hidrojenin ketondan alkole transferi olarak bilinen hidrojen transfer reaksiyonları 1925'den beri bilinmektedir. Orijinal versiyonunda alüminyum

izopropoksit kullanılmış ve bu indirgenme keşfedenler tarafından Meerwein-Poondorf-Verlay (MPV) indirgenmesi olarak adlandırılmıştır. Bu reaksiyonun tersi 1930'ların ortalarında Oppenauer tarafından çalışılmıştır (Oppenauer,1937).



Hidrojen transfer reaksiyonları iki yönlü reaksiyonlardır, başlangıç maddesiyle alkol veya ketonun fazla kullanılması tepkime yönünü değiştirmektedir. Bu yüzden ketonların MPV indirgenmesi, mesela transfer hidrojenasyonda, izopropanolun fazlası kullanılır. Oppenauer oksidasyonunda keton olarak asetofenonun fazlası kullanılır.

Geçiş metal katalizli hidrojen transfer reaksiyonlarına ilk örnek 1960'da Henbest tarafından bildirilmiştir (Trocha, 1967). İridyum hidrür DMSO kompleksi katalizör olarak kullanılarak ılımlı sonuçlar alınmıştır. İlk rutenyum katalizli transfer hidrojen reaksiyonunun pratik olarak kullanımı Sesson ve Blum tarafından bildirildi (Blum, 1972). Bu uygulamadaki problem gerekli sıcaklığın yüksek, dönüşümün az olmasıydı.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, büretler, kılcal borular, geri soğutucular.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Soğutucu olarak kriyostat, su buz banyosu, buzdolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre.
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcılı mantolar, termostat ve yağ banyosu.
- 0,1 ile 1 ml arasında otomatik pipet ve pipet uçları.
- UV-Vis ve Floresans Spektroskopileri için Quartz Küvetler.
- Erime noktası için kılcal tüpler
- Azot gazı.
- Argon gazı.
- FT-IR Spektroskopisi için palet yapım ünitesi

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
- $\text{TEA}(\text{Et}_3\text{N})$
- NaBH_4
- BPH_3
- CH_2Cl_2 , H_2O , Hekzan, Aseton, Etanol, Metanol, Benzen, THF, Potasyum Bromür, 3,5-di-bromosalisilaldehit, 4-Amino-2,2,6,6-tetrametil piperidin, Dietileter, Toluen, Asetik asit, Formik asit, Formaldehit ve Kloroform
- Kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından alınmıştır ve alındığı şekilde kullanılmıştır.
- Tetrahidrofuran çözücüsü sodyum metali ile kurutulmuş kullanılmıştır.

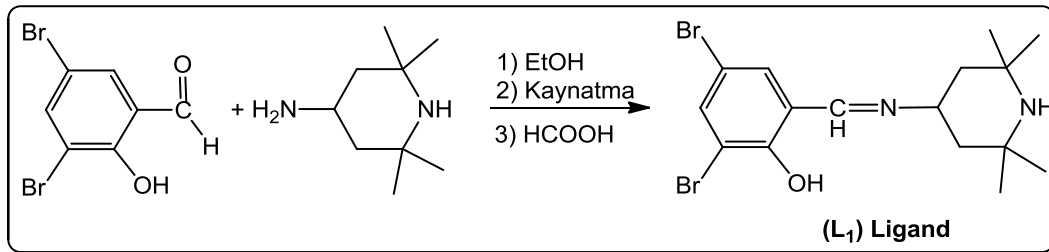
3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **¹H NMR:** Bruker 300 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre veya Agilent 400 MHz NMR
- **¹³C NMR:** Bruker 300 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre veya Agilent 400 MHz NMR
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR spektrometre.
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO Dicle Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre.
- **Etüv:** Nüve F N 500, Safety Termostat.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Rotary Evaporator:** Buchi Rotavapor-Waterbath R-114.
- **Hassas Terazisi:** Sartorius BP 110 S.
- **Floresans Spektroskopisi:** Perkin-Elmer LS55 modeli
- **LC-MS:** Agilent LC/MSD LC-MS/MS spektrometre
- **GC:** HP 6890N gaz kromatografisi

3.2.Yöntem

3.2.1. (L₁) Ligandının hazırlanması

100 mL'lik iki ağızlı balon jöjeye 30 mL lik saf etil alkol içinde azot gazı geçecek şekilde ayarlandı. Daha sonra bu balona 3.0 g, 10.74 mmol 3,5-dibromo salisilaldehit yavaşça karıştırılarak eklendi. Daha sonra karışan çözeltiye 1.68 g, 10.74 mmol 4-amino-2,2,6,6-tetra metilbipiridin eklendi. Çözelti 1 saat kaynatılmaya bırakıldı. Daha sonra bu karışıma 3-4 damla formik asit katalizör olarak ilave edildi. Karışım 5 saat daha ısıtıldı ve ardından oda sıcaklığında soğutulmaya bırakıldı. Çöken sarı renkli kristaller vakumda süzöldü sonra ürün CH₂Cl₂/CH₃OH (1:2) içinde yeniden kristallendirildi. Daha sonra ürün toplandı ve havada kurutuldu.



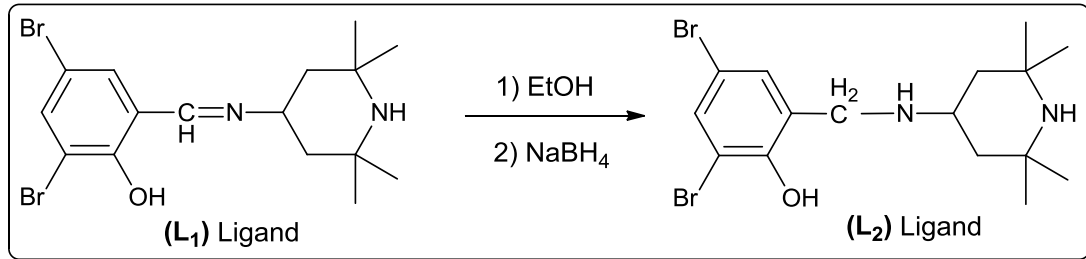
Şekil 3.1. (L₁) Ligandının sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: sarı, verim (%): 88, E.n: 148 °C, Elementel analiz sonuçları [C₁₆H₂₂Br₂N₂O] (M.A: 418.2 g/mol) teorik: C, 45.96; H, 5.30; N, 6.70. Deneysel: C, 45.94; H, 5.29; N, 6.71. LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 419.0 (100) [M+H]⁺, FT-IR (KBr pellets, ν_{max}/cm⁻¹): 3547-3113 ν(O-H...N), 3065 ν(Ar-CH), 2961-2839 ν(Alif-CH), 1630 ν(C=N), 1591 ν(N-H), 1528-1432 ν(C=C) ve 1165 ν(C-O). ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 400 MHz, δ ppm): 9.65 (s, 1H, HC=N), 8.37 (s, 1H, OH), 7.76 (d, 1H, J= 2.4 Hz, *para* Ar-CH), 7.56 (d, 1H, J= 2.4 Hz, *orto* Ar-CH), 4.01-3.97 (m, 1H, CH-CH₂), 1.80 (d, 2H, J= 12.0 Hz, CH-CH₂), 1.76 (d, 2H, J= 12.0 Hz, CH-CH₂), 1.26 (s, 1H, NH), 1.18 (s, 6H, C-CH₃) ve 1.08 (s, 6H, C-CH₃). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, TMS, 100 MHz, δ ppm): 163.99 (HC=N), 138.30, 134.28, 118.27, 115.59104.86 (Ar-CH), 56.80 (C-CH₃), 50.94 (CH-CH₂), 44.78 (CH-CH₂), 34.53 ve

28.84 (C- $\underline{\text{CH}}_3$). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 226, 264*, 286, 335 ve 417 (CH₃OH); 228, 259*, 334, 399 ve 416 (THF).

3.2.2. (L₂) Ligandının hazırlanması

100 mL'lik iki ağızlı balon jöjeye 50 mL'lik saf etil alkol konuldu ve bunun üzerine 2.0 g, 4.78 mmol salen (L₁) ligandı eklendi. Karışan bu çözeltiye 1.0 g, 26.6 mmol NaBH₄ yavaş yavaş porsiyonlar halinde eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Aynı zamanda sarı olan rengin beyaza döndüğü gözlemlendi. Bunun üzerine 80 mL saf su eklendi ve CH₂Cl₂ ile birkaç kez ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar kurutuldu ve çözücüler uzaklaştırıldığında beyaz renkli salan (L₂) ligandı elde edildi ve vakumda kurutuldu.



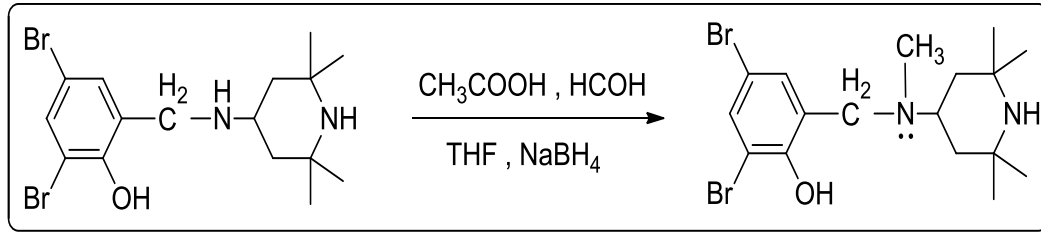
Şekil 3.2. (L₂) Ligandının sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: beyaz, Verim (%): 80, E.n: 197 °C, Elementel analiz sonuçları [C₁₆H₂₄Br₂N₂O] (M.A: 420.2 g/mol): teorik: C, 45.74; H, 5.76; N, 6.67. deneysel: C, 45.75; H, 5.74; N, 6.63. LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 421.0 (65) [M+H]⁺, FT-IR (KBr pellets, ν_{max} /cm⁻¹): 3591-3139 ν (O-H...N), 3043 ν (Ar-CH), 2954-2843 ν (Alif-CH), 1577 ν (N-H), 1514-1443 ν (C=C) ve 1168 ν (C-O), ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 400 MHz, δ ppm): 8.32 (s, 1H, OH), 7.47 (d, 1H, J = 2.4 Hz, *para* Ar-CH), 7.17 (d, 1H, J = 2.4 Hz, *orto* Ar-CH), 3.97 (s, 2H, NH-CH₂), 3.01-2.97 (m, 1H, CH-CH₂), 1.78 (t, 2H, J = 12.0 Hz, CH-CH₂), 1.75 (t, 2H, J = 12.0 Hz, CH-CH₂), 1.21 (s, 1H, NH), 1.07 (s, 6H, C-CH₃), 1.01 (s, 6H, C-CH₃) ve 0.90 (s, 1H, NH). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, TMS, 100 MHz, δ ppm): 157.84, 142.06, 132.83, 130.08, 127.04, 119.33, 111.55 (Ar-CH), 64.08 (C-CH₃), 50.78 (CH-CH₂), 49.65

(CH-CH₂), 43.90 (CH₂-NH), 34.52 ve 29.09 (C-CH₃). UV-Vis (λ_{\max} , nm, * = omuz pik): 216, 250, 300* ve 314 (CH₃OH); 224, 239*, 285 ve 298* (THF).

3.2.3. (L₃) Ligandının hazırlanması

Beyaz toz halindeki 1.50 g, 3.57 mmol (L₂) ligandı 70 mL lik THF içerisinde çözüldü. Bu çözeltiliye 8 mL asetik asit ve 2.0 mL, 25.1 mmol, % 37 'lik su içinde formaldehit eklendi ve karışım 50 dakika karıştırıldıktan sonra 0.41 g, 10.41 mmol sodyum borohidrit (NaBH₄) yavaşça eklendi. Reaksiyon karışımı gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. THF fazlası vakumla uzaklaştırıldı ve altta kalan kalıntı 2mol/L NaOH ile hidrolize edildi. Sulu faz dikloromtan ile birkaç kez ekstrakte edildi. Organik faz magnezyum sülfat (MgSO₄) üzerinden kurutuldu ve daha sonra çözücüler düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Sonuçta ham ürün CH₃OH/H₂O (80:20) de yeniden kristallendirildi ve (L₃) salan ligandı beyaz bir katı olarak elde edildi.



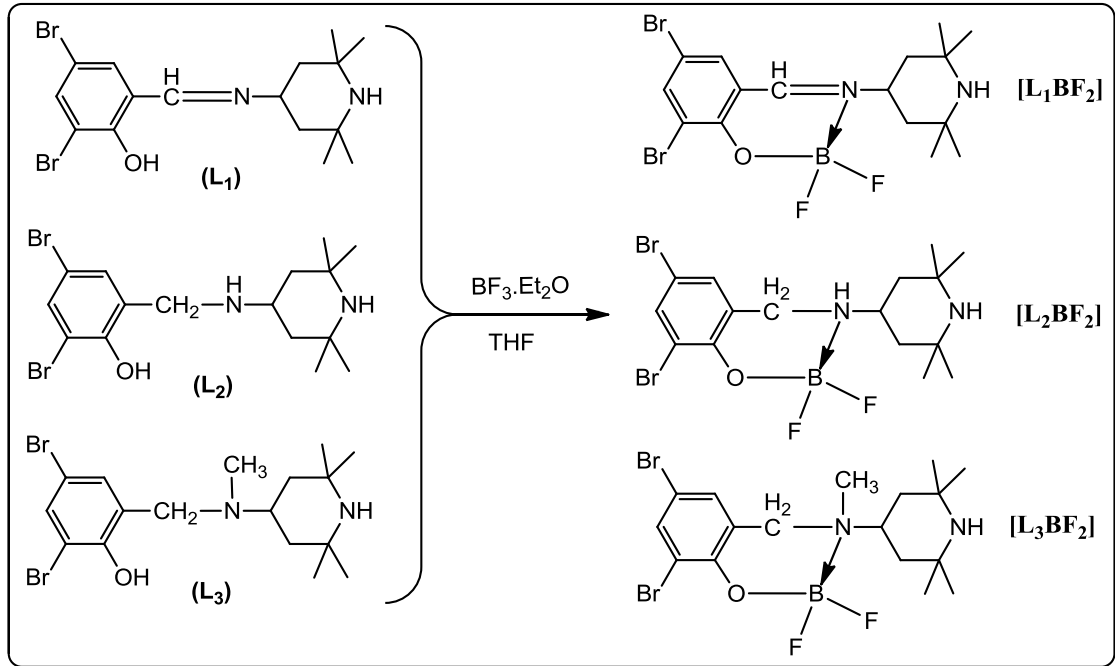
Şekil 3.3. (L₃) Ligandının sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: beyaz, verim (%): 78, E.n: 142 °C, Elementel analiz sonuçları [C₁₇H₂₆Br₂N₂O] (M.A: 434 g/mol): teorik: C, 47.02; H, 6.04; N, 6.45. deneysel: C, 47.01; H, 6.02; N, 6.47.LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 434.1 (25) [M]⁺, FT-IR (KBr pellets, ν_{\max} /cm⁻¹): 3547-3121 ν (O-H...N), 3052 ν (Ar-CH), 2966-2847 ν (Alif-CH), 1588 ν (N-H), 1512-1454 ν (C=C) ve 1162 ν (C-O), ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 400 MHz, δ ppm): 8.42 (s, 1H, OH), 7.50 (d, 1H, *J*= 2.0 Hz, *para* Ar-CH), 7.20 (d, 1H, *J*= 2.0 Hz, *orto* Ar-CH), 3.82 (s, 2H, N-CH₂), 2.95 (t, 1H, *J*= 12.4 Hz, CH-CH₂), 2.19 (s, 3H, N-CH₃), 1.62 (d, 2H, *J*= 12.4 Hz, CH-CH₂), 1.37 (t, 2H, *J*= 12.0 Hz, CH-CH₂), 1.21 (s, 1H, NH), 1.08 (s, 6H, C-CH₃) ve 0.94 (s, 6H, C-CH₃). (DMSO-d₆, TMS, 100 MHz, δ ppm): 156.47, 132.90, 130.49, 126.27, 110.81 (Ar-CH), 55.71 (C-CH₃), 54.78 (CH-CH₂), 53.73 (CH-CH₂), 42.23 (CH₃-N),

33.72 ve 28.46 (C-CH₃). UV-Vis (λ_{\max} , nm, * = omuz pik): 216, 250, 300* ve 314 (CH₃OH); 224, 239*, 285 ve 298* (THF).

3.2.4. Florlu bor komplekslerinin [L₍₁₋₃₎BF₂] hazırlanması

İki ağızlı ve argon gazı geçecek sistemle uyumlu olan 50 mL lik balon jojeye 20 mL THF konuldu. Bu sisteme oda sıcaklığında her bir deney için 0.28 mL, 2.0 mmol trietil amin (Et₃N) eklendi. Reaksiyon belli bir süre karıştırıldıktan sonra ortama [L₁BF₂] kompleksi için 0.42 g, 1.0 mmol (L₁) ligandı, [L₂BF₂] kompleksi için 0.42 g, 1.0 mmol (L₂) ligandı ve [L₃BF₂] kompleksi için 0.43 g, 1.0 mmol (L₃) ligandı çözeltilere ayrı ayrı eklendi. Bu eklemekten sonra karışımlar 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra her bir deney için ortama 0.37 mL, 3.0 mmol bor triflorür dietil eterat (BF₃.Et₂O) yavaş yavaş eklendi. Karışımlar 4 saat 45 °C de karıştırıldı ve sarımsı ya da beyaz bileşikler kademeli olarak elde edildi. Oda sıcaklığına getirilen karışımlar süzüldü ve elde edilen bor kompleksleri birkaç kez n-hekzan ve dietil eterde yıkandı, ardından ürünler açık havada kurutuldu. Daha saf ürünler elde etmek için ürünler CH₂Cl₂/n-hekzan içerisinde yeniden kristallendirildi.



Şekil 3.4. Florlu bor komplekslerinin [L₍₁₋₃₎BF₂] sentezi

[L₁BF₂] için spektroskopik sonuçlar: Renk: sarı; verim (%): 79, E.n: 228 °C, Elementel analiz sonuçları [C₁₆H₂₁Br₂N₂OBF₂] (M.A: 466.0 g/mol): teorik: C, 41.24; H, 4.54; N, 6.01. deneysel: C, 41.22; H, 4.55; N, 6.03.LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 466.3 (23) [M]⁺, FT-IR (KBr pellets, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3167 ν (N-H), 3100 ν (Ar-CH), 2968-2829 ν (Alif-CH), 1613 ν (C=N), 1578 ν (N-H), 1506-1434 ν (C=C), 1163 ν (C-O), 1184 ν (B-O), 1057 ν (B-N) ve 876 ν (B-F).¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 400 MHz, δ ppm): 8.67 (s, 1H, HC=N), 7.85 (d, 1H, *J*= 2.4 Hz, *para* Ar-CH), 7.66 (d, 1H, *J*= 2.4 Hz, *orto* Ar-CH), 4.08-4.03 (m, 1H, CH-CH₂), 2.02 (d, 2H, *J*= 12.4 Hz, CH-CH₂), 1.98 (d, 2H, *J*= 12.4 Hz, CH-CH₂), 1.64 (s, 1H, NH), 1.43 (s, 3H, C-CH₃), 1.38 (s, 3H, C-CH₃), ve 1.15 (t, 6H, *J*= 14.8 Hz, C-CH₃). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, TMS, 100 MHz, δ ppm): 162.38 (HC=N), 138.42, 133.98, 119.13, 115.24105.08 (Ar-CH), 56.73 (C-CH₃), 51.42 (CH-CH₂), 44.56 (CH-CH₂), 33.86 ve 28.73 (C-CH₃).UV-Vis (λ_{\max} , nm, * = omuz pik): 225, 258, 291, 337 ve 426 (CH₃OH); 256, 337 ve 430* (THF).

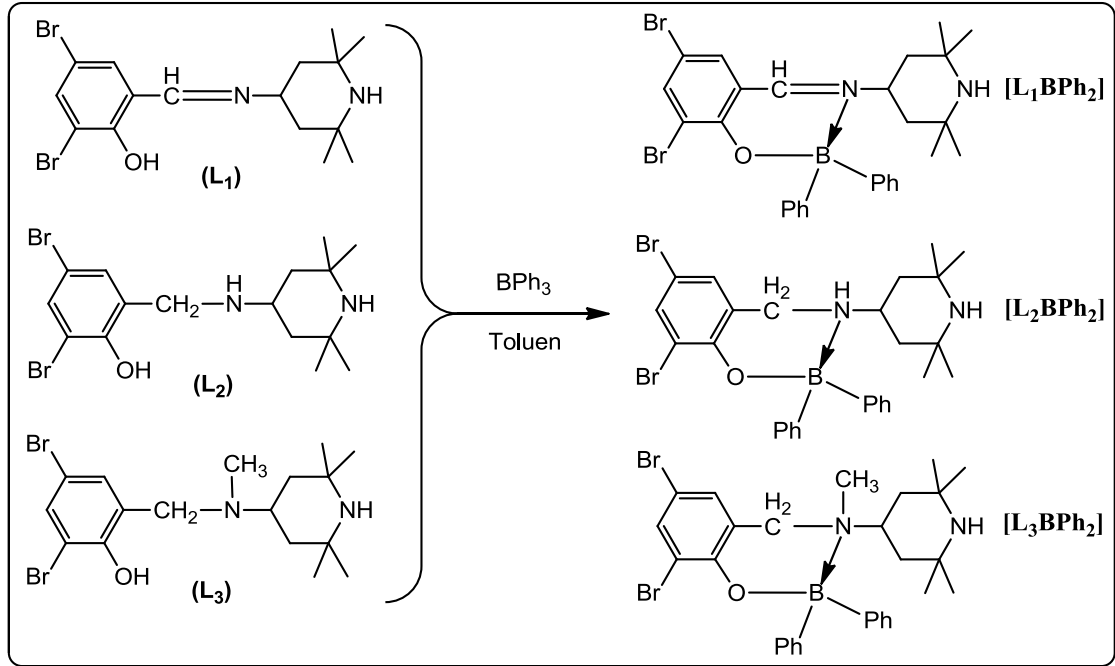
[L₂BF₂] için spektroskopik sonuçlar: Renk: beyaz; verim (%): 78, E.n: 145 °C, Elementel analiz sonuçları [C₁₆H₂₃Br₂N₂OBF₂] (M.A: 468.0 g/mol): teorik: C, 41.06; H, 4.95; N, 5.99. deneysel: C, 41.05; H, 4.97; N, 5.97.LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 468.1 (25) [M]⁺, FT-IR (KBr pellets, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3166 ν (N-H), 3060 ν (Ar-CH), 2975-2832 ν (Alif-CH) 1579 ν (N-H), 1515-1434 ν (C=C), 1169 ν (C-O), 1186 ν (B-O), 1056 ν (B-N) ve 879 ν (B-F).¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 400 MHz, δ ppm): 7.56 (d, 1H, *J*= 2.4 Hz, *para* Ar-CH), 7.25 (d, 1H, *J*= 2.4 Hz, *orto* Ar-CH), 3.97 (s, 2H, NH-CH₂), 3.11-3.02 (m, 1H, CH-CH₂), 2.03 (d, 2H, *J*= 12.2 Hz, CH-CH₂), 1.98 (d, 2H, *J*= 12.2 Hz, CH-CH₂), 1.36 (s, 6H, C-CH₃), 1.24 (s, 1H, NH), 1.15 (s, 6H, C-CH₃) ve 1.01 (s, 1H, NH). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, TMS, 100 MHz, δ ppm): 157.23, 142.12, 132.86, 130.06, 126.72, 119.42, 109.75 (Ar-CH), 56.53 (C-CH₃), 48.94 (CH-CH₂), 47.18 (CH-CH₂), 46.06 (CH₂-NH), 30.03 ve 25.07 (C-CH₃). UV-Vis (λ_{\max} , nm, * = omuz pik): 229*, 294 ve 322 (CH₃OH); 244, 270 ve 296 (THF).

[L₃BF₂] için spektroskopik sonuçlar: Renk: beyaz; verim (%): 76, E.n: 124 °C, Elementel analiz sonuçları [C₁₇H₂₅Br₂N₂OBF₂] (M.A: 482.0 g/mol): teorik: C, 42.36; H, 5.23; N, 5.81. deneysel: C, 42.35; H, 5.21; N, 5.80.LC-MS (Scan ES⁺): m/z

(%) 482.1 (28) [M]⁺, FT-IR (KBr pellets, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3048 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2976-2836 $\nu(\text{Alif-CH})$, 1574 $\nu(\text{N-H})$, 1547-1456 $\nu(\text{C=C})$, 1153 $\nu(\text{C-O})$, 1197 $\nu(\text{B-O})$, 1058 $\nu(\text{B-N})$ ve 887 $\nu(\text{B-F})$. ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 400 MHz, δ ppm): 7.60 (d, 1H, $J= 2.8$ Hz, *para* Ar-CH), 7.27 (d, 1H, $J= 2.8$ Hz, *orto* Ar-CH), 3.86 (s, 2H, N-CH₂), 3.10-3.05 (m, 1H, $J= 12.4$ Hz, CH-CH₂), 2.69 (s, 3H, N-CH₃), 2.00 (d, 2H, $J= 12.4$ Hz, CH-CH₂), 1.75 (t, 2H, $J= 11.0$ Hz, CH-CH₂), 1.22 (s, 1H, NH), 1.17 (s, 6H, C-CH₃) ve 1.14 (s, 6H, C-CH₃). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, TMS, 100 MHz, δ ppm): 155.83, 145.16, 133.35, 130.85, 126.09, 110.66 (Ar-CH), 64.38 (C-CH₃), 55.56 (CH-CH₂), 46.22 (CH-CH₂), 36.48 (CH₃-N), 29.27 ve 20.54 (C-CH₃). UV-Vis (λ_{\max} , nm, * = omuz pik): 233* ve 295 (CH₃OH); 240 ve 296 (THF).

3.2.5 Fenilli bor komplekslerinin [L₍₁₋₃₎BPh₂] hazırlanması

İki ağızlı ve argon gazı geçecek sistemle uyumlu olan 50 mL lik balon jojeye 20 mL susuz toluen konuldu. Daha sonra bu balonlara [L₁BPh₂] kompleksi için 0.42 g, 1.0 mmol (L₁) ligandı, [L₂BPh₂] kompleksi için 0.42 g, 1.0 mmol (L₂) ligandı ve [L₃BPh₂] kompleksi için 0.43 g, 1.0 mmol (L₃) ligandı çözeltilere ayrı ayrı eklendi. Bu eklemelerden sonra karışımlar 40 dakika karıştırıldı. Daha sonra her bir deney için ortama 0.36 g, 1.50 mmol trifenil bor (BPh₃) yavaş yavaş eklendi ve karışımlar geri soğutucu altında 15 saat kadar kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen bu karışımlardan farklı renkte olan fenilli bor bileşikleri kademeli olarak elde edildi. Elde edilen bu bor kompleksleri birkaç kez n-hekzan ve dietil eterde yıkandı, ardından ürünler açık havada kurutuldu. Daha saf ürünler elde etmek için ürünler CHCl₃/n-hekzan içerisinde yeniden kristallendirildi.

Şekil 3.5. Florlu bor komplekslerinin $[L_{(1-3)}BPh_2]$ sentezi

$[L_1BPh_2]$ için spektroskopik sonuçlar: Renk: açık sarı; verim (%): 72, E.n: 156 °C, Elementel analiz sonuçları $[C_{16}H_{21}Br_2N_2OBPh_2]$ (M.A: 582.2 g/mol): teorik: C, 57.77; H, 5.37; N, 4.81. deneysel: C, 57.75; H, 5.38; N, 4.80. LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 583.1 (30) $[M+H]^+$, FT-IR (KBr pellets, ν_{max}/cm^{-1}): 3065 ve 3047 ν (Ar-CH), 2974-2829 ν (Alif-CH), 1639 ν (C=N), 1600 ν (N-H), 1534-1450 ν (C=C), 1146 ν (C-O), 1188 ν (B-O), 1026 ν (B-N) ve 883 ν (B-Ph). 1H -NMR (DMSO- d_6 , TMS, 400 MHz, δ ppm): 8.87 (s, 1H, $\underline{HC=N}$), 7.96 (d, 1H, $J=2.4$ Hz, *para* Ar- \underline{CH}), 7.75 (d, 1H, $J=2.4$ Hz, *orto* Ar- \underline{CH}), 7.34-7.29 (m, 5H, Ph- \underline{CH}), 7.23-7.12 (m, 5H, Ph- \underline{CH}), 3.96-3.90 (m, 1H, $\underline{CH-CH_2}$), 1.54 (d, 2H, $J=12.4$ Hz, CH- $\underline{CH_2}$), 1.51 (d, 2H, $J=12.4$ Hz, CH- $\underline{CH_2}$), 1.36 (s, 1H, \underline{NH}), 0.96 (s, 6H, C- $\underline{CH_3}$) ve 0.71 (s, 6H, C- $\underline{CH_3}$). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , TMS, 100 MHz, δ ppm): 161.44 ($\underline{HC=N}$), 145.84, 139.25, 138.93, 138.07, 137.85, 135.17, 134.55, 134.44, 132.56, 132.25, 131.65, 125.46, 120.41, 118.72 ve 114.20 (Ar- \underline{CH}), 56.54 ($\underline{C-CH_3}$), 49.12 ($\underline{CH-CH_2}$), 38.89 (CH- $\underline{CH_2}$), 32.60 ve 23.75 (C- $\underline{CH_3}$). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 222*, 244, 288 ve 395 (CH₃OH); 251, 291 ve 392* (THF).

[L₂BPh₂] için spektroskopik sonuçlar: Renk: beyaz; verim (%): 70, E.n: >300°C, Elementel analiz sonuçları [C₁₆H₂₃Br₂N₂OBPh₂] (M.A: 584.2 g/mol): teorik: C, 57.57; H, 5.69; N, 4.80. deneysel: C, 57.55; H, 5.67; N, 4.82. LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 584.1 (28) [M]⁺, FT-IR (KBr pellets, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3051 ve 3018 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2974-2830 $\nu(\text{Alif-CH})$ 1601 $\nu(\text{N-H})$, 1541-1444 $\nu(\text{C=C})$, 1132 $\nu(\text{C-O})$, 1177 $\nu(\text{B-O})$, 1027 $\nu(\text{B-N})$ ve 880 $\nu(\text{B-Ph})$. ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 400 MHz, δ ppm): 7.86 (d, 1H, $J= 2.4$ Hz, *para* Ar-CH), 7.67 (d, 1H, $J= 2.4$ Hz, *orto* Ar-CH), 7.48-7.15 (m, 10H, Ph-CH), 3.81 (s, 2H, NH-CH₂), 3.02-2.95 (m, 1H, CH-CH₂), 1.92 (d, 2H, $J= 12.4$ Hz, CH-CH₂), 1.82 (d, 2H, $J= 12.4$ Hz, CH-CH₂), 1.24 (s, 1H, NH), 1.12 (s, 6H, C-CH₃) 1.03 (s, 6H, C-CH₃) ve 0.92 (s, 1H NH). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, TMS, 100 MHz, δ ppm): 156.38, 134.73, 132.98, 130.46, 130.24, 129.86, 127.69, 125.81, 119.43, 115.51, 108.98 (Ar-CH), 64.12 (C-CH₃), 50.81 (CH-CH₂), 49.63 (CH-CH₂), 43.82 (CH₂-NH), 35.24 ve 29.36 (C-CH₃). UV-Vis (λ_{\max} , nm, * = omuz pik): 251, 300 ve 323 (CH₃OH); 245, 280 ve 298 (THF).

[L₃BPh₂] için spektroskopik sonuçlar: Renk: kırmızı; verim (%): 73, E.n: 85°C, Elementel analiz sonuçları [C₁₇H₂₅Br₂N₂OBPh₂] (M.A: 598.2 g/mol): teorik: C, 58.22; H, 5.90; N, 4.68. deneysel: C, 58.25; H, 5.88; N, 4.67. LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 598.1 (26) [M]⁺, FT-IR (KBr pellets, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3047 ve 3020 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2955-2855 $\nu(\text{Alif-CH})$ 1599 $\nu(\text{N-H})$, 1554-1451 $\nu(\text{C=C})$, 1152 $\nu(\text{C-O})$, 1175 $\nu(\text{B-O})$, 1026 $\nu(\text{B-N})$ ve 861 $\nu(\text{B-Ph})$. ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 400 MHz, δ ppm): 7.77 (d, 1H, $J= 1.6$ Hz, *para* Ar-CH), 7.75 (d, 1H, $J= 1.6$ Hz, *orto* Ar-CH), 7.39-7.13 (m, 10H, Ph-CH), 3.84 (s, 2H, N-CH₂), 2.98 (t, 1H, $J= 12.4$ Hz, CH-CH₂), 2.16 (s, 3H, N-CH₃), 1.63 (d, 2H, $J= 12.4$ Hz, CH-CH₂), 1.38 (t, 2H, $J= 12.0$ Hz, CH-CH₂), 1.23 (s, 1H, NH), 1.11 (s, 6H, C-CH₃) ve 0.98 (s, 6H, C-CH₃). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, TMS, 100 MHz, δ ppm): 156.00, 134.50, 133.11, 130.65, 130.43, 129.80, 127.78, 125.83, 119.23, 115.66, 109.16 (Ar-CH), 55.89 (C-CH₃), 54.93 (CH-CH₂), 53.72 (CH-CH₂), 43.00 (CH₃-N), 33.68 ve 28.45 (C-CH₃). UV-Vis (λ_{\max} , nm, * = omuz pik): 256 ve 301* (CH₃OH); 226, 255 ve 293 (THF).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması

Bu çalışmada sentezlenen yeni salen/salan ligandlar (L_1-L_3) ile bu ligandların elektron d6n6r olarak florlu bor kompleksleri [$L_{(1-3)}BF_2$] ve elektron aksept6r olarak [$L_{(1-3)}BPh_2$] fenil bor komplekslerinin yapıları 1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, Elementel analiz, Erime noktası 6l66mleri, K6t6le spektroskopisi ve Floresans spektroskopisi teknikleri ile aydınlatılmıştır. Daha sonra elde edilen bu bor kompleksleri asetofenon t6revlerinin hidrojen transferinde kataliz6r olarak katalitik etkinlikleri incelendi. Elektron d6n6r olarak florlu bor kompleksleri [$L_{(1-3)}BF_2$] ve elektron aksept6r olarak [$L_{(1-3)}BPh_2$] fenil bor komplekslerinin geometrisine bakıldığında d6rt koordinasyonlu bir bağlanma olduğu, bağlanmanın *orto* oksijen 6zerinden ve ortaklanmamış elektron i6eren azot 6zerinden bağlandığı tespit edilmiştir. Geri kalan koordinasyonu 2F veya 2Ph grubu tamamladığı g6zlendi. Hem salen/salan ligandlar (L_1-L_3) ile bu ligandların elektron d6n6r olarak florlu bor kompleksleri [$L_{(1-3)}BF_2$] ve elektron aksept6r olarak [$L_{(1-3)}BPh_2$] fenil bor komplekslerinin tek kristalini elde etmek i6in farklı 66z6ltelerde kristallendirme işlemleri yapılmasına rağmen uygun kristal yapılar elde edilemedi. Ancak diğer spektroskopik y6ntemlerle yapılan analizler sonucunda yapıların b6y6k olasılıkla 6nerilen şekilde olduğu s6ylenebilir. Bu 6alışmada bor komplekslerini tercih etmemizin bir 6ok nedeni vardır.

- 1) Bunların hazırlanmasının kolay olması.
- 2) Literat6r taramasında benzer 6ok 6rneğinin olmaması.
- 3) şu ana kadar bildiğimiz kadarıyla benzer bor komplekslerinin hidrojen transferinde kataliz6r olarak kullanılmamıştır.
- 4) Salen/salan ligandlar bor iyonları ile sağlam bir bağlanma meydana getirir.

Yeni salen/salan ligandlar (L_1-L_3) ile bu ligandların elektron d6n6r olarak florlu bor kompleksleri [$L_{(1-3)}BF_2$] ve elektron aksept6r olarak fenil bor komplekslerinin [$L_{(1-3)}BPh_2$] 1H ve ^{13}C NMR spektrumları DMSO- d_6 i6erisinde alındı (Ek şekil 1.1.-1.14.). Salen/salan ligandların (L_1-L_3) 1H -NMR spektrumu

incelendiğinde 8.42-8.32 ppm arasında bir protona karşılık gelen bir singlet sinyal gözlemlendi. Döteryumlu oksijen ilavesiyle kaybolan bu sinyallerin fenil halkasının *orto* konumunda bulunan -OH protonuna ait olabileceği tesbit edildi. Yine salen/salan ligandların (**L**₁-**L**₃) ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (**L**₁) ligandı için 9.65 ppm de bir protona karşılık gelen bir singlet pikinin varolması, buna karşılık (**L**₂) ve (**L**₃) ligandlarının ¹H-NMR spektrumunda bu protona ait pikinin ortaya çıkmamış olması salen (**L**₁) ligandının, salan (**L**₂) ve (**L**₃) dönüştüğünün bir göstergesi sayılabilir. Ayrıca (**L**₂) ve (**L**₃) ligandlarının ¹H ve ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde (**L**₁) ligandının spektrumundan farklı olarak yeni NH ve N-CH₃ protonlarına ait sinyallerin gözlenmesi salen (**L**₁) ligandının, salan (**L**₂) ve (**L**₃) dönüştüğünün bir başka kanıtı olabilir. Florlu bor kompleksleri [**L**₍₁₋₃₎**BF**₂] ve fenilli bor komplekslerinin [**L**₍₁₋₃₎**BPh**₂] ¹H NMR spektrumları incelendiğinde, salen/salan ligandların (**L**₁-**L**₃) spektrumlarında gözlenen -OH protonuna ait pikinin bu spektrumlarda çıkmamış olması kompleksleşmenin fenil halkasının *orto* konumunda bulunan oksijen üzerinden olduğu ve bunun sonucunda B-O bağının oluştuğu söylenebilir. (**L**₁) ligandı için 9.65 ppm de gözlenen imin (CH=N) protonu [**L**₁**BF**₂] kompleksi için 8.67 ppm de ve [**L**₁**BPh**₂] kompleksi için 8.87 ppm de birer singlet olarak gözlemlendi. Bor komplekslerinde bu rezonansın daha düşük ppm değerine düşmesi, bağlanmanın imin azotu üzerinde olduğu ve B←N koordinasyon bağının meydana geldiği belirlenmiştir (Kilic ve ark., 2011). Bu imin (CH=N) protonu diğer ligandlar ve karşılık geldiği bor komplekslerinin ¹H NMR spektrumlarında pikini gözlenmedi. Bu sonuçları ¹³C NMR spektrumları desteklemiştir. Salen ligand (**L**₁) ile bu ligandın florlu bor kompleksi [**L**₁**BF**₂] ve fenilli bor kompleksinin [**L**₁**BPh**₂] ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde imin (CH=N) karbonu (**L**₁) ligandı için 163.99 ppm de, [**L**₁**BF**₂] kompleksi için 162.38 ppm de ve [**L**₁**BPh**₂] kompleksi için 161.44 ppm de görüldü. Diğer ligandlar ve bunların bor komplekslerinde imin (CH=N) karbonu ait sinyal gözlenmemiştir. Diğer proton ve karbonlara ait değerlere bakıldığında sonuçlar ile önerilen geometrik yapıların uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu tezde sentezlenen salen/salan ligandları (**L**₁-**L**₃) ile bu ligandların florlu bor kompleksleri [**L**₍₁₋₃₎**BF**₂] ve fenilli bor komplekslerinin [**L**₍₁₋₃₎**BPh**₂] FT-IR spektrumu (Ek Şekil 2.1.-2.6.) katı halde alınmış olup, KBr tabletleri ile 400-4000 cm⁻¹ arasında

değerlendirilmiştir. Bu maddelerin FT-IR spektrumları incelendiğinde sonuçlar ile önerilen geometrik yapıların uyumlu olduğu görülmüştür. Burada salen/salan ligandlar (L_1-L_3) ile florlu bor kompleksleri [$L_{(1-3)}BF_2$] ve fenilli bor komplekslerinin [$L_{(1-3)}BPh_2$] FT-IR sonuçları kıyaslanarak yapılar karakterize edilmeye çalışılmıştır. Salen/salan ligandların (L_1-L_3) FT-IR spektrumları incelendiğinde $3591-3113\text{ cm}^{-1}$ arasında ortaya çıkan geniş bir band moleküler içi H-bağından (O-H....N) kaynaklı olduğu, ancak florlu bor kompleksleri [$L_{(1-3)}BF_2$] ve fenilli bor komplekslerinin [$L_{(1-3)}BPh_2$] FT-IR spektrumları incelendiği zaman bu geniş O-H....N bandının kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da beklenen bir durumdur. Bu sonuç bize BF_2 ve BPh_2 gruplarının ligandlara *orto* oksijen üzerinden bağlandığı ve B-O bağının oluştuğunu göstermiştir. B-O bağının oluştuğunu destekleyen bir diğer sonuç da florlu bor [$L_{(1-3)}BF_2$] komplekslerinde $1197-1184\text{ cm}^{-1}$ arasında ve fenilli bor [$L_{(1-3)}BPh_2$] komplekslerinde $1188-1175\text{ cm}^{-1}$ arasında salen/salan (L_1-L_3) ligandlarının piklerinden farklı olarak yeni piklerin ortaya çıkmasıdır. (L_1) ligandına ait imin piki 1630 cm^{-1} de gözlenirken, [L_1BF_2] kompleksi için 1613 cm^{-1} de ve [L_1BPh_2] kompleksi için de 1639 cm^{-1} görüldü. Frekanslardaki bu kaymalar beklenildiği gibi bağlanmanın imin azot atomu üzerinde olduğu ve B←N koordinasyon bağının oluştuğunu göstermiştir. Diğer ligandlar ve bunların bor komplekslerinde imin (CH=N) grubuna ait herhangi bir FT-IR piki beklenildiği gibi gözlenmedi. Ayrıca florlu bor kompleksleri [$L_{(1-3)}BF_2$] ve fenilli bor komplekslerinin [$L_{(1-3)}BPh_2$] FT-IR spektrumları incelendiğinde B←N bağına ait absorpsiyon piki sırasıyla $1058-1056\text{ cm}^{-1}$ ve $1027-1026\text{ cm}^{-1}$ arasında çıkmıştır. Bunun yanında florlu bor [$L_{(1-3)}BF_2$] komplekslerine ait B-F bağına eğilme titreşimleri $887-876\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenirken, fenilli bor [$L_{(1-3)}BPh_2$] komplekslerine ait B-Ph bağına ait eğilme titreşimleri $883-861\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlendi (Brown ve ark., 1969; Wang ve ark., 2012).

Bu tezde sentezlenen salen/salan ligandları (L_1-L_3) ile bu ligandların florlu bor [$L_{(1-3)}BF_2$] kompleksleri ve fenilli bor [$L_{(1-3)}BPh_2$] komplekslerinin elektronik spektrumları CH_3OH ve THF çözücülerinde $200-1100\text{ nm}$ dalga boyu aralığında belirlenmiştir. Sentezlenen bu maddelerin UV-Vis spektrumları (Ek Şekil 3.1.-3.6.) incelendiğinde verilen yapıyı destekleyen absorpsiyon bandlarının olduğu görüldü.

Sentezlenen maddelerin yapıları UV-Vis absorpsiyon bandları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin; π konjügasyonuna sahip köprülerin bulunması, ligandın elektronik yapısı, salen/salan ligandların konjügasyon sistemindeki durumu ve metal komplekslerin yapısında bulunan elektron çekici/verici grupların olması farklı absorpsiyon bandlarının görünmesine sebep olur. UV-Vis spektrumları incelendiğinde CH_3OH içerisinde 216-426 nm aralığında ve THF içerisinde 224-430 nm aralığında ortaya çıkan absorpsiyon bandları salen/salan ligandların ($\text{L}_1\text{-L}_3$) yapısından kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ yada $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri ve salen/salan ligandların ($\text{L}_1\text{-L}_3$) bor kompleksleriyle kompleksleşme sonucu ortaya çıkan yük transfer geçişlerinden kaynaklandığı söylenebilir.

Bu tezde sentezlenen salen/salan ligandları ($\text{L}_1\text{-L}_3$) ile bu ligandların florlu bor [$\text{L}_{(1-3)}\text{BF}_2$] kompleksleri ve fenilli bor [$\text{L}_{(1-3)}\text{BPh}_2$] komplekslerinin floresans çalışmaları CHCl_3 çözücüsü içinde yapılmıştır. Sentezlenen bu bileşiklerin emisyon spektrumları (Ek Şekil 4.1.-4.3.) incelendiğinde (L_1) ligandının 347 nm uyarıldığı zaman 348 ve 515 nm iki emisyon bandının gözleendiği, (L_2) ligandının 341 nm uyarıldığı zaman 385 nm de bir emisyon bandının gözleendiği ve (L_3) ligandının 346 nm uyarıldığı zaman 381 nm de bir emisyon bandının gözleendiği sırasıyla görüldü. Bu emisyon bandlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı söylenebilir (Zhang ve ark., 2010). Bu ligandlara karşılık gelen bor komplekslerinin emisyon spektrumlarına bakıldığında ligandlara göre biraz daha kırmızıya kaydığı görülmüştür. Bunun nedeninin ligandlar ile bunların bor komplekslerinin yapılarının esnemelerinin birbirinden farklı olmasıyla açıklanabilir. Florlu bor [$\text{L}_{(1-3)}\text{BF}_2$] komplekslerinin floresans özelliklerine bakıldığında [L_1BF_2] kompleksinin 347 nm uyarıldığı zaman 388 ve 498 nm iki emisyon bandının gözleendiği, [L_2BF_2] kompleksinin 377 nm uyarıldığı zaman 481 nm de bir emisyon bandının gözleendiği ve [L_3BF_2] kompleksinin 351 nm uyarıldığı zaman 384 nm de bir emisyon bandının gözleendiği sırasıyla görüldü. Fenilli bor [$\text{L}_{(1-3)}\text{BPh}_2$] komplekslerinin floresans özelliklerine bakıldığında [L_1BPh_2] kompleksinin 356 nm uyarıldığı zaman 495 nm bir emisyon bandının gözleendiği, [L_2BPh_2] kompleksinin 362 nm uyarıldığı zaman 502 nm de bir emisyon bandının gözleendiği ve [L_3BPh_2] kompleksinin 379 nm uyarıldığı zaman 482 nm de bir emisyon bandının gözleendiği sırasıyla görüldü.

Bu tezde sentezlenen salen/salan ligandları (L_1 - L_3) ile bu ligandların florlu bor [$L_{(1-3)}BF_2$] kompleksleri ve fenilli bor [$L_{(1-3)}BPh_2$] komplekslerinin kütle spektrumları LC-MS tekniği ile belirlendi. Kütle spektrumları ile önerilen yapıların doğru olup olmadığı hakkında önemli bilgi elde edilebilir (Ek Şekil 5.1.-5.8.). Kütle spektrumları incelendiğinde; (L_1) ligandı için moleküller iyon piki $m/z = 419.0$, (L_2) ligandı için moleküller iyon piki $m/z = 421.0$ ve (L_3) ligandı için moleküller iyon piki $m/z = 431.1$ olduğu görüldü. Florlu bor [$L_{(1-3)}BF_2$] komplekslerinin kütle spektrumları incelendiğinde; [L_1BF_2] kompleksi için moleküller iyon piki $m/z = 466.3$, [L_2BF_2] kompleksi için moleküller iyon piki $m/z = 468.1$ ve [L_3BF_2] kompleksi için moleküller iyon piki $m/z = 482.1$ olduğu tespit edildi. Bu sonuçlar BF_2 grublarının salen/salan ligandlar ile kompleksleşme yaptığını göstermektedir. Fenilli bor [$L_{(1-3)}BPh_2$] komplekslerinin kütle spektrumları incelendiğinde; [L_1BPh_2] kompleksi için moleküller iyon piki $m/z = 583.1$, [L_2BPh_2] kompleksi için moleküller iyon piki $m/z = 584.1$ ve [L_3BPh_2] kompleksi için moleküller iyon piki $m/z = 598.1$ olduğu tespit edildi. Bu sonuçlar BPh_2 grublarının salen/salan ligandlar ile kompleksleşme yaptığını göstermektedir. Bu pikler de $[M]^+$ ya da $[M+H]^+$ moleküller iyon piklerini gösterir. LC-MS spektrumundaki en uzun çizgi temel piki göstermektedir ve buda %100 olarak kabul edilir.

4.2. Sentezlenen Bor Komplekslerin Katalitik Özellikleri

Bu çalışmada florlu bor [$L_{(1-3)}BF_2$] kompleksleri ve fenilli bor [$L_{(1-3)}BPh_2$] kompleksleri *iso*-PrOH ile aromatik ketonların hidrojen transferinde katalizör olarak katalitik aktiviteleri incelendi. Bu deneysel çalışmalarda 0.005 mmol bor kompleksleri ve 0.1 mmol asetofenon *iso*-PrOH içindeki NaOH çözeltisine (0.025 mmol NaOH 5 mL *iso*-PrOH içinde çözünmüş) ilav edildi, 82 °C de kaynatıldı ve reaksiyon takibi gaz kromatografisi ile yapıldı. Tüm reaksiyonlarda bor kompleksleri *iso*-PrOH dan hidrojen transfer yoluyla ketonların alkollere indirgenmesini katalizlediği görüldü. Bunun yanında kompleks/NaOH oranı 1/5 olduğu zaman asetofenonun dönüşü için daha iyi aktivite gösterdikleri görüldü. Sentezlenen florlu bor [$L_{(1-3)}BF_2$] kompleksleri ve fenilli bor [$L_{(1-3)}BPh_2$] kompleksler *iso*-PrOH/NaOH varlığında asetofenonun katalitik hidrojen transferi için öncü görevi görüp, sonuçlar

Tablo 1’de özetlenmiştir. Oda koşullarında 1-feniletanol gözlenmeyecek kadar az olduğu olduğu (Table 1, Giriş 1-6). Bu çalışmalarda bazın rolü daha çok nükleofilik alkoksit türü oluşturup, florlu bor [$L_{(1-3)}BF_2$] kompleksleri ve fenilli bor [$L_{(1-3)}BPh_2$] komplekslerine daha hızlı saldırıp *iso*-PrOH’un dehidrojenasyonunu sağlamaktır. Tablo 1’de görüldüğü gibi yüksek oranda dönüşüm ancak florlu bor [$L_{(1-3)}BF_2$] kompleksleri ve fenilli bor [$L_{(1-3)}BPh_2$] komplekslerinin varlığında gerçekleşebilir. Optimizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar açıkça gösterdi ki asetofenonun fenil etanole yüksek oranda dönüşmesinde florlu bor [$L_{(1-3)}BF_2$] kompleksleri ve fenilli bor [$L_{(1-3)}BPh_2$] komplekslerin öncü katalizör olarak önemli bir fonksiyonunun olduğu tespit edilmiş olup, *iso*-PrOH içindeki substrat/katalizör oranı (100:1) olup uygun sıcaklık 82 °C olduğu tespit edildi (Tablo 1, Giriş 9-14).

Asetofenon türevlerinin katalitik indirgenmesi için optimum koşullar belirlenmiş olup, sonuçlar Tablo 2’de özetlenmiştir. Tablo 2’deki 4. kolun 0.1 M *iso*-PrOH çözeltisi içeren florlu bor [$L_{(1-3)}BF_2$] kompleksleri ve fenilli bor [$L_{(1-3)}BPh_2$] kompleksleri ve NaOH (Keton:Kat:NaOH = 100:1:5) varlığında indirgenenlerin dönüşü verilmiştir. Ketonun fenil halkası üzerindeki substituentlerin elektronik özellikleri (doğası ve konumu) indirgenmenin hızını etkilemiş olabilir. *Orto*- veya *para* substitue asetofenon ile örneğin 2-metoxy or 4-metoxy içeren elektro-donör substituentlerin indirgenmesi asetofenona göre daha yavaştır (Table 2, Giriş 5, 6, 11, 12, 17, 18, 23, 24) (Guo ve ark., 2005; Aydemir ve ark., 2010). Ayrıca elektron çekici substituentler olarak, ketonun aril halkası üzerindeki *para*- konumunda F, Cl ve NO₂ gruplarının olması C=O bandının elektron yoğunluğunu artıracak ve buda hidrojenasyonun daha kolay gerçekleştireceğini söyleyebiliriz (Faller ve ark., 2001; Pelagatti ve ark., 2005; Kilic ve ark., 2008). Ayrıca sonuçlar gösterdi ki bu katalitik çalışmalarda en iyi katalizörün [L_3BPh_2] bor kompleksi olduğu tespit edildi.

Çizelge 4.1. $[L_{(1-3)}BF_2]$ ve $[L_{(1-3)}BPh_2]$ bor komplekslerinin asetofenon ile *iso*-PrOH'ün varlığında hidrojen transferindeki katalitik etkinlikleri.

CC(=O)c1ccccc1 $\xrightarrow[\text{iso-PrOH}]{\text{Kat. / NaOH}}$ CC(O)c1ccccc1 + acetone

Giriş	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%) ^[d]	TOF(h ⁻¹) ^[e]
1	$[L_1BF_2]$ ^[a]	100:1:5	72 s	eser
2	$[L_1BPh_2]$ ^[a]	100:1:5	72 s	eser
3	$[L_2BF_2]$ ^[a]	100:1:5	72 s	eser
4	$[L_2BPh_2]$ ^[a]	100:1:5	72 s	eser
5	$[L_3BF_2]$ ^[a]	100:1:5	72 s	eser
6	$[L_3BPh_2]$ ^[a]	100:1:5	72 s	eser
5	$[L_1BF_2]$ ^[b]	100:1	48 s	<5
6	$[L_1BPh_2]$ ^[b]	100:1	48 s	<5
7	$[L_2BF_2]$ ^[b]	100:1	48 s	<5
8	$[L_2BPh_2]$ ^[b]	100:1	48 s	<5
11	$[L_3BF_2]$ ^[b]	100:1	48 s	<5
12	$[L_3BPh_2]$ ^[b]	100:1	48 s	<5
9	$[L_1BF_2]$ ^[c]	100:1:5	12 s	98	<10
10	$[L_1BPh_2]$ ^[c]	100:1:5	10 s	99	10
11	$[L_2BF_2]$ ^[c]	100:1:5	12 s	98	<10
12	$[L_2BPh_2]$ ^[c]	100:1:5	8 s	99	12
13	$[L_3BF_2]$ ^[c]	100:1:5	7 s	98	14
14	$[L_3BPh_2]$ ^[c]	100:1:5	5 s	99	20

Reaksiyon koşulları:

^[a] Oda sıcaklığında; asetofenon/Kat./NaOH, 100:1:5,

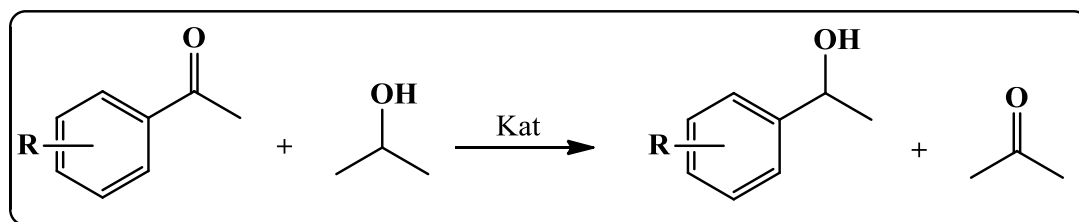
^[b] *iso*-PrOH ile kaynatma; asetofenon/Kat, 100:1, bazın varlığında,

^[c] *iso*-PrOH ile kaynatma; asetofenon/Kat./NaOH, 100:1:5,

^[d] Sonuçlar GC ile belirlenmiştir. (Katalitik deneyler üç kez tekrarlanmıştır),

^[e] TOF= (mol ürün/mol Kat.) x s⁻¹.

Çizelge 4.2. Substitu asetofenon türevlerinin hidrojen transferinde $[L_2BF_2]$, $[L_2BPh_2]$, $[L_3BF_2]$ ve $[L_3BPh_2]$ komplekslerinin katalitik etkinlikleri. ^[a]



Giriş	R	Süre	Dönüşüm(%) ^[b]	TOF(h ⁻¹) ^[c]
<u>Kat: $[L_2BF_2]$</u>				
1	4-F	10 h	99	<10
2	4-Cl	12 h	98	<10
3	4-Br	12 h	99	<10
4	4-NO ₂	12 h	98	<10
5	2-Me	24 min	99	<10
6	4-MeO	36 min	98	<10
<u>Kat: $[L_2BPh_2]$</u>				
7	4-F	6 h	99	17
8	4-Cl	8 h	98	12
9	4-Br	10 h	99	10
10	4-NO ₂	6 h	98	<10
11	2-Me	18 h	99	<10
12	4-MeO	20 h	98	<10
<u>Kat: $[L_3BF_2]$</u>				
13	4-F	5 h	98	20
14	4-Cl	8 h	99	12
15	4-Br	8 h	98	12
16	4-NO ₂	6 h	99	17
17	2-Me	10 h	99	10
18	4-MeO	12 h	99	<10
<u>Kat: $[L_3BPh_2]$</u>				
19	4-F	5 h	99	20
20	4-Cl	7 h	98	14
21	4-Br	8 h	98	12
22	4-NO ₂	6 h	98	16
23	2-Me	8 h	98	12
24	4-MeO	12 h	99	<10

^[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), *iso*-PrOH (5 mL), NaOH (0.025 mmol %), 82 °C, sırasıyla, asetofenon türevlerinin 0.1 M,

^[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile control edildi (üç farklı katalitik deney yapıldı), verimler metrik aril keton esas alınarak yapıldı.

^[c] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x h⁻¹.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bor çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor ürünleri pek çok endüstri alanının alternatifi olmayan hammaddesidir. Üstün özellikleri sebebiyle dünyada en çok kullanılan elementlerden olmakla birlikte elementer olarak kullanımı oldukça sınırlıdır.

Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %70'ini elinde bulduran Türkiye, 883 milyon ton B_2O_3 rezervlerine sahiptir. Bu bor rezervleri yüksek tenöre ve kaliteye sahiptir. Türkiye'de genellikle en önemli bor rezervleri Bigadiç, Balıkesir, Kırka ve Kestelek bölgelerindedir. Kırka borat yataklarında, başta boraks olmak üzere Üleksit, Kurnakovit, Kolemanit, İnderit, İnderborit, Meyerhoferit ve İnyoit gibi sulu Na-, Na-Ca-, Ca-, Mg-Ca-, Mg-boratminerallerine rastlanmıştır. Bor bileşikleri gıda hariç diğer bütün alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bor minerallerinden özellikle tarım, tekstil ve enerji sektörü, kimya, ilaç, otomotiv, cam sanayi olmak üzere elektronik ve iletişimde de önemli ölçüde yararlanılmaktadır. Kullanım alanlarında tüketiminin hızla artması ve borun kullanım alanlarının günden güne artması boru daha da önemli hale getirmektedir. Ama ülke olarak biz bunun daha yeni farkında olmaya başladık. Genelde ülkemiz bor minerallerinin büyük çoğunluğunu yeterince teknolojimiz olmadığı için ham madde olarak başka ülkelere ihraç etmektedir. Bu kadar zengin kaynaklarımıza sahipken bunları uygulama alanlarına dönüştürmemek bizler için çok önemli kayıplar meydana getirmektedir.

Salen-salan ligandları özellikle fenolik oksijenleri üzerinden bor bileşikleri ile koordinasyonda bulunduğu birçok yayında gözlemlendiğinden bu çalışmamızda, daha çok fenolik oksijenleri bulunan ONNO tipi salen ve salan ligandları kullanılarak farklı bor kompleksleri sentezlenmeye çalışıldı ve bu çalışmalardan başarılı sonuçlar elde edildi. Bor bileşikleri üzerine oldukça fazla araştırma yapılmasına karşın salen ve salan ligandları ile elde edilen bor kompleksleri üzerinde yapılan çalışmalar oldukça sınırlı kalmış ancak son yıllarda literatürde artan sayıda bor kompleksleri

üzerine yayınlanan yayınlara rastlanılmaktadır. Dolayısıyla bu çalışmada salen/salan ligandları (L_1-L_3) ile bu ligandların florlu bor [$L_{(1-3)}BF_2$] kompleksleri ve fenilli bor [$L_{(1-3)}BPh_2$] komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu yapıldı. Bu çalışmada sentezlenen yeni salen/salan ligandlar (L_1-L_3) ile bu ligandların elektron döner olarak florlu bor kompleksleri [$L_{(1-3)}BF_2$] ve elektron akseptör olarak [$L_{(1-3)}BPh_2$] fenil bor komplekslerinin yapıları 1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, Elementel analiz, Erime noktası ölçümleri, Kütle spektroskopisi ve Floresans spektroskopisi teknikleri ile aydınlatılmıştır. Daha sonra bu bor kompleksleri aseton türevlerinin hidrojen transferinde katalizör olarak katalitik etkinliği çalışıldı. Bor komplekslerinin önemli katalitik sonuçlar vermiş olması bor kimyasına yeni bir uygulama alanı için ışık tutmuştur.

Sentezlenen tüm bor kompleksleri için metal-ligand bağlanma oranı 1:1 olup, dört dişli bir yapıdadır. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde teorik değerler ile deneysel değerlerin uyum içinde olduğu tesbit edildi. Bor komplekslerinin diğer önemli bir sonucu da bunların görünür bölgede emisyon yapmalarıdır. Görünür bölgede emisyon yapmaları sonucu birçok alanda kullanma olasılığı ortaya çıkmıştır. Sentezlenen bu bor kompleksleri de görünür bölgede emisyon yaptıkları tespit edildi. FT-IR spektrumları incelendiğinde kompleksleşmenin *orto* oksijen ve ortaklanmamış elektron içeren azot atomu üzerinde bağlandığı ligand ile bor komplekslerinin eğilme ve gerilme titreşimlerinin kıyaslanması sonucu meydana gelen rezonans kaymalarında anlaşılmıştır. Bunu yanında LC-MS analizleri sonucu hem ligand hemde bor komplekslerinin teorik değerle uyumlu moleküller iyon piklerinin vermiş olması önerilen yapılarla uyum içinde olduğu görülmüştür. Ligand ve bor komplekslerinin erime noktalarının birbirinden farklı olması, NMR sonuçlarının yapılarla uyumlu uygun proton ve karbon sinyalleri vermesi sonucunda önerilen yapılarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak bu konunun son zamanlarda ilgi çekici ve gelişmeye çok açık olduğu göz önünde bulundurulduğundan, bu çalışma kapsamında yapılmış olan çalışma sonuçlarının da çok önemli olacağı, geliştirilebilir ve daha sonraki çalışmalara da ışık tutabilir, literatürdeki boşlukları doldurabilir, disiplinler arası ve

farklı bilimsel ve teknolojik alanlarda kullanılabilme özelliğine sahip olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmadan elde edilen olan sonuçlar ulusal ve/veya uluslararası seminerlerde sunulacak ve uluslararası bilimsel bir yayın organında yayınlanacaktır. Ayrıca bu çalışmanın daha sonra yapılacak olan daha kapsamlı bilimsel çalışmalara da yardımcı olacağı açıktır.

KAYNAKLAR

- AKGÜN, E., 2007. Karbondioksit ile Doyurulmuş Sularda Kalsine Üleksit'in Çözünürlüğünün Optimizasyonu, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.Yüksek Lisans Tezi 95s.
- ALDRIDGE, S.and COOMBS, D. L. 2004. Transition-Metal Boryl and Borylene Complexes: Substitution and Abstraction Chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 248: 535-559.
- ANASTASI, N. R., WALTZ, K. M., WEERAKOON, W. L. and HARTWING, J. F., 2003. A short Synthesis of tetraalkoxydiborane Reagents. *Organometallics*, 22: 365-369.
- ARSLAN, G., 2009. Bazı Önemli Bor Bileşiklerinin Termal Kinetiğinin İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 89s.
- AYDEMİR, M., MERİÇ, N., DURAP, F., BAYSAL, A. ve TOGRUL, M., 2010. Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones with the ruthenium(II) catalyst derived from C₂ symmetric N, N '-bis[(1S)-1-benzyl-2-O-(diphenylphosphinite)ethyl]ethanediamide. *J. Organomet. Chem.*, 695: 1392-1398.
- BACKVALL, J. E., 2002. Transition metal hydrides as active intermediates in hydrogen transfer reactions, *J. Organomet. Chem.*, 652: 105-111.
- BİLGİÇ, R., 2008. Schiff Bazlarının Bor Bileşikleri ile Verdiği Komplekslerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Ankara Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 143s.Ankara.
- BLUM, J., SASSON, Y. and MAH, S., 1972. Hydrogen transfer from formyl compounds to α,α -unsaturated ketones catalyzed by Ru, Rh and Ir complexes, *Tetrahedron Lett*: 1015-1018.
- BOZKIR, S. M., 1995. "Bor Ekonomisi", Raskill Information Services Ltd. 2 Clampham Road London SW9 Oja-England, Çeviri, 145.
- BRAUNSCHWEIG, H. and WAGNER, T. 1994. Zur Addition von Alkyldichlorboranen an Bis (η -cyclopentadienyl) dihidridowolfram. *Chem. Ber.*, 127: 1613-1614.
- CERONA P., FINC, A., KERRIGA, J., PARSON, T., URRY and SCHLESINGER, H. I. 1959. Diboron Tetrachloride And Tetrafluoride as Reagents for the Synthesis of Organoboron Compounds. II. The Behavior of the Diboron Tetrahalidestoward Unsaturated Organic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 81: 6368-6371.
- CURIE ,D., MİRİAM,M., USEA, L., ESPINOSA, A., ORENES, R. and MOLINA, P., 2012. Indolocarbazole-Based Ligands for Ladder-Type Four Coordinate Boron Complexes *Organic letters.*, 13: 3360-3363.
- DPT, 2007. "Madencilik Özel ihtisas Komisyonu Raporu 9. Kalkınma Planı", Devlet Planlama Teskilatı, Ankara, 192 s.
- FALLER, J. W and LAVOIE, A. R., 2001. Catalysts for the Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones Derived from L-Prolinamide and (*p*-CymeneRuCl₂)₂ or (Cp*RhCl₂)₂. *Organometallics* 20: 5245-5247.
- GARRET, D.E., 1998. "Borates", San Diego, CA: Academic Press. A recent survey of the industry.

- GREGORY S. and KELLY N. D., 1997. Boron: A review of its nutritional interactions and therapeutic uses, *Alternative Medicine Review*, 2(1): 48-56.
- GUO, R., CHEN, X., ELPHELT, C., SONG, D. and MORRIS, R. H. 2005. Applications of Ruthenium Hydride Borohydride Complexes Containing Phosphinite and Diamine Ligands to Asymmetric Catalytic Reactions. *Organic Letters* 7(9): 1757-1759.
- HAMILTON, E. J. M., DOLAN, S. E., MANN, C. E., COLIJIN, H. O., McDONALD, C. A. and SHORE, S. G. 1993. Preparation of amorphous boron-nitride and its conversions to a turbostratic, tubular form. *Science*, 260: 659-661.
- HELVACI, C., 2007. Bor Minerallerinin işletme, Zenginleştirme ve Pazarlama Sorunları, 6. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 1-3 Subat, s. 70-86.
- HOU, Q., ZHAO, L., ZHANG, H., WANG, Y. and JIANG S., 2007. Synthesis and Luminescent Properties of two Schiff Base Boron Complexes. *Journal of Luminescence*. 126: 447-451.
- JAKSIC, L., 2005. The spectrophotometric determination of boron in tourmalines. *Serbian Chemical Society*, 70(2): 255-260.
- KANTÜRK, A., (2006), “Borakstan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin incelenmesi”, Yüksek Lisan Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 114s.
- KILIC, A., KAYAN, C., AYDEMİR, M., DURAP, F., DURGUN, M., BAYSAL, A., TAS, E., and GUMGUM, B., 2011. Synthesis of new boron complexes: application to transfer hydrogenation of acetophenone derivatives. *Appl. Organometal. Chem.* 25: 390-394.
- KILIC, A., DURAP, F., AYDEMİR, M., BAYSAL, A. and TAS, E. 2008. Ru(II) with chelating containing N₄-type donor quadridentate Pd-oxime metal complexes: Syntheses, spectral characterization, thermal and catalytic properties. *J. Organomet. Chem.* 693(17): 2835-2842.
- KUBATO, Y., HARA, H., TANAKA, S., FUNABIKI, K. and MATSUÛ, M., 2011. Synthesis and Fluorescence Properties of Novel Pyrazine Boron Complexes Bearing a β -Iminoketone Ligand. *Org. Lett.*, 13(24): 6544-6547.
- KUNKELY, H. and VOGLER, A., 2001. Optical Properties of Boron, Gallium and Gold Complexes with Salen Ligands. Emission From Intraligand Excited States Under Ambient Conditions. *Inorg. Chim. Acta.*, 321: 171-174.
- KREJCOVA, A. and CERNOHORSKY T., 2003. The determination of boron in tea and coffee by ICP-AES method, *Food Chemistry*, 82: 303-308.
- LIU, Q. D., MUDADU, M. S., THUMEL, R., TAO, Y. and WANG, S., 2005 From Blue to Red: Syntheses, Structures, Electronics, and Electroluminescent Properties of Tunable Luminescent N, N Chelate Boron Complexes” *Adv. Funct. Mater.* 15(1): 143-154.
- MASSUE, J., FRATH, D., ULRICH, G., RETAILLEAU, P. and ZIESSEL, R., 2012. Synthesis of Luminescent 2-(20-Hydroxyphenyl) Benzoxazole (HBO) Borate Complexes. *Org. Lett.* 14(1): 230-233.

- MENGI, T. E., 2005. Bor Madeni ve Türkiye Açısından Önemi, Yüksek Lisans Tezi, Atılım Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü.
- MITRA, A., DEPUE, L. J., STRUSS, J. E., PATEL, B. P., PARKIN, S., and ATWOOD, D. A., 2006. Mononuclear Schiff Base Boron Halides: Synthesis, Characterization, and Dealkylation of Trimethyl Phosphate. *Inorg. Chem.*, 45: 9213-9224.
- MIESSLER, G. L. and TARR, D.A., 2002. *İnorganik Kimya* (Çeviri Editörleri: N. Karacan ve P. Gürkan), Palme Yayıncılık, 238-239.
- MOEZZI, A., OLMSTEAD, M. M., ARTLETT, R. A. and POWER, P. P., 1992. Enhanced Thermal Stability in Organodiborane Compounds: Synthesis and Structural Characterization of MeO(Mes)BB(Mes)OMe, Mes,BB(Mes)OMe, Mes,BB(Mes)Ph, and Mes,BB(Mes)CHSiMe (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂). *Organometallics*, 11: 2303-2308.
- NEWNHAM R.E., 1994. Essentiality of boron for healthy bones and joints, *Environ Health Perspect.* 7: 83-5.
- NIELSEN, F. H., HUNT, C. D., MULLEN L. M., HUNT, J. R., 1987. Effect of dietary boron on mineral, estrogen, and testosterone metabolism in postmenopausal women, *FASEB J*, 1(5): 394-397.
- NOTH, H., SCHICK, H. and MEISTER, W., 1964. *J. Organometallic Chemistry.* 1: 401-410
- NOTH, H., KNIZEK, J. and PONIKWAR, W., 1999. A Boron-Boron Double Bond in the Dianions of Tetra(amino) diborates. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1931-1937.
- OHKUBO, K., Terada, J., Yoshinaga, K., 1979. Asymmetric transfer hydrogenation of unsaturated acids and esters catalyzed by ruthenium(II) chiral diphosphine complexes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 15: 421-427.
- OPPENAUER R.V., 1937. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 56: 137-142.
- PAINE, R. T. and NARULLA, C. K. 1990. Synthetic routes boron nitride. *Chem. Rev.*, 90: 73-91.
- PATTPN, J. T., FENG, S. G. and ABBOUD, K. A., 2001. Chelating Diamide Group IV Metal Olefin Polymerization Catalysts. *Organometallics*, 20: 3399-3405.
- PELAGATTI, P., CARCELLI, M., CALBIANI, F., CASSI, C., ELVIRI, L., PELLIZI, C., RIZOTTI, U. and ROGOLINO, D., 2005. Transfer Hydrogenation of Acetophenone Catalyzed by Half-Sandwich Ruthenium(II) Complexes Containing Amino Amide Ligands. Detection of the Catalytic Intermediates by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Organometallics* 24: 5836-5844.
- POWER, P. P. and WOODS, W. G., 1997. The Chemistry of Boron and Its Specification in Plants. *Plant and Soil.* 193: 1-13.
- ROBERT, A. W. Johnstone, Anna H., Wilby, I., Entwistle, D., 1985. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds. *Chem. Rev.* 85: 129-170.
- SAMMAN, S., NAGHII M.R., LYONS WALL P.M. and VERUS A.P., 1998. The nutritional and metabolic effects of boron in humans and animals, *Biol Trace Elem. Res.*, 66(1-3): 227-35.
- SANCHEZ, M., HOPFL, H., OCHOA, C., FARFAN, N., SANTILLAN, R. and OJAS, S., 2001. Preparation of Seven- and Eight- Membered Boron

- Hetrocycles from Different Salen Ligands and Arylboronic Acids. *Inorg. Chem.* 40: 6405-6412.
- SARIALIOĞLU, Ü. B., 2005. Kalsiyum boratlardan sodyum bor hidrür üretimi ve üretimi etkileyen parametrelerin incelenmesi Y.T.Ü FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında Hazırlanan Yüksek Lisans tezi, İstanbul, 128s.
- SPEIGHT, J. G., 1983. *The Chemistry and Technology of Coal*, Marcel Dekker; New York, p. 226.
- ŞENOL, H., 2006. Tinkalin Termal Gravimetrik Analizinin İncelenmesi, , Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 63s.
- TAKROURI, K., SHALOM, E., GOLDBERG, I., KATZHENDLER, J. and SREBNIK, M., 2005. Diborane derivatives via coupling of amine monobromocyanoboranes: Study of the bromination of aminecyanoborane and molecular structures of the amine dibromocyanoboranes. *J. Organomet. Chem.* 690: 4150-4158.
- TROCHA, J., Henbest, H.B. 1967. The structure of bis(dimethyl sulphoxide) iridium(III) complex containing a metal-carbon W-bond. *Chem. Commun.* 545.
- URRY, G., WARTK, T. and SCHLESINGER, R. E. M., 1954. The preparation and some of the properties of diboron tetrachloride, B₂Cl₄. *J. Am. Chem. Soc.* 76: 5293-5398.
- VARGAS, G., HERNÁNDEZ, I., HOPFL, H., OCHOA, M.E., CASTILLO, D., FARFÁN, N., SANTILLAN, R. and GOMEZ, E., 2004. Preparation and Structural Characterization of Three Types of Homo and Heterotrimeric Boron Complexes: Salen{[B-OB][O₂BOH]}, Salen {[B-O-B][O₂BPh]}, and Salen {[B-O-B][O₂P(O)Ph]}. *Inorg. Chem.*, 43: 8490-8500.
- VLADIMIR, V. V. and MYAKISHEV, K. G., 1999. Mechanochemical reactions in the chemistry of boranes. *Inorganica Chimica Acta* 289(1-2): 51-57.
- WANG, S. and RAO, Y. L., 2011. Four-Coordinate Organoboron Compounds with a π-Conjugated Chelate Ligand for Optoelectronic Applications'. *Inorg. Chem.* 50: 12263-12274.
- WANG, S., 2001. Luminescence and Electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) Complexes with Nitrogen Donors. *Coord. Chem. Rev.* 215: 79-98.
- ZAIJUN, L., ZHU, Z., JAN, T., HSU, C. G. and JIAOMAI, P., 1999. 4-Methoxy azomethine-H as a reagent for the spectrophotometric determination of boron in plants and soils, *Analytica Chimica Acta* , 402: 253-257.
- ZHANG, H. H., HU. X., DOU, W. and LIU, W. S., 2010. Photoluminescence properties of new BF₂ complexes with pyrazolone ligands: Dependence on volume and electronic effect of substituents. *J. Fluorine. Chem.* 131: 883-887.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ferhat ALÇAY
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Silvan/10.05.1975
Telefon : 05454007888
Faks : 04143470908
e-mail :alcayferhatQhotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Ziya Gökalp Lisesi-Diyarbakır	1994
Üniversite	: Harran Üniversitesi-Ş.Urfa	1999
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi-Ş.Urfa	2013
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
1999-2011	Özel Öğretim kurumları	Öğretmen
2011-	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

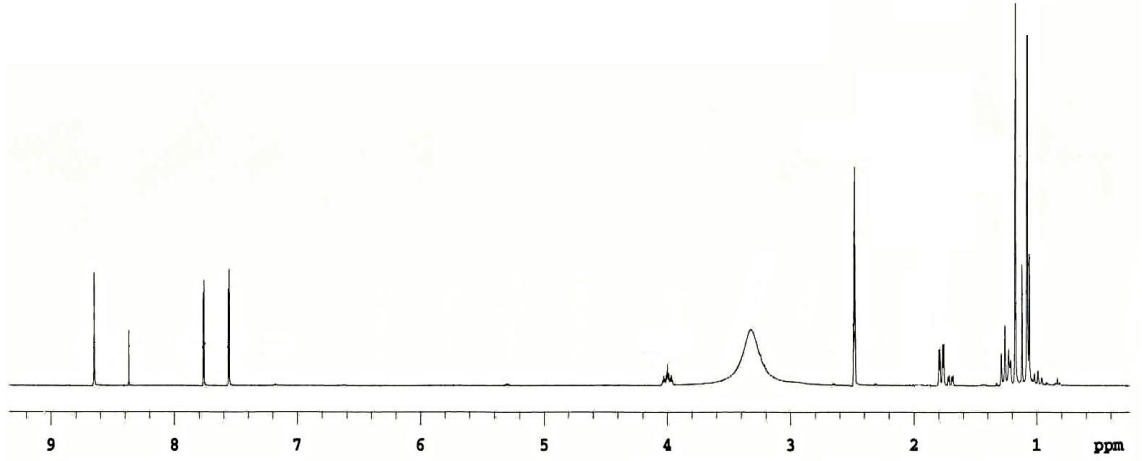
İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

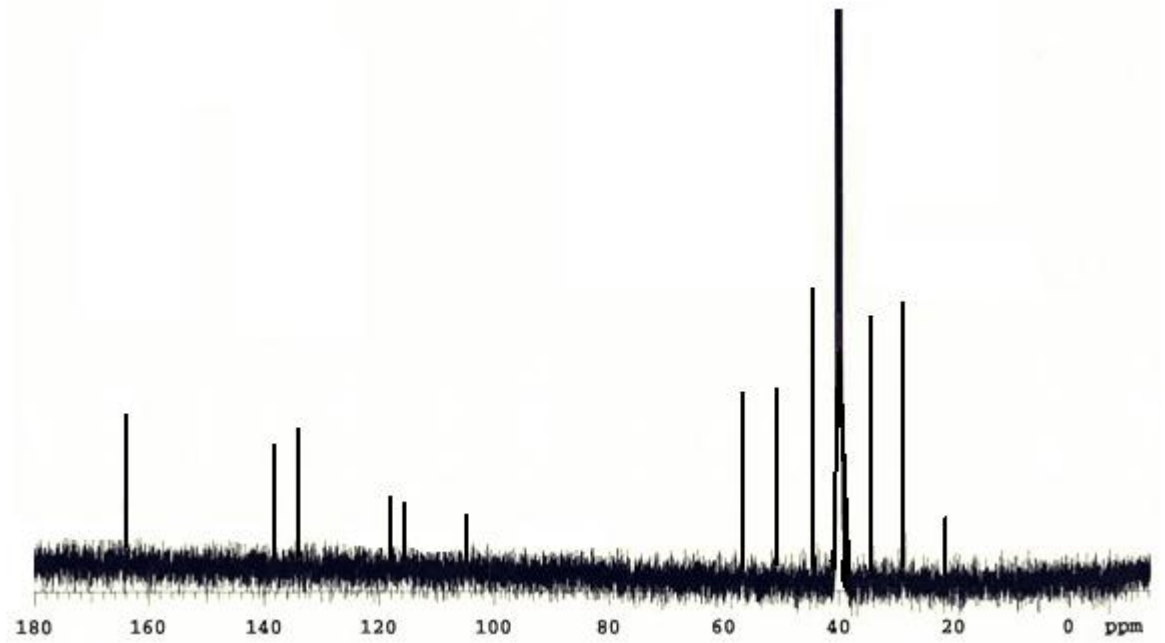
YAYINLAR

EKLER

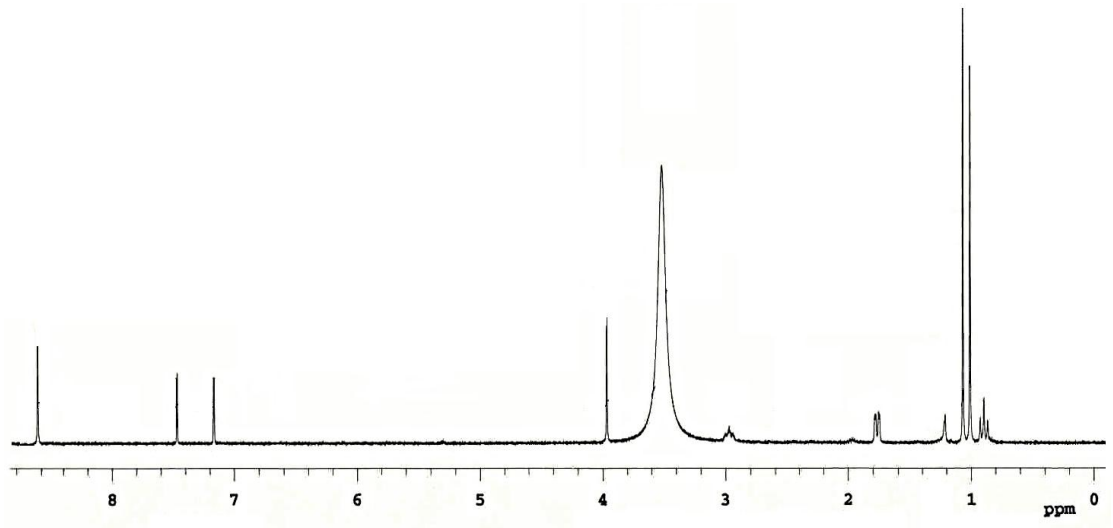
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları



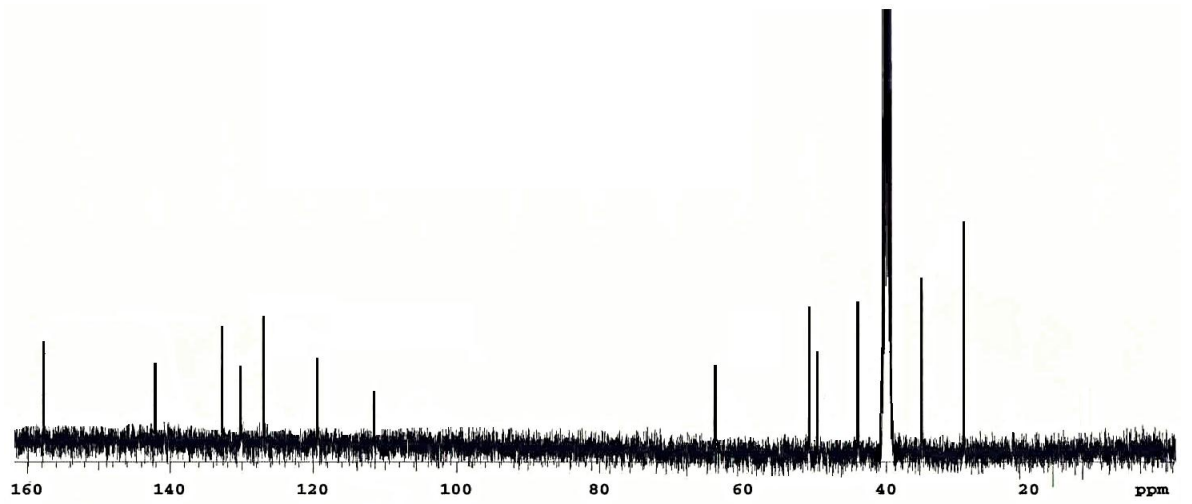
Ek Şekil 1.1. (L₁) Ligandının ^1H -NMR spektrumu



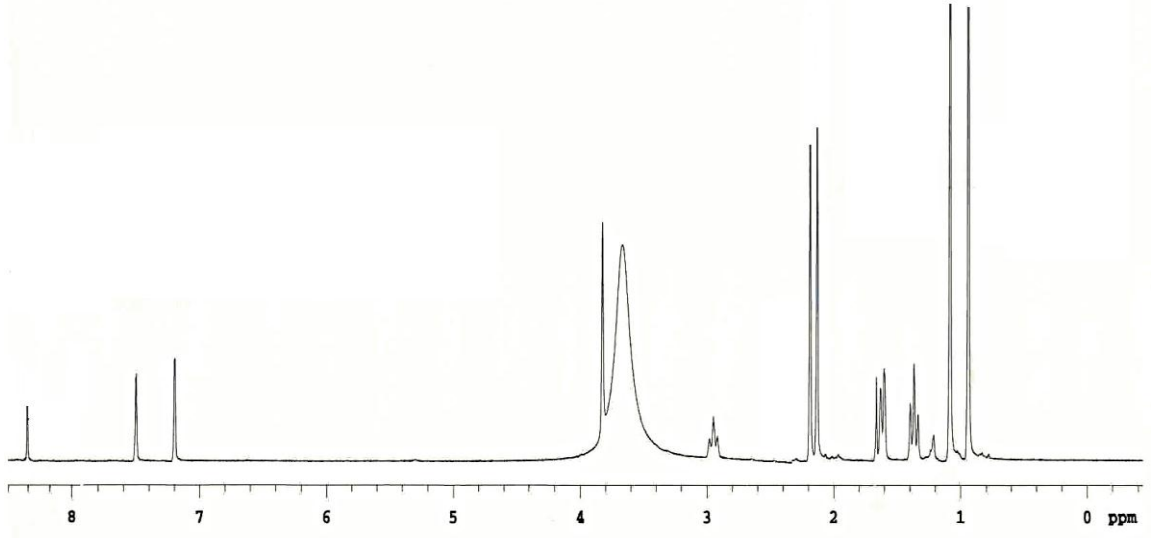
Ek Şekil 1.2. (L₁) Ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



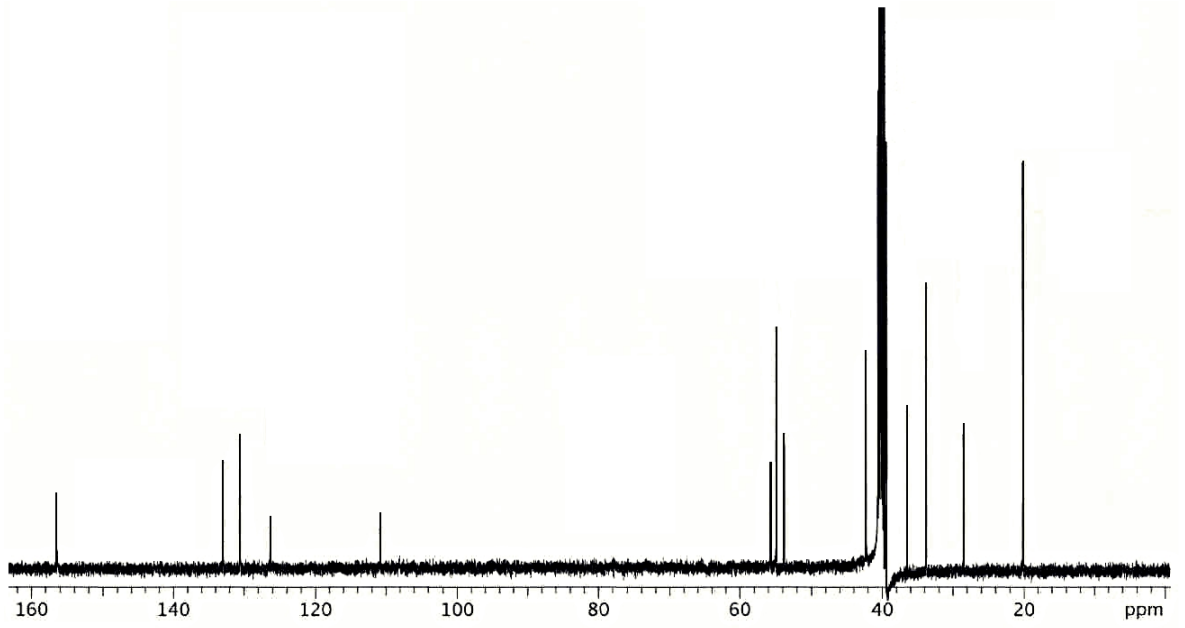
Ek Şekil 1.3. (L₂) Ligandının ¹H-NMR spektrumu



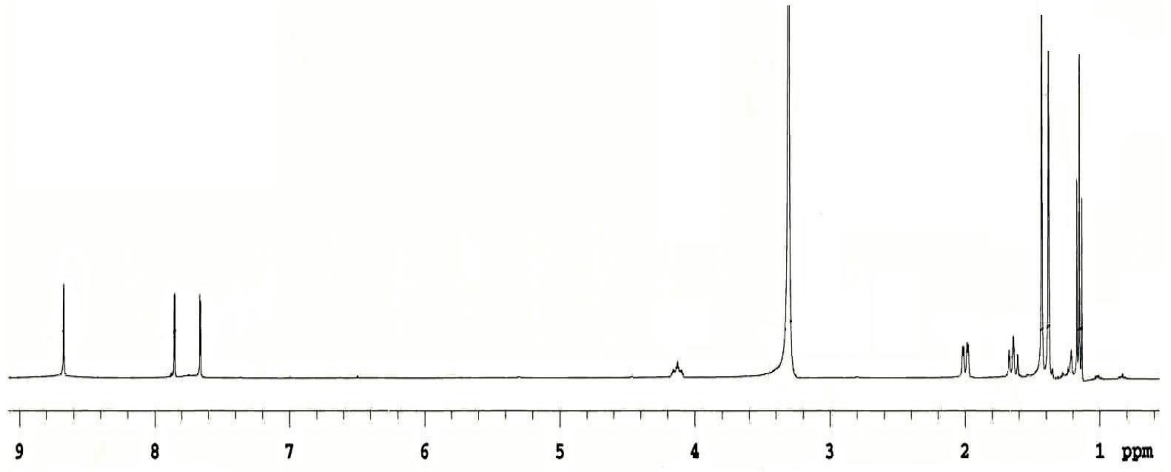
Ek Şekil 1.4. (L₂) Ligandının ¹³C-NMR spektrumu



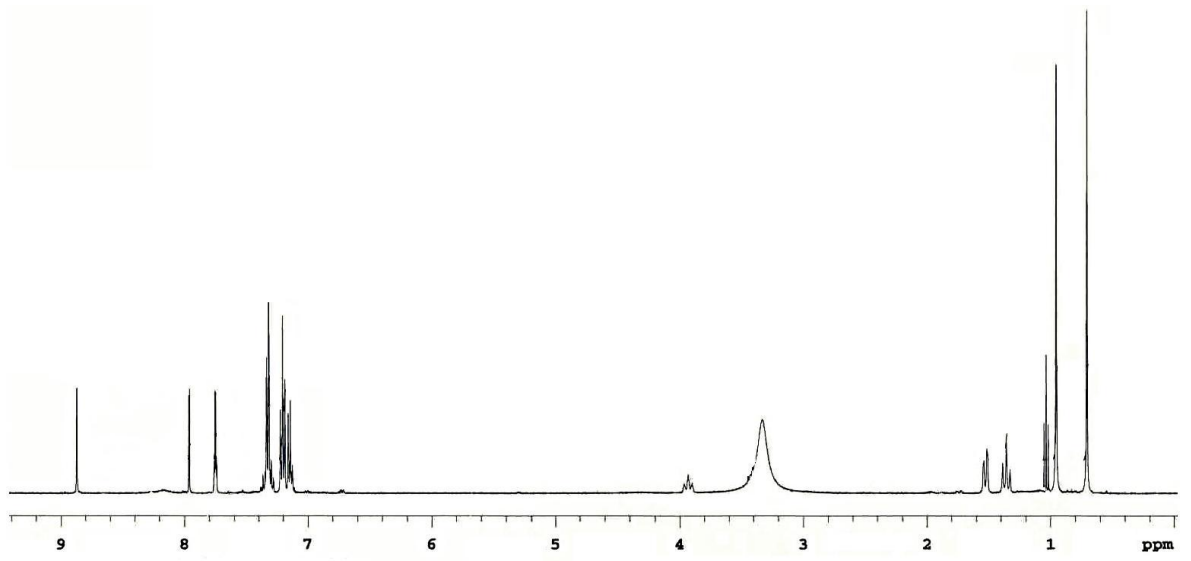
Ek Şekil 1.5. (L₃) Ligandının ¹H-NMR spektrumu



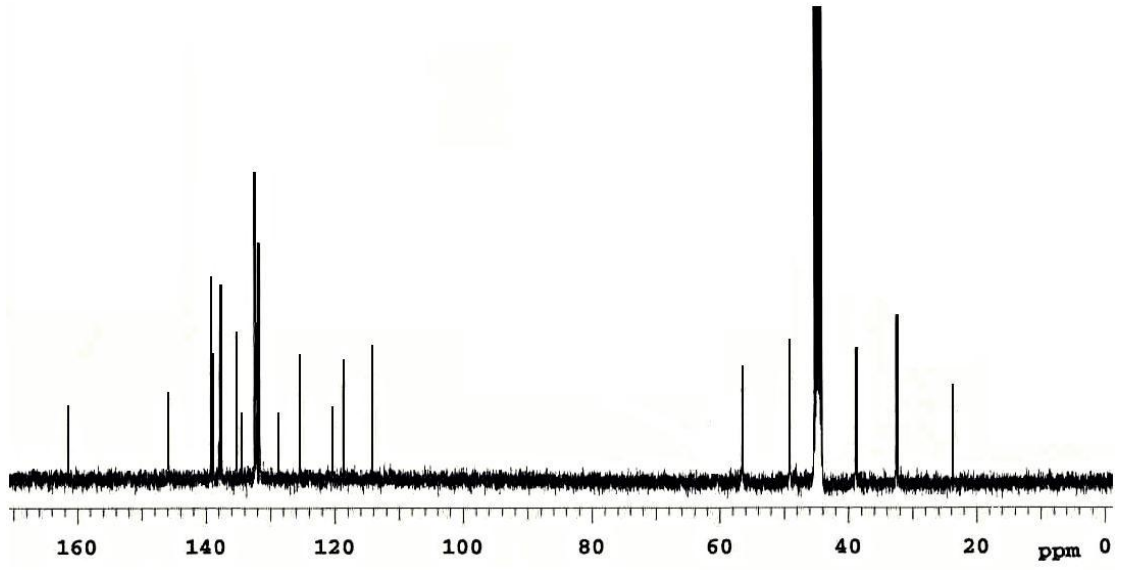
Ek Şekil 1.6. (L₃) Ligandının ¹³C-NMR spektrumu



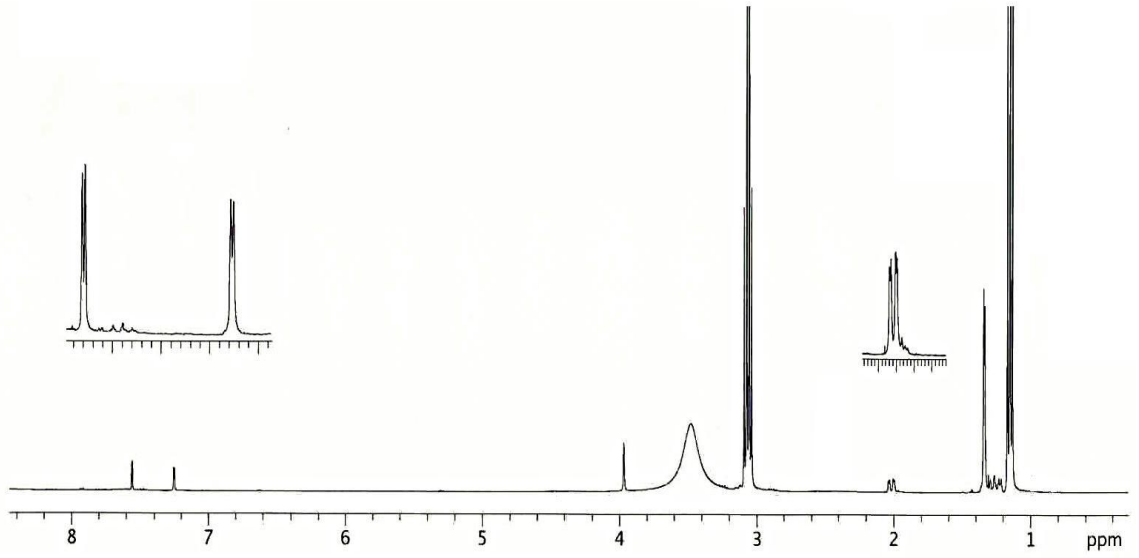
Ek Şekil 1.7. [L₁BF₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



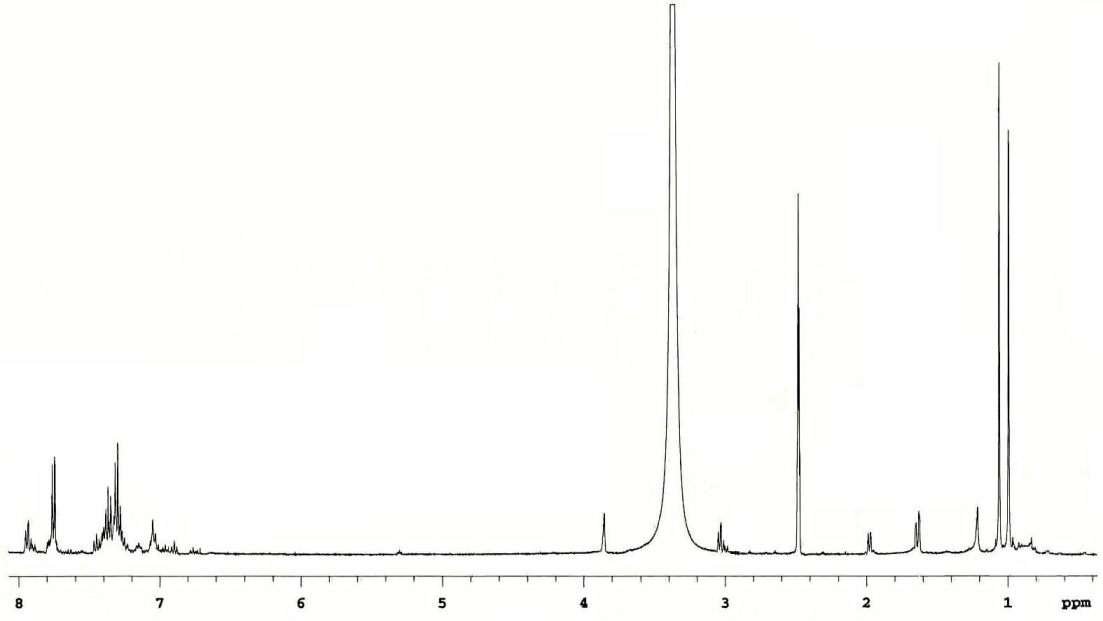
Ek Şekil 1.8. [L₁BPh₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



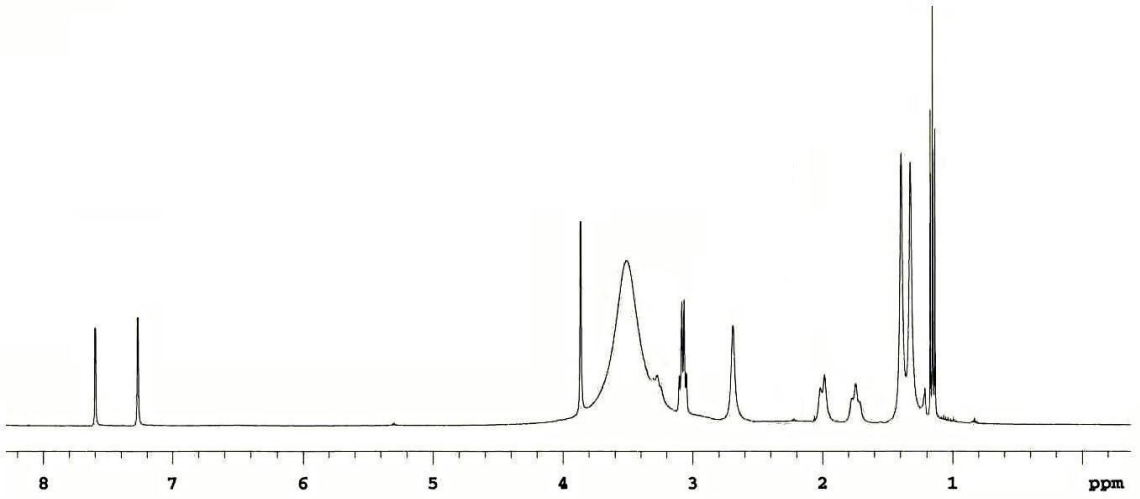
Ek Şekil 1.9. $[\text{L}_1\text{BPh}_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



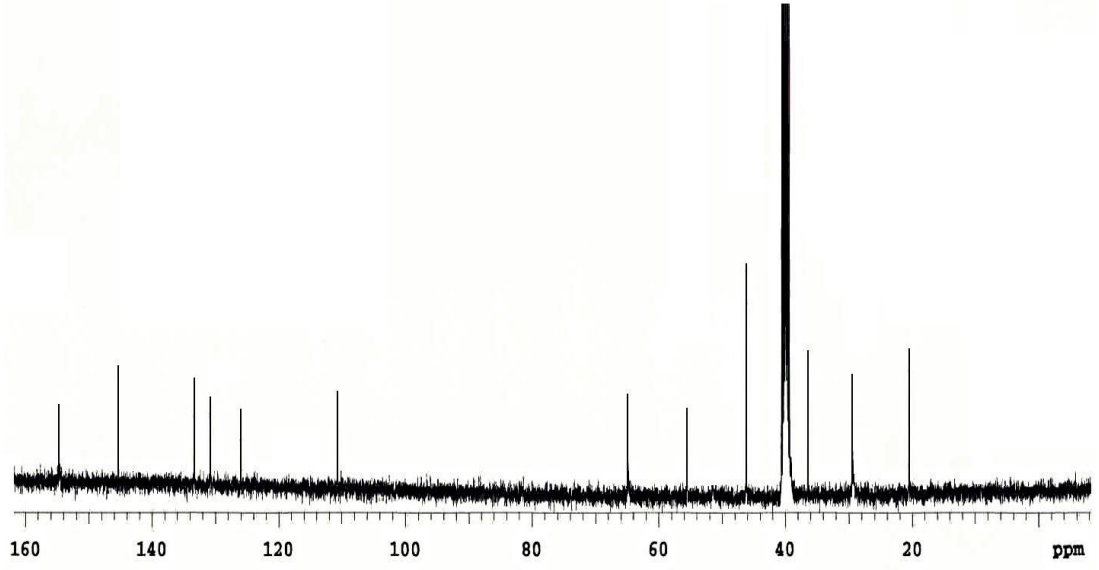
Ek Şekil 1.10. $[\text{L}_2\text{BF}_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu



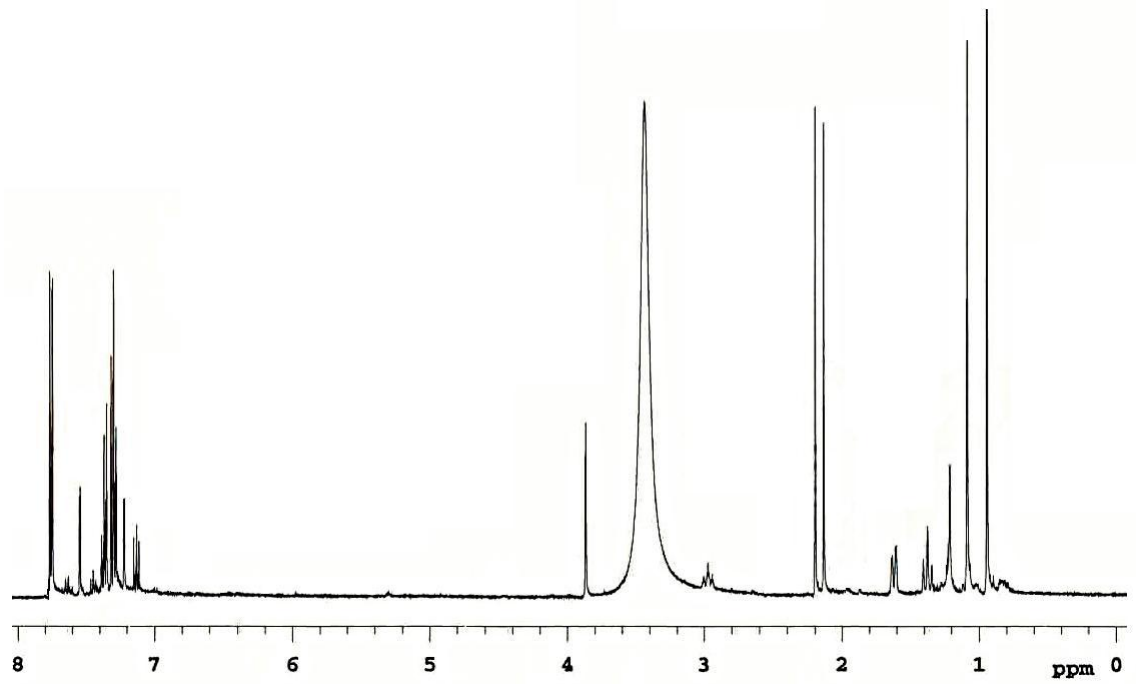
Ek Şekil 1.11. [L₂BPh₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



Ek Şekil 1.12. [L₃BF₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

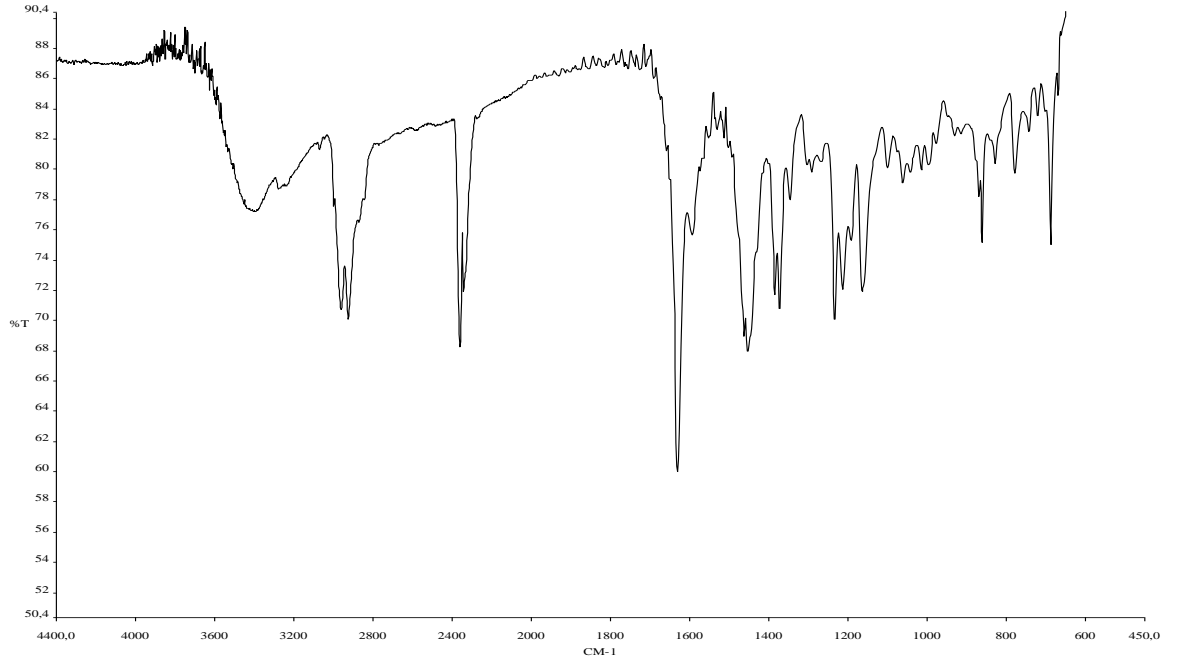


Ek Şekil 1.13. $[L_3BF_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

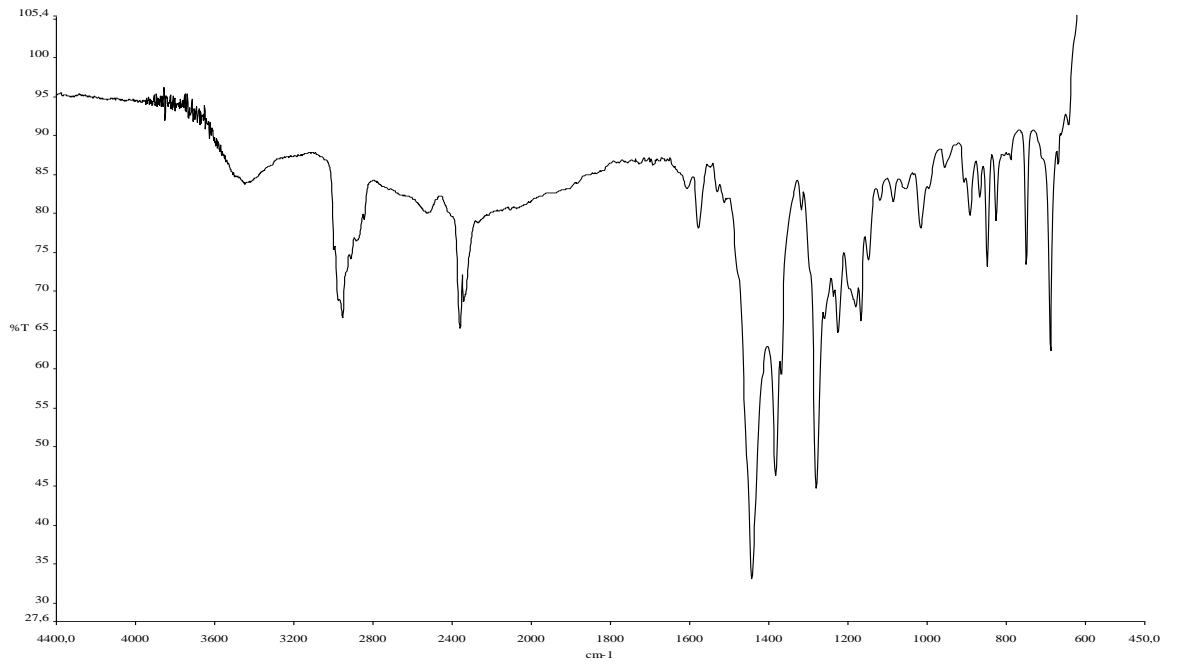


Ek Şekil 1.14. $[L_3BPh_2]$ kompleksinin 1H -NMR spektrumu

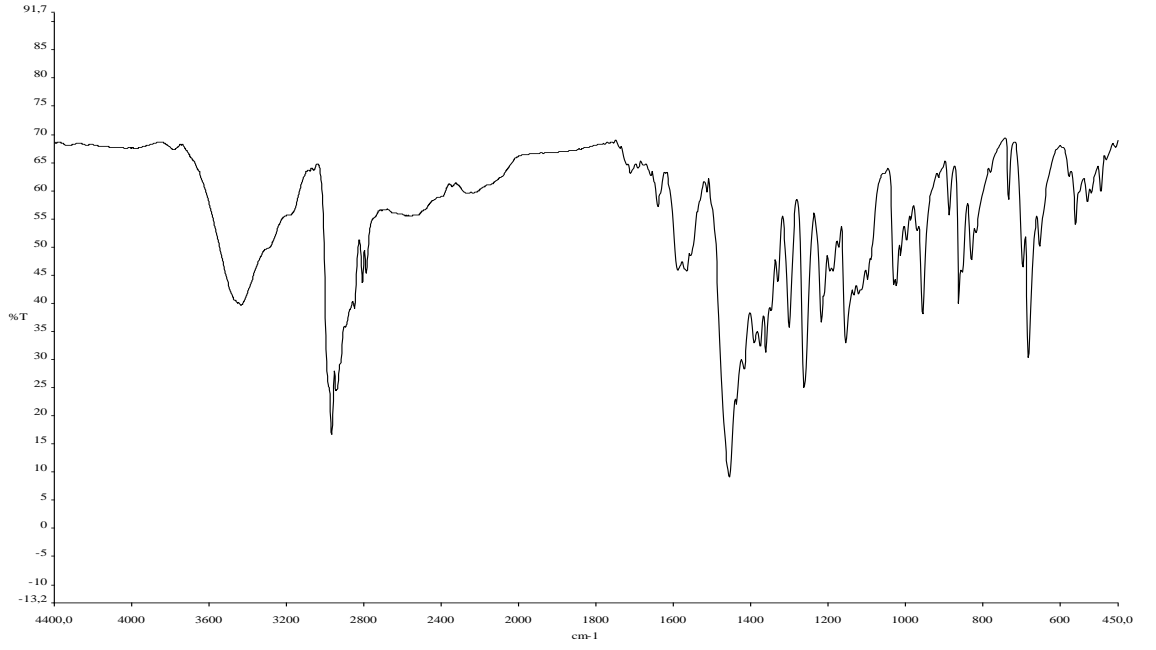
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



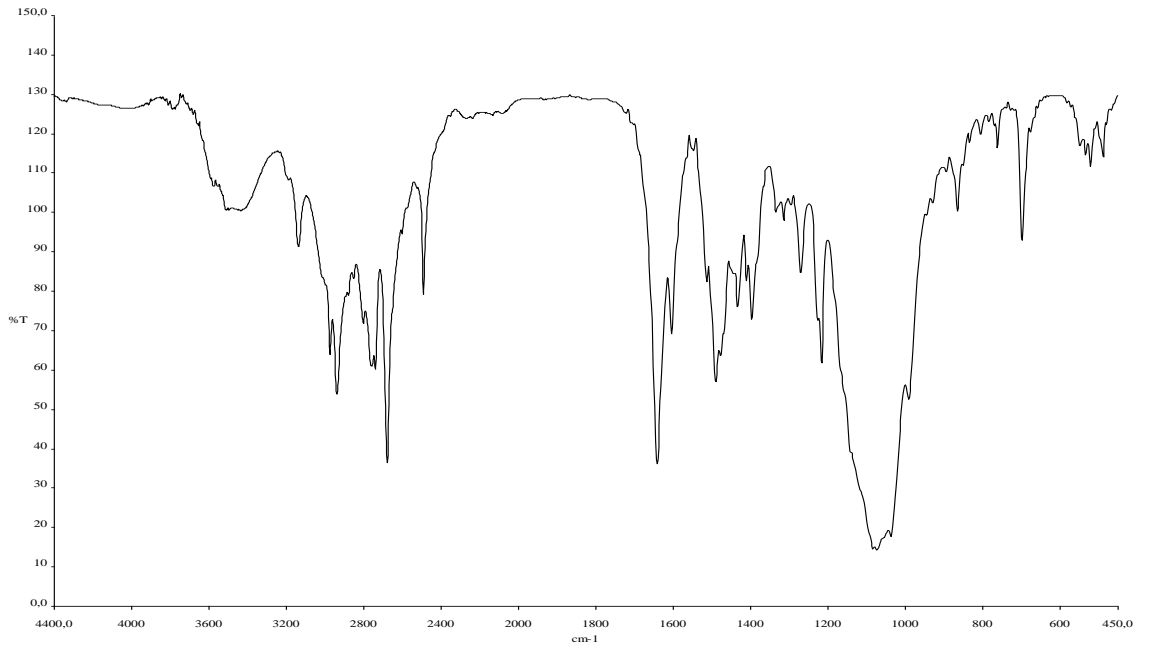
Ek Şekil 2.1. (L₁) Ligandının FT-IR spektrumu



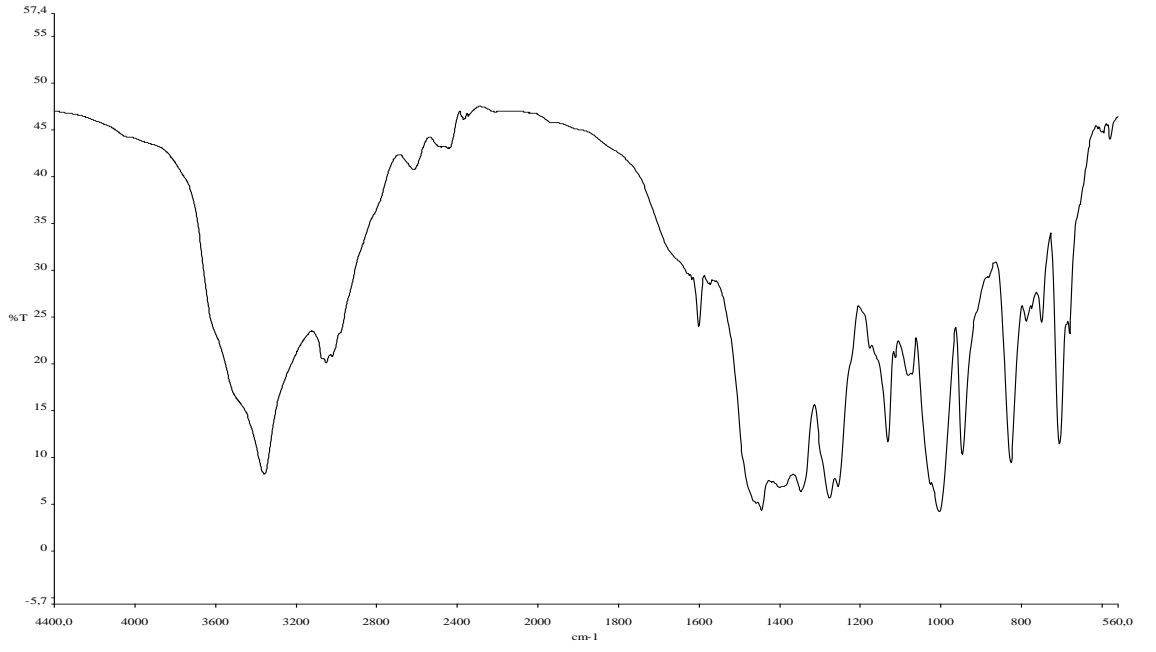
Ek Şekil 2.2. (L₂) Ligandının FT-IR spektrumu



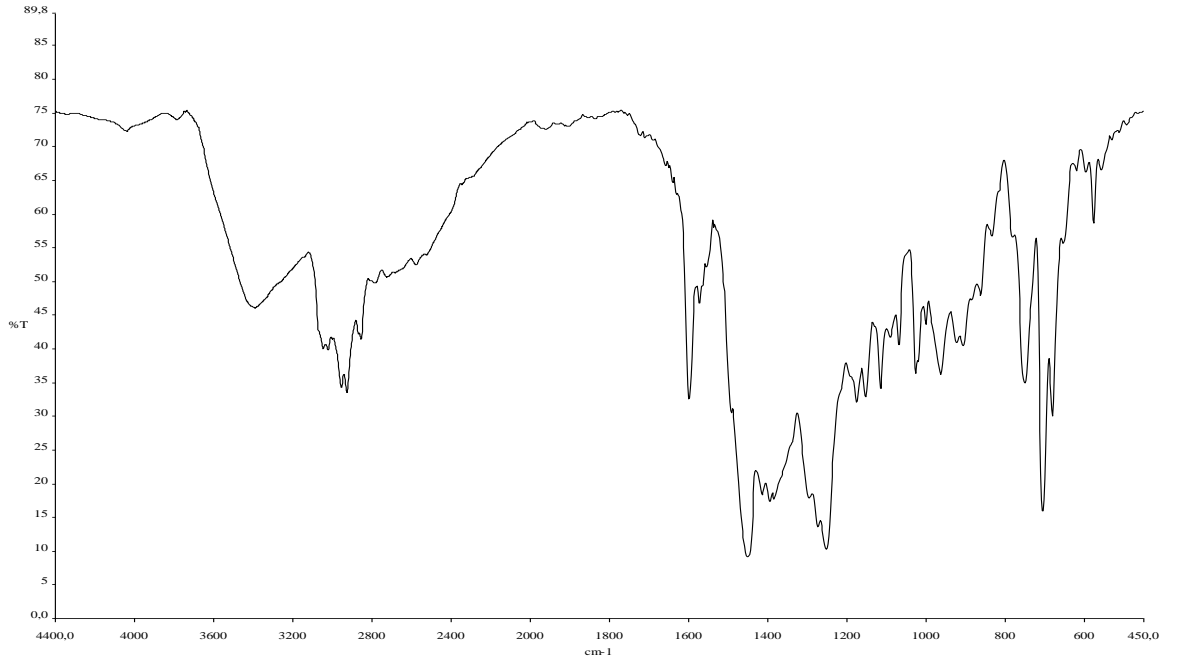
Ek Şekil 2.3. (L_3) Ligandının FT-IR spektrumu



Ek Şekil 2.4. $[L_1BF_2]$ kompleksinin FT-IR spektrumu

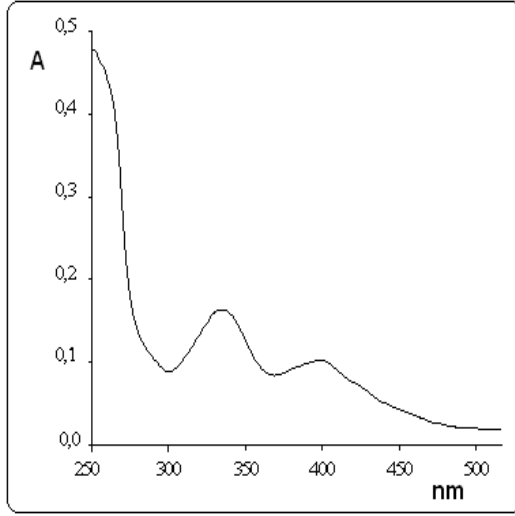


Ek Şekil 2.5. [L₂BPh₂] kompleksinin FT-IR spektrumu

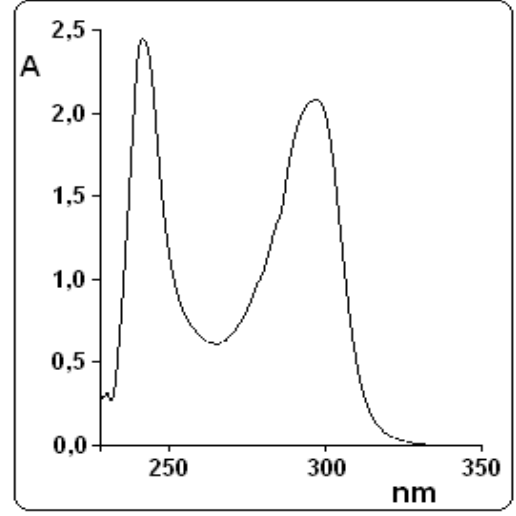


Ek Şekil 2.6. [L₃BPh₂] kompleksinin FT-IR spektrumu

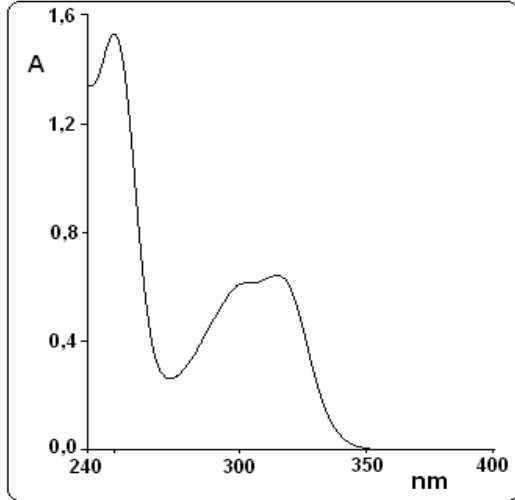
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları



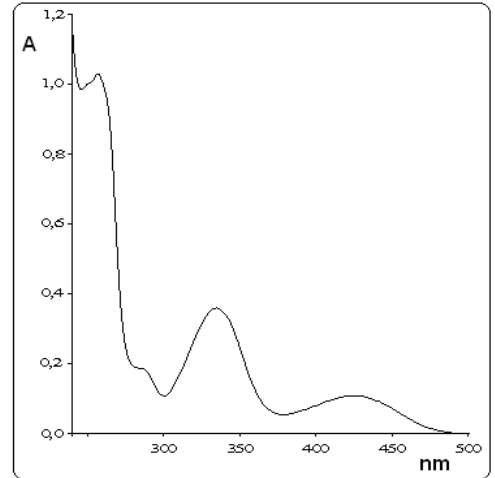
Ek Şekil 3.1. (L_1) Ligandının THF çözücüsündeki UV-Vis spektrumu



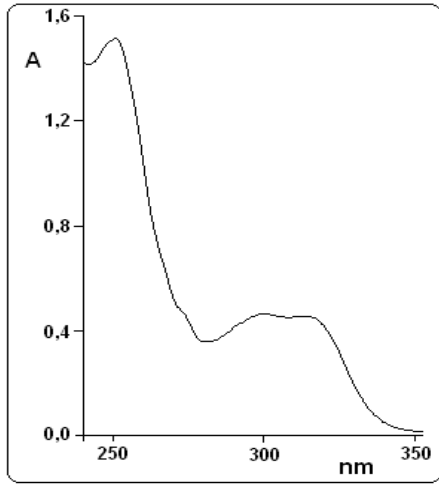
Ek Şekil 3.2. (L_2) Ligandının CH_3OH çözücüsündeki UV-Vis spektrumu



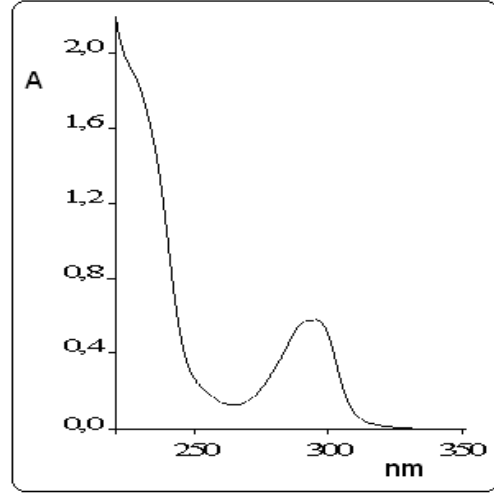
Ek Şekil 3.3. (L_3) Ligandının THF çözücüsündeki UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 3.4. $[L_1BF_2]$ kompleksinin CH_3OH çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

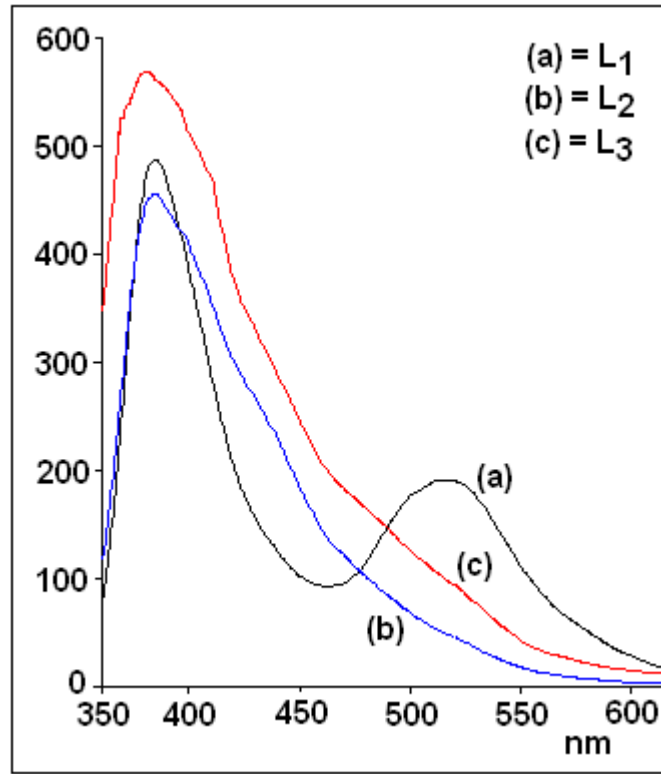


Ek Şekil 3.5. [L₂BPH₂] kompleksinin CH₃OH çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

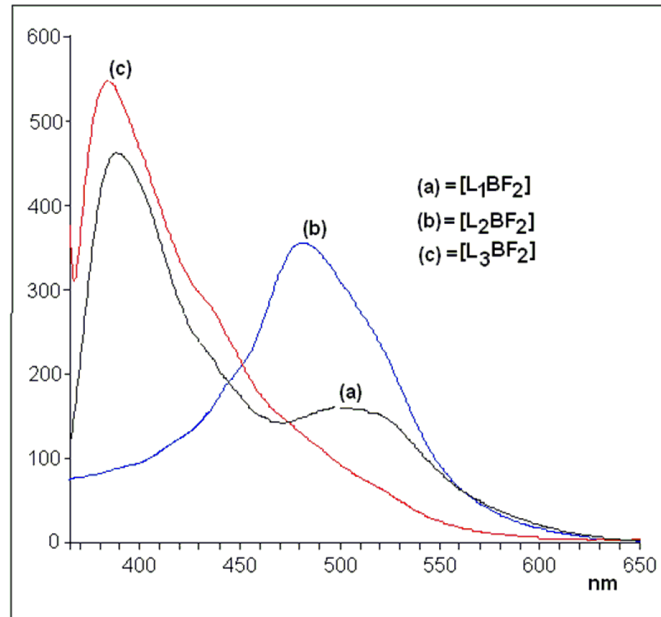


Ek Şekil 3.6. [L₃BF₂] kompleksinin CH₃OH çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

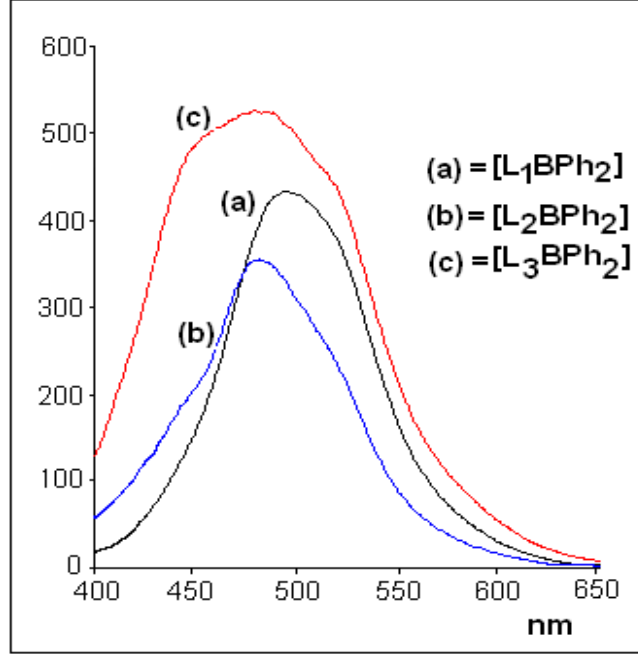
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin Emisyon Spektrumları



Ek Şekil 4.1. Salen/salan (L_1 - L_3) Ligandlarının $CHCl_3$ içindeki Emisyon spektrumları

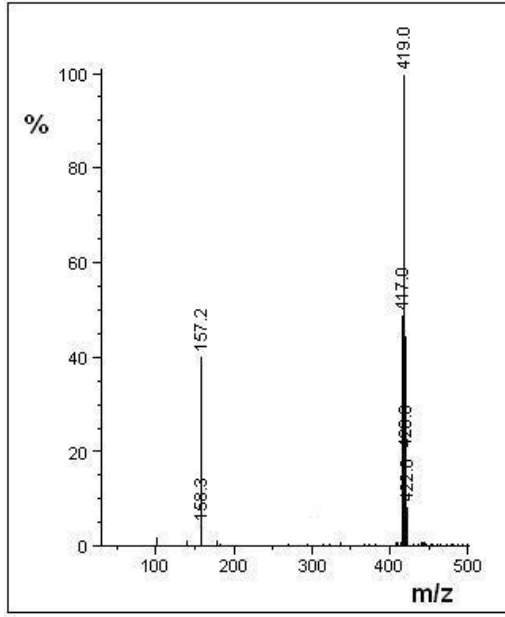


Ek Şekil 4.2. $[L_{(1-3)}BF_2]$ komplekslerinin $CHCl_3$ içindeki Emisyon spektrumlar

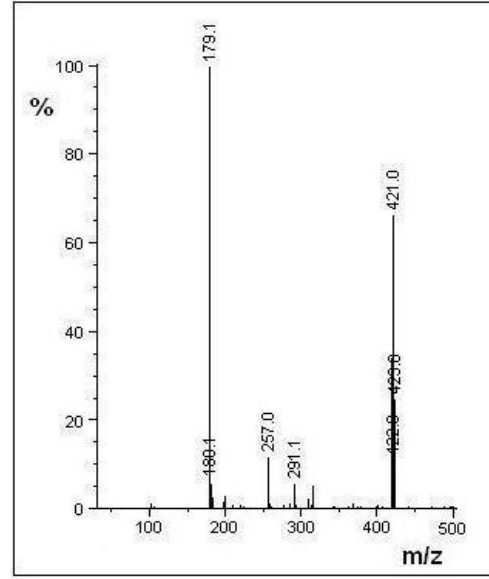


Ek Şekil 4.3. [L₍₁₋₃₎BPh₂] komplekslerinin CHCl₃ içindeki Emisyon spektrumları

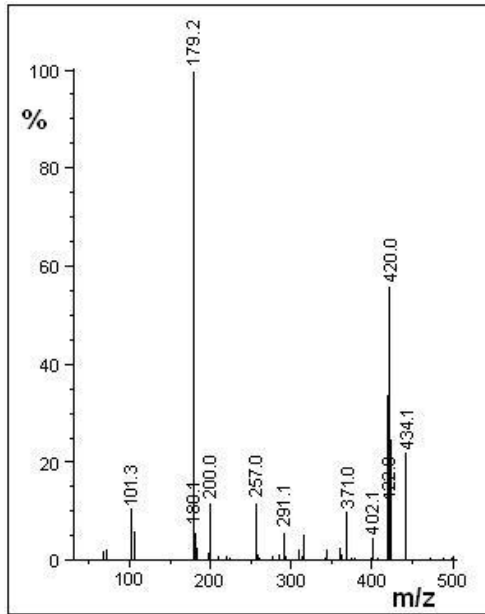
EK 5 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları



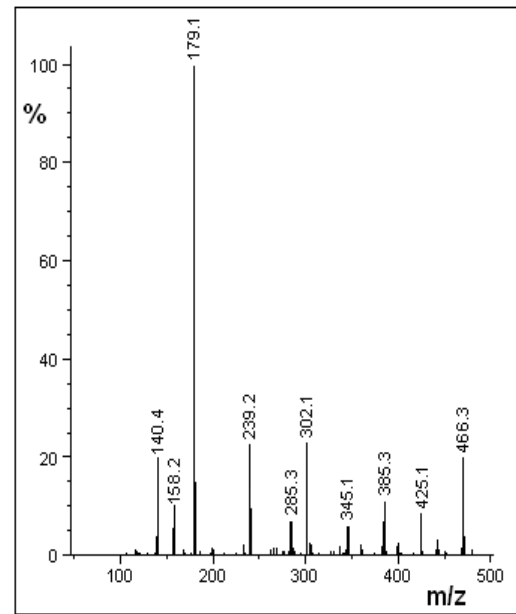
Ek Şekil 5.1. (L_1) Ligandının LC-MS spektrumu



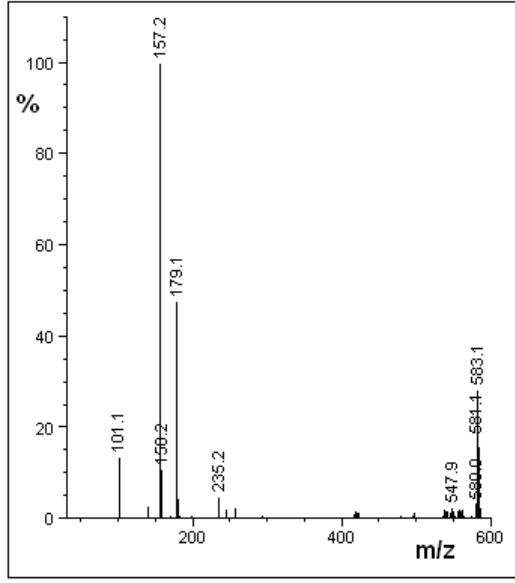
Ek Şekil 5.2. (L_2) Ligandının LC-MS spektrumu



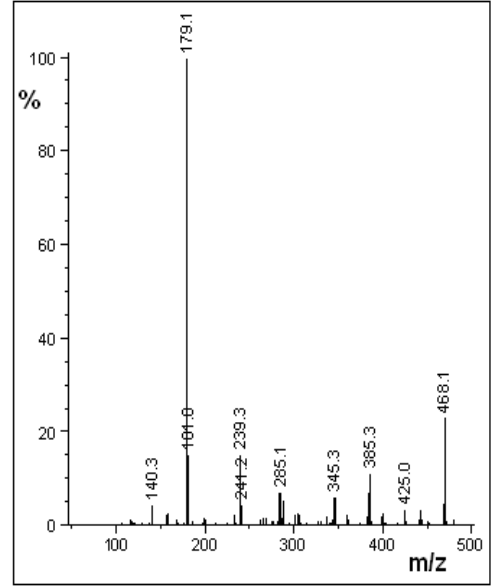
Ek Şekil 5.3. (L_3) Ligandının LC-MS spektrumu



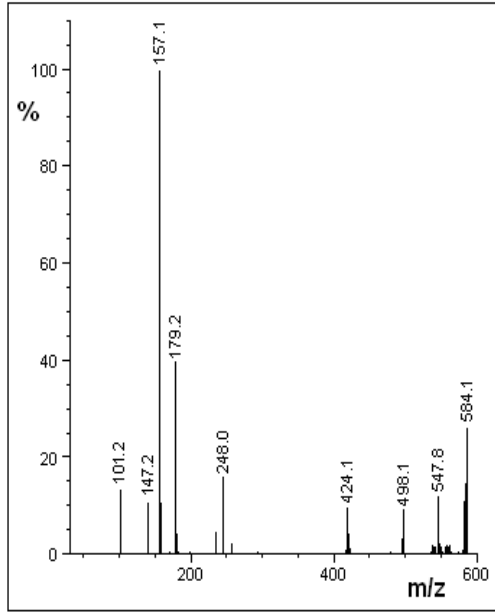
Ek Şekil 5.4. $[L_1BF_2]$ kompleksinin LC-MS spektrumu



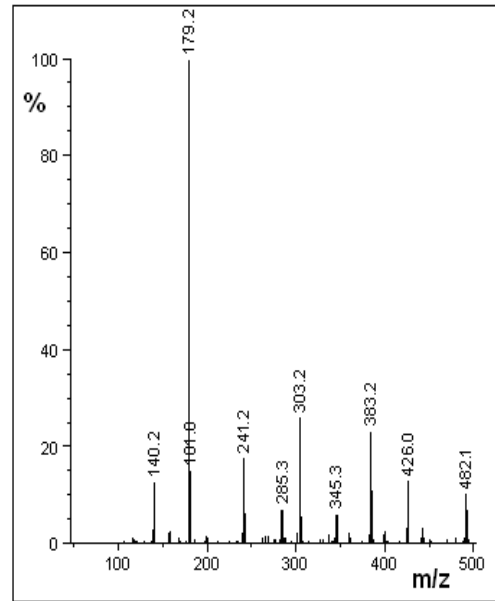
Ek Şekil 5.5. $[L_1BPh_2]$ kompleksinin LC-MS spektrumu



Ek Şekil 5.6. $[L_2BF_2]$ kompleksinin LC-MS spektrumu



Ek Şekil 5.7. $[L_2BPh_2]$ kompleksinin LC-MS spektrumu



Ek Şekil 5.8. $[L_3BF_2]$ kompleksinin LC-MS spektrumu