

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**YENİ BOR TÜREVLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK  
ÖZELLİKLERİ**

**İsmail ÖZASLAN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2017**

Prof. Dr. Ahmet KILIÇ danışmanlığında, İsmail ÖZASLAN 'nin hazırladığı “**Yeni Bor Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik Özellikleri**” konulu bu çalışma 07/09/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KILIÇ .....

Üye : Doç. Dr. Nasrettin GENLİ .....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa DURGUN .....

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

**Prof. Dr. Halil Murat ALĞIN**  
**Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.**  
**Proje No: 16047**

**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 .....                                                                               | 3        |
| 1.1.3. Bor Madeninin Anadolu'daki durumu .....                                                             | 4        |
| 1.1.4. Borun Dünya'daki durumu.....                                                                        | 6        |
| 1.2. Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları .....                                                       | 6        |
| 1.3. Borun İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi .....                                                              | 10       |
| 2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....                                                                                   | 11       |
| 2.1. Bor Bileşikleri.....                                                                                  | 11       |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM.....                                                                                 | 21       |
| 3.1. Materyal.....                                                                                         | 21       |
| 3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....                                                                    | 21       |
| 3.1.2. Kullanılan kimyasallar.....                                                                         | 21       |
| 3.1.3. Kullanılan cihazlar.....                                                                            | 22       |
| 3.2. Yöntem.....                                                                                           | 23       |
| 3.2.1. (L <sub>1</sub> H <sub>3</sub> )Ligandının hazırlanması.....                                        | 23       |
| 3.2.2. (L <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )Ligandının hazırlanması.....                                        | 24       |
| 3.2.3. (L <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ) Ligandının hazırlanması.....                                       | 25       |
| 3.2.4. (L <sub>4</sub> H <sub>3</sub> ) Ligandının hazırlanması.....                                       | 26       |
| 3.2.5. Diflor bor komplekslerinin [L <sub>(1-4)</sub> (BF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]hazırlanması.....   | 28       |
| 3.2.6. Difenil bor komplekslerinin [L <sub>(1-4)</sub> (BPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]hazırlanması..... | 31       |
| 3.2.7. Ligand ve komplekslerinin anti-kanser özelliklerinin incelenmesi.....                               | 34       |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....                                                                    | 36       |
| 4.1. Sentez ve karakterizasyon.....                                                                        | 36       |
| 4.2. Spektroskopik özellikler.....                                                                         | 36       |
| 4.3. Anti-kanser çalışmaları.....                                                                          | 41       |
| 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....                                                                               | 43       |
| KAYNAKLAR.....                                                                                             | 46       |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                              | 49       |
| EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin NMR Spektrumları.....                                                        | 50       |
| EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları.....                                                      | 60       |
| EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV Spektrumları.....                                                         | 64       |
| EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin Emisyon Spektrumları.....                                                    | 67       |
| EK 5 Sentezlenen Bileşiklerin Kütle Spektrumları.....                                                      | 68       |

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### YENİ BOR TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

İsmail ÖZASLAN

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ

Yıl: 2017, Sayfa : 68

Bu çalışmada, uygun reaksiyon koşulları altında bir seri diflor  $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$  ve difenil  $[L_{(1-4)}(BPh_2)_3]$  kompleksleri yarı-salen ligandları ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) ve  $BF_3 \cdot Et_2O$  veya  $BPh_3$  maddelerinden hazırlandı ve bunların sentezi, spektroskopik ve anti-kanser özellikleri belirlendi. Diflor  $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$  ve difenil  $[L_{(1-4)}(BPh_2)_3]$  komplekslerinin absorpsiyon ve emisyon özellikleri incelendi. Bu komplekslerin  $BF_2$  or  $BPh_2$  gibi Bor(III) merkezlerine iyi bağlandığını ve çözücü ortamında kuantum veriminin %51 kadar ulaştığı görüldü. Aromatik halkalar üzerinde farklı elektron çekici/elektron verici grupların olması onların floresans ve anti-kanser özelliklerinde de gözlendiği gibi bor komplekslerinin elektronik özelliklerini önemli oranda değiştirmiştir. Yarı-salen ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) ligandları ve bu ligandların diflor  $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$  ve difenil  $[L_{(1-4)}(BPh_2)_3]$  komplekslerin yapıları NMR ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$  ve  $^{11}B$ ) spektroskopisi, FT-IR spectr) spektroskopisi, UV-Vis) spektroskopisi, floresans spektroskopisi, LC-MS/MS ) spektroskopisi, erime noktası ile birlikte elementel analiz teknikleri ile karakterize edildi.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Bor kompleksleri, Floresans, Spektroskopi, Anti-kanser özellikler,  $BPh_3$ ,  $BF_3 \cdot Et_2O$

## ABSTRACT

MSc Thesis

### THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF A NEW BORON DERIVATIVES

İsmail ÖZASLAN

HarranUniversity  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet KILIÇ  
Year: 2017, Page: 68

In this study, the synthesis, spectroscopic and anti-cancer properties of a series of different difluorine  $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$  and diphenyl  $[L_{(1-4)}(BPh_2)_3]$  complexes have been designed and prepared from hemi salen ligands ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) and  $BF_3.Et_2O$  or  $BPh_3$  under simple reaction conditions. The difluorine  $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$  and diphenyl  $[L_{(1-4)}(BPh_2)_3]$  complexes were investigated for their absorption and emission properties and these complexes are also good chelates towards boron(III) fragments such as  $BF_2$  or  $BPh_2$  quantum yield in solution reaching up to 51%. The presence of different electron-withdrawing/electron-donor groups on the aromatic ring significantly alters the electronic properties of boron complexes as reflected in their spectroscopic, fluorescence and anti-cancer properties. The hemi salen ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) ligands and their  $BF_2$  or  $BPh_2$  chelating boron complexes characterized by means of NMR ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$  and  $^{11}B$ ) spectra, FT-IR spectra, UV-Vis spectra, fluorescence spectra, LC-MS/MS spectra, melting point as well as elemental analysis.

**KEY WORDS:** Boron complexes, Fluorescence, Spectroscopy, Anti-cancer properties,  $BPh_3$ ,  $BF_3.Et_2O$

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde gerek maddi gerekse de manevi konuda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam **Prof. Dr. Ahmet KILIÇ**'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tezin hazırlanmasının tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Mustafa DURGUN'a, yüksek lisans öğrencileri İbrahim Halil KAYA, Rahime YAVUZ ve ayrıca Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına teşekkür ederim.

Çalışmamıza maddi olarak destekte bulunan HÜBAK'a ve hep yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                               | Sayfa No |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Şekil 2.1. Salisilaldimine dayalı diboron komplekslerinin sentezi.....                                                        | 12       |
| Şekil 2.2. Salen ligandlı floro bor komplekslerinin sentezi.....                                                              | 13       |
| Şekil 2.3. Oksadiazol koordineli bor kompleksleri.....                                                                        | 14       |
| Şekil 2.4. Schiff bazlı florlu ve fenilli bor kompleksleri.....                                                               | 15       |
| Şekil 2.5. Çok renkli floresans özellik gösteren $\text{BF}_2$ kompleksleri.....                                              | 15       |
| Şekil 2.6. Yeni 2,6-difenilboronikasıitli bileşik sentezi.....                                                                | 16       |
| Şekil 2.7. Piridil/kuinolin ve enamide dayalı $\text{BF}_2$ kompleksleri.....                                                 | 17       |
| Şekil 2.8. Asimetrik hidrojen transferli bor komplekslerinin sentezi.....                                                     | 17       |
| Şekil 2.9. Anilido-imin ligandlı bor kompleksleri sentezi.....                                                                | 18       |
| Şekil 2.10. Diketopirolopirol (DPP) bor kompleksleri sentezi.....                                                             | 18       |
| Şekil 2.11. Florokinonlu diflorobor kompleks sentezi.....                                                                     | 19       |
| Şekil 2.12. $\beta$ -enamino bazlı bor kompleks sentezi.....                                                                  | 19       |
| Şekil 2.13. Yüksek floresans özellik gösteren bor kompleksleri.....                                                           | 20       |
| Şekil 3.1. $(\text{L}_1\text{H}_3)$ ligandının olası yapısı.....                                                              | 23       |
| Şekil 3.2. $(\text{L}_2\text{H}_3)$ ligandının olası yapısı.....                                                              | 24       |
| Şekil 3.3. $(\text{L}_3\text{H}_3)$ ligandının olası yapısı.....                                                              | 26       |
| Şekil 3.4. $(\text{L}_4\text{H}_3)$ ligandının olası yapısı.....                                                              | 27       |
| Şekil 3.5. Sentezlenen diflor bor komplekslerinin $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BF}_2)_3]$ olası yapıları.....                     | 29       |
| Şekil 3.6. Sentezlenen difenil bor komplekslerinin $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BPh}_2)_3]$ olası yapıları.....                   | 32       |
| Şekil 4.1. $\text{L}_3\text{H}_3$ bileşiği insan prostat kanseri olan PC-3 hücrelerinin hücre büyümesi üzerindeki etkisi..... | 42       |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                   | Sayfa No |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Çizelge 1.1. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....                                                | 3        |
| Çizelge 1.2. Türkiye bor rezervlerinin dağılımı (Mineral bazında 2015).....                                       | 4        |
| Çizelge 1.3. Türkiye borat yataklarının % dağılımı ve bulunduğu yerler.....                                       | 5        |
| Çizelge 1.4. Dünya bor rezervi dağılımı.....                                                                      | 6        |
| Çizelge 4.1. Bor komplekslerinin $\text{CHCl}_3$ içerisinde alınan emisyon spektrumları ve kuantum verimleri..... | 40       |
| Çizelge 4.2. Bileşiklerin normal ve kanser hücreler üzerindeki sitotoksik etkileri .....                          | 42       |



## SİMGELER DİZİNİ

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



## 1. GİRİŞ

Dünya bor kaynaklarının varlığı araştırıldığı zaman ülkemizin dünyada ilk sırada olduğu görülmektedir. Son yıllara kadar bor rezervlerini işletmek yerine genellikle ham madde olarak olarak başka ülkelere ihraç edilmekteydi. Ülkemizde değişen Ar-Ge mantığı çerçevesinde bor rezervlerinin hammadde olarak satmak yerine işlenip satılmasının daha doğru bir yol olduğuna karar verilmiştir. Bu alınan doğru karar sonucunda bor ile ilgili çalışmaların daha etkin değerlendirilebilmesi için 2003 yılında Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) kurulmuştur. Ülkemizde bu zaman itibarı ile bor ile ilgili çalışmaları genellikle BOREN ve TÜBİTAK etkin bir şekilde desteklemektedir. Bor kimyasının günümüzde öneminin artmasından sonra dünyada ve ülkemizde yeni bor ürün ve teknolojilerinin geliştirilmesi, bor ile ilgili yeni bilimsel çalışmaların yapılması ve bor ile ilgili yeni alanların açılması üzerinde birçok çalışma yapılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen ve yapısı farklı spektroskopik yöntemlerle detaylı olarak aydınlatılan bor bileşikleri birçok alanda üzerinde oldukça fazla çalışma yapılmasına karşın hala ilgi çekmeye devam etmektedir. Bu bağlamda bu tez çalışmasında yeni salen tipi ligand içeren bor komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve spektroskopik yöntemlerle yapının aydınlatılmasını kapsamaktadır.

Bor, ametal atomları içinden karbondan sonra kimya biliminin en farklı elementlerinden biridir. IIIA grubu elementi olan bor bu gruptaki diğer elementlerden çok farklıdır ve ayrıca incelenmesi gerekir. IIIA grubu metal olmasına rağmen Bor bir yarımetal özelliğe sahiptir; kovalent bağlar oluşturur, Alüminyum ve diğer IIIA grubu elementlerinden ziyade Karbon ve Silisyuma benzer (Bilgiç, 2008). Bor elementinin erime noktası 2300 °C, kaynama noktası ise 4000 °C 'dir. Karbon ve Silisyum elementine benzediği için Oksijen elementi ile afinitesi (kimyasal reaksiyona girme isteği) daha fazladır. Atom numarası 5, molekül ağırlığı ise 10.81 g/mol olan bor elementinin amorf bir toz halindeki hali kuru ve rengi koyu

kahverengi; monoklinik kristal yapısı ise açık kahverenklidir. Kristal bor, amorf bora göre daha sert olduğundan daha fazla tercih edilir özelliklere sahiptir (Yenialaca, 2009). Bor doğada  $^{10}\text{B}$  ve  $^{11}\text{B}$  kararlı izotopları halinde bulunur. Bor atomunun birinci iyonlaşma enerjisi 8,298 eV'tur. Bor atomu  $1s^2 2s^2 2p^1$  elektronik dizilişinden bir yarı orbitale ve iki tane boş orbitale sahiptir (Power ve Woods, 1997). Boş orbitallerini doldurmak ve kararlı olabilmek için kuvvetli elektrofil özellik gösterir. Bor, oksijen elementi ile kovalent bağ oluşturur, azot elementi ile koordine kovalent bağ yapar. Borun yaptığı koordinasyon bileşikler, genellikle üç veya dört koordinasyonludur. Ancak bazen çok nadir olarak bor atomunun koordinasyon sayısı dörtten fazla olabilir (Vargas ve ark., 2004). Organometalik bileşikler ile kıyaslandığında, B-O kovalent bağı ve B-N koordine kovalent bağları oluşumu nedeniyle, organikbor bileşikler daha kararlı yapıya sahiptir (Hou ve ark., 2006).

Doğada çok farklı çeşidi bulunan bor bileşiklerinin dehidrasyon kinetiğinin araştırılması bor bileşiklerinin üretimi için son derece önemlidir. Sulu bor bileşiklerin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları, genellikle termogravimetrik yöntemler kullanılarak çok uzun senelerden beri araştırılmaktadır. Pandemit, Boraks, Veaçit, Probertit, Üleksit, Kolemanit, Tinkalkonit, Hidroborasit, Meyerhofferit, Kurnakovit, Inderit, Kearnit, Tünelit, ve Hovlit sulu bor bileşiklerinin ısı özellikleri incelenerek su uzaklaştırılması sırasında su kayıpları hesaplanmıştır (Arslan, 2009).

## 1.1. Bor Elementi, Özellikleri ve Tarihçesi

### 1.1.1. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Element halinde Bor, oda koşullarında (25 °C) de kararlı yapıya sahiptir. Bor beyaz ve kaya şeklindedir. Yüksek sıcaklıklarda yükseltgenerek farklı oksitli bileşikler meydana getirir. Sulu ortamda çözünemeyen bor kaynatıldığında oksitli bileşiklerine dönüşerek azda olsa çözünür. Bor kezzap dışındaki diğer asitlere karşı dayanıklılık gösterir. Elmaşta sonra bilinen en sert madde bor nitrür bileşiği yüksek sıcaklık ve yüksek basınçla meydana gelir. Bor tutuşma sıcaklığı çok yüksek olan

yanıcı bir elementtir. Çevre dostu olan bor katı yakıt olarak kullanılır. Borun kristal yapısı üç tanedir. Bunlar: 1-) Alfa-rombohedral 2-) Tetragonal 3-) Beta-rombohedral şeklindedir ( Arslan, 2009).

Çizelge 1. 1. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

| Özellikler                 | Sayısal Değerler       |
|----------------------------|------------------------|
| <b>Atom Numarası</b>       | 5                      |
| <b>Atom Ağırlığı</b>       | 10.81 g/mol            |
| <b>Atom Çapı</b>           | 1.78 Å                 |
| <b>Yoğunluğu</b>           | 2.84 g/cm <sup>3</sup> |
| <b>Erime Noktası</b>       | 2300 °C                |
| <b>Kaynama Noktası</b>     | 4000 °C                |
| <b>Buharlaştırma Isısı</b> | 128 kcal/g             |
| <b>Elektronegatiflik</b>   | 2.0                    |
| <b>Oksidasyon Sayısı</b>   | 3                      |
| <b>İyonlaşma Enerjisi</b>  | 191 kcal/g             |
| <b>Sertliği</b>            | 9.3 Mohs               |

### 1.1.2. Borun Tarihçesi

Bor ve türevleri uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Tarihçesine bakılınca, Bor tuzlarının 4 bin yıl önce ilk kez Tibet'te kullanıldığı, Babiller tarafından değerli eşyaların eritilmesinde, Mısırlılarca mumyalamada, Eski Yunan ve Romalılarca zemine serpilerek arena temizliği için kullanıldığı saptanmıştır. 875 yılında ise Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır. Modern Bor Endüstrisi, 13. yy'da Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmıştır. 1830 yılında İtalya'da borik asit üretimi başlamıştır. Aynı zaman diliminde 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Daha sonra Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Yurdumuzda ise ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin

Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine 20 senelik işletme imtiyazı verilmesiyle başlandığı bilinmektedir (Arslan, 2009).

### 1.1.3. Bor Madeninin Anadolu'daki Durumu

Türkiye'nin bilinen bor rezervi, dünya bor rezervinin yaklaşık olarak % 70'ni meydana getirmektedir. Ülkemizde yasa ile bor madeninin tek işletici Eti Maden İşletmeleridir. Ülkemizde en çok bor madenciliğine ilişkin ana üretim birimleri;

- Kütahya-Emet'teki Kolemanit Maden İşletmeleri,
- Eskişehir-Kırka'da bulunan Tinkal Maden İşletmesi ve Rafine Bor Tesisi,
- Bursa-Mustafakemalpaşa'daki Kolemanit Maden işletmesi
- Bandırma'da bulunan Bor Türevleri, Borik Asit ve Sodyum Perborat tesisleri,
- Balıkesir-Bigadiç'teki Kolemanit ve Üleksit Maden işletmeleri ve Bor öğütme tesisleridir (DPT, 2007). Türkiye bor rezervleri bakımından yaklaşık 2.5 milyar tonluk kapasitesiyle dünyanın en zengin ülkesidir. Türkiye bor madeninin %50 sini işlenmiş olarak %50 sini ise ham madde olarak ihracat etmektedir (Arslan, 2009).

Çizelge 1. 2. Türkiye bor rezervlerinin dağılımı (Mineral bazında 2015) (Boren, 2016)

| Cevher Cinsi                         | Toplam Miktar (Ton) |
|--------------------------------------|---------------------|
| <b>Emet (Kolemanit – Üleksit)</b>    | 1.815.291.000       |
| <b>Kırka (Tinkal)</b>                | 832.676.000         |
| <b>Bigadiç ( Kolemanit –Üleksit)</b> | 631.865.000         |
| <b>Kestelek ( Kolemanit)</b>         | 5.555.000           |
| <b>Toplam</b>                        | 3.285.087.000       |

Çizelge 1. 3. Türkiye borat yataklarının % dağılımı ve bulunduğu yerler (Arslan, 2009)

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

#### 1.1.4. Borun Dünya'daki Durumu

Dünyadaki önemli bor yatakları ABD, Rusya ve Türkiye'de bulunmaktadır. Ticari amaçlı bor rezervi, genellikle dört bölgede toplanmaktadır. Bunlar; Türkiye'yi de içeren Güney-Orta Asya orojenik kemeri, ABD Kaliforniya Eyaletinin Güneyinde yer alan Güney-Batı Mojave Çölü, Güney Amerika And Dağları Kuşağı ve Doğu Rusya'dır. Diğer ülkelerdeki bor rezervleri Çizelge 1.4. de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 1. 4. Dünya bor rezervi dağılımı (Boren, 2014)

| Ülke              | Toplam Rezerv<br>( Bin ton B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | Toplam Rezerv<br>( % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
|-------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| <b>Türkiye</b>    | 953.300                                                    | 72.8                                                 |
| <b>Rusya</b>      | 100.000                                                    | 7.6                                                  |
| <b>A.B.D</b>      | 80.000                                                     | 6.1                                                  |
| <b>Çin</b>        | 47.000                                                     | 3.6                                                  |
| <b>Şili</b>       | 41.000                                                     | 3.1                                                  |
| <b>Sırbistan</b>  | 24.000                                                     | 1.8                                                  |
| <b>Peru</b>       | 22.000                                                     | 1.7                                                  |
| <b>Bolivya</b>    | 19.000                                                     | 1.5                                                  |
| <b>Kazakistan</b> | 15.000                                                     | 1.1                                                  |
| <b>Arjantin</b>   | 9.000                                                      | 0.7                                                  |
| <b>Toplam</b>     | <b>1.310.300</b>                                           | <b>100.0</b>                                         |

#### 1.2. Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları

Borun çok geniş ve değişik alanlarda kullanım alanları mevcuttur. Batı ülkeler uzay teknolojisinde ve askeri sistemlerde kullanırken bizim ülkemizde daha çok ticari amaçlı maddelerin üretiminde kullanılmaktadır. Borun kullanım alanı

dünyadaki birçok doğal kaynaktan daha fazla bir öneme sahiptir. Borun sanayi, tarım, inşaat, enerji, tıp, elektronik eşya gibi birçok uygulamaları örnek olarak verilebilir. Borun endüstri ve diğer alanlardaki kullanımı aşağıda özetlenmiştir.

Bor mineralinin en fazla kullanıldığı alan cam sektörüdür. Borun erime noktası çok yüksek olduğundan sıcaklığa dayanıklı cam malzemelerin üretimi oldukça fazla bir öneme sahiptir. Bor cam; laboratuvar malzemelerinin üretiminde, otomobillerin far ve sinyal camlarında, elektronik eşya üretiminde, özel fırın kaplarında, uzay sanayisinin de, nükleer reaktörlerin yapımında, LCD cam üretimin de bor camlar tercih edilmektedir (Miçillioğlu, 2010).

Bor bileşikleri, seramik sanayisinde çoğunlukla sırlama (su geçirmezlik) amacıyla kullanılmaktadır. Emayelerin akıcılığını artıran ve dayanıklılığa oluşturma ısısını azaltan borik oksit %20' ye kadar kullanılabilir. Kolemanit minerali %3-24 miktarında seramiğe katılarak seramiği çizilmeye karşı birer kalkan görevi görür. Bor kullanımı seramiğe parlaklık ve saydamlık katar (Alçay, 2013).

Temizlik ve beyazlatma sanayisinde kullanılan bor minerali Sodyum perborat ( $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) etkili oksijen kaynaklı bir ağartıcıdır. Perborat, ağartıcı etkisinden dolayı beyaz çamaşırlar da etkili bir öneme sahiptir. Perboratların kullanılan çamışır sularının yerine geçmesi suların sıcak ve soğuk olması büyük bir etkiye sahiptir çünkü Perboratlar daha iyi temizleme sıcaklığı 55 °C ve üstü sıcaklıkta etkisini göstermektedir (Alçay, 2013).

Boratlar; tekstil, ahşap, selülozik malzeme ve polimerli bileşiklerin yanmalarını geciktirmek için kullanılmaya başlanmıştır. Bor, maddenin oksijenle temasını keserek yanmasını önler. Alev geciktirici olarak kullanılan bor bileşikleri başlıca; baryum metaborat, borfosfatlar, çinko borat ve amonyum flüorborat oluşturur. Bor bileşikleri özellikle plastik malzemelerin alev geciktirici olarak kullanılması büyük oranda artış göstermiştir. Alev oranının yüksek olduğu (itfaiye, demir eritme tesisleri gibi) meslek gruplarının kıyafetlerin de oldukça tercih edilir (Alçay, 2013).

Bor, bitki gelişimi için önemli bir mikro besleyicidir. Bor, bitkide hücre bölünmesi, bitkilerde şekerin hormon faaliyetini, bitkinin gelişimini ve fotosentez metabolizmasını düzenler. Bor bitkilerde çok önemli bir element olmasa da meyve ve tohum üretiminde madde kaybını önler verimliliği artırır. Bor bitkilere verilirken oldukça hassas davranılması gerekir toprak analizi yapılmadan bor takviyesi yapılmamalıdır. Ekilen her bitkinin bora olan ihtiyacı farklılık gösterir (Boren, 2016). Borun çok yüksek derişimde bulunması bitkilerde zehirleyici etki de yapabilmektedir (Garret, 1998).

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama ve elektrolit madde üretiminde çok fazla kullanılmaktadır. 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 paslanmaz çelik üretiminde ham madde ve çeliğin sertleştirilmesinde de kullanılmaktadır. Isıya dayanıklılığından dolayı uzay ve havacılık sektöründe vazgeçilmez elementleri arasındadır. Bor fiberleri, kompozit madde olarak spor aletlerinin üretiminde kullanılmakta olup bor fiberlerinin maliyetinin yüksek olmasından dolayı üretimi sınırlamaktadır (Alçay, 2013).

Nükleer atıkların depolanması için bor minerallerinden kolemanit tercih edilmektedir(Garret, 1998). Atom reaktörlerinin kontrol mekanizmalarında ve soğutma işlemlerinde bor elementi kullanılır. Atom reaktörlerin sağlam olması için borkarbürler, titanbor ve bor katılmış çelikler kullanılır. Yaklaşık olarak bir bor elementi bir nötron taneciğini absorbe etmektedir (Alçay, 2013).

Bor, güneş pillerinde verim artışı sağlamaktadır. Elektronik eşyalarda bulunan Lityum iyon pillerinde enerji depolama özelliğini artırıp uzun süre enerji kullanımını sağlamaktadır. Binalarda güneş enerjisini absorplayan malzemelere konularak evlerin ısınmasını sağlamaktadır. Borun %70 enerji tasarrufu sağladığı (METGLAS), araçlarda doğru akım motorları, ev eşyaları ile spor aletlerinde kullanılmaktadır (Özbahçeci, 2015). Bor bileşikleri, araçlarda airbag (hava yastığı) hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Aracın kaza anında 40

milisaniye sürede bor ile nitrat bileşiği elektronik sensörleri harekete geçirerek airbagin şişmesini sağlar. (Alçay, 2013). Bor bileşikleri, atık sularda bulunan ağır metallerin (siyanür, kurşun, siyanür) uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Alçay, 2013). Sodyum bor hidrür, çevreyi kirletmemesinde dolayı temiz enerji sayılabilir. Sodyum bor hidrür, gelecek yıllarda hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının yaygınlaştırılması ile birlikte enerji alanında önemli bir ürün haline gelecektir. Hidrojeni depolama özelliğinden yanı sıra, yakıt pillerinde doğrudan yakıt olarak kullanılabilir. Bir yakıt pilinde sodyum bor hidrür kütleye %40'lık çözeltisi kullanıldığında bir litre çözeltiden 5.11 kW/h enerji elde edilebilir. Benzinle çalışan bir araca göre 3-4 kat daha fazla yol yapabilme kapasitesine sahiptir. (Kojima ve ark. 2004). Bor hidrürün, hidrojen taşıyıcısı olarak kullanımı ülkemize büyük bir zenginlik sağlayacaktır. Önceki yıllarda Amerika uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır (Alçay, 2013).

Bor, insan vücudu tarafından çok az ihtiyaç duyulan ve vücudumuzda üretilmeyen dışarıdan besinlerle alınması gereken bir elementtir. Bor eskilerde insan sağlığı için çok zararlı bir madde olarak söylenece, günümüz çağıyla borun insan vücudu için kalsiyum, fosfor ve magnezyum dengesini sağlamakta en önemli bir bileşen olarak kullanılır. Sağlam kemiklerin oluşumunu, beyin hücrelerinin gelişiminde büyük rol oynar. Alerjik hastalıkların tedavisinde, osteoporoz tedavilerinde, psikiyatride ve menopoz tedavisinde bor mineralleri kullanılmaktadır. Bor nötron yakalama tedavisi BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır sağlıklı hücrelere zarar vermeden tümörlü hücreleri yok etme özelliğinden dolayı tıpta çok tercih edilen bir yöntemdir (Boren, 2016).

Bor, kolemanit minerali ile çimento üretiminde kullanılarak pişirme sıcaklığını düşürerek çimentonun kalitesini artırmaktadır. Borlu çimento; su geçirmezlik, mukavemet, hidroliz ısısı gibi özelliklerinden dolayı çimentoya daha iyi özellikler taşımaktadır. Hidratasyon ısısının düşük olmasından dolayı betonun donması kolaylaşmaktadır. Kolemanit mineralinin kullanılması havaya salınan CO<sub>2</sub> gazı salınımı %25-30 oranında azaltmaktadır. Borlu çimento üretimi atmosferi daha

az kirlettiği için Kyoto protokolünün getirdiği sorumlulukları minimize ederek inşaat sektörü için önemli bir potansiyele sahiptir (Boren, 2016).

### 1.3. Borun İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi

İnsanlar, sindirim ve solunum yollarıyla bor bileşiklerini vücutlarına almaktadırlar. Bor mineralinin çıkarıldığı yerlerde gaz ve toz halinde bulunan bor solunum yolu ile almaktadır. Bor mineralinin sindirim yolu ile alınması yediğimiz besinlerden gerçekleştirilmektedir. Borun diğer bir vücuda alınma yolu ise temizlik maddeleri, kozmetik ürünler ve ilaçlara temas yoluyla kaynaklanmaktadır. Borik asidin deriye sürekli teması halinde deriye ileri derecede zarar verdiği yapılan deneylerle ispatlanmıştır (Miçillioğlu, 2010). Vücuda alınan bor miktarı yaş ve cinsiyete göre değişiklik gösterir. Tüketilen besinlerden erkekler, bayanlara göre daha fazla bor tüketirler. Yaş ilerledikçe bor alımında artış gösterir. Vücuda alınan bor, vücuttan atılması birkaç saat ya da 1-2 gün içinde vücuttan uzaklaştırılır. Borik asitin vücutta birikmesi ve öldürücü etki yapması ağız yolu ile alındığında minimum 640 mg, deri yolu ile alındığında 8600 mg, damar yolu ile alındığında 29 mg olarak deneysel olarak ispatlanmıştır. Borun vücutta fazla birikmesi; kusma, baş ağrısı, karın ağrısı, kas kasılması, halsizlik, ishal, şok, salgı bezlerinin çalışmasında düzensizlikler ve deride kızarıklar gibi cilt lezyonları ile bilirlenir (Miçillioğlu, 2010).

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

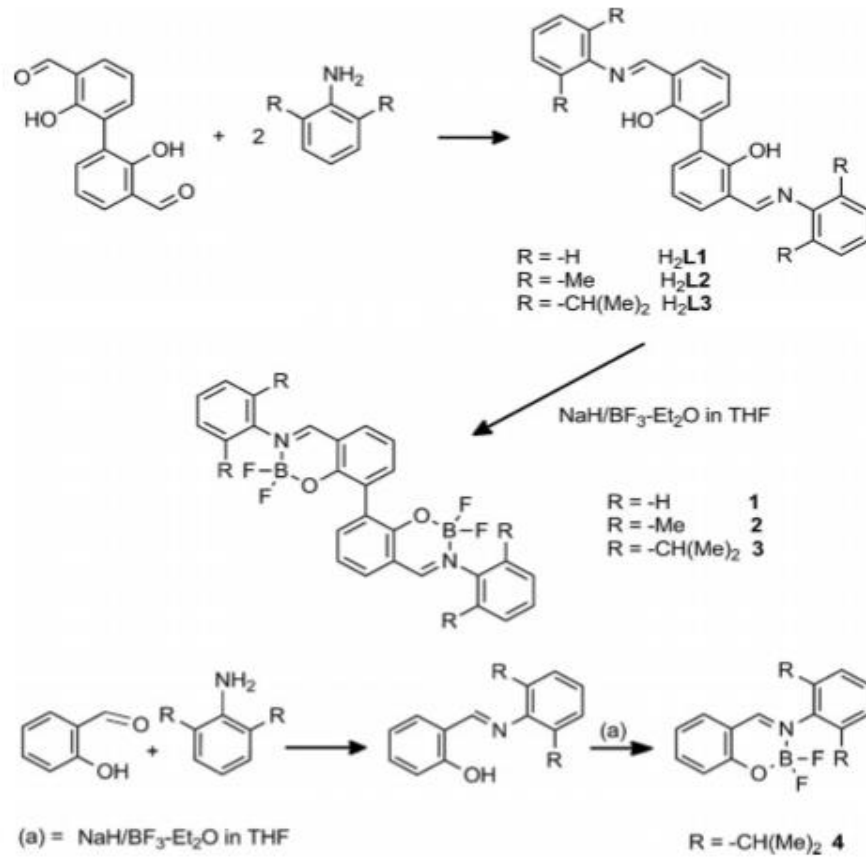
### 2.1. Bor Bileşikleri

Yapılan araştırmalara göre farklı türdeki organik ligandlar ve bu ligandların farklı kimyasal yapıdaki bor kompleksleri ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Ayrıca sentezlenen bu bor komplekslerinin birçok kullanım alanlarının olduğu görülmektedir. Ancak salen ve salan tipi ligandlar ve bu ligandlarla oluşturulan bor komplekslerinin sentezlendiği ve bunların uygulama alanlarının araştırıldığı çalışma sayısının çok fazla olmadığı görülmektedir.

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 (Alçay, 2013).

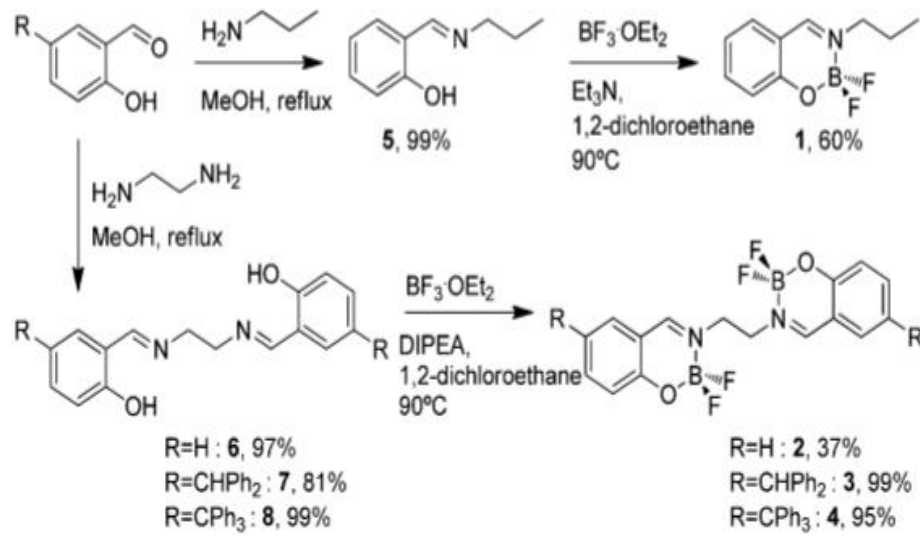
Endüstriyel kullanımlarından dolayı önemli bir özelliğe sahip olan boranlar, tetrahidroboratlar ve bunların metal türevleri şeklinde sentezlenmiştir. 1900'lü yılların ortasında birden fazla metallerin bor kompleksleri keşfedilip ve ödüller alınmıştır. Özellikle makine mühendisliği, elektrik elektronik mühendisliği, kağıt endüstrisi, kimya, tıp ve bir çok endüstriyel alanda kullanılmaya başlanmıştır (Vladimir ve Myakishev, 1999).

Venkatasubbaiah ve arkadaşları Salisilaldiamine dayalı diboron komplekslerini sentezledi. Elde edilen yeni diboron komplekslerle ileri çalışmalarla optoelektronik cihazların potansiyel uygulamalarında etkili olacağı öngörülmüştür (Venkatasubbaiah ve ark., 2014).



Şekil 2. 1. Salisilaldimine dayalı diboron komplekslerin sentezi

Guieo ve arkadaşları salent tipi ligandlar kullanarak organik florlu bor komplekslerini sentezlemişlerdir. Elde edilen bu komplekslerin floresans özelliklerini detaylı olarak incelemişlerdir. Kompleks yapımında kullanılan salen ligandı çok yönlü ve kompleks geçiş metallerine sahip olmasından dolayı en çok kullanılan ligantlardan biridir. Büyük hacimli fenilli bileşikler ile kompleksi zenginleştirmek, elektron verici özelliğinden dolayı kuantum verimini % 44 artırdığı gözlemlenmiştir (Guieo ve ark., 2014).

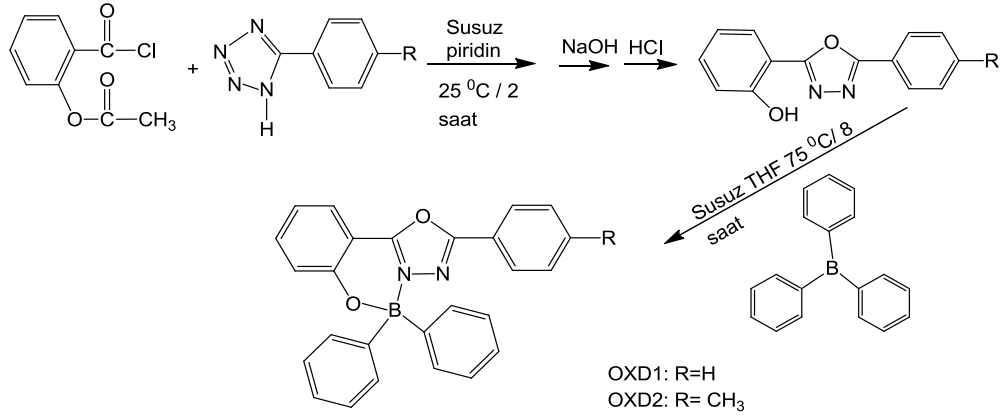


Şekil 2. 2. Salen ligandlı floro bor komplekslerinin sentezi

Bor kompleksleri elde etmeye yönelik yapılan çalışmalar da bor ile oluşturulan komplekslerin genellikle üç koordinasyonlu bağ oluşturmakla birlikte dördü koordinasyonlu bağ yapıları oluşturmaları da mevcuttur. Yapılan çalışmada asetilaseton ile 2-aminoetilalkol'den elde edilen Schiff bazının fenilboronik asit ile reaksiyonundan oluşan ikili komplekste hem üçlü hem de dördü koordinasyon tespit edilmiştir (Sanchez ve ark., 2004).

Tetra halojen içeren ikili bor bileşiklerinin türevleri ile alken ve alkin gibi doymamış hidrokarbonların katılma tepkimleri organik kimyada değişik fonksiyonel grupların sentezlenmesi için çok büyük bir öneme sahiptir. Elde edilen bileşikler nötron yakalama özelliğinden dolayı tıpta beyindeki sağlam hücrelere zarar vermeden seçici olarak tümörlü hücrelerin yok edilmesinde kullanılmıştır. 1940 'lı yıllardan sonra bu bileşiklerin enerji verici olarak kullanılmasına karar verildikten sonra büyük bir hızla gelişmeye başlanmıştır (Takroui, 2005).

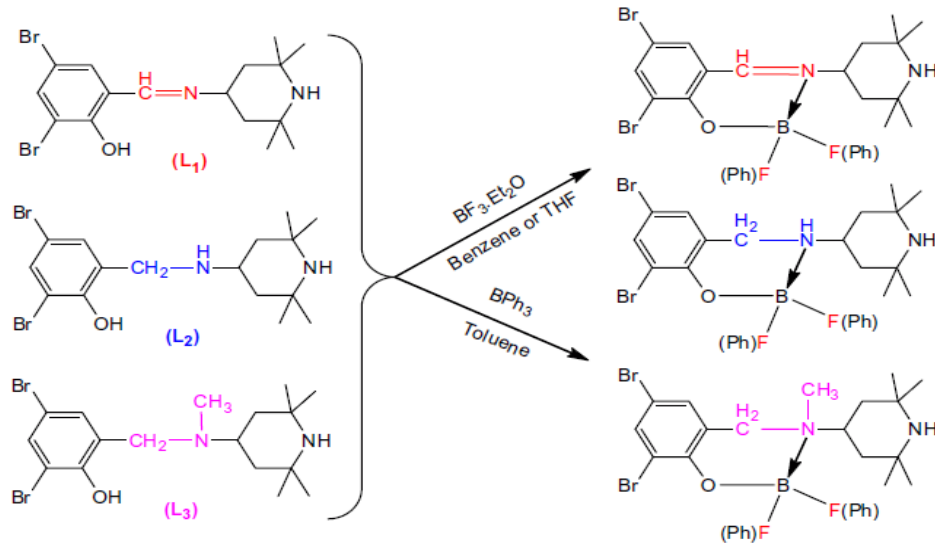
Zhou ve Yao optoelektronik özellik gösteren oksadiazol ligantlarına dayalı bor komplekslerini sentezledi. Elde edilen oksadiazol şelatlı bor kompleksin mavi ışık yayıcı malzeme ve mükemmel bir elektron taşıyıcı olarak kullanılabilir olmasını ispatlanmıştır (Zhou ve Yao, 2016).



Şekil 2. 3. Oksadiazol koordineli bor kompleksleri

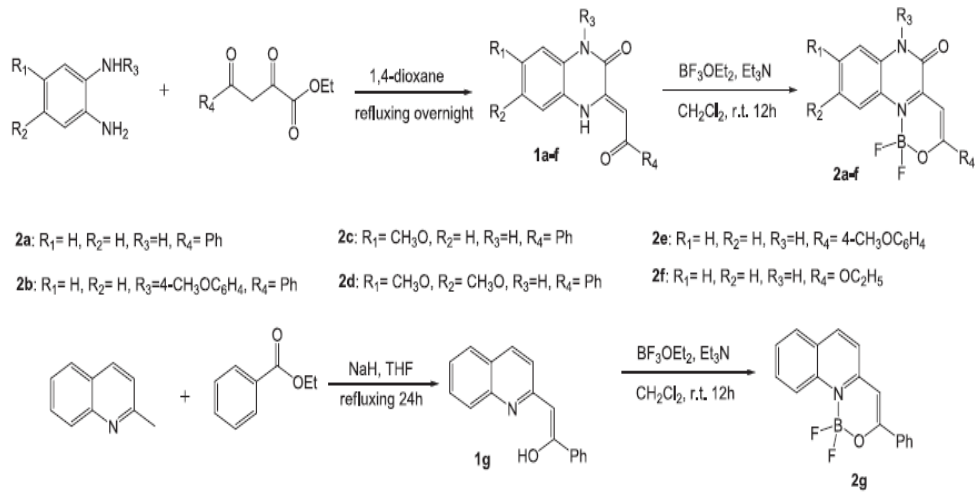
Salen bor komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı uygulamalar son yıllarda yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır. Kılıç ve arkadaşları yaptığı Schiff bazlı ligantların bor komplekslerinin aromatik ketonların hidrojen transferinde kullanarak Schiff bazlı bor komplekslerinin katalizör olarak kullanması katalitik sonuçlarla elde etmişlerdir (Kılıç ve ark., 2011).

Kılıç ve arkadaşları salen/salan ligantlar ile bu ligantların elektron donor olarak florlu bor kompleksleri ve elektron akseptör olarak fenilli bor kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bor komplekslerinin asetofenon türevlerinin hidrojen transferinde katalizör olarak etkileri incelenmiştir. Elde edilen bor komplekslerinin molekül şekillerine bakıldığında dört koordinasyonlu bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen kompleksler bor endüstrisine önemli bir katkıda bulunmuştur. Florlu ve fenilli bor komplekslerinin spektroskopik ve katalik sonuçları yapıyı aydınlatmıştır ( Kılıç ve ark., 2015).

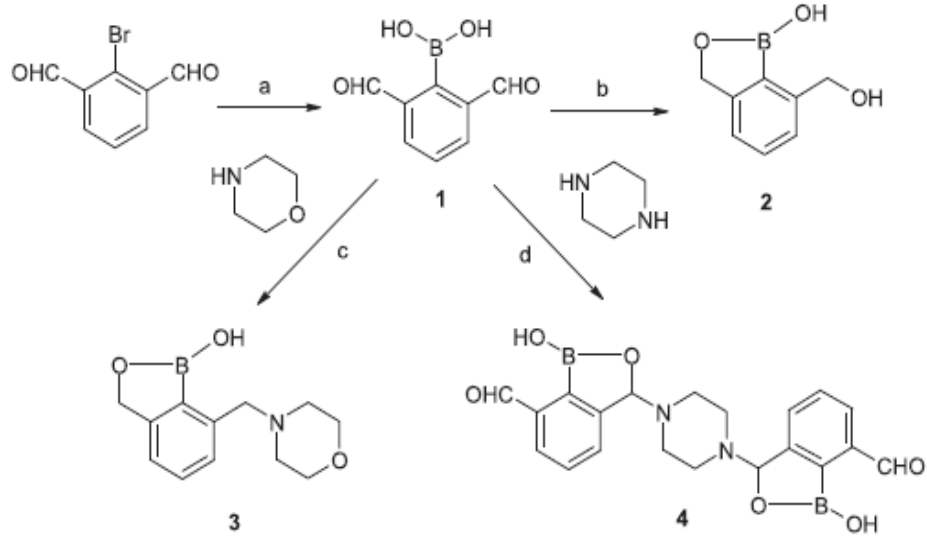


Şekil 2. 4. Schiff bazlı florlu ve fenilli bor kompleksleri

Xia ve arkadaşları  $BF_2$  ile oluşturdukları komplekslerle çok renkli floresans özellik gösteren maddeleri sentezlemişlerdir (Xia ve ark., 2013).

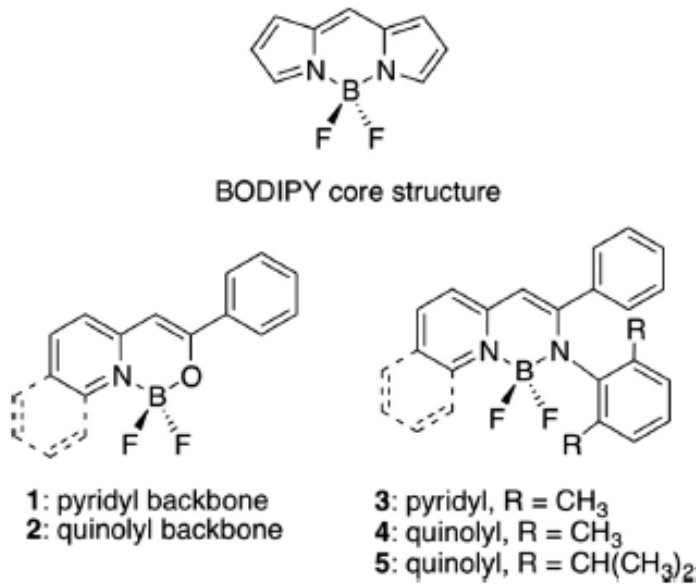
Şekil 2. 5. Çok renkli floresans özellik gösteren  $BF_2$  kompleksleri

Adamczyk-Wozniak ve arkadaşları yeni 2,6-difenilboronikasit ile bileşikler sentezleyip bunların kristal yapıları, çözelti ortamındaki tepkimelerde reaktif davranışlarını incelemiştir (Adamczyk-Wozniak ve ark., 2015).

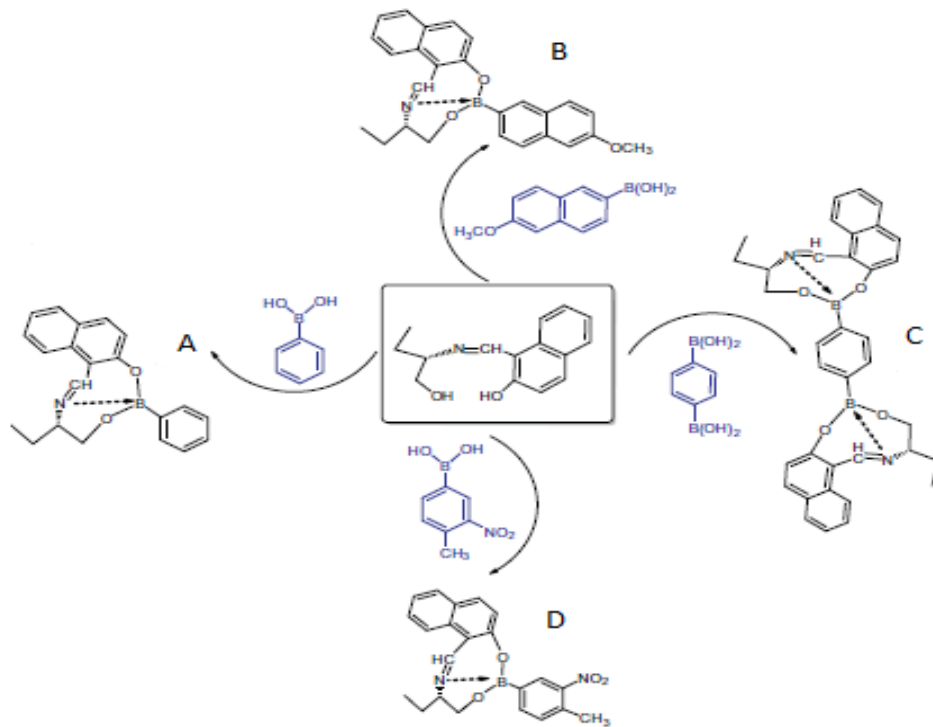


Şekil 2. 6. Yeni 2,6-difenilboronikasitli bileşik sentezi

Bildstein ve arkadaşları yaptığı çalışma sonucunda Piridil-enolat ve enamido'ya dayalı diflorobor (BODIPY) komplekslerini sentezledi. Elde edilen çalışma sonucunda BODIPY boyaların floresans özellikte, biyo görüntüleme ve elektrolüminesans uygulamalarının oldukça kullanışlı olduğu tespit edilmiştir. Enamide diflorobor kompleksleri ve kimyasal özellikleri Bor-dipyrometan ve  $\beta$ -(di) ketiminatlardan esinlenmiştir. N verici atomdan bir tanesi aromatik heterohalkalı (piridin veya kuinolin) yapısında bulunması ligantın sertliğini artırdığı gözlemlenmiştir. Elde edilen komplekslerin spektroskopik sonuçlarla yapısı aydınlatılmıştır (Bildstein ve ark., 2013).

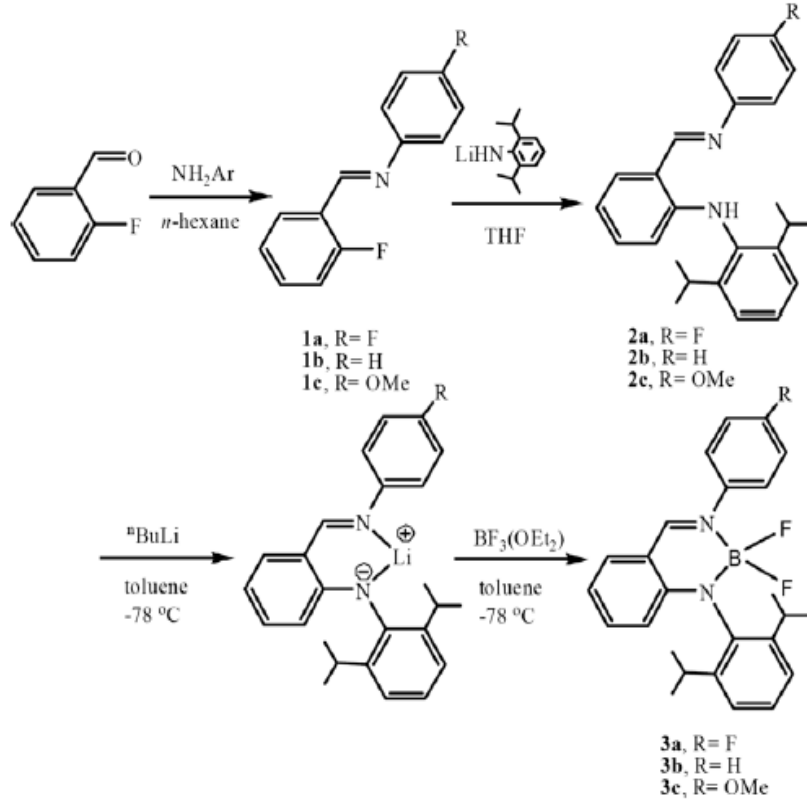
Şekil 2. 7. Piridil/kuinolin ve enamide dayalı BF<sub>2</sub> kompleksleri

Temel ve arkadaşları yeni bor komplekslerinin asimetrik hidrojen transferliğinde katalizör olarak kullanılmasını ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Çeşitli aromatik keton kullanarak yapılar incelenmiştir. Spektroskopik sonuçlarla yapıyı aydınlatmıştır ( Temel ve ark., 2015).



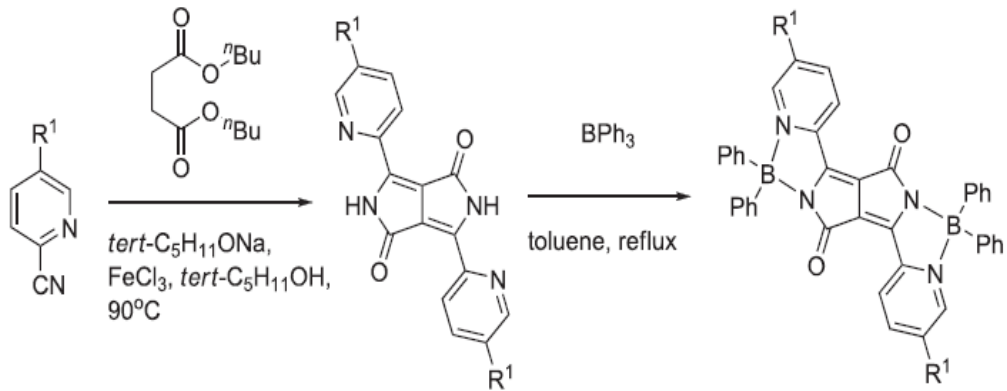
Şekil 2. 8. Asimetrik hidrojen transferli bor komplekslerinin sentezi

Mu ve arkadaşları Anilido-imin ligantlı bor komplekslerinin sentezi ve fotoluminesans-elektrominesans özelliklerini inceledi. Elde edilen komplekslerin parlak yeşil renkte foloresans özellik gösterdiği yapılan çalışmalar sonucu açıklanmıştır ( Mu ve ark., 2010).



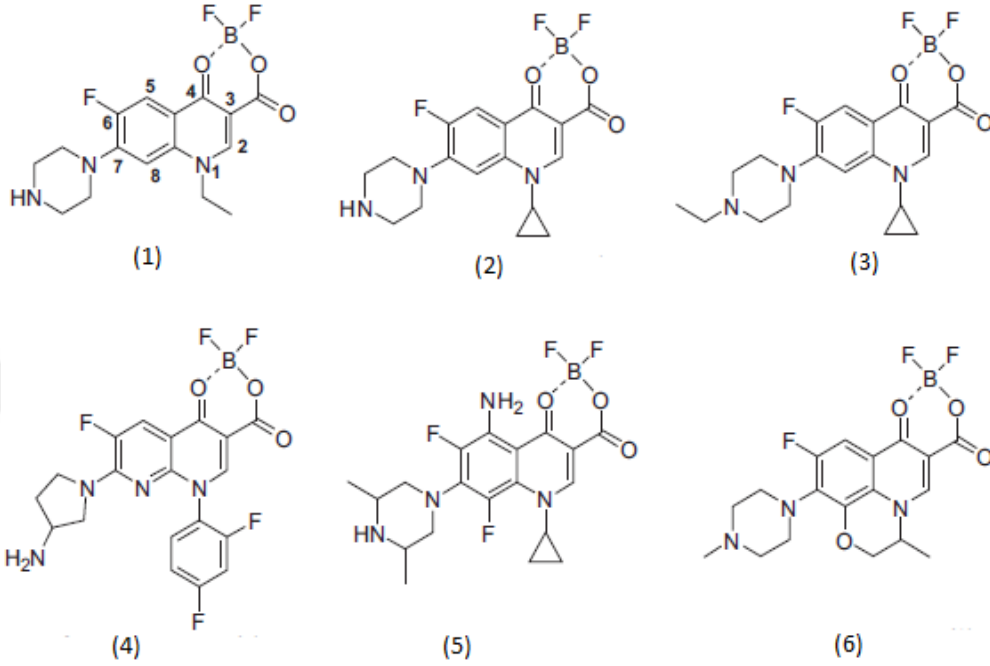
Şekil 2. 9. Anilido-imin ligantlı bor kompleksleri sentezi

Kanbara ve arkadaşları diketopirolopirol (DPP) türevlerinin sentezi ve optik özelliklerini inceledi (Kanbara ve ark., 2014).



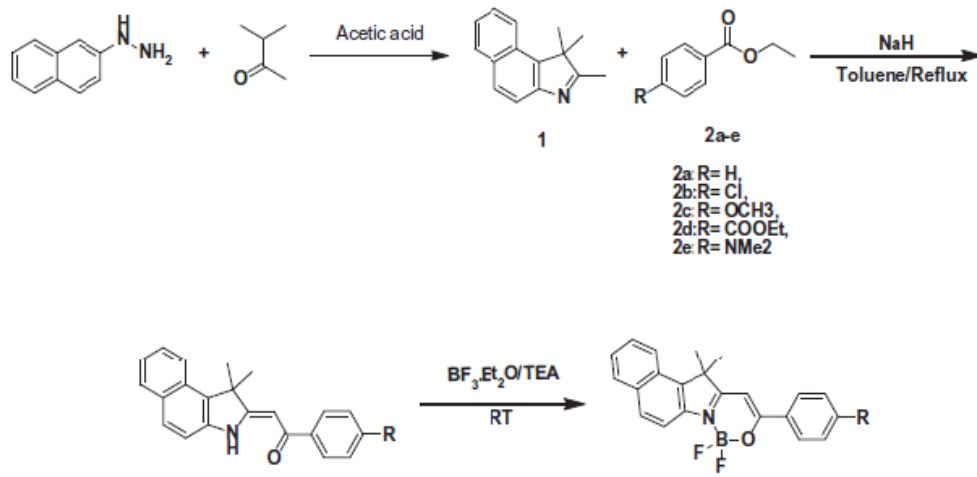
Şekil 2. 10. Diketopirolopirol (DPP) bor kompleksleri sentezi

Wang ve arkadaşları diflorobor komplekslerinin bazı florokinonlarla sentezi, karakterizasyonu ve spektroskopik özelliklerini incelendi. Elde edilen bor komplekslerin görünür bölgede yüksek lüminesans özellik gösterdiği yapılan spektroskopik sonuçlarla desteklenmiştir (Wang ve ark., 2016).



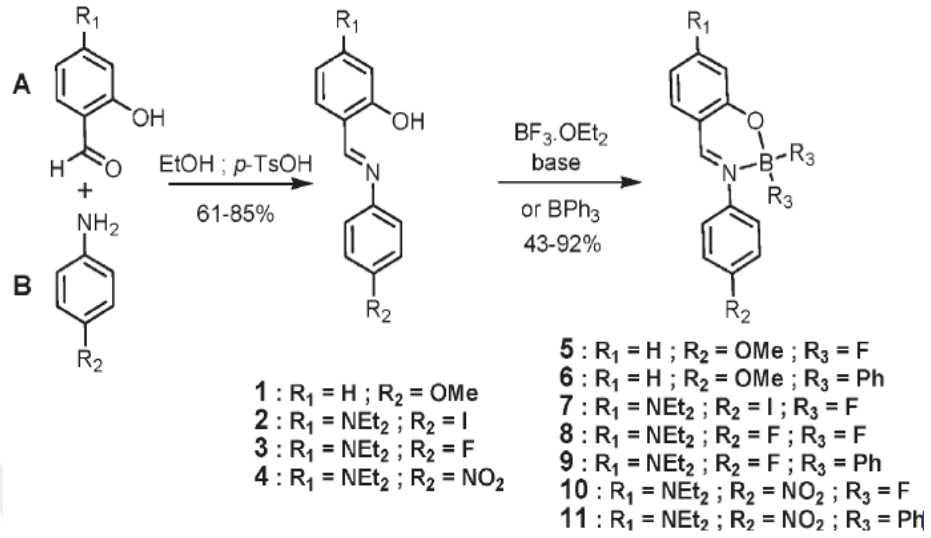
Şekil 2. 11. Florokinonlu diflorobor kompleks sentezi

Shankarling ve arkadaşları yüksek floresans özellik gösteren  $\beta$ -enamino bazlı bor komplekslerini sentezledi (Shankarling ve ark., 2015).



Şekil 2. 12.  $\beta$ -enamino bazlı bor kompleks sentezi

Ziessel ve arkadaşları yüksek floresans özellik gösteren farklı bor komplekslerini sentezledi (Ziessel ve ark., 2011).



Şekil 2. 13. Yüksek floresans özellik gösteren bor kompleksleri

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli boyutlardaki reaksiyon balonları, çeşitli ebatlarda deney tüpleri, erlenmayerler, beherler, kılcal borular, geri soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar
- Soğutucu olarak kriyostat, su buz banyosu, buzdolabı
- Çeşitli boyutlarda spatüller
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcılı mantolar, termostat ve yağ banyosu
- 0,1 ile 2 ml arasında otomatik pipet ve pipet uçları
- UV-Vis ve Floresans Spektroskopileri için Quartz Küvetler
- Erime noktası tayini için kılcal tüpler
- Azot gazı
- Argon gazı

##### 3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
- TEA ( $\text{Et}_3\text{N}$ )
- $\text{BPh}_3$  (Trifenilboran)
- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Hekzan, Aseton, Etanol, Metanol, Benzen, THF, Dietileter, Toluen, Formik asit, ve Kloroform
- 3,5-terciyel-bütil-2-hidroksi-benzaldehit
- Tris(2-aminoetil)amin
- 5-metoksi salisilaldehit
- 3,5-dibromo salisilaldehit
- 2-hidroksi naftalaldehit

- Kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından alınmıştır ve alındığı şekilde kullanılmıştır.

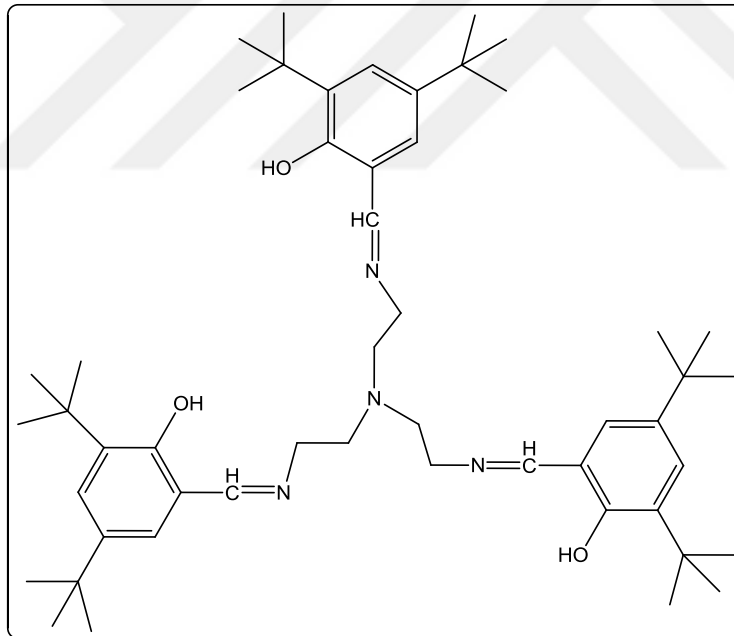
### 3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **<sup>1</sup>H NMR:** Bruker 300 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre
- **<sup>13</sup>C NMR:** Bruker 75 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre
- **<sup>19</sup>F NMR:** Bruker 192.5 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre
- **<sup>11</sup>B NMR:** Bruker 564.6 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR spektrometre.
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO
- **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 Terazî:** Sartorius BP 110 S.
- **Floresans Spektroskopisi:** Perkin-Elmer LS55 modeli
- **Kütle Spektrometresi( LC-MS /MS ):** Shimadzu LCMS 8040 Model Sıvı Kromatografi-3'lü Quadropole Kütle Spektrometresi

### 3.2.Yöntem

#### 3.2.1. ( $L_1H_3$ ) Ligandının hazırlanması

100 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balon içerisine 10 mL lik saf metil alkol ile 20 mL lik etanol eklenip içinde argon gazı geçecek şekilde ayarlandı. Daha sonra balona 1.0 g, 3,5-di-*tert*-bütül-2-hidroksibenzaldehit yavaşça karıştırılarak eklendi. Devamında karışan çözeltiye (3 mmol aldehit/1 mmol amin) olacak şekilde hesaplama yapılarak 0.21 g, 0.21 mL Tris(2-aminoetil)amin eklendi. Çözelti 2 saat kaynatılmaya bırakıldı. Daha sonra bu karışıma katalizör olarak 1-2 damla formik asit ilave edildi. Karışım 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken sarı renkli kristaller vakumda süzülde ve elde edilen sarı renkli ligand  $CH_2Cl_2/CH_3OH$  (1/2) içinde yeniden kristallendirildi. Kristallendirilen ligand toplandı ve havada kurutuldu.



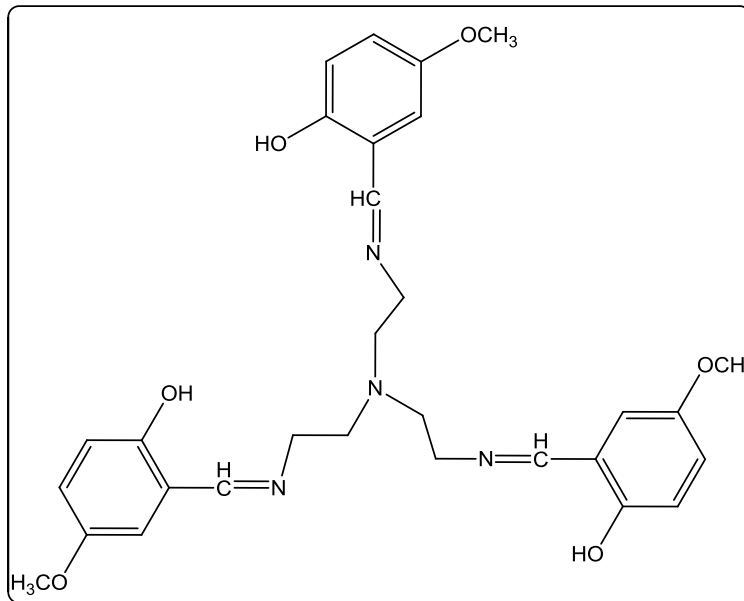
Şekil 3. 1. ( $L_1H_3$ ) ligandının olası yapısı

**Spektroskopi sonuçlar:** Renk: sarı, verim (%): 78, e.n.: 86 °C, Elementel analiz ( $C_{51}H_{78}N_4O_3$ ) (M. A: 795.2 g/mol) Teorik (%): C, 77.03; H, 9.89; N, 7.05. Deneysel: C, 76.98; H, 9.84; N, 7.00. LC-MS (Scan  $ES^+$ ): m/z (%) 796.1 (25)  $[M+H]^+$ . FT-IR (ATR,  $\nu_{max}-cm^{-1}$ ): 3495-2477  $\nu(O-H \cdots N=CH-)$ , 3040  $\nu(Ar-CH)$ ,

2949-2864  $\nu$ (Alif-CH), 1628  $\nu$ (C=N), 1586-1464  $\nu$ (C=C) ve 1170  $\nu$ (C-O).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ , Me $_4$ Si):  $\delta$  (ppm) = 14.21 (s, 3H, OH), 8.43 (s, 3H, HC=N), 7.28 (s, 3H, Ar-CH), 7.11 (s, 3H, Ar-CH), 3.65 (t, 6H,  $J$  = 6.0 Hz, C=NCH $_2$ ), 2.93-2.86 (m, 6H, N-CH $_2$ ), 1.34 (s, 27H, C-(CH $_3$ ) $_3$ ) ve 1.24 (d, 27H, C-(CH $_3$ ) $_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.0 MHz, DMSO- $d_6$ , Me $_4$ Si):  $\delta$  (ppm) = 167.25 (HC=N), 164.99, 157.96, 139.14, 135.62, 126.01 ve 117.58 (Ar-CH), 56.94 ve 55.16 (CH $_2$ ), 34.48 ve 33.73, (C-(CH $_3$ ) $_3$ ), 31.26 ve 29.14 (C-(CH $_3$ ) $_3$ ). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ /(nm), \* = omuz pik): 241, 264, 329 ve 430 (CHCl $_3$ ); 233, 272, 346 ve 423\* (DMF).

### 3.2.2. (L $_2$ H $_3$ ) Ligandının hazırlanması

100 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna 10 mL'lik saf metil alkol ile 20 mL'lik saf etanol eklenip içinden argon gazı geçecek şekilde ayarlandı. Daha sonra balona 1.0 g 5-metoksisalisilaldehit yavaşça karıştırılarak eklendi. Karışan çözeltiye (3 mmol aldehit/1 mmol amin) olacak şekilde hesaplama yapılarak 0.26 g, 0.35 mL Tris(2-aminoetil)amin eklendi. Çözelti iki saat boyunca kaynatılmaya bırakıldı. Daha sonra bu çözeltiye katalizör olarak 1-2 damla formik asit ilave edildi. Karışım 24 saat boyunca oda koşullarında karıştırıldı. Çöken sarı kristaller vakumda süzülde ve ayrılan ligand saf olması için CH $_2$ Cl $_2$ /CH $_3$ OH (1/2) içinde yeniden kristallendirildi. Kristallenme sonucu elde edilen saf ürün toplandı ve havada kurutulmaya bırakıldı.

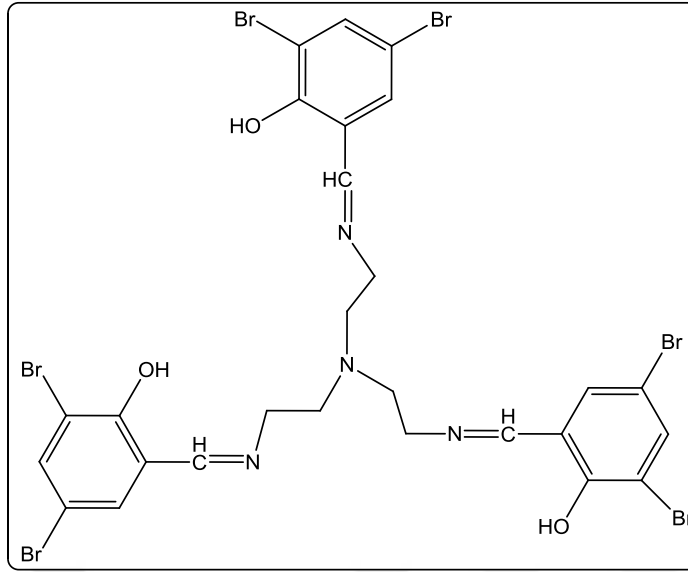


Şekil 3. 2. (L $_2$ H $_3$ ) ligandının olası yapısı

**Spektroskopik sonuçlar:** Renk: sarı, verim (%): 72, e.n.: 115 °C, Elementel Analiz ( $C_{30}H_{36}N_4O_6$ ) (M.A: 548.7 g/mol) Teorik (%): C, 65.68; H, 6.61; N, 10.21. Deeneysel: C, 65.63; H, 6.57; N, 10.19. LC-MS (Scan  $ES^+$ ): m/z (%) 548.8 (18)  $[M]^+$ . FT-IR (ATR,  $\nu_{max}$ - $cm^{-1}$ ): 3402-2364  $\nu(O-H \cdots N=CH-)$ , 3051  $\nu(Ar-CH)$ , 2964-2820  $\nu(Alif-CH)$ , 1630  $\nu(C=N)$ , 1587-1456  $\nu(C=C)$  ve 1160  $\nu(C-O)$ .  $^1H$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $Me_4Si$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.02 (s, 3H,  $OH$ ), 8.26 (s, 3H,  $HC=N$ ), 6.90 (s, 3H,  $Ar-CH$ ), 6.80 (d, 3H,  $J = 9.0$  Hz,  $Ar-CH$ ), 6.63 (s, 3H,  $Ar-CH$ ), 3.65 (s, 9H,  $O-CH_3$ ), 3.58 (t, 6H,  $J = 5.6$  Hz,  $C=NCH_2$ ) ve 2.85 (t, 6H,  $J = 5.6$  Hz,  $N-CH_2$ ).  $^{13}C$ -NMR (75.0 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $Me_4Si$ ):  $\delta$  (ppm) = 165.80 ( $H-C=N$ ), 154.46, 151.38, 118.93, 118.23, 117.04 ve 114.64 ( $Ar-CH$ ), 57.23 ve 55.10 ( $CH_2$ ) ve 55.34 ( $O-CH_3$ ). UV-Vis ( $\lambda_{max}$ /(nm), \* = omuz pik): 257, 345 ve 446\* ( $CHCl_3$ ); 233, 270, 335 ve 431 (DMF).

### 3.2.3. ( $L_3H_3$ ) Ligandının hazırlanması

100 mL'lik iki ağızlı balon jojeye 10 mL'lik saf metil alkol ile 25 mL'lik saf etanol eklenip içinden argon gazı geçecek şekilde ayarlandı. Daha sonra balonun içerisine 1.0 g 3,5-dibromosalisilaldehit yavaşça karıştırılarak eklendi. Daha sonra karışan çözeltiye (3 mmol aldehit/1 mmol amin) olacak şekilde hesaplama yapılarak 0.17 g, 0.18 mL Tris(2-aminoetil)amin eklendi. Çözelti iki saat boyunca kaynatılmaya bırakıldı. Daha sonra bu çözeltiye katalizör amaçlı 1-2 damla formik asit eklendi. Karışım oda koşullarında 24 saat boyunca karıştırıldı. Çöken sarı kristaller vakumla süzüldü daha sonra oluşan ürün  $CH_2Cl_2/CH_3OH$  (1:2) içinde yeniden kristallendirildi. Ürün toplandı ve havada kurutulmaya bırakıldı.

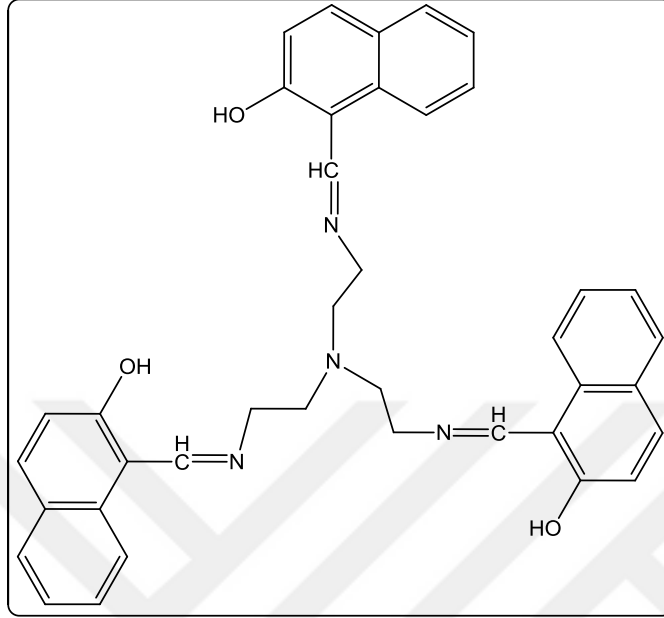
Şekil 3. 3. ( $L_3H_3$ ) ligandının olası yapısı

**Spektroskopik sonuçlar:** Renk: sarı, verim (%): 70, e.n.: 164 °C, Elementel Analiz ( $C_{27}H_{24}Br_6N_4O_3$ ) (M.A: 931.9 g/mol) Teorik (%): C, 34.80; H, 2.60; N, 6.01. Deneysel: C, 34.76; H, 2.56; N, 5.97. LC-MS (Scan  $ES^+$ ): m/z (%) 931.8 (20)  $[M]^+$ . FT-IR (ATR,  $\nu_{max}$ - $cm^{-1}$ ): 3564-2540  $\nu(O-H \cdots N=CH-)$ , 3059  $\nu(Ar-CH)$ , 2951-2838  $\nu(Alif-CH)$ , 1633  $\nu(C=N)$ , 1589-1460  $\nu(C=C)$  ve 1156  $\nu(C-O)$ .  $^1H$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $Me_4Si$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.82 (s, 3H,  $OH$ ), 8.28 (s, 3H,  $H_{C=N}$ ), 7.81-6.88 (m, 6H,  $Ar-CH$ ), 3.70 (s, 6H,  $C=NCH_2$ ) ve 3.08 (t, 6H,  $J = 5.6$  Hz,  $N-CH_2$ ).  $^{13}C$ -NMR (75.0 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $Me_4Si$ ):  $\delta$  (ppm) = 165.13 ( $H_{C=N}$ ), 138.22, 133.72, 116.66, 115.92 ve 103.57 ( $Ar-CH$ ), 53.64 ve 51.61 ( $CH_2$ ). UV-Vis ( $\lambda_{max}/(nm)$ , \* = omuz pik): 254, 288\*, 338 ve 436 ( $CHCl_3$ ); 272, 285, 340 ve 424\* (DMF).

#### 3.2.4. ( $L_4H_3$ ) Ligandının hazırlanması

100 mL'lik iki ağızlı balon içine 15 mL'lik saf metil alkol ile 25 mL'lik saf etanol eklenip içinden argon gazı geçecek şekilde ayarlandı. Daha sonra balonun içerisine 1.0 g 2-hidroksi naftalaldehit yavaşça karıştırılarak eklendi. Sürekli olarak karışan bu çözeltiye (3 mmol aldehit/1 mmol amin) olacak şekilde hesaplama yapılarak 0.26 g, 0.24 mL Tris(2-aminoetil)amin eklendi. Çözelti iki saat boyunca kaynatılmaya bırakıldı. Daha sonra bu çözeltiye katalizör olarak 1-2 damla formik asit eklendi. Karışım oda koşullarında 24 saat boyunca karıştırıldı. Çöken sarı

kristaller vakumla süzöldü ve oluşan ürün  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  (1/2) içinde yeniden kristallendirildi. Saf olarak elde edilen ürün saat camı üzerinde toplandı ve açık havada kurutulmaya bırakıldı.

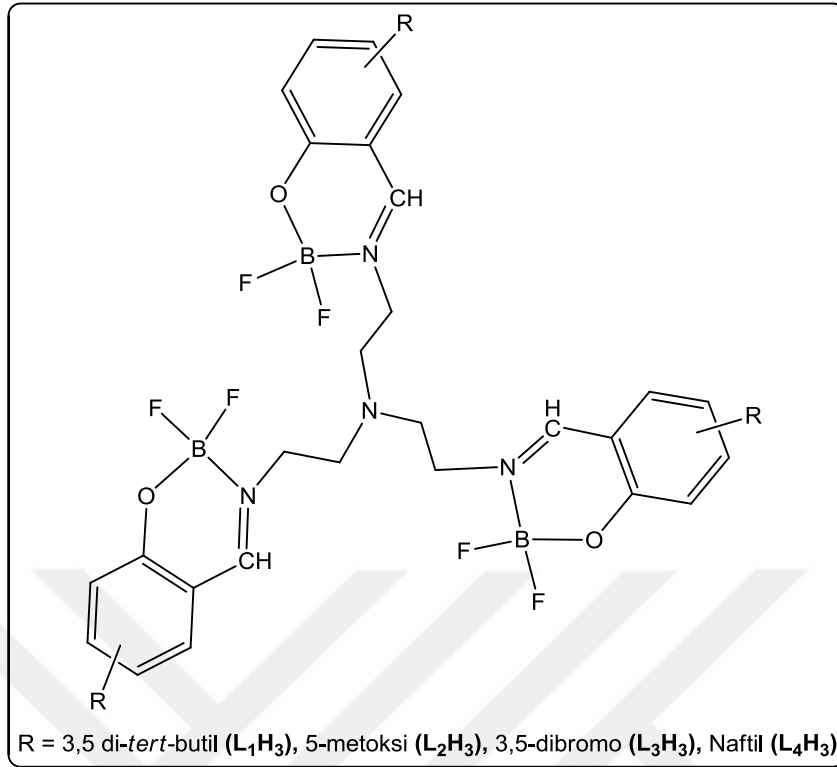


şekil 3. 4. ( $\text{L}_4\text{H}_3$ ) ligandının olası yapısı

**Spektroskopik sonuçlar:** Renk: sarı, verim (%): 74, e.n.: 196 °C, Elementel Analiz ( $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_3$ ) (M.A: 608.7 g/mol) Teorik (%): C, 76.95; H, 5.96; N, 9.20. Deneyisel: C, 76.92; H, 5.92; N, 9.17. LC-MS (Scan  $\text{ES}^+$ ): m/z (%) 609.6 (25)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . FT-IR (ATR,  $\nu_{\text{max}}\text{-cm}^{-1}$ ): 3561-2551  $\nu(\text{O-H}\cdots\text{N=CH-})$ , 3051  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2946-2813  $\nu(\text{Alif-CH})$ , 1620  $\nu(\text{C=N})$ , 1542-1462  $\nu(\text{C=C})$  ve 1167  $\nu(\text{C-O})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.97 (s, 3H,  $\text{OH}$ ), 9.08 (d, 3H,  $J = 9.6$  Hz,  $\text{HC=N}$ ), 8.02 (d, 3H,  $J = 8.4$  Hz,  $\text{Ar-CH}$ ), 7.67 (d, 3H,  $J = 9.6$  Hz,  $\text{Ar-CH}$ ), 7.58 (d, 3H,  $J = 8.4$  Hz,  $\text{Ar-CH}$ ), 7.36 (t, 3H,  $J = 7.8$  Hz,  $\text{Ar-CH}$ ), 7.18 (t, 3H,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{Ar-CH}$ ), 6.68 (d, 3H,  $J = 9.3$  Hz,  $\text{Ar-CH}$ ), 3.75 (s, 6H,  $\text{C=NCH}_2$ ) ve 2.97 (t, 6H,  $J = 6.3$  Hz,  $\text{N-CH}_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.0 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta$  (ppm) = 177.80 ( $\text{HC=N}$ ), 159.05, 137.05, 134.33, 128.77, 127.73, 125.72, 125.02, 121.96, 118.38 ve 105.63 ( $\text{Ar-CH}$ ), 54.66 ve 49.37 ( $\text{CH}_2$ ). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$ , \* = omuz pik): 242, 264\*, 308, 405 ve 424 ( $\text{CHCl}_3$ ); 246, 269, 325, 371 ve 426\* (DMF).

### 3.2.5. Diflor bor komplekslerinin $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$ hazırlanması

İki ağızlı ve argon gazı geçecek sistemle uyumlu olan 100 mL lik reaksiyon balonlarına 20 mL benzen, 20 mL toluen çözücüler konuldu. Reaksiyon belli bir süre karıştırıldıktan sonra ortama  $[L_1(BF_2)_3]$  bor kompleksi için 0.5 g, 0.66 mmol ( $L_1H_3$ ) ligandı,  $[L_2(BF_2)_3]$  bor kompleksi için 0.5 g, 0.91 mmol ( $L_2H_3$ ) ligandı,  $[L_3(BF_2)_3]$  bor kompleksi için 0.5 g, 0.54 mmol ( $L_3H_3$ ) ligandı ve  $[L_4(BF_2)_3]$  bor kompleksi için 0.5 g, 0.82 mmol ( $L_4H_3$ ) ligandı reaksiyon balonları içindeki çözeltilere ayrı ayrı eklendi. Bu eklemekten sonra karışımlar 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra  $[L_1(BF_2)_3]$  bor kompleksi için 1.50 mL, 9.0 mmol,  $[L_2(BF_2)_3]$  bor kompleksi için 1.00 mL, 9.0 mmol,  $[L_3(BF_2)_3]$  bor kompleksi için 1.76 mL, 9 mmol ve  $[L_4(BF_2)_3]$  bor kompleksi için 0.94 mL, 9.0 mmol bortriflorür dietileterat ( $BF_3 \cdot Et_2O$ ) yavaş yavaş eklendi. Karışımlar bu şartlar altında 45 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu karışımlara oda sıcaklığında her bir deney için 1.0 mL trietil amin ( $Et_3N$ ) eklendi.  $Et_3N$  eklenmesi ile renk sarıdan yeşil ve koyu kahveye döndüğü gözlemlendi. Bu dört karışım geri soğutucu altında 6 saat boyunca kaynatıldı. Daha sonra sıcaklık kapatılıp oda koşullarında 12 saat karıştırıldı. Yeşilimsi ve siyah 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  $CHCl_3/MeOH$  içerisinde yeniden kristallendirildi.



Şekil 3. 5. Sentezlenen diflor bor komplekslerinin  $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$  olası yapıları

**$[L_1(BF_2)_3]$  için spektroskopik sonuçlar:** Renk: açık kırmızı, verim (%): 66, e.n.: 95 °C, Elementel Analiz ( $C_{51}H_{75}B_3F_6N_4O_3$ ) (M.A: 938.6 g/mol) Teorik (%): C, 65.26; H, 8.05; N, 5.97. Deneyisel: C, 65.21; H, 8.03; N, 5.88. LC-MS (Scan  $ES^+$ ): m/z (%) 938.7 (24)  $[M]^+$ . FT-IR (ATR,  $\nu_{max}-cm^{-1}$ ): 3043  $\nu(Ar-CH)$ , 2987-2863  $\nu(Alif-CH)$ , 1613  $\nu(C=N)$ , 1572-1468  $\nu(C=C)$ , 1296  $\nu(B-O)$ , 1169  $\nu(C-O)$ , 1054  $\nu(B-N)$  ve 521  $\nu(B-F)$ .  $^1H$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $Me_4Si$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.83 (s, 3H,  $H_{C=N}$ ), 7.65-7.46 (m, 6H,  $Ar-CH$ ), 3.14-3.05 (m, 12H,  $C=NCH_2$  ve  $N-CH_2$ ), 1.39-1.15 (m, 54H,  $C-(CH_3)_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (75.0 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $Me_4Si$ ):  $\delta$  (ppm) = 157.80 ( $H_{C=N}$ ), 141.39, 136.42, 131.16, 128.52 ve 120.08 ( $Ar-CH$ ), 50.35 ve 45.72 ( $CH_2$ ), 31.00 ve 29.05 ( $-C-(CH_3)_3$ ) ve 8.54 ( $C-(CH_3)_3$ ).  $^{19}F$  NMR (DMSO- $d_6$ , 564.6 MHz,  $\delta$  ppm): -148.32 (q, 2F,  $J_{F-B} = 28.2$  Hz,  $BF_2$ ).  $^{11}B$  NMR (DMSO- $d_6$ , 192.5 MHz,  $\delta$  ppm): -0.92 (t,  $J_{B-F} = 31.1$  Hz,  $BF_2$ ). UV-Vis ( $\lambda_{max}/(nm)$ ): 254, 274, 297 ve 353 ( $CHCl_3$ ); 257, 270 ve 347 (DMF).

**$[L_2(BF_2)_3]$  için spektroskopik sonuçlar:** Renk: kırmızı, verim (%): 65, e.n.: 125 °C, Elementel Analiz ( $C_{30}H_{33}B_3F_6N_4O_6$ ) (M.A: 692.3 g/mol) Terik (%): C,

52.07; H, 4.81; N, 8.10. Deneyisel: C, 52.03; H, 4.72; N, 8.06. LC-MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 692.2 (20) [M]<sup>+</sup>. FT-IR (ATR,  $\nu_{\max}$ -cm<sup>-1</sup>): 3051  $\nu$ (Ar-CH), 2988-2841  $\nu$ (Alif-CH), 1647  $\nu$ (C=N), 1570-1469  $\nu$ (C=C), 1297  $\nu$ (B-O), 1163  $\nu$ (C-O), 1056  $\nu$ (B-N) ve 519  $\nu$ (B-F). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  (ppm) = 8.55 (s, 3H,  $\underline{HC=N}$ ), 7.31-6.77 (m, 9H, Ar- $\underline{CH}$ ), 3.76-3.62 (m, 9H, O- $\underline{CH_3}$ ), 3.08 (q, 12H,  $J = 6.9$  Hz, C= $\underline{NCH_2}$  ve N- $\underline{CH_2}$ ). <sup>13</sup>C-NMR (75.0 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  (ppm) = 155.82 ( $\underline{HC=N}$ ), 150.41, 146.33, 119.23, 117.21, 117.00 ve 112.72 (Ar- $\underline{CH}$ ), 55.51 ile 45.70 ( $\underline{CH_2}$ ) ve 46.04 (O- $\underline{CH_3}$ ). <sup>19</sup>F NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 564.6 MHz,  $\delta$  ppm): -149.12 (q, 2F,  $J_{F-B} = 28.3$  Hz,  $\underline{BF_2}$ ). <sup>11</sup>B NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 192.5 MHz,  $\delta$  ppm): -0.98 (t,  $J_{B-F} = 31.3$  Hz,  $\underline{BF_2}$ ). UV-Vis ( $\lambda_{\max}$ /(nm), \* = omuz pik): 254, 379 ve 589\* (CHCl<sub>3</sub>); 259, 271, 331 ve 434 (DMF).

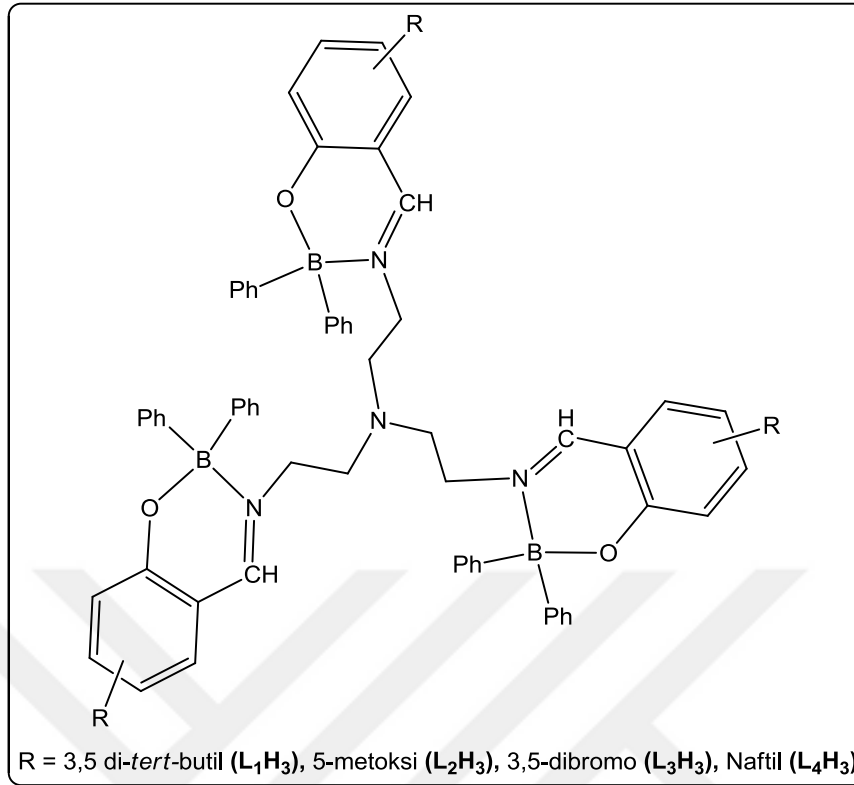
**[L<sub>3</sub>(BF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] için spektroskopik sonuçlar:** Renk: koyu kırmızı, verim (%): 68, e.n.: 106 °C, Elementel Analiz (C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>6</sub>B<sub>3</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) (M.A: 1075.3 g/mol) Teorik (%): C, 30.16; H, 1.97; N, 5.21. Deneyisel: C, 30.12; H, 1.92; N, 5.16. LC-MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 1076.2 (21) [M+H]<sup>+</sup>. FT-IR (ATR,  $\nu_{\max}$ -cm<sup>-1</sup>): 3054  $\nu$ (Ar-CH), 2987-2847  $\nu$ (Alif-CH), 1616  $\nu$ (C=N), 1576-1462  $\nu$ (C=C), 1290  $\nu$ (B-O), 1167  $\nu$ (C-O), 1057  $\nu$ (B-N) ve 524  $\nu$ (B-F). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  (ppm) = 8.84 (s, 3H,  $\underline{HC=N}$ ), 7.86-6.76 (m, 6H, Ar- $\underline{CH}$ ), 3.64 (s, 6H, C= $\underline{NCH_2}$ ) ve 3.12 (t, 6H,  $J = 5.6$  Hz, N- $\underline{CH_2}$ ). <sup>13</sup>C-NMR (75.0 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  (ppm) = 164.11 ( $\underline{HC=N}$ ), 138.38, 133.54, 117.26, 116.03 ve 104.23 (Ar- $\underline{CH}$ ), 53.52 ile 50.92 ( $\underline{CH_2}$ ). <sup>19</sup>F NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 564.6 MHz,  $\delta$  ppm): -148.23 (q, 2F,  $J_{F-B} = 28.2$  Hz,  $\underline{BF_2}$ ). <sup>11</sup>B NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 192.5 MHz,  $\delta$  ppm): -0.93 (t,  $J_{B-F} = 31.4$  Hz,  $\underline{BF_2}$ ). UV-Vis ( $\lambda_{\max}$ /(nm), \* = omuz pik): 253, 272\*, 289 ve 355 (CHCl<sub>3</sub>); 271, 287\*, 344 ve 425 (DMF).

**[L<sub>4</sub>(BF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] için spektroskopik sonuçlar:** Renk: açık kırmızı, verim (%): 64, e.n.: 103 °C, Elementel Analiz (C<sub>39</sub>H<sub>33</sub>B<sub>3</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) (M.A: 752.3 g/mol) Teorik (%): C, 62.28; H, 4.42; N, 7.45. Deneyisel: C, 62.24; H, 4.37; N, 7.40. LC-MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 752.4 (25) [M]<sup>+</sup>. FT-IR (ATR,  $\nu_{\max}$ -cm<sup>-1</sup>): 3053  $\nu$ (Ar-CH), 2987-2841  $\nu$ (Alif-CH), 1636  $\nu$ (C=N), 1561-1467  $\nu$ (C=C), 1294  $\nu$ (B-O), 1164  $\nu$ (C-O), 1054  $\nu$ (B-N) ve 521  $\nu$ (B-F). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  (ppm) = 8.92 (s,

3H,  $\underline{HC=N}$ ), 8.14-6.55 (m, 18H, Ar- $\underline{CH}$ ), 3.09 (q, 6H,  $J = 7.1$  Hz,  $C=N\overline{CH_2}$ ) ve 1.17 (t, 6H,  $J = 7.2$  Hz, N- $\underline{CH_2}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.0 MHz, DMSO- $d_6$ , Me $_4$ Si):  $\delta$  (ppm) = 165.43 ( $\underline{HC=N}$ ), 158.23, 138.02, 134.13, 128.21, 127.63, 125.70, 125.24, 121.86, 118.20 ve 106.13 (Ar- $\underline{CH}$ ), 53.68 ve 45.71 ( $\underline{CH_2}$ ).  $^{19}\text{F NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 564.6 MHz,  $\delta$  ppm): -148.11 (q, 2F,  $J_{F-B} = 28.3$  Hz,  $\underline{BF_2}$ ).  $^{11}\text{B NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 192.5 MHz,  $\delta$  ppm): -0.96 (t,  $J_{B-F} = 31.0$  Hz,  $\underline{BF_2}$ ). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ /(nm), \* = omuz pik): 253, 281, 335\* ve 388 ( $\text{CHCl}_3$ ); 251, 270, 318, 390 ve 426\* (DMF).

### 3.2.6. Difenil bor komplekslerinin $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BPh}_2)_3]$ hazırlanması

İki ağızlı ve argon gazı geçecek şekilde sistemi kurulmuş olan 100 mL lik reaksiyon balonlarına 30 mL kuru toluen konuldu. Daha sonra bu balonlara  $[\text{L}_1(\text{BPh}_2)_3]$  fenilli bor kompleksi için 0.30 g, 0.40 mmol ( $\text{L}_1\text{H}_3$ ) ligandı,  $[\text{L}_2(\text{BPh}_2)_3]$  fenilli bor kompleksi için 0.30 g, 0.55 mmol ( $\text{L}_2\text{H}_3$ ) ligandı,  $[\text{L}_3(\text{BPh}_2)_3]$  kompleksi için 0.30 g, 0.32 mmol ( $\text{L}_3\text{H}_3$ ) ligandı ve  $[\text{L}_4(\text{BPh}_2)_3]$  kompleksi için 0.30 g, 0.49 mmol ( $\text{L}_4\text{H}_3$ ) ligandı çözeltilere ayrı ayrı eklendi. Bu eklemeyen sonra karışımlar 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra  $[\text{L}_1(\text{BPh}_2)_3]$  kompleksi için 0.17 g, 1.80 mmol,  $[\text{L}_2(\text{BPh}_2)_3]$  kompleksi için 0.24 g, 1.80 mmol,  $[\text{L}_3(\text{BPh}_2)_3]$  kompleksi için 0.15 g, 1.80 mmol ve  $[\text{L}_4(\text{BPh}_2)_3]$  kompleksi için 0.22 g, 1.80 mmol trifenil bor ( $\text{BPh}_3$ ) yavaş yavaş eklendi ve karışımlar oda koşullarında 8 saat, geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Daha sonra oda koşullarına getirilen bu karışımlardan farklı renkte olan fenilli bor bileşikleri kademeli olarak elde edildi. Elde edilen bu fenilli bor kompleksleri birkaç defa n-hekzan ve dietil eterde yıkandı, ardından ürünler açık havada kurutuldu. Safsızlığı gidermek için ürünler  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  içerisinde yeniden kristallendirildi.



Şekil 3. 6. Sentezlenen difenil bor komplekslerinin  $[L_{(1-4)}(BPh_2)_3]$  olası yapıları

**$[L_1(BPh_2)_3]$  için spektroskopik sonuçlar:** Renk: açık yeşil, verim (%): 63, e.n.: 241 °C, Elementel Analiz ( $C_{87}H_{105}B_3N_4O_3$ ) (M.A.: 1287.2 g/mol) (%): Teorik C, 81.18; H, 8.22; N, 4.35. Deneysel: C, 81.14; H, 8.19; N, 4.29. LC-MS (Scan  $ES^+$ ): m/z (%) 1288.2 (20)  $[M+H]^+$ . FT-IR (ATR,  $\nu_{max}-cm^{-1}$ ): 3070 ve 3045  $\nu(Ar-CH)$ , 2962-2862  $\nu(Alif-CH)$ , 1636  $\nu(C=N)$ , 1564-1466  $\nu(C=C)$ , 1183  $\nu(B-O)$ , 1143  $\nu(C-O)$ , 1026  $\nu(B-N)$  ve 883  $\nu(B-Ph)$ .  $^1H$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ , Me $_4$ Si):  $\delta$  (ppm) = 8.04 (s, 3H,  $\underline{HC=N}$ ), 7.80-6.55 (m, 36H,  $Ar-\underline{CH}$ ), 3.37 (s, 6H,  $C=\underline{NCH_2}$ ), 2.52 (t, 6H,  $J = 7.2$  Hz,  $N-\underline{CH_2}$ ), 1.32 (s, 27H,  $C-(\underline{CH_3})_3$ , ve 1.25 (s, 27H,  $C-(\underline{CH_3})_3$ .  $^{13}C$ -NMR (75.0 MHz, DMSO- $d_6$ , Me $_4$ Si):  $\delta$  (ppm) = 165.32 ( $\underline{HC=N}$ ), 134.02, 132.98, 129.96, 129.32, 129.20, 128.28, 127.30, 126.70, 126.36, 125.99, 123.51 ve 115.17 ( $Ar-\underline{CH}$ ), 50.61 ve 45.56 ( $\underline{CH_2}$ ), 34.48 ve 33.75 ( $-\underline{C}-(CH_3)_3$ ), 31.03 ve 29.32 ( $C-(\underline{CH_3})_3$ .  $^{11}B$  NMR (DMSO- $d_6$ , 192.5 MHz,  $\delta$  ppm): 1.09 ( $\underline{BPh_2}$ ). UV-Vis ( $\lambda_{max}/(nm)$ ): 305 ve 408 ( $CHCl_3$ ); 290 ve 393 (DMF).

**$[L_2(BPh_2)_3]$  için spektroskopik sonuçlar:** Renk: açık yeşil, verim (%): 66, e.n.: 154 °C, Elementel Analiz ( $C_{66}H_{63}B_3N_4O_6$ ) (M.A.: 1040.7 g/mol) Teorik (%): C,

76.17; H, 6.10; N, 5.38. Deneyisel: C, 76.13; H, 6.06; N, 5.33. LC-MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 1040.8 (23) [M]<sup>+</sup>. FT-IR (ATR,  $\nu_{\max}$ -cm<sup>-1</sup>): 3065 ve 3041  $\nu$ (Ar-CH), 2987-2833  $\nu$ (Alif-CH), 1635  $\nu$ (C=N), 1558-1462  $\nu$ (C=C), 1183  $\nu$ (B-O), 1142  $\nu$ (C-O), 1026  $\nu$ (B-N) ve 883  $\nu$ (B-Ph). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  (ppm) = 8.28 (s, 3H, HC=N), 8.05 (s, 3H, Ar-CH), 7.81 (d, 3H,  $J = 7.8$  Hz, Ar-CH), 7.80-7.08 (m, 24H, Ar-CH), 6.92 (d, 3H,  $J = 7.8$  Hz, Ar-CH), 6.88 (s, 3H, Ar-CH), 6.85 (s, 3H, Ar-CH), 3.70 (m, 9H, O-CH<sub>3</sub>), 3.08 (s, 6H, C=NCH<sub>2</sub>) ve 1.60 (s, 6H, N-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75.0 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  (ppm) = 164.38 (HC=N), 155.37, 151.24, 148.08, 141.25, 140.16, 134.03, 132.68, 130.28, 129.97, 128.90, 128.18, 128.00, 127.31, 126.66, 126.37, 126.02, 125.90, 125.63, 119.86, 117.05 ve 113.37 (Ar-CH), 55.50 ve 51.20 (CH<sub>2</sub>) ve 52.05 (O-CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 192.5 MHz,  $\delta$  ppm): 1.12 (BPh<sub>2</sub>). UV-Vis ( $\lambda_{\max}$ /(nm), \* = omuz pik): 263, 297 ve 428 (CHCl<sub>3</sub>); 250, 270, 287\* ve 417 (DMF).

**[L<sub>3</sub>(BPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] için spektroskopik sonuçlar:** Renk: açık yeşil, verim (%): 62, e.n.: 138 °C, Elementel Analiz (C<sub>63</sub>H<sub>48</sub>B<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) (M.A.: 1420.9 g/mol) Teorik (%): C, 53.25; H, 3.41; N, 3.94. Deneyisel: C, 53.21; H, 3.38; N, 3.89. LC-MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 1421.0 (23) [M]<sup>+</sup>. FT-IR (ATR,  $\nu_{\max}$ -cm<sup>-1</sup>): 3064 ve 3043  $\nu$ (Ar-CH), 2990-2852  $\nu$ (Alif-CH), 1630  $\nu$ (C=N), 1561-1446  $\nu$ (C=C), 1186  $\nu$ (B-O), 1144  $\nu$ (C-O), 1026  $\nu$ (B-N) ve 883  $\nu$ (B-Ph). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  (ppm) = 8.42 (s, 3H, HC=N), 8.04-7.12 (m, 36H, Ar-CH), 1.74 (s, 6H, C=NCH<sub>2</sub>) ve 1.24 (s, 6H, N-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75.0 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  (ppm) = 163.50 (HC=N), 156.39, 141.06, 134.02, 132.41, 129.96, 129.32, 128.90, 128.28, 127.99, 127.31, 126.99, 126.65, 126.41, 118.75, 115.17, 113.80 ve 109.14 (Ar-CH), 53.33 ve 50.86 (CH<sub>2</sub>). <sup>11</sup>B NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 192.5 MHz,  $\delta$  ppm): 1.13 (BPh<sub>2</sub>). UV-Vis ( $\lambda_{\max}$ /(nm), \* = omuz pik): 282, 301 ve 412 (CHCl<sub>3</sub>); 268, 288\* ve 395 (DMF).

**[L<sub>4</sub>(BPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] için spektroskopik sonuçlar:** Renk: açık yeşil, verim (%):64, e.n.: 120 °C, Elementel Analiz (C<sub>75</sub>H<sub>60</sub>B<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) (M. A.: 1097.7 g/mol) Teorik (%): C, 82.06; H, 5.51; N, 5.10. Deneyisel: C, 82.01; H, 5.46; N, 5.06. LC-MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 1098.7 (18) [M+H]<sup>+</sup>. FT-IR (ATR,  $\nu_{\max}$ -cm<sup>-1</sup>): 3065 ve 3037  $\nu$ (Ar-CH), 2990-2862  $\nu$ (Alif-CH), 1627  $\nu$ (C=N), 1551-1462  $\nu$ (C=C), 1185  $\nu$ (B-O), 1142  $\nu$ (C-

O), 1026  $\nu$ (B-N) ve 883  $\nu$ (B-Ph).  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ , Me $_4$ Si):  $\delta$  (ppm) = 9.06 (s, 3H,  $\text{HC}=\text{N}$ ), 8.16 (d, 3H,  $J = 8.4$  Hz, Ar- $\text{CH}$ ), 8.06 (t, 3H,  $J = 4.5$  Hz, Ar- $\text{CH}$ ), 7.86 (d, 3H,  $J = 7.8$  Hz, Ar- $\text{CH}$ ), 7.79 (d, 3H,  $J = 7.8$  Hz, Ar- $\text{CH}$ ), 7.62 (d, 3H,  $J = 8.6$  Hz, Ar- $\text{CH}$ ), 7.47-6.97 (m, 33H, Ar- $\text{CH}$ ), 3.22 (s, 6H,  $\text{C}=\text{NCH}_2$ ) ve 1.64 (s, 6H, N- $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.0 MHz, DMSO- $d_6$ , Me $_4$ Si):  $\delta$  (ppm) = 162.43 ( $\text{HC}=\text{N}$ ), 160.28, 157.27, 147.88, 140.15, 138.62, 134.03, 132.62, 131.65, 129.97, 129.45, 129.33, 129.13, 128.90, 128.61, 128.18, 128.00, 127.39, 127.31, 127.26, 127.02, 126.85, 126.71, 123.91, 120.77, 119.93, 118.76, 115.18 ve 109.67 (Ar- $\text{CH}$ ), 52.47 ve 51.30 ( $\text{CH}_2$ ).  $^{11}\text{B}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 192.5 MHz,  $\delta$  ppm): 1.16 ( $\text{BPh}_2$ ). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ /(nm), \* = omuz pik): 285\*, 306 ve 403 ( $\text{CHCl}_3$ ); 267, 329 ve 408 (DMF).

### 3.2.7. Ligand ve komplekslerin anti-kanser özelliklerinin incelenmesi

#### a) Hücre Kültürü

HeLa (İnsan Servikal Karsinoması), DLD-1 (İnsan Kolon adenokarsinoması), ECC-1 (İnsan Servikal Karsinoması), PC-3 (İnsan Prostat Karsinoması), PNT-1A (İnsan normal prostat hücre), CRL-401O (normal meme hücresi) hücre hattı, 37 ° C' d e% 5 CO $_2$  ile 75 ml'lik şişe içerisinde, % 5 fetus sıgır serumu (FBS-Sigma Aldrich), 10 IU / ml penisilin / streptomisin (Sigma Aldrich) ve 2 mM L-glutamin (Sigma Aldrich) ile desteklenmiş Dulbecco'nun modifiye Eagle's medium (DMEM) ve RPMI-1640 (Sigma Aldrich) içinde inkübe edildi. Hücreler, % 80-90 vizkozluğa ulaşıldığında bu çalışmada yapılan analizler için kullanılmıştır.

#### b) Hücre canlılığı testi (MTT)

MTT analizi normal ve kanser hücrelerinin canlılığını tespit etmek için yapıldı. Hücreler (1 x 10 $^5$  / ml), 96 oyuklu plakalara ekildi ve sabit koşullar altında (37 ° C ve % 5 CO $_2$ ) 24 saat tutuldu. Yeni sentezlenen kimyasal maddeler, yetiştirilen hücrelerin kuyuları üzerinde 0-200  $\mu\text{M}$  aralığında, farklı derişimlerde üç kez muamele edildi. 48 saat inkübasyondan sonra ortam tekrar taşınmış ve daha sonra MTT testi gerçekleştirilmiştir. 4 saat kuluçkadan sonra üst faz uzaklaştırılmış ve elde

edilen formazan kristalleri 100 ul DMSO (Sigma) içinde çözülmüştür. Karışım, bir mikrotiter plaka çalkalayıcı üzerinde 20 dakika karıştırıldı ve mikropalak okuyucu (Multiskan GO, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA) kullanılarak optik yoğunluk (570 nm'de) ölçüldü ve canlılık oranı hesaplanmıştır.

Hücre canlılığı, kontrol grubu olarak kullanılan ve tedavi edilmemiş hücrelerin yüzdesi olarak ifade edildi ve % 100 olarak belirtildi. Sitotoksosite, maruz bırakılmamış kontrol  $\pm$  standart sapmaya göre ortalama yüzde artış olarak ifade edildi. Kontrol değerleri% 0 sitotoksosite ayarlandı. Sitotoksosite verileri (uygun olduğu yerde), kıvrımlı bir eğriye yerleştirildi ve tedavi edilmemiş kontrollere kıyasla % 50 inhibisyona neden olan maddenin konsantrasyonu olan  $IC_{50}$ 'yi hesaplamak için dört parametrelili bir hesaplama modeli kullanıldı. Ortalama  $IC_{50}$ , deneysel koşullar altında hücre büyümesini % 50 oranında azaltan ve tekrarlanabilir ve istatistiksel olarak anlamlı olan en az üç bağımsız ölçümden alınan ortalama konsantrasyonudur.  $IC_{50}$  değerleri,  $\pm$ % 95 güven aralıklarında ( $\pm$ % 95 CI) bildirildi. Bu analiz, Graph Pad Prism (San Diego, CA, ABD) ile gerçekleştirildi.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Sentez ve karakterizasyon

Bu tez çalışmasında yarı-salen tipi ligandların ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) sentezi için; 3,5-di-*tert*-butil salisilaldehit, 5-metoksi salisilaldehit, 3,5-dibromo salisilaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile primer amin olarak tris(2-aminoetil)amininin etil alkol içindeki reaksiyon ile elde edildi. Bu sentezlerde katalizör olarak 1-2 damla formik asit kullanıldı (Şekil 3.1.-3.4.). Daha sonra sentezlenen yarı-salen tipi ligandların ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) ile  $BF_3 \cdot Et_2O$  nin azot atmosferi altında ve  $Et_3N$ 'nin varlığında benzen ve toluen çözücülerini karışımında diflor bor komplekslerinin sentezleri %68-64 verim ile gerçekleştirildi (Şekil 3.5.). Bu çalışmada en son olarak, sentezlenen yarı-salen tipi liganların ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) ile trifenil boran ( $BPh_3$ ) azot atmosferinde ve toluen ile THF çözücülerini karışımında sentezlendi (Şekil 3.6.). Sentezlenen ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) ligandlar ile bu ligandların diflor ve difenil bor komplekslerin karakterizasyonu için NMR ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$  ve  $^{11}B$ ) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS spektroskopisi, Floresans spektroskopisi, Erime noktası tayini ve Elementel analiz teknikleri kullanıldı. Tüm bileşiklerin C, H, N yüzdelere bakıldığı zaman teorik değerler ile deneysel değerlerin yakın olduğu ve önerilen yapıların uyumlu olduğu belirlendi. Tüm bileşiklerin tek kristal yapılarını elde etmek için birçok çözücü sistemi ve farklı teknikler denemesine rağmen uygun yapıdaki tek kristaller elde edilemedi.

### 4.2. Spektroskopik özellikler

Bu tez çalışmasında sentezlenen yarı-salen tipi ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) ligandlar ile bu ligandların diflor [ $L_{(1-4)}(BF_2)_3$ ] ve difenil [ $L_{(1-4)}(BPh_2)_3$ ] bor komplekslerinin NMR ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$  ve  $^{11}B$ ) spektrumları DMSO- $d_6$  çözücüsü içerisinde alındı (Ek Şekil 1.1.-1.19.). Kolayca ayırt edilebilen ve 13-15 ppm aralığında ortaya çıkan yarı-salen tipi ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) ligandlarının serbest  $OH$  protonlarına ait  $^1H$  NMR sinyalleri, diflor [ $L_{(1-4)}(BF_2)_3$ ] ve difenil [ $L_{(1-4)}(BPh_2)_3$ ] bor komplekslerinin NMR spektrumlarında kaybolması bu komplekslerin oluştuğunu gösteren ilk önemli bulgudur (Xiang ve

ark., 2013; Venkatasubbaiah ve ark., 2014). Ayrıca karakteristik serbest  $\text{OH}$  protonlarının kaybolması, sentezlenen diflor  $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BF}_2)_3]$  ve difenil  $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BPh}_2)_3]$  komplekslerinde bor iyonuna bağlanma oksijen atomu üzerinden olduğunu gösterir. Diflor  $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BF}_2)_3]$  kompleksleri için 8.92-8.53 ppm ve difenil  $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BPh}_2)_3]$  kompleksleri için 9.06-8.04 ppm aralığında gözlenen azometin protonlarına pikler yarı-salen tipi ( $\text{L}_1\text{H}_3\text{-L}_4\text{H}_3$ ) ligandların için 9.08-8.26 ppm aralığında gözlenmiş olup, ligandlar ile kıyaslandığı zaman farklı kimyasal alana kaydıkları gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre diflor ve difenil komplekslerin oluştuğunu ve kaymanın farklı alanda gözlenmesi  $\text{BF}_2$  ve  $\text{BPh}_2$  gruplarının elektron eksikliği veya elektron fazlalığı ile açıklanabilir. Bununla birlikte diflor  $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BF}_2)_3]$  ve difenil  $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BPh}_2)_3]$  komplekslerinin oluştuğunu gösteren diğer bir veri de  $^{13}\text{C}$  NMR sonuçlarıdır.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları incelendiği zaman, sentezlenen yarı-salen tipi ( $\text{L}_1\text{H}_3\text{-L}_4\text{H}_3$ ) ligandlar ile bu ligandların diflor  $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BF}_2)_3]$  ve difenil  $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BPh}_2)_3]$  bor kompleksleri için imin ( $\text{HC}=\text{N}$ ) karbonları  $\delta = 177.80\text{-}155.82$  ppm, aromatik ( $\text{Ar-CH}$ ) karbonları ise  $\delta = 160.28\text{-}103.57$  ppm aralığında ve beklenen kimyasal kayma aralığında ortaya çıktığı gözlenmiştir. Ayrıca difenil  $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BPh}_2)_3]$  bor komplekslerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarının aromatik bölgesinde beklenildiğinden fazla karbon pikinin gözlenmesi üç tane  $\text{BPh}_2$  grubunun üç kollu ligandlara bağlandığını göstermektedir.  $^{11}\text{B}$  NMR spektrumları incelendiği zaman bor merkezine ait tek bir sinyal gözlemlendiği ve bu kimyasal kayma değerleri diflor  $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BF}_2)_3]$  bor kompleksleri için  $\delta = (-0.92) - (-0.98)$  ppm, difenil  $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BPh}_2)_3]$  bor kompleksleri için  $\delta = 1.09 - 1.16$  ppm aralığında gözlenmiştir. Bu sonuca göre her bir kompleksin üç bor merkezinin eşdeğer olduğunu ve dört dişli bor komplekslerin ligandların  $\text{N}$ ,  $\text{O}$ -atomları üzerinde bağlandığını göstermektedir. Bununla birlikte diflor  $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BF}_2)_3]$  ve difenil  $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BPh}_2)_3]$  bor komplekslerinin  $^{11}\text{B}$  NMR rezonansları farklı kimyasal kayma vermesi aromatik halka üzerinde farklı elektron çekici/elektron verici grupların varlığı ile açıklanabilir. Diflor  $[\text{L}_{(1-4)}(\text{BF}_2)_3]$  bor komplekslerinin sentezlendiğini gösteren bir diğer kanıt ise, bu komplekslere ait  $^{19}\text{F}$  NMR kimyasal kayma değerleri  $\delta = (-148.11) - 149.12$  ppm aralığında beklendiği gibi rezonanslarının gözlenmesidir (Venkatasubbaiah ve ark., 2014; Shatpeko ve ark., 1969).

Bu çalışmada sentezlenen yarı-salen tipi ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) ligandlar ile bu ligandların diflor [ $L_{(1-4)}(BF_2)_3$ ] ve difenil [ $L_{(1-4)}(BPh_2)_3$ ] bor komplekslerinin FT-IR spektrumu (Ek Şekil 2.1.-2.8.). ATR yöntemiyle 400-4000  $cm^{-1}$  arasında taranmıştır. Yarı-salen tipi ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) ligandları ile diflor [ $L_{(1-4)}(BF_2)_3$ ] ve difenil [ $L_{(1-4)}(BPh_2)_3$ ] bor kompleksleri arasındaki en belirgin fark; ligandlar için 3564-2364  $cm^{-1}$  arasında çıkan molekül içi H-bağı  $\nu(OH \cdots N=CH)$  ve 1633-1620  $cm^{-1}$  arasında çıkan imin  $\nu(C=N)$  frekanslarının kompleksleşme olduktan sonra beklenildiği gibi molekül içi H-bağının tamamen kaybolması ve imin  $\nu(C=N)$  gerilme frekanslarının ise 1647-1613  $cm^{-1}$  aralığına kaymasıdır (Smith ve ark., 2014; Kilic ve ark., 2015). Bu sonuçlara göre fenolik proton ayrılması sonucu oksijen atomu üzerinden kompleksleşme olduğunu ve bunun sonucunda bor komplekslerinin sentezlendiğini söyleyebiliriz. Bununla birlikte ligandlar ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) ve diflor [ $L_{(1-4)}(BF_2)_3$ ] ve difenil [ $L_{(1-4)}(BPh_2)_3$ ] bor komplekslerinin FT-IR spektrumları kıyaslandığı zaman ligandların aromatik halka üzerinde bulunan *orto*  $\nu(OH)$  protonlarının kaybolması ve diflor [ $L_{(1-4)}(BF_2)_3$ ] bor komplekslerin FT-IR spektrumlarında B-O bağı için 1297-1290  $cm^{-1}$  aralığında, B-N bağı için 1057-1054  $cm^{-1}$  aralığında ve B-F bağı için 524-519  $cm^{-1}$  aralığında yeni piklerin görülmesi bu komplekslerin oluştuğuna işaret eder. Bunun birlikte difenil [ $L_{(1-4)}(BPh_2)_3$ ] bor komplekslerinin FT-IR spektrumlarında B-O bağı için 1186-1186  $cm^{-1}$  arasında, B-N bağı için yaklaşık olarak 1026  $cm^{-1}$  civarında ve B-Ph bağları için ise yaklaşık olarak 883  $cm^{-1}$  de yeni piklerin görülmesi de difenil bor komplekslerinin oluşumuna işaret eder (Kilic ve ark., 2014). Bununla birlikte diğer gruplara ait eğilme ve gerilme titreşimleri de önerilen molekül yapılarının sentezlendiğini göstermektedir.

Bu çalışmada elde edilen yarı-salen tipi ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) ligandlar ile bu ligandların diflor [ $L_{(1-4)}(BF_2)_3$ ] ve difenil [ $L_{(1-4)}(BPh_2)_3$ ] bor komplekslerinin UV-Vis çalışmaları oda koşullarında ve  $CHCl_3$  ile DMF çözücüleri içerisinde alındı. Tüm bileşiklerin absorpsiyon spektrumları 200-1100 nm dalga boyu aralığında alınmıştır (Ek Şekil 3.1.-3.5.). Yarı-salen tipi ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) ligandlardan sentezlenen diflor [ $L_{(1-4)}(BF_2)_3$ ] ve difenil [ $L_{(1-4)}(BPh_2)_3$ ] bor komplekslerin absorpsiyon bandlarının ligandlara göre kırmızıya veya maviye kayması bu komplekslerin oluştuğunu gösterir. Salen ligandlarının ( $L_1H_3-L_4H_3$ ) sırasıyla  $CHCl_3$  çözücüsünde 241-446 nm

aralığında ve DMF çözücüsünde 233-431 nm aralığında benzer özellikler ve belirgin absorpsiyon bantları sergilediği gözlemlendi. Merkezi amin grubu ve salen ligandların farklı aromatik halkalarını içeren diflor  $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$  ve difenil  $[L_{(1-4)}(BPh_2)_3]$  bor kompleksler  $CHCl_3$  çözücüsünde 253-589 nm ve DMF çözücüsünde ise 250-447 nm arasında genellikle azometin (C=N) grup ile aromatik halkadan kaynaklanan  $\pi \rightarrow \pi^*$  veya  $n \rightarrow \pi^*$  ve moleküller içi yük transfer geçişleri (ICT) gözlemlenmiştir (Xiang ve ark., 2013; Zhan ve ark., 2016; Bella ve ark., 1997). Bu sonuçlara göre bor farklı komplekslerinin salen ligandların absorpsiyon bandlarına göre maviye veya kırmızıya kayması aromatik halka üzerinde bulunan farklı elektron akseptör/elektron donör gruplar ve  $BF_2$  ile  $BPh_2$  grupların varlığı ile açıklanabilir.

Sentezlenen diflor  $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$  ve difenil  $[L_{(1-4)}(BPh_2)_3]$  bor komplekslerinin floresans spektroskopisi çalışmaları  $CHCl_3$  çözücüsünde alındı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1. ve Ek Şekil 4.1.- 4.2. özetlenmiştir. Floresans spektrumları ile ilgili olarak, diflor  $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$  bor kompleksleri 382-350 nm arasında değişen dalga boylarında uyarıldığı zaman emisyon dalga boylarının 515-438 nm aralığında emisyon bandlarını verdiği gözlemlendi. Buna karşın difenil  $[L_{(1-4)}(BPh_2)_3]$  bor kompleksleri 424-405 nm arasında değişen dalga boylarında uyarıldığı zaman emisyon dalga boylarının 528-492 nm aralığında emisyon bandlarını verdiği gözlemlendi. Emisyon spektrum sonuçlarının gözlemlenmesine ilaveten, tüm bor kompleksleri kırmızı kaymış ve karmaşıktı; çünkü aromatik halkalar üzerindeki elektron geri çekici/elektron verici veya süstitüsyonlu olmayan gruplar diflor ve difenil bor kompleksleri için etkili faktörlerden sadece biridir. Üç naftil grubu içeren salen ( $L_4H_3$ ) ligandından sentezlenmiş olan  $[L_4(BF_2)_3]$  ve  $[L_4(BPh_2)_3]$  bor komplekslerinin  $CHCl_3$  içindeki emisyon spektrumlarına bakıldığında zaman diğer bor komplekslerine göre daha az kayma gösterdiğini ve daha küçük Stokes kayma değerine sahip olduğu görüldü (Çizelge 4.1.). Bu durum büyük olasılıkla aromatik halka üzerindeki elektron çekici/elektron verici gruplar yerine naftil gruplarının geçmesi sonucunda farklı elektronik olarak uyarılmış durum geçişi veya yük transferinin doğası ve lineer  $\pi$ -konjugasyonunun uzantısı nedeniyle artan emisyon yoğunluğu olduğu söylenebilir. Diğer bor komplekslerinde ise genellikle daha büyük oranda kırmızıya kayma (457-528 nm) ve daha büyük Stokes kaymaları (135-104

nm) gözlendi. Bu bor kompleksleri arasında elektron verici metoksi grup içeren salen (**L<sub>2</sub>H<sub>3</sub>**) ligandından sentezlenen [**L<sub>2</sub>(BF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>**] ve [**L<sub>2</sub>(BPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>**] bor kompleksleri en fazla oranda kırmızıya kayma ve en büyük Stokes kaymasına sahip olduğu gözlendi (Son ve ark., 2016).

Çizelge 4. 1. Bor komplekslerinin CHCl<sub>3</sub> içerisinde alınan emisyon spektrumları ve kuantum verimleri

| Bileşik                                               | UV/Vis<br>$\lambda_{\max}$ (nm) | $\lambda_{\text{ex}}$ (nm) | $\lambda_{\text{em}}$ (nm) | Stokes<br>kayması<br>(nm) | $\Phi_s$ |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------|
| [ <b>L<sub>1</sub>(BF<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b> ]  | 350                             | 350                        | 485                        | 135                       | 0.17     |
| [ <b>L<sub>2</sub>(BF<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b> ]  | 386                             | 380                        | 515                        | 135                       | 0.23     |
| [ <b>L<sub>3</sub>(BF<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b> ]  | 353                             | 353                        | 457                        | 104                       | 0.22     |
| [ <b>L<sub>4</sub>(BF<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b> ]  | 372                             | 382                        | 438                        | 56                        | 0.26     |
| [ <b>L<sub>1</sub>(BPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b> ] | 402                             | 405                        | 510                        | 105                       | 0.38     |
| [ <b>L<sub>2</sub>(BPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b> ] | 424                             | 424                        | 528                        | 104                       | 0.19     |
| [ <b>L<sub>3</sub>(BPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b> ] | 406                             | 406                        | 510                        | 104                       | 0.10     |
| [ <b>L<sub>4</sub>(BPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b> ] | 412                             | 412                        | 492                        | 80                        | 0.19     |

Bu tezde çalışmasında elde edilen yarı-salen tipi (**L<sub>1</sub>H<sub>3</sub>-L<sub>4</sub>H<sub>3</sub>**) ligandlar ile bu ligandların diflor [**L<sub>(1-4)</sub>(BF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>**] ve difenil [**L<sub>(1-4)</sub>(BPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>**] bor komplekslerinin yapısını açıklamak için başvurulan yöntemlerden biri de LC-MS/MS tekniğidir (Ek Şekil 5.1.-5.2.). Elde edilen kütle spektrumları incelendiği zaman önerilen yapıların moleküllerin moleküller iyon pikleri ile deneysel olarak elde edilen molekül iyon piklerinin tam bir uyum içinde olduğu görüldü. Bu sonuçlarda bize sentezlenen yapıların oluştuğunu göstermektedir.

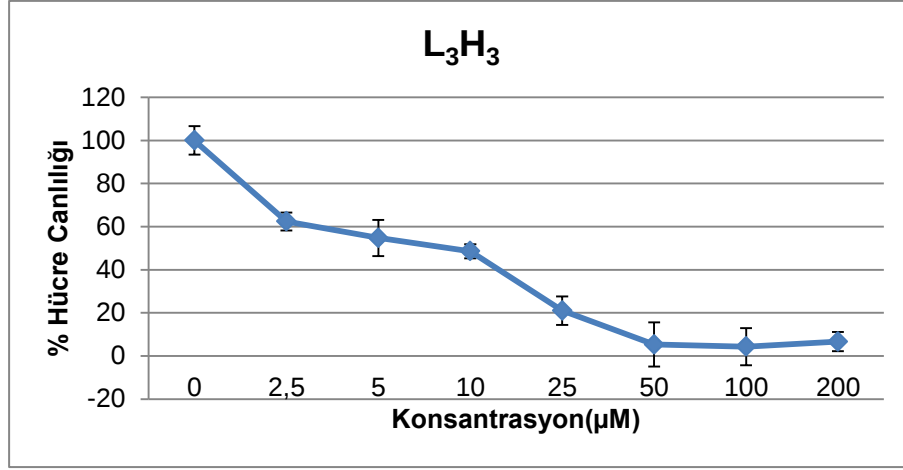
### 4.3. Anti-kanser çalışmaları

Bu çalışmada elde edilen yarı-salen tipi (**L<sub>1</sub>H<sub>3</sub>-L<sub>4</sub>H<sub>3</sub>**) ligandlar ile bu ligandların diflor [**L<sub>(1-4)</sub>(BF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>**] ve difenil [**L<sub>(1-4)</sub>(BPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>**] bor komplekslerinin pozitif kontrol olarak kullanılan kemoterapik madde 5-Fu (5-florourasil) ve DLD-1, PC-3, HELA, ECC-1, CRL-4010 ve PNT-1A hücreleri üzerindeki sitotoksik etkileri MTT metodu ile incelendikten sonra IC<sub>50</sub> değerleri belirlenip tüm sonuçlar Çizelge 4. 2.'de de gösterilmiştir.

Elde edilen bu ligand ve bor kompleksleri kanser hücrelerinin canlılığını önemli ölçüde azalttığı gözlemlendi. Sentezlenen maddelerin kanser hücreleri üzerinde farklı dozlarda sitotoksik etki gösterdiği ve bu bileşikler içerisinde en yüksek sitotoksik etkiyi **L<sub>2</sub>H<sub>3</sub>**, **L<sub>3</sub>H<sub>3</sub>** ve **L<sub>4</sub>H<sub>3</sub>** ligandlarının gösterdiği (IC<sub>50</sub>:5,68- 92,91 µM) tespit edildi. Bu bileşikler içerisinde en güçlü sitotoksik etkiyi (**L<sub>3</sub>H<sub>3</sub>**) ligandının PC-3 hücreleri üzerinde gösterdiği tespit edilmiştir. (Çizelge 4. 2.).

**L<sub>3</sub>H<sub>3</sub>** ligandının PC-3 ve PNT-1A hücreleri üzerindeki sitotoksik etkilerinin IC<sub>50</sub>:5,68-20,33 µM arasında olup normal prostat hücresi üzerindeki (**PNT-1A**) sitotoksik etkisinin kanser hücrelerine göre (**PC-3**) çok düşük olduğu da saptanmıştır. Bu yüzden sentezlenen 12 maddeden en güçlü sitotoksik etkiyi gösteren **L<sub>3</sub>H<sub>3</sub>** ligandı olduğu belirlendi.

**L<sub>3</sub>H<sub>3</sub>** ligandının insan prostat kanseri olan PC-3 hücrelerinin hücre büyümesi üzerindeki etkisi Şekil 4. 1.'de verilmiştir. PC-3 hücreleri, sırasıyla 48 saat boyunca farklı konsantrasyonlarda (0-200 µm) ile işleme tabi tutulmuştur.



Şekil 4. 1. ( $L_3H_3$ ) bileşiği insan prostat kanseri olan PC-3 hücrelerinin hücre büyümesi üzerindeki etkisi

Çizelge 4. 2. Bileşiklerin normal ve kanser hücreler üzerindeki sitotoksik etkileri

| Compound           | $IC_{50} (\mu M)^{a,b}$ |        |        |        |             |        |
|--------------------|-------------------------|--------|--------|--------|-------------|--------|
|                    | Cancer Cell             |        |        |        | Normal Cell |        |
|                    | DLD-1                   | PC3    | HeLa   | ECC-1  | CRL-4010    | PNT-1A |
| ( $L_1H_3$ )       | 80,53                   | 13,46  | 100,03 | >500   | 185,00      | 123,2  |
| ( $L_2H_3$ )       | 33,06                   | 15,721 | 25,10  | 92,91  | 35,69       | 43,22  |
| ( $L_3H_3$ )       | 16,69                   | 5,68   | 13,25  | 20,67  | 14,04       | 20,33  |
| ( $L_4H_3$ )       | 15,267                  | 12,755 | 10,38  | 13,31  | 14,89       | 34,44  |
| [ $L_1(BF_2)_3$ ]  | 76,70                   | 27,57  | 52,98  | 149,58 | 109,72      | 78,65  |
| [ $L_2(BF_2)_3$ ]  | 152,20                  | 53,09  | 130,04 | 209,88 | 159,97      | 278,6  |
| [ $L_3(BF_2)_3$ ]  | 413,44                  | 160,20 | >500   | 155,48 | 102,30      | 230,4  |
| [ $L_4(BF_2)_3$ ]  | 39,29                   | 13,83  | >500   | 8,29   | 8,14        | 55,4   |
| [ $L_1(BPh_2)_3$ ] | 375,82                  | >500   | >500   | 189,47 | >500        | 430,3  |
| [ $L_2(BPh_2)_3$ ] | 266,74                  | 399,81 | 386,44 | 498,75 | 290,16      | 345,5  |
| [ $L_3(BPh_2)_3$ ] | 253,50                  | >500   | >500   | >500   | 113,11      | 233,3  |
| [ $L_4(BPh_2)_3$ ] | >500                    | >500   | >500   | >500   | >500        | >500   |
| 5-Fu               | 50.90                   | 45.20  | 19.20  | 30.20  | 23,33       | 21,44  |

<sup>a</sup> Değerler üç bağımsız deneyin sonuçlarıdır.  
<sup>b</sup>  $IC_{50}$  değerleri 48 saat sonunda ölçülmüştür.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Dünyada yüksek tonöre ve kaliteye bor rezervlerin yaklaşık %70'ini elinde bulunduran ülkemiz, tüm bileşiklerde başlangıç maddesi olarak kullanılan ve doğada bulunduğu şekli olan  $B_2O_3$  rezervlerine için 883 milyon tona sahiptir. Ülkemizde en önemli bor rezervleri genellikle Bigadiç, Balıkesir, Kırka ve Kestelek bölgelerindedir. Bu kadar büyük oranda  $B_2O_3$  rezervlerine sahip olmamıza rağmen son yıllara kadar bor bileşiklerine yeterli önem verilmemiştir. Gerek işletme teknolojisinin yetersizliği ve gerekse kullanım alanlarının yeterince bilinmemesinden dolayı bor kimyasından ülkemiz yeterince faydalanamamıştır. Daha çok ham madde olarak yurt dışına ihraç edilen bor rezervleri yerine bugün daha çok borun kullanımı ve uygulama alanları üzerinde birçok çalışma yapılmaktadır.

Bor çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bunun sebeplerinden biri, periyodik tablo elementlerindeki yerini ve dolayısıyla elektronik yapısını içermesidir. Bor ürünleri pek çok endüstri alanının alternatifi olmayan ham maddesidir. Üstün özellikleri sebebiyle dünyada en çok kullanılan elementlerden olmakla birlikte elementer olarak kullanımı oldukça sınırlıdır. Bununla birlikte bor, kimya, malzeme bilimi, enerji araştırması, elektronik ve canlı bilimlerinde geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir.

Salen ligandlarını içeren birçok bor bileşiği sentezlenmesi ve bunların birçok alanda uygulanmasına rağmen, günümüzde salen-bor kompleksleri önemini hala devam ettirmektedir. Bu bağlamda salen-bor kompleksleri ile ilgili birçok yayın etki değeri yüksek dergilerde yayınlanmakta ve bu konu ile ilgili birçok patent alınmaktadır. Üç koordineli bor bileşiklerine rağmen, dört koordineli bor-salen komplekslerinin kararlılığı ve farklı kimyasal özelliklerinden dolayı daha çok tercih edildiği görülmektedir. Dört koordineli bor-salen komplekslerinin farklı heteroatomlar üzerinde koordinasyona müsait olmasından dolayı da tercih sebebi olduğu söylenebilir. Bu tez çalışmasında üç dallı yeni yarı-salen tipi ( $L_1H_3-L_4H_3$ )

ligandlar ile bu ligandların diflor  $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$  ve difenil  $[L_{(1-4)}(BPh_2)_3]$  bor kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bu ligandlar ve bunların bor komplekslerinin yapıları detaylı olarak NMR ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$  and  $^{11}B$ ) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, floresans spektroskopisi, LC-MS/MS spektroskopisi, erime noktası ile birlikte elementel analiz teknikleriyle aydınlatıldı.

Spektroskopik tekniklerle elde edilen sonuçlar incelendiği zaman bu değerlerin önerilen yapılarla uyumlu olduğu belirlendi. Farklı yapıdaki diflor  $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$  ve difenil  $[L_{(1-4)}(BPh_2)_3]$  bor komplekslerinin görünür bölgede emisyon vermeleri bu bileşiklerin malzeme teknolojisinde kullanma olasılığını ortaya koymaktadır. Üç dallı yeni yarı-salen tipi ( $L_1H_3$ - $L_4H_3$ ) ligandlar ile bu ligandların diflor  $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$  ve difenil  $[L_{(1-4)}(BPh_2)_3]$  bor komplekslerinin  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$  ve  $^{11}B$  spektrumları incelendiği zaman önerilen yapıları desteklediği görülmüştür. Ayrıca LC-MSMS kütle spektrumları sonucunda hem salen ligandların hemde bunların flor ve fenilli bor komplekslerinin teorik değerle uyumlu moleküller iyon piklerinin vermiş olması önerilen yapılarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

Daha sonra elde edilen farklı yapıdaki diflor  $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$  ve difenil  $[L_{(1-4)}(BPh_2)_3]$  bor komplekslerinin uygulama alanı olarak anti-kanser ajanı olarak uygulamaları yapıldı. Elde edilen bu ligand ve bor kompleksleri kanser hücrelerinin canlılığını önemli ölçüde azalttığı gözlemlendi. Sentezlenen maddelerin kanser hücreleri üzerinde farklı dozlarda sitotoksik etki gösterdiği ve bu bileşikler içerisinde en yüksek sitotoksik etkiyi  $L_2H_3$ ,  $L_3H_3$  ve  $L_4H_3$  bileşiklerinin gösterdiği ( $IC_{50}$ :5,68-92,91  $\mu M$ ) tespit edildi. Bu bileşikler içerisinde en güçlü sitotoksik etkiyi ( $L_3H_3$ ) bileşiğinin PC-3 hücreleri üzerinde gösterdiği tespit edilmiştir.

Sonuç olarak özel olarak ülkemiz ve genel olarak dünyamız için çok önemli bir yere sahip olan bor kimyasına yeni katkılar yapmak ve bu bileşikler için yeni uygulama alanları bulmak amacıyla bu tez hazırlanmıştır. Bununla birlikte bu çalışma kapsamında yapılmış olan çalışma bu literatürdeki boşlukları doldurabilir, disiplinler arası ve farklı bilimsel ve teknolojik alanlarda kullanılabilme özelliğine sahip olduğu düşünülmektedir. Bu tez çalışmasında ortaya çıkan bilimsel sonuçlar

ulusal ve/veya uluslararası toplantılarda sunulacak ve SCI kapsamındaki bilimse dergilerde makale olarak yayınlanacağını düşünmekteyiz. Ayrıca bu tez çalışmasının bilim dünyasında yapılacak olan birçok çalışmaya ışık tutacağını ve daha kapsamlı çalışmaların yapılmasına yardımcı olacağını düşünmekteyiz.



## KAYNAKLAR

- ARSLAN, G., 2009. Bazı Önemli Bor Bileşiklerinin Termal Kinetiğinin İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 89s.
- ALÇAY, F., 2013. Yeni Bor Kompleklerinin Sentezlenmesi, Tanımlanması ve Katalizör Olarak Değerlendirilmesi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 79s.
- ADAMCZYK-W., A., EJSMONT, K., GIERCZYK, B., KALZOROWSKA, E., MATUSZEWSKA, A., SCHROEDER, G., SPORZYNSKI, A. and ZARYCHTA, B., 2015. Novel 2,6-disubstituted phenylboronic compounds- Synthesis, crystal structures, solution behaviour and reactivity. *J. Organomet. Chem.*, 788:36-41.
- BELLA, S.D., FRAGALA, I., LEDOUX, I., DIAZ-GARCIA, M.A. and MARKS, T.J., 1997. Synthesis, Characterization, Optical Spectroscopic, Electronic Structure, and Second-Order Nonlinear Optical (NLO) Properties of a Novel Class of Donor-Acceptor Bis(salicylaldiminato)nickel(II) Schiff Base NLO Chromophores. *J. Am. Chem. Soc.*, 119:9550-9557.
- BİLGİÇ, R., 2008. Schiff Bazlarının Bor Bileşikleriyle Verdiği Komplekslerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Ankara Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 143s.
- CHENG, J., WEI, K., MA, X., ZHOU, X. and XIANG, H., 2013. Synthesis and Photophysical Properties of Colorful Salen-Type Schiff Bases. *J. Phys. Chem.*, 117:16552-16563.
- DENG, R., LI, L., SONG, M., ZHAO, S., ZHOU, L. and YAO, S., 2016. Synthesis and optoelektronik properties of oxadiazole coordinated boron complexes. *Cryst. Eng. Comm.*, 18:4382-4387.
- DHANUNJAYARAO, K., MUKUNDAM, V., RAMESH, M. and VENKATASUBBAIAH, K., 2014. Synthesis and Optical Properties of Salicylaldimine-Based Diboron Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 539-545.
- DPT, 2007. Madencilik Özel ihtisas Komisyonu Raporu 9. Kalkınma Planı. Devlet Planlama Teskilatı, Ankara, 192s.
- FRATH, D., AZİZİ, S., ULRICH, G., RETAILLEAU, P. and ZIESSEL, R., 2011. Facile Synthesis of Highly Fluorescent Boronil Complexes. *Org. Lett.*, 13:3414-3417.
- GARRET, D.E., 1998. "Borates", San Diego, CA: Academic Press. A recent survey of the industry.
- GUİEU, S., CARDONA, F., ROCHA, J. and SILVA, A.M.S., 2014. Luminescent bi-metallic fluoroborate derivatives of bulky salen ligands. *New J. Chem.*, 38:5411-5414.
- GRASER, M., KOPACKA, H., WURST, K., RUETZ, M., KREUTZ, C.R., MÜLLER, T., HIRTENLEHNER, C., MONKOWIUS, U., KNOR, G. and BILDSTEIN, B., 2013. Efficient fluorophores based on pyridyl-enolato and anamido difluoroboron complexes: Simple alternatives to boron-dipyromethene (bodipy) dyes. *Inorg. Chim. Acta*, 405:116-120.

- 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.
- KILIC, A., ALCAY, F., AYDEMİR, M., DURGUN, M., KELES, A. and BAYSAL, A., 2015. Synthesis, spectroscopic and catalytic properties of some new boron hybrid molecule derivatives by  $\text{BF}_2$  and  $\text{BPh}_2$  chelation. *Spectrochim. Acta Part A*, 42:62-72.
- KILIC, A., AYDEMİR, M., DURGUN, M., MERIC, N., OCAK, Y. S., KELES, A. and TEMEL, H., 2014. Fluorine/phenyl chelated boron complexes: Synthesis, fluorescence properties and catalyst for transfer hydrogenation of aromatic ketones. *J. Fluorine Chem.*, 162:9-16.
- 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.
- KOJIMA, Y., 2004. Development of 10 kW-Scale Hydrogen Generator Using Chemical Hydride. *J. Power Sources*, 125:22-26.
- KUMBHAR, H.S., GADILOHAR, B.L. and SHANKARLING, G.S., 2015. Synthesis and spectroscopic study of highly fluorescent  $\beta$ -enaminone based boron complexes. *Spectrochim. Acta Part A*, 146:80-87.
- Lİ, X., Jİ, G. and SON, Y.A., 2016. Tunable emission of hydrazine-containing bipyrrrole fluorineboron complexes by linear extension. *Dyes and Pigments*, 124:232-240.
- LİU, X., REN, Y., XİA, H., FAN, X. and MU, Y., 2010. Synthesis, structures, photoluminescent and electroluminescent properties of boron complexes with anilido-imine ligands. *Inorg. Chim. Acta.*, 363:1441-1447.
- LİN, L., ZHAİ, Y., WANG, D., YİN, G., FAN, L. and HU, Y., 2016. Preparation, characterization and spectroscopic properties of difluoroboron complexes with some fluoroquinolones. *J. Fluorine Chem.*, 182:7-11.
- MAKHUBELA, B.C.E., MEYER, M. and SMITH, G.S., 2014. Evaluation of trimetallic Ru(II)- and Os(II)-Arene complexes as potential anticancer agents. *Journal of Organometallic Chemistry*, 772-773:229-241.
- MİÇİLLİOĞLU, S., 2010. Lactuca Sativa Bitkisi Kullanılarak Bor Konsantrasyonu Yüksek Suların Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 69s.
- ÖZBAHÇECİ, O., 2015. Salen-Salan Ligantları İle Şelatlaşmış Bor Kompleksleri: Sentez, Karakterizasyon ve Katalitik Özellikler. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 79s.
- POWER, P. P. and WOODS, W. G., 1997. The Chemistry of Boron and Its Specification in Plants. *Plant and Soil*, 193: 1-13.
- 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 Arylyboronic Acids. *Inorg. Chem.*, 40: 6405-6412.
- SHAPETKO, N.N., KURKOVSKAYA, L.N., MEDVEDEVA, V.G., SKOLDINOV, A.P. and VASYANINA, L.K., 1969. NMR of The  $\text{BF}_2$ -chelates of  $\beta$ -di-and  $\beta$ ,  $\beta'$ -tricarbonyl compounds. *Zh. Strukt. Khim.*, 10:824-826.

- 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.
- TEMEL, H., PASA, S. and AYDEMİR, M., 2015. The application of novel boron complexes in asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones. *Tetrahedron A.*, 26:1058-1064.
- 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 Heterotrinnuclear Boron Complexes: Salen{[B-OB][O<sub>2</sub>BOH]}, Salen{[B-O-B][O<sub>2</sub>BPh]}, and Salen{[B-O-B][O<sub>2</sub>P(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.
- YENİALACA, Ç., 2009. Bor ve Kullanım Alanları. Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Fizik Eğitim Bilim Dalı, Ankara, 35s.
- YAO, Q., WU, D., MA, R. and XIA, M., 2013. Study on the structure-property relationship in a series of novel BF<sub>2</sub> chelates with multicolor fluorescence. *J. Organomet. Chem.*, 743:1-9.
- YAMAGATA, T., KUWABARA, J. and KANBARA, T., 2014. Optical properties of highly planar diketopyrrolopyrrole derivatives fixed by coordinate bonds. *Tetrahedron*, 70:1451-1457.
- ZHAN, Y., XU, Y., YANG, P., ZHANG, H., LI, Y. and LIU, J., 2016. Carbazole-based salicylaldehyde difluoroboron complex with crystallization-induced emission enhancement and reversible piezofluorochromism characteristics. *Tetrahedron Lett.*, 57:5385-5389.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İsmail ÖZASLAN  
Uyruğu : T.C  
Doğum Yeri ve Tarihi : İslahiye / 14.07.1989  
Telefon : 0542 207 32 75  
Faks :  
e-mail :ism\_ozaslan@mynet.com

### EĞİTİM

| Derece        | Adı, İlçe, İl                       | Bitirme Yılı |
|---------------|-------------------------------------|--------------|
| Lise          | : Davut Zeki Akpınar Lisesi –Ş.Urfa | 2005         |
| Üniversite    | : Harran Üniversitesi-Ş.Urfa        | 2012         |
| Yüksek Lisans | : Harran Üniversitesi-Ş.Urfa        | 2017         |

### İŞ DENEYİMLERİ

| Yıl   | Kurum                  | Görevi   |
|-------|------------------------|----------|
| 2015- | Milli Eğitim Bakanlığı | Öğretmen |

### UZMANLIK ALANI

### YABANCI DİLLER

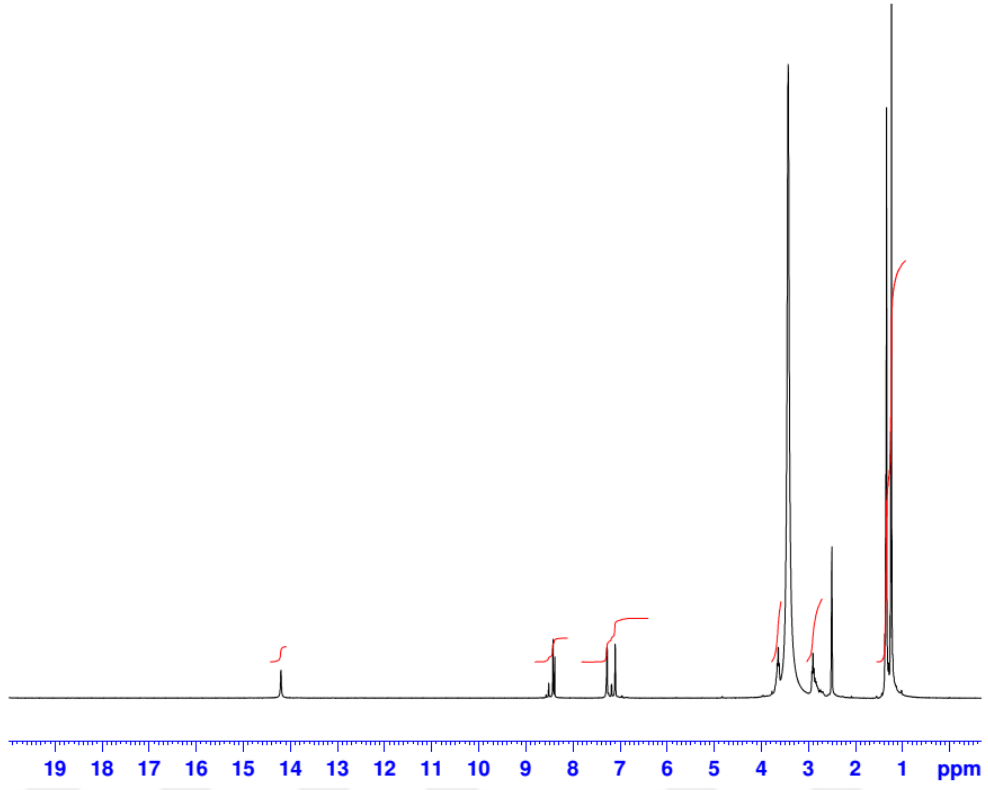
İngilizce

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

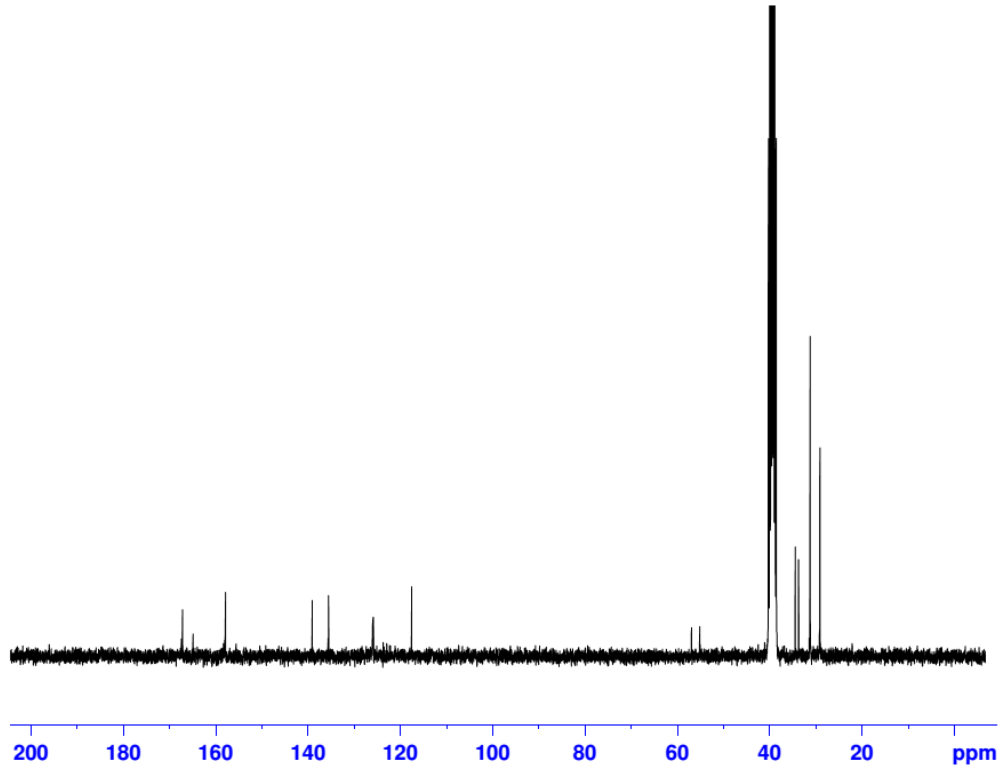
### YAYINLAR

## EKLER

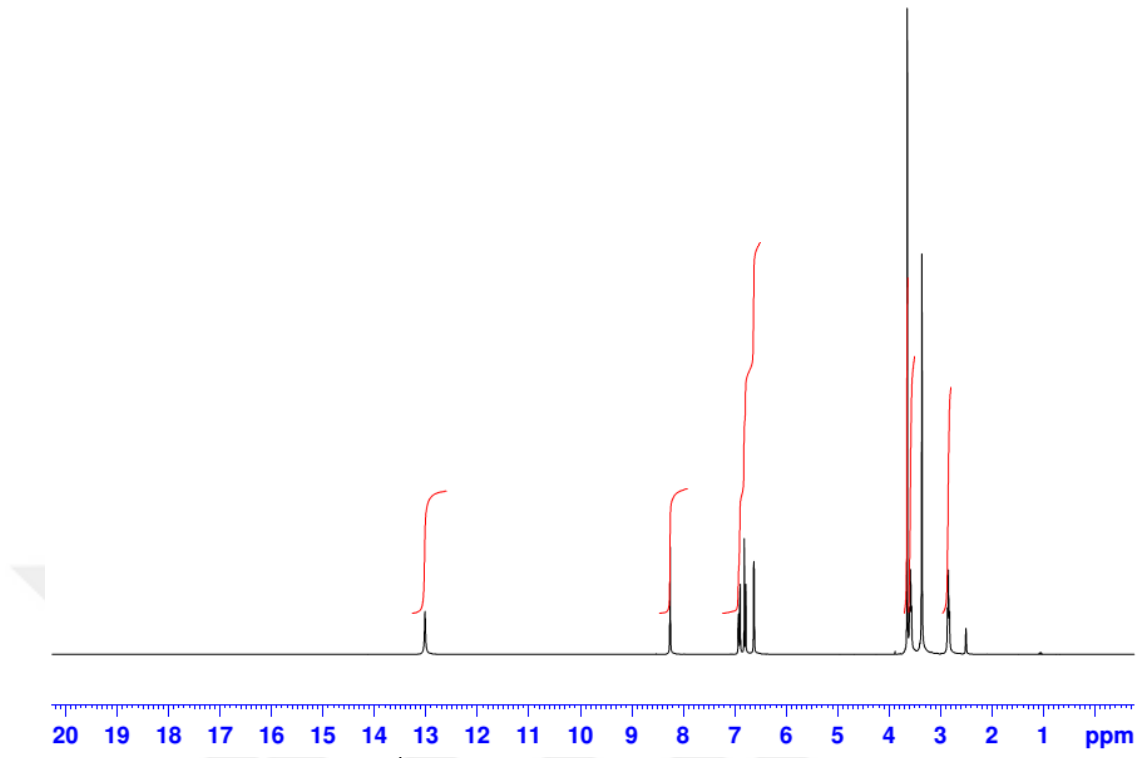
### EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin NMR Spektrumları



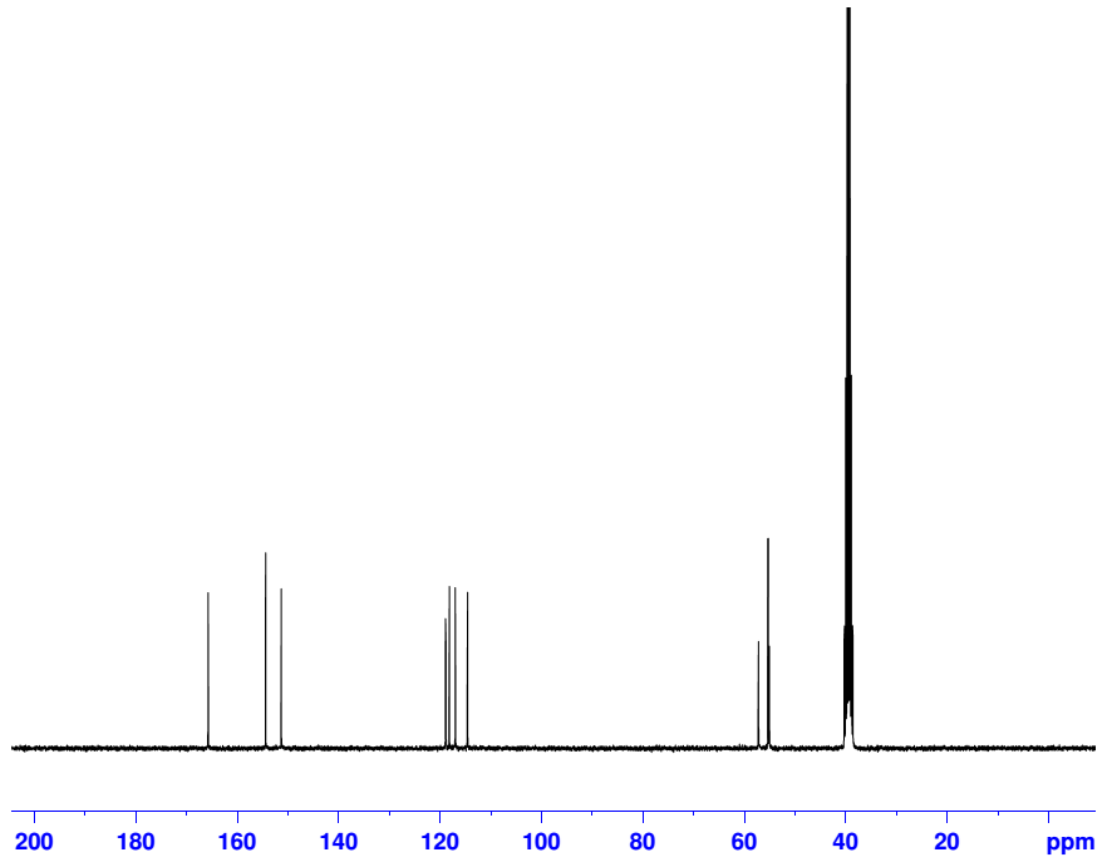
Ek Şekil 1. 1.  $(\text{L}_1\text{H}_3)$  Ligandının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



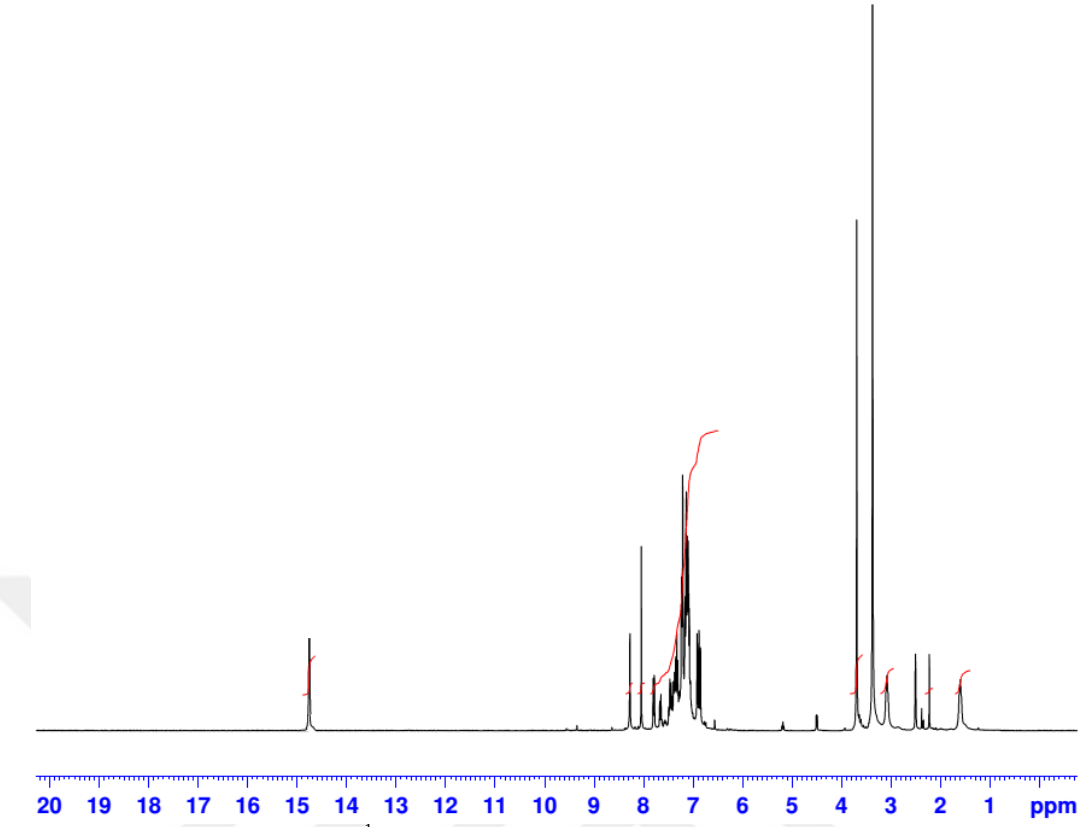
Ek Şekil 1. 2.  $(\text{L}_1\text{H}_3)$  Ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



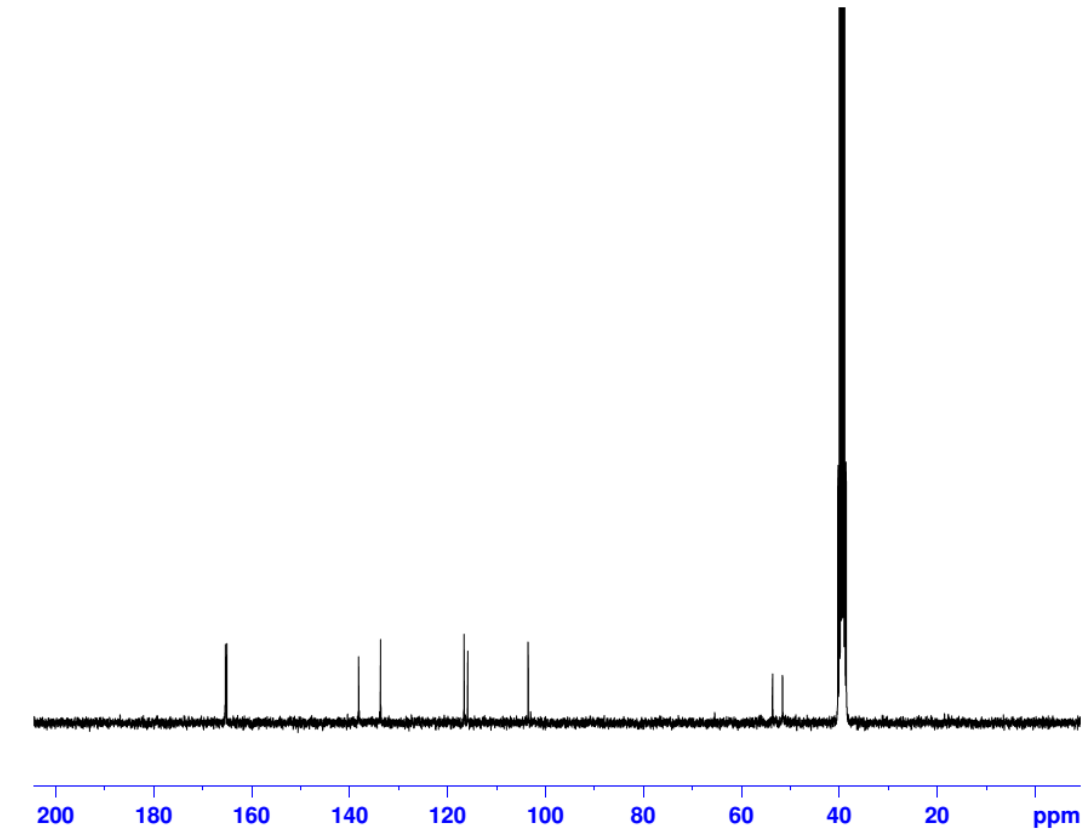
Ek Şekil 1. 3.  $(\text{L}_2\text{H}_3)$  Ligandının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



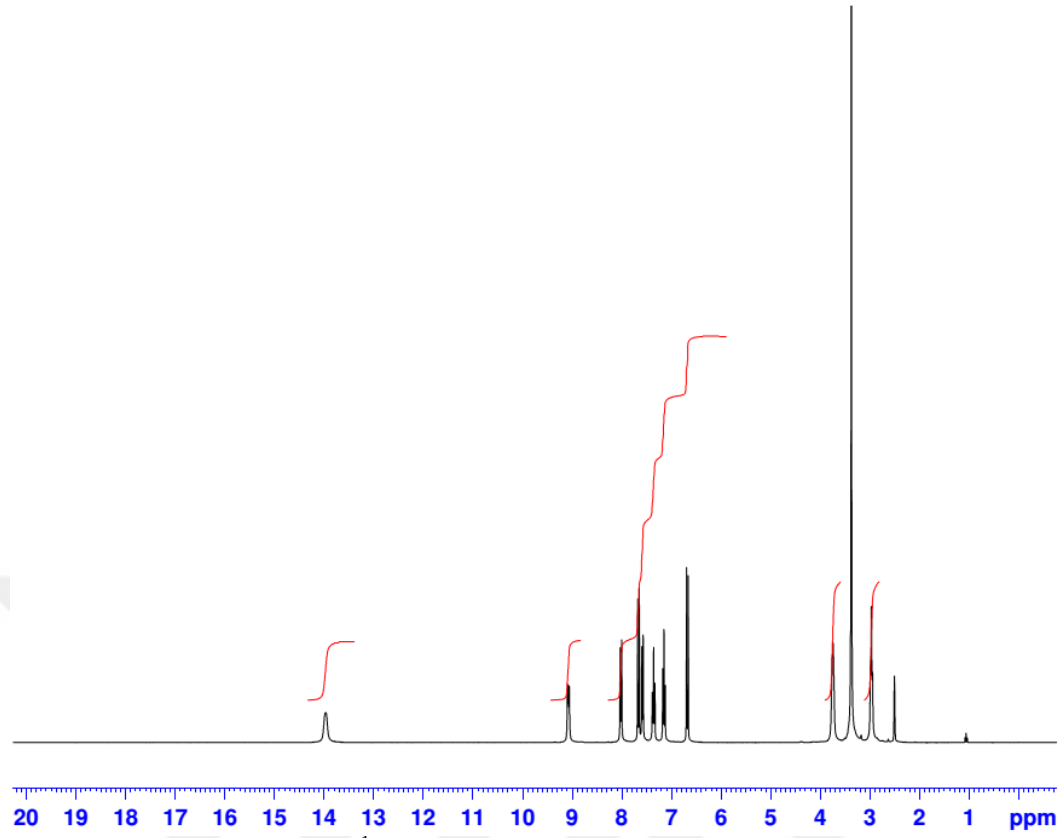
Ek Şekil 1. 4.  $(\text{L}_2\text{H}_3)$  Ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



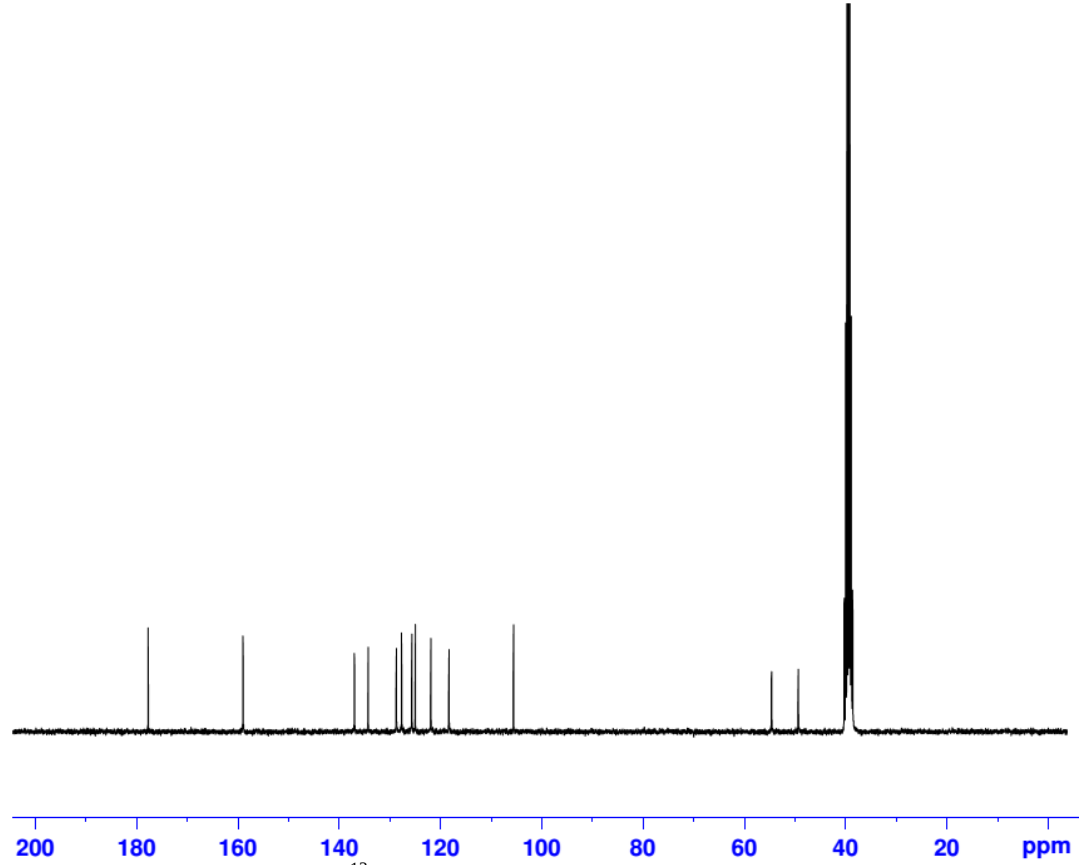
Ek Şekil 1. 5.  $(\text{L}_3\text{H}_3)$  Ligandının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



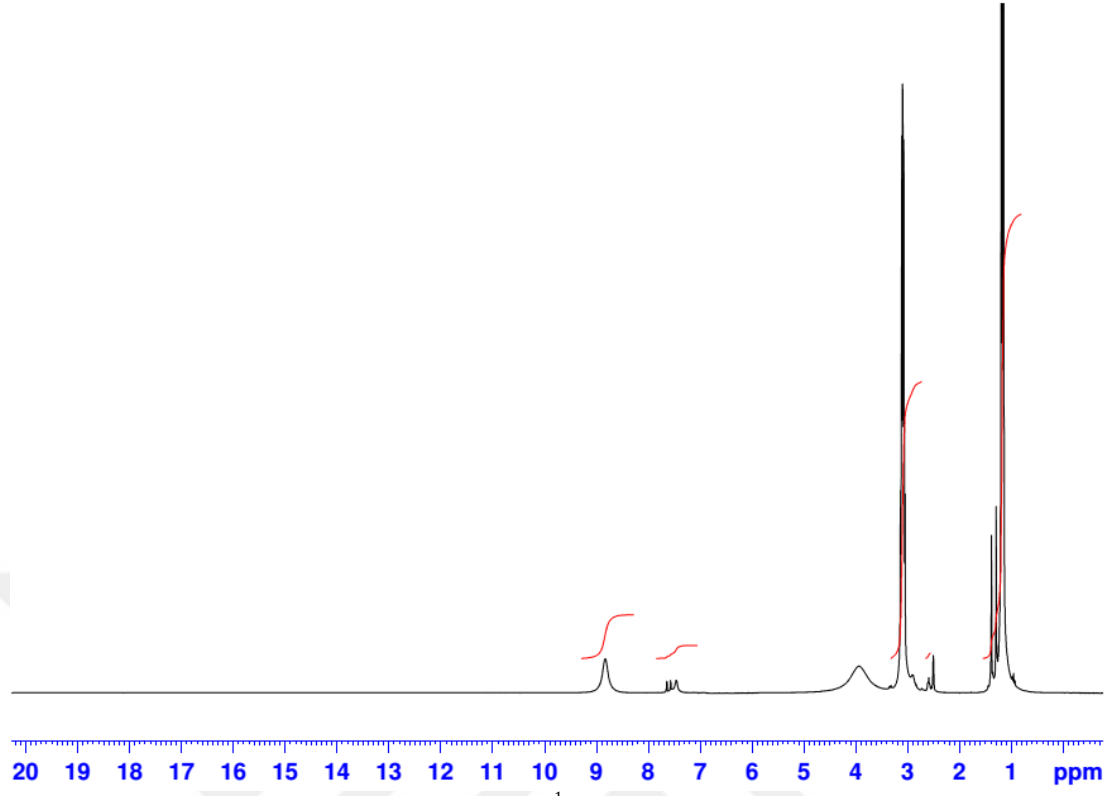
Ek Şekil 1. 6.  $(\text{L}_3\text{H}_3)$  Ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



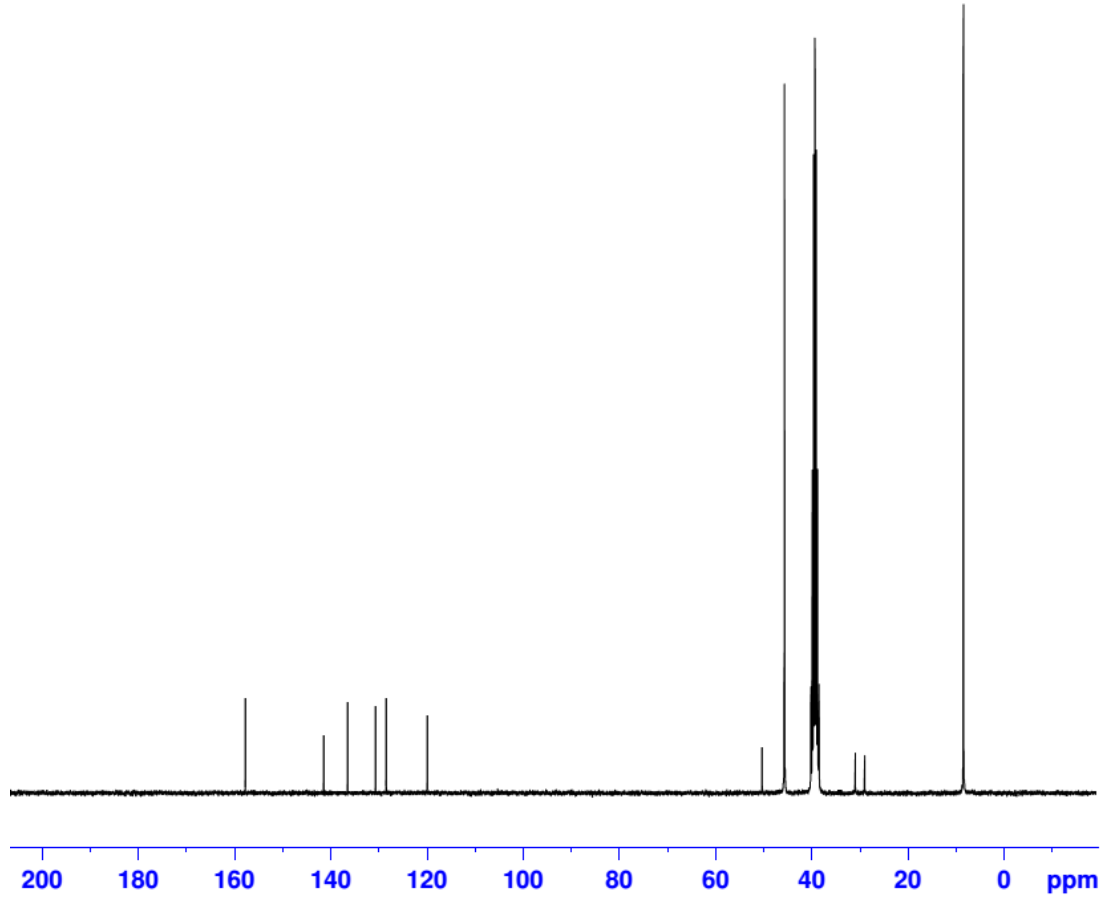
Ek Şekil 1. 7. ( $L_4H_3$ ) Ligandının  $^1H$ -NMR spektrumu



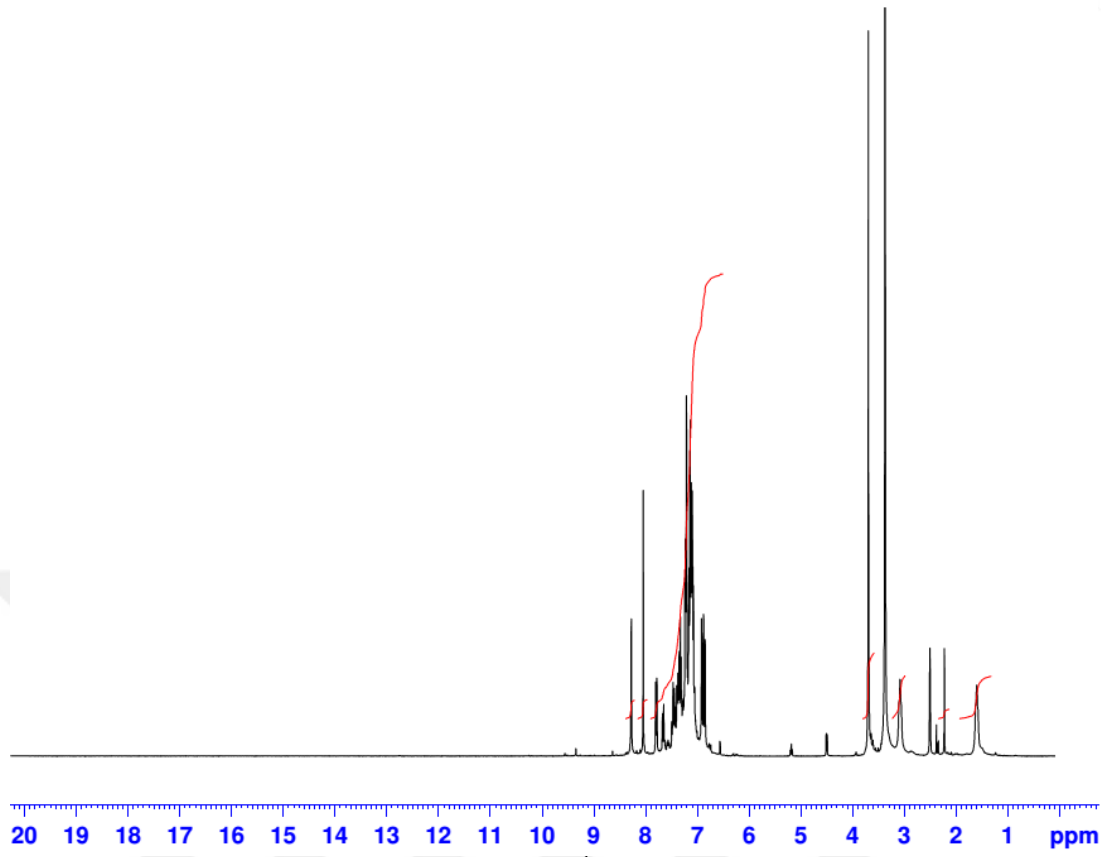
Ek Şekil 1. 8. ( $L_4H_3$ ) Ligandının  $^{13}C$ -NMR spektrumu



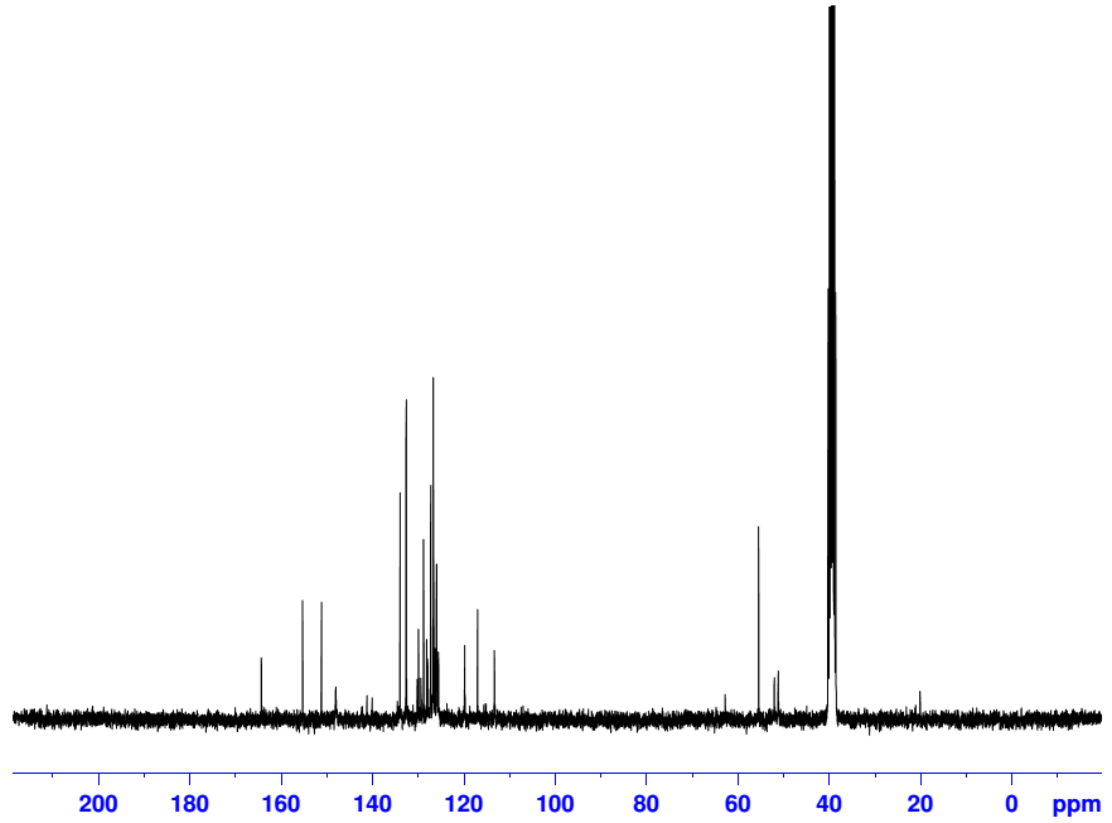
Ek Şekil 1. 9. Difenil  $[L_1(BF_2)_3]$  bor kompleksinin  $^1H$ -NMR spektrumu



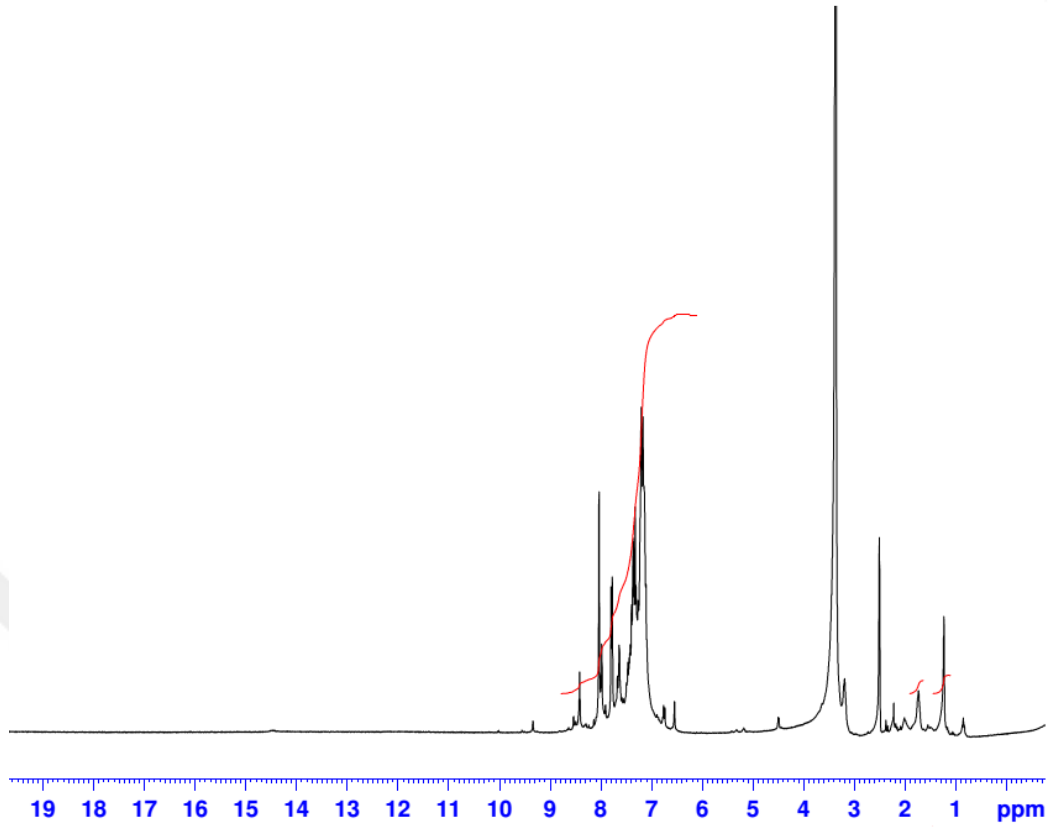
Ek Şekil 1. 10. Diflor  $[L_1(BF_2)_3]$  bor kompleksinin  $^{13}C$ -NMR spektrumu



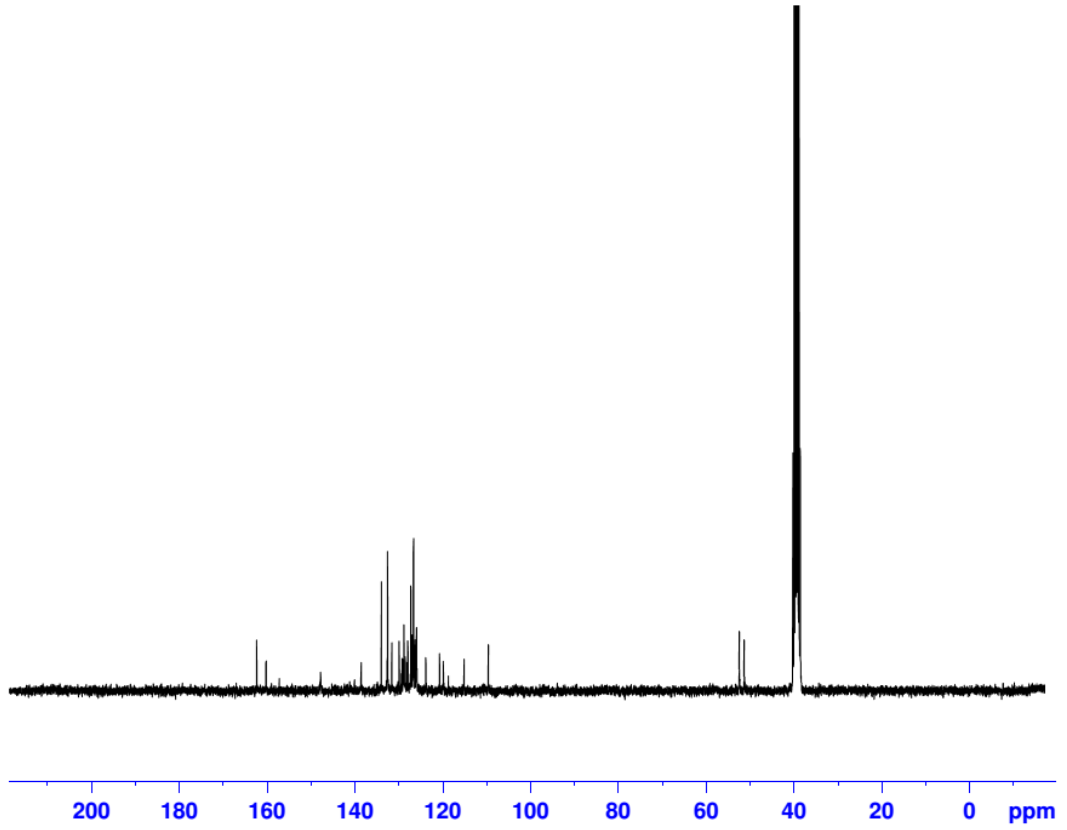
Ek Şekil 1. 11. Difenil  $[L_2(BPh_2)_3]$  bor kompleksinin  $^1H$ -NMR spektrumu



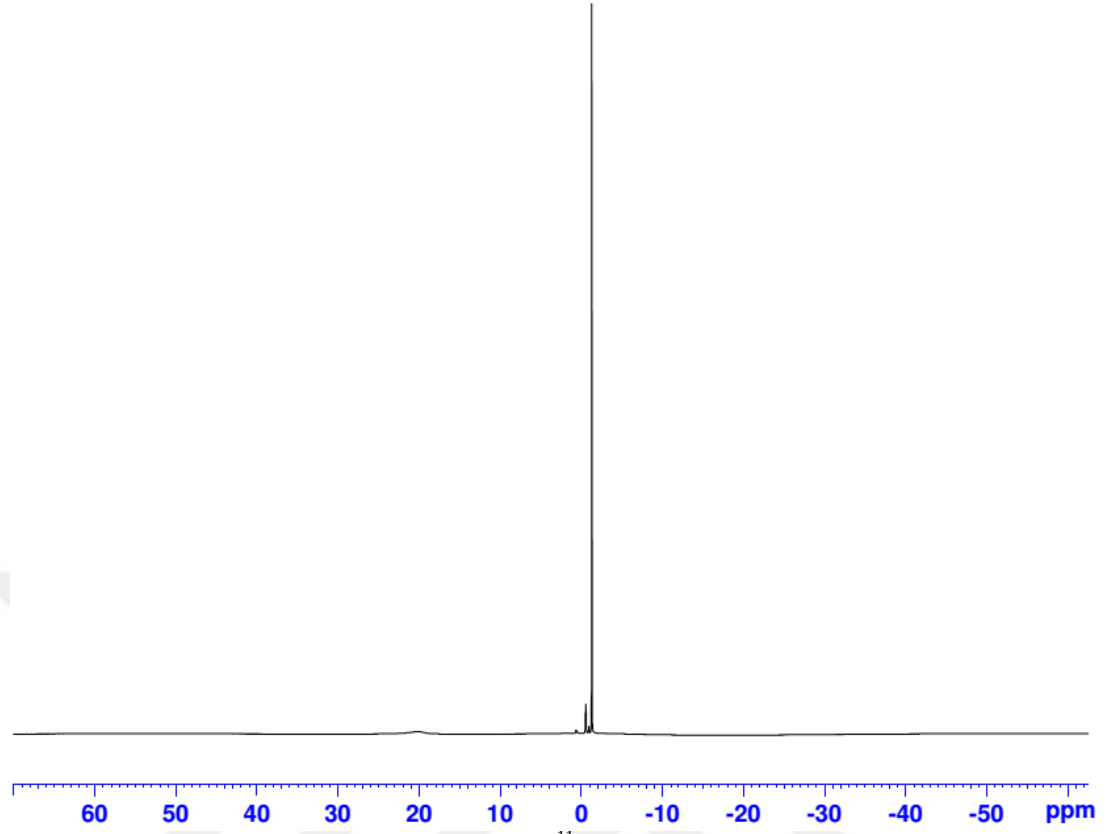
Ek Şekil 1. 12. Difenil  $[L_2(BPh_2)_3]$  bor kompleksinin  $^{13}C$ -NMR spektrumu



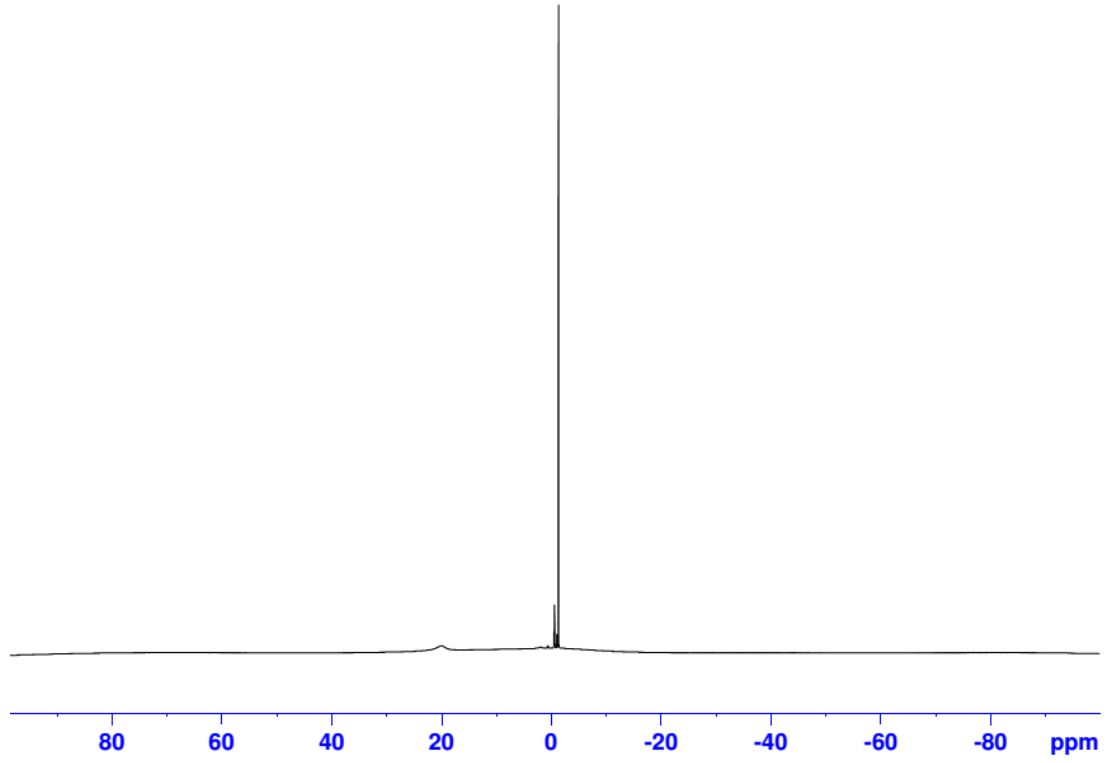
Ek Şekil 1. 13. Difenil  $[L_3(BPh_2)_3]$  bor kompleksinin  $^1H$ -NMR spektrumu



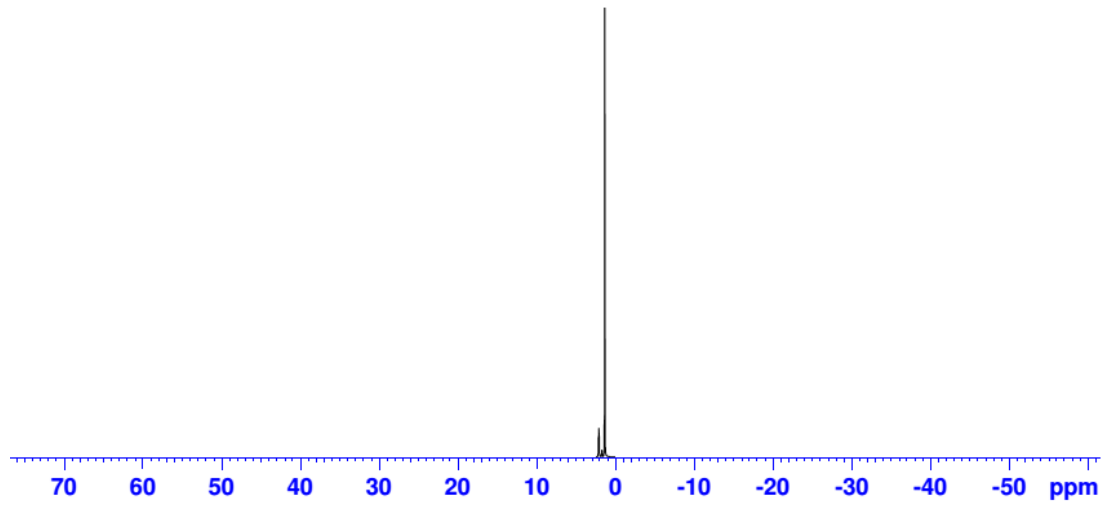
Ek Şekil 1. 14. Difenil  $[L_4(BPh_2)_3]$  bor kompleksinin  $^{13}C$ -NMR spektrumu



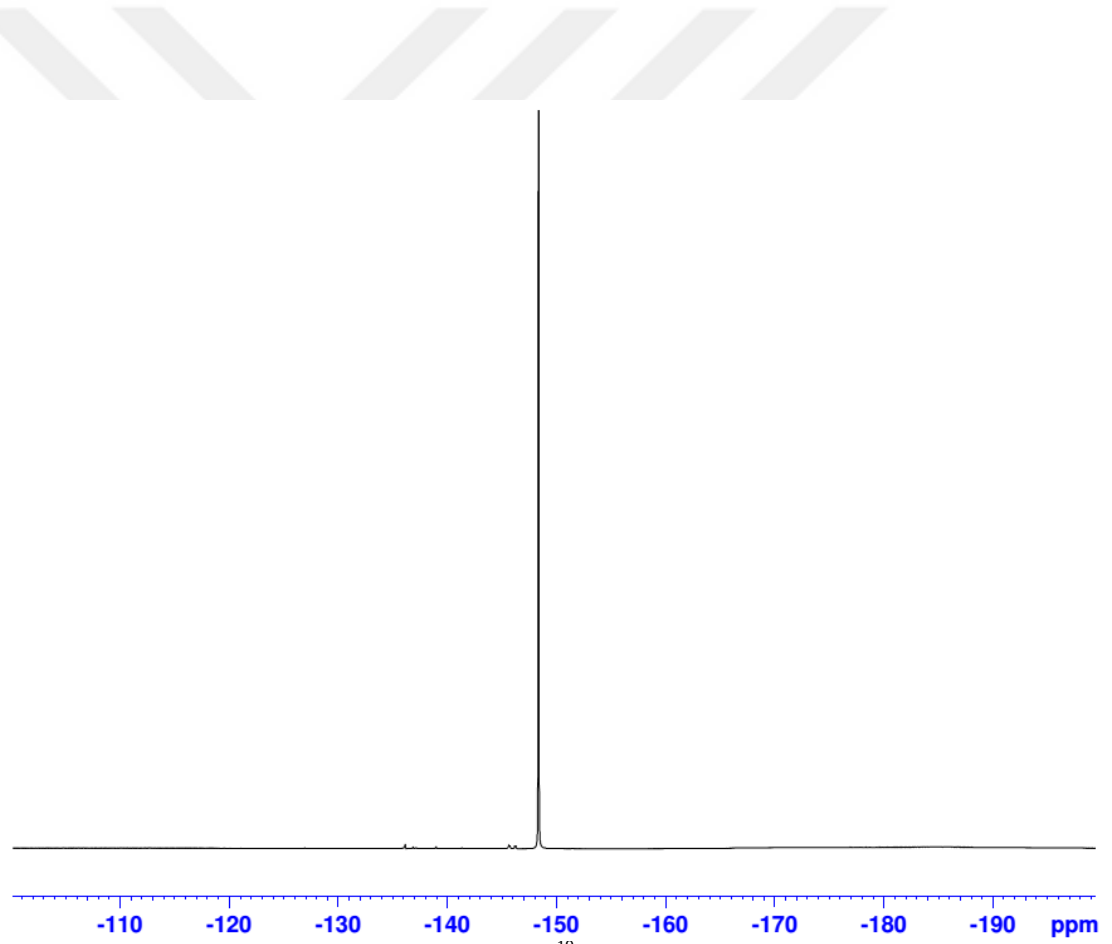
Ek Şekil 1. 15. Diflor  $[\text{L}_1(\text{BF}_2)_3]$  bor kompleksinin  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu



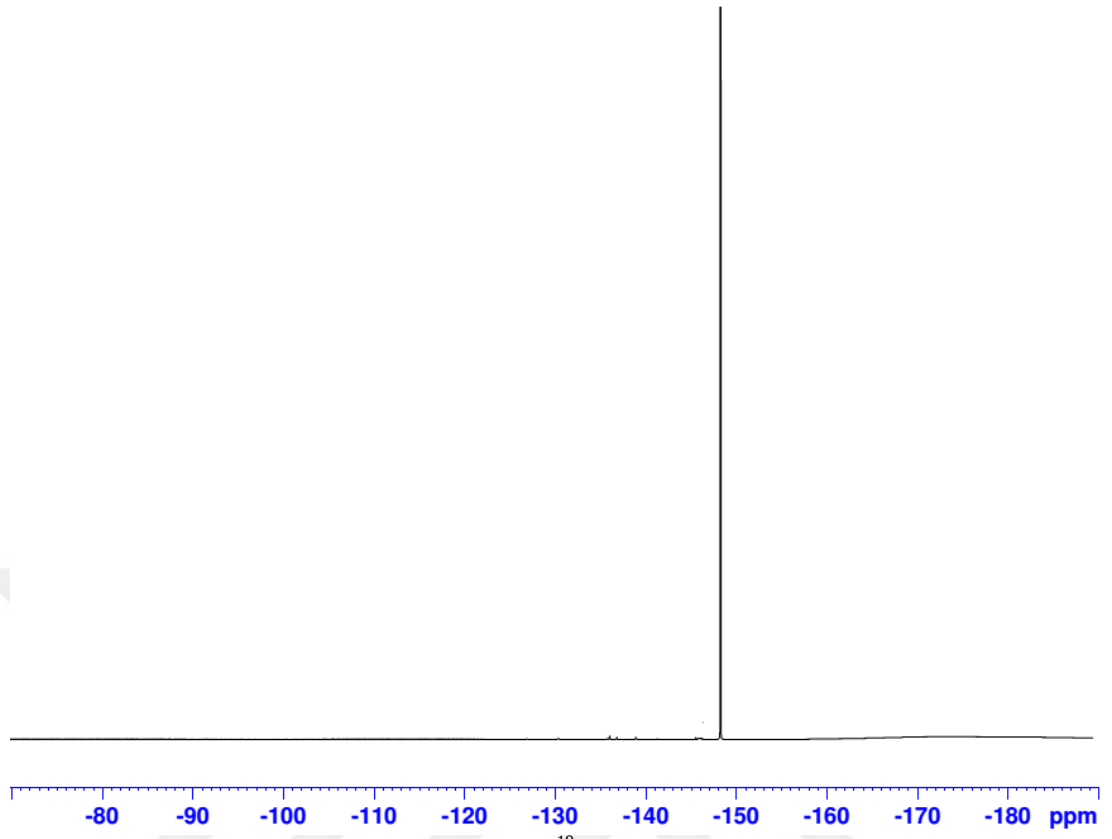
Ek Şekil 1. 16. Diflor  $[\text{L}_3(\text{BF}_2)_3]$  bor kompleksinin  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu



Ek Şekil 1. 17. Difenil  $[\text{L}_3(\text{BPh}_2)_3]$  bor kompleksinin  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu

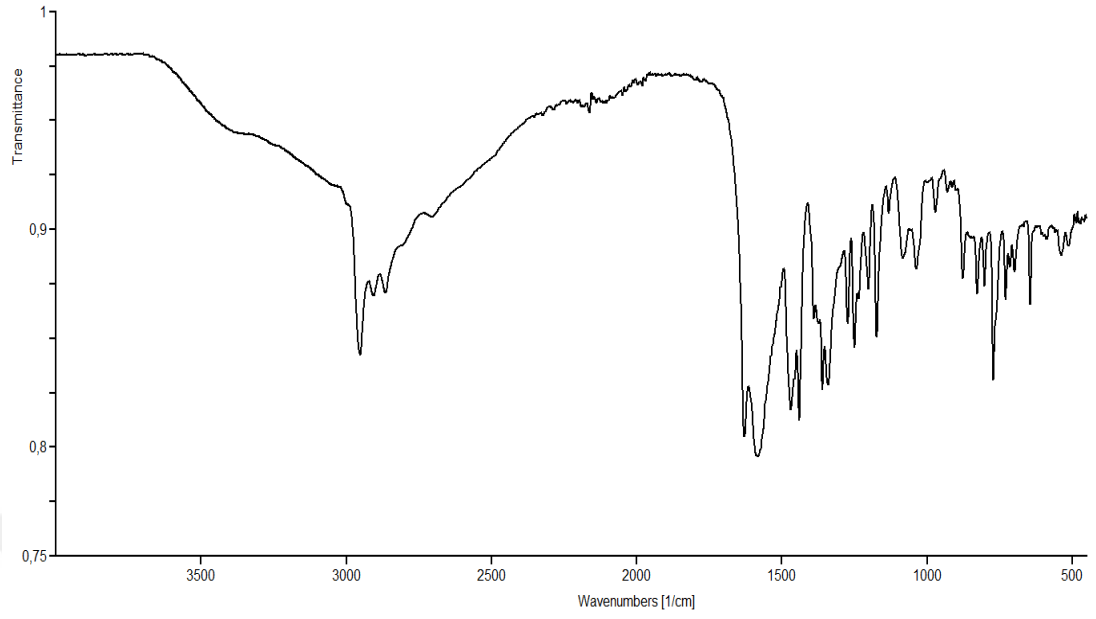


Ek Şekil 1. 18. Diflor  $[\text{L}_1(\text{BF}_2)_3]$  bor kompleksinin  $^{19}\text{F}$ -NMR spektrumu

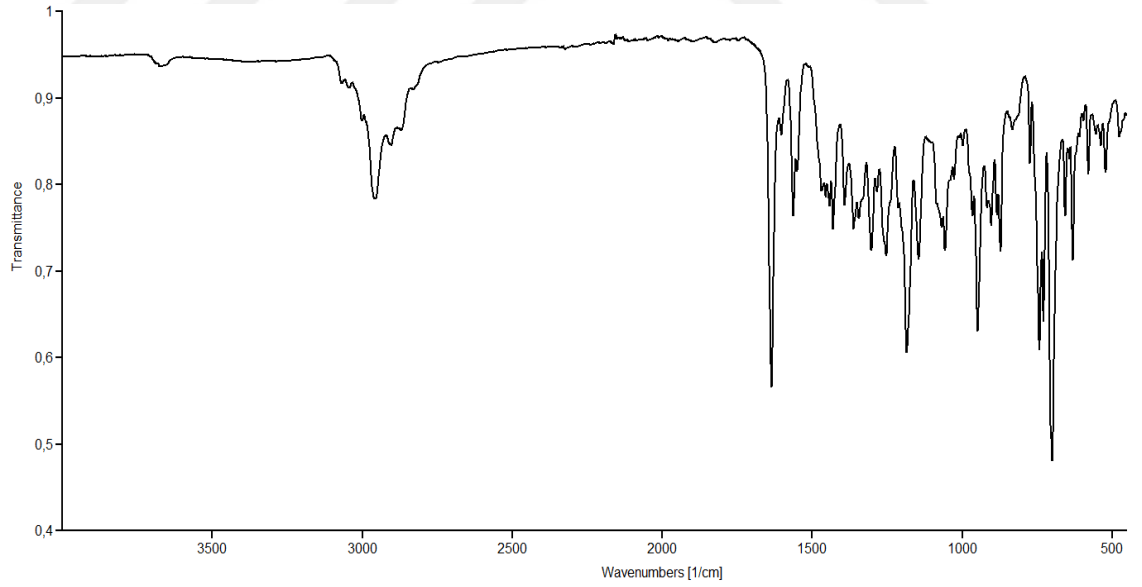


Ek Şekil 1. 19. Diflor  $[\text{L}_3(\text{BF}_2)_3]$  bor kompleksinin  $^{19}\text{F}$ -NMR spektrumu

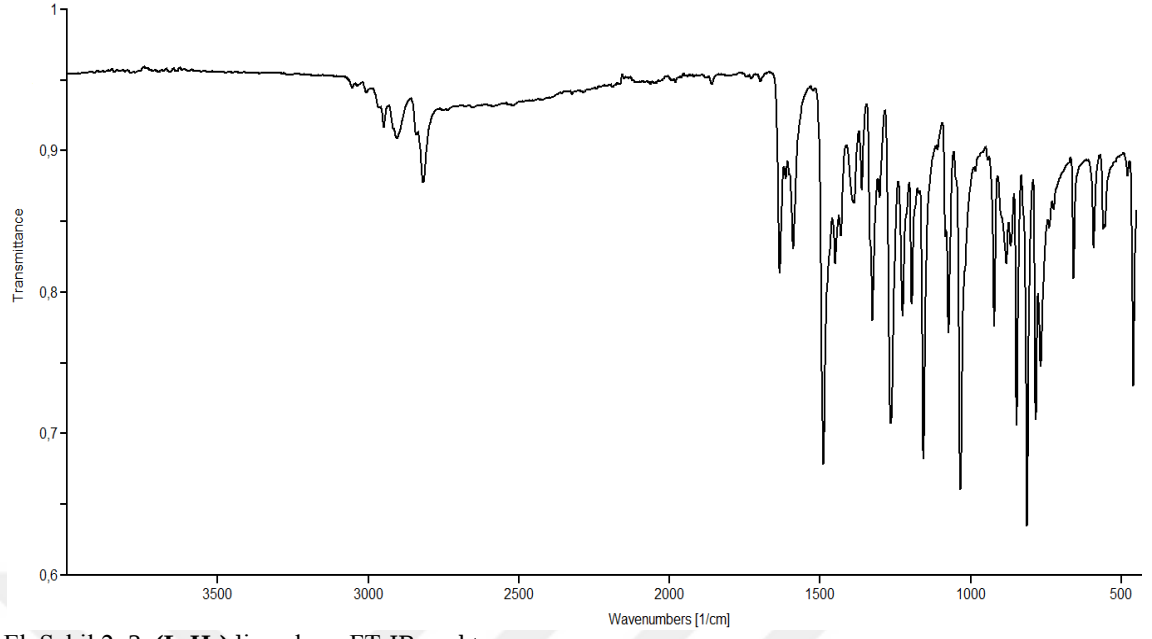
## EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



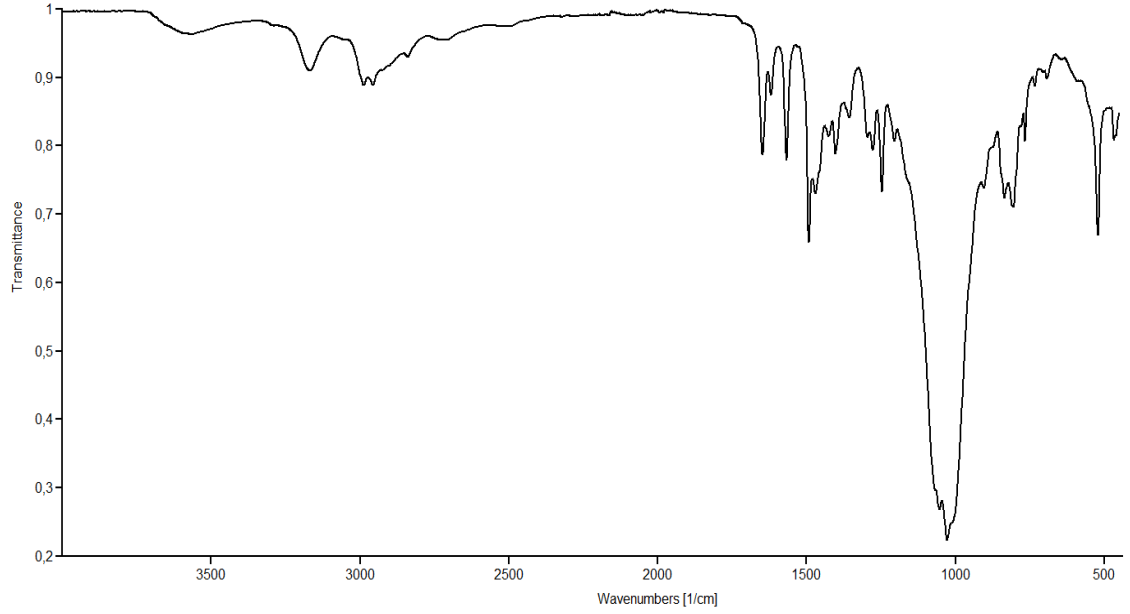
Ek Şekil 2. 1.  $(L_1H_3)$  ligandının FT-IR spektrumu



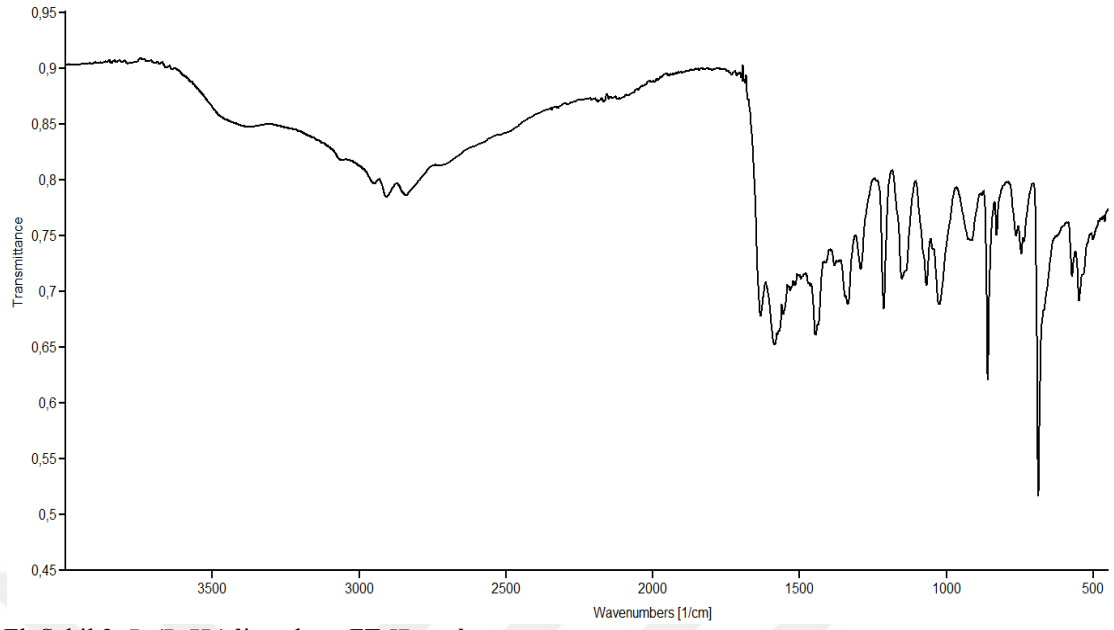
Ek Şekil 2. 2. Difenil  $[L_1(BPh_2)_3]$  bor kompleksinin FT-IR spektrumu



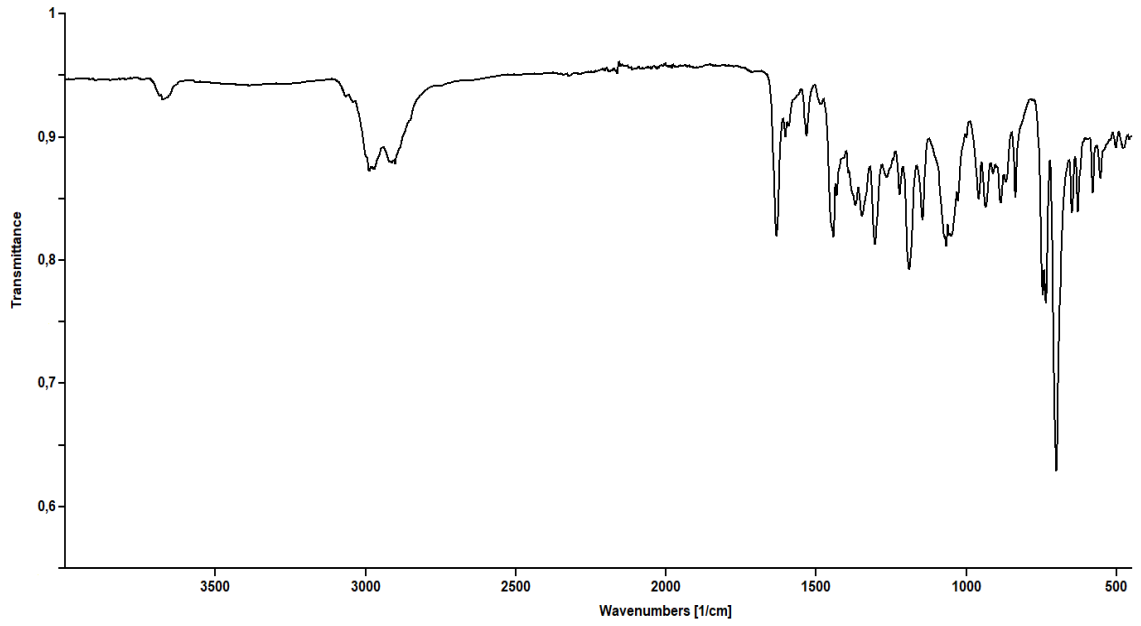
Ek Şekil 2. 3. ( $L_2H_3$ ) ligandının FT-IR spektrumu



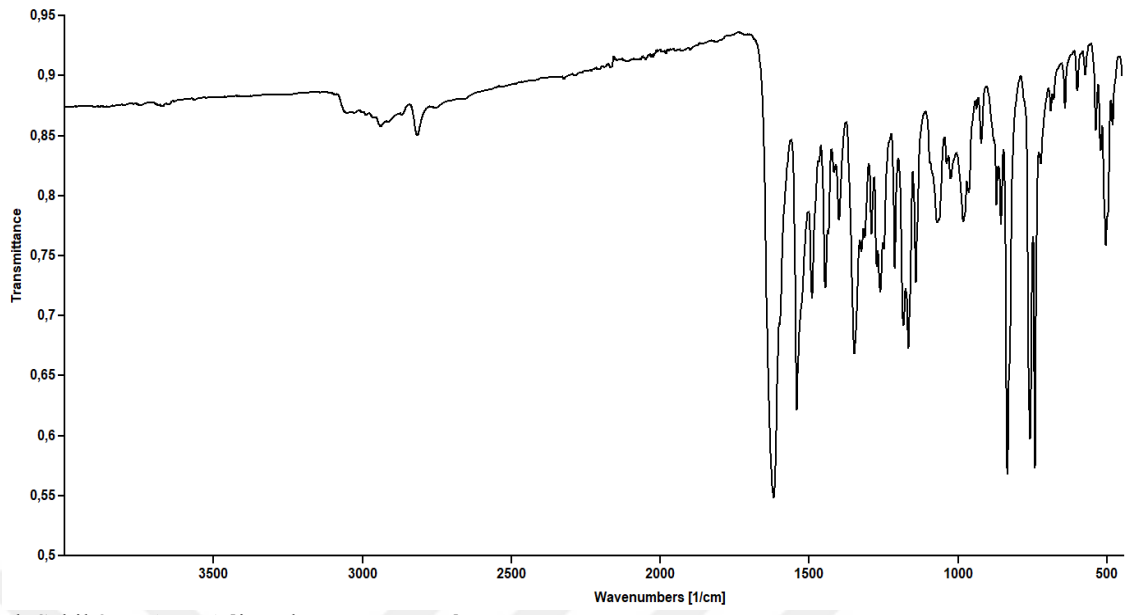
Ek Şekil 2. 4. Diflor [ $L_1(BF_2)_3$ ] bor kompleksinin FT-IR spektrumu



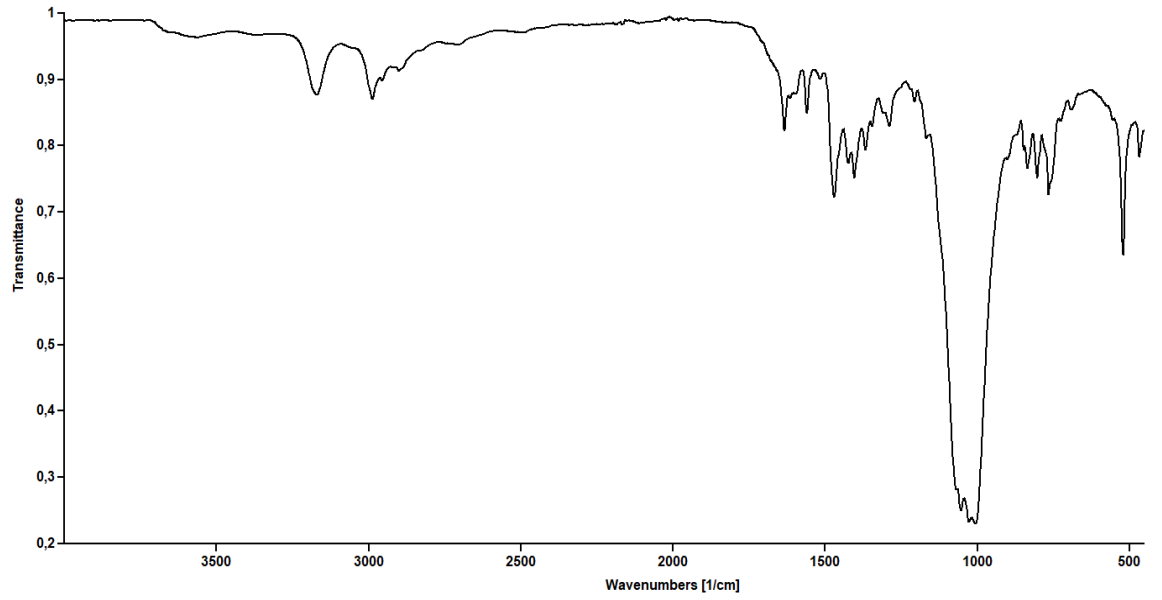
Ek Şekil 2. 5. ( $L_3H_3$ ) ligandının FT-IR spektrumu



Ek Şekil 2. 6. Difenil [ $L_3(BPh_2)_3$ ] bor kompleksinin FT-IR spektrumu

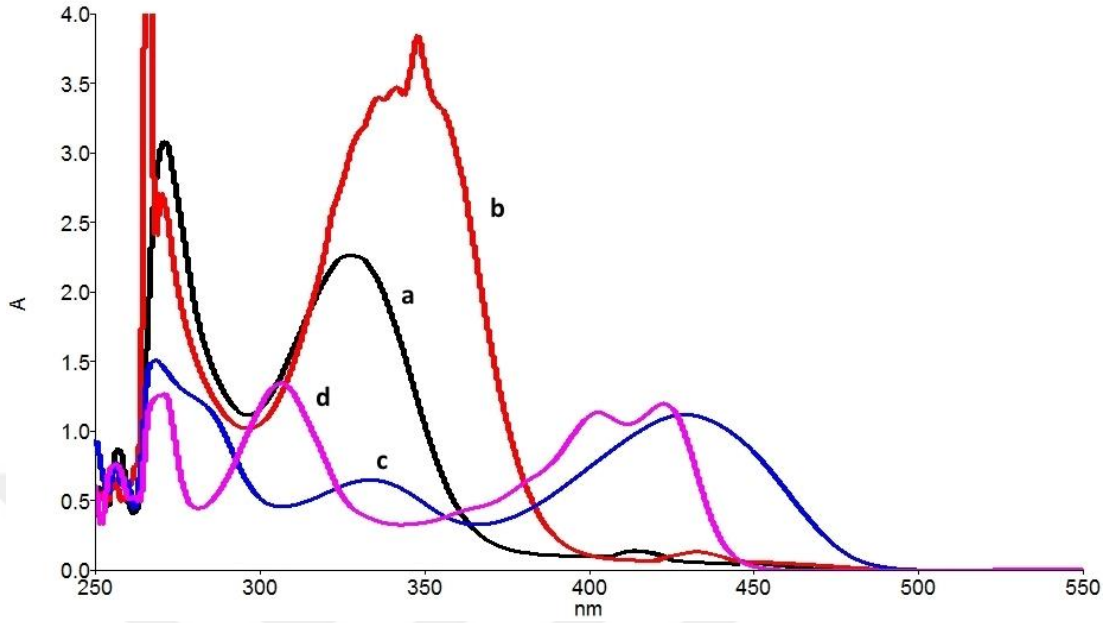


Ek Şekil 2. 7. ( $L_4H_3$ ) ligandının FT-IR spektrumu

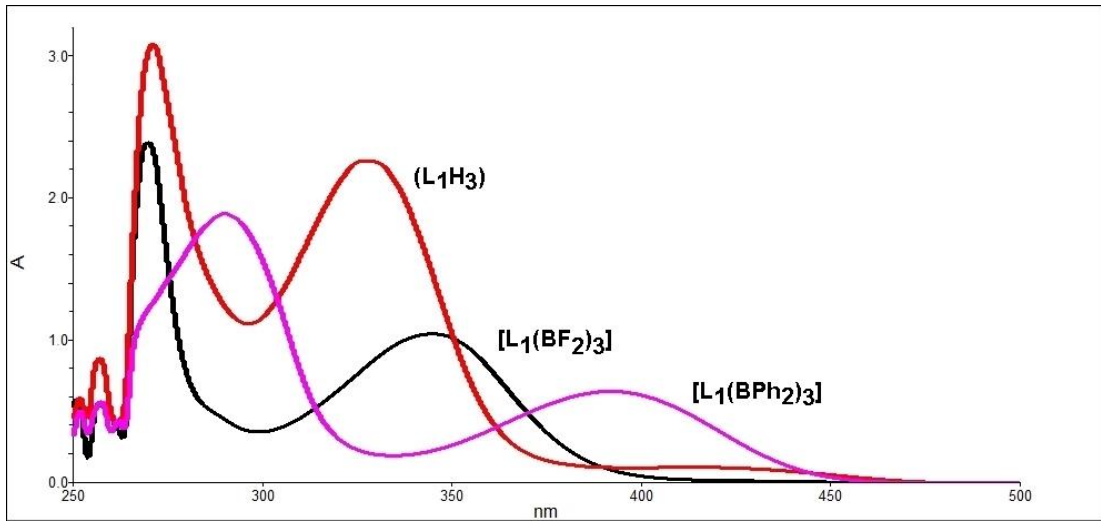


Ek Şekil 2. 8. Diflor  $[L_4(BF_2)_3]$  bor kompleksinin FT-IR spektrumu

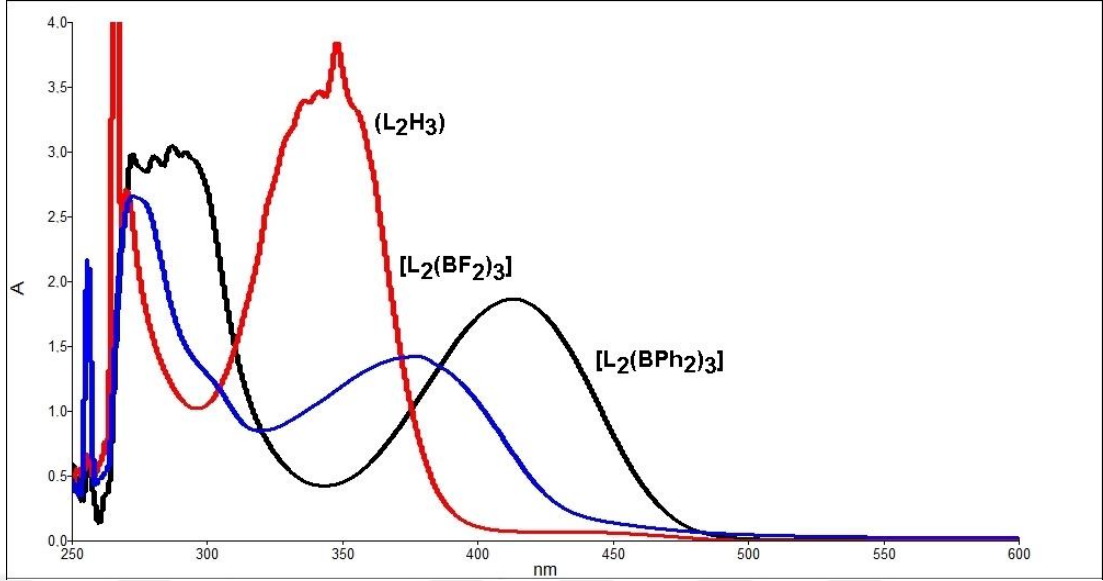
### EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV Spektrumları



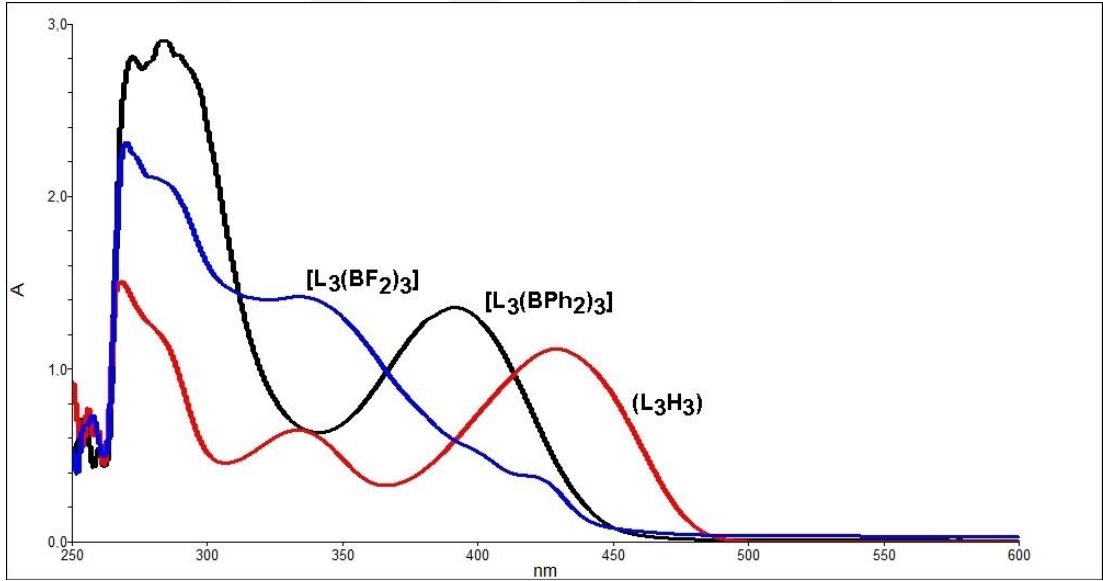
Ek Şekil 3. 1. Ligandların (a: ( $L_1H_3$ ); b: ( $L_2H_3$ ); c: ( $L_3H_3$ ); d: ( $L_4H_3$ )) UV spektrumları



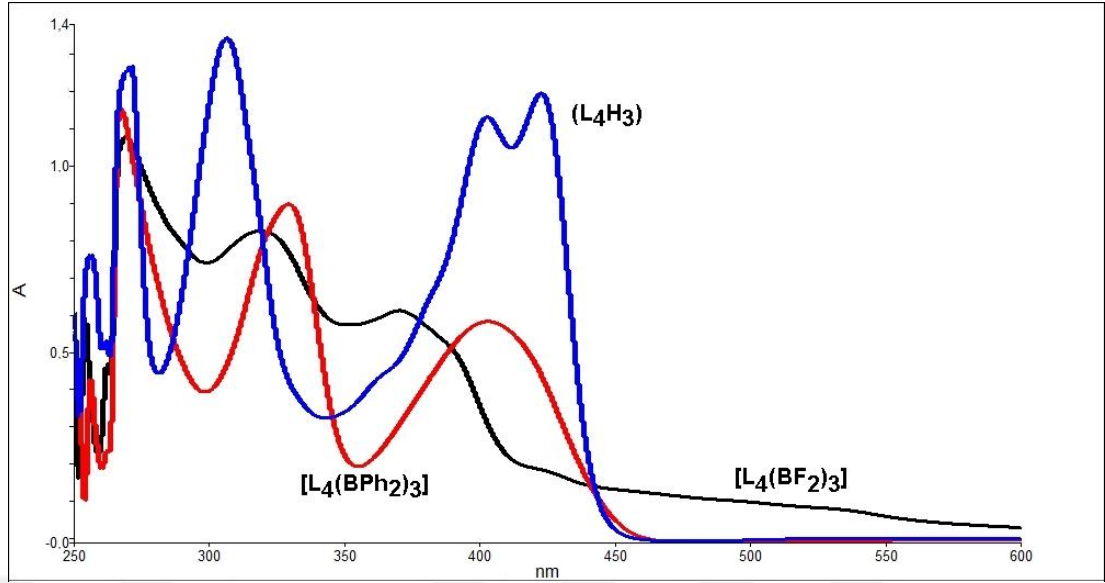
Ek Şekil 3. 2. ( $L_1H_3$ ), [ $L_1(BF_2)_3$ ] ve [ $L_1(BPh_2)_3$ ] DMF içindeki UV spektrumları



Ek Şekil 3. 3.  $(L_2H_3)$ ,  $[L_2(BF_2)_3]$  ve  $[L_2(BPh_2)_3]$  DMF içindeki UV spektrumları

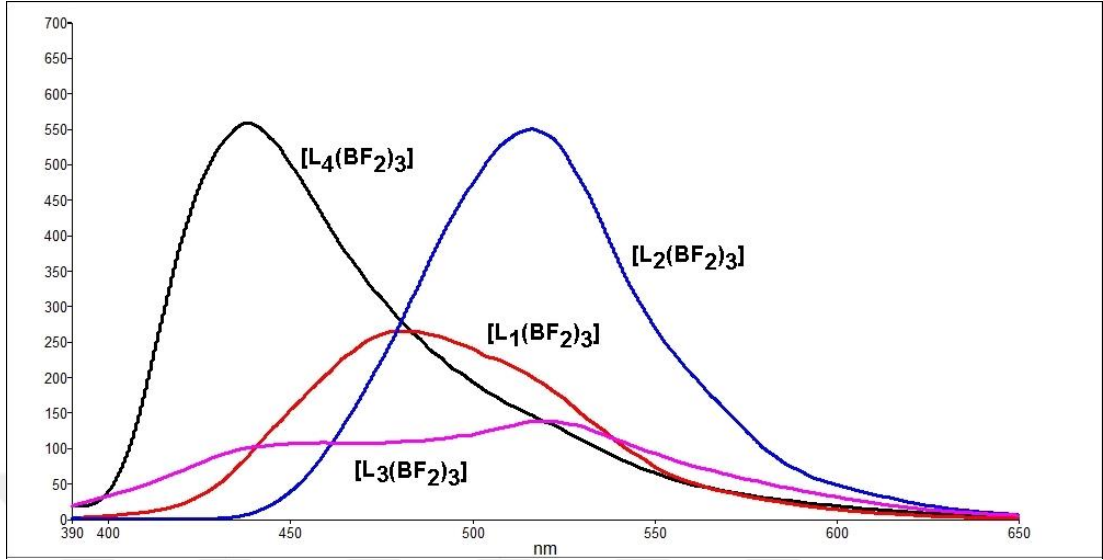


Ek Şekil 3. 4.  $(L_3H_3)$ ,  $[L_3(BF_2)_3]$  ve  $[L_3(BPh_2)_3]$  DMF içindeki UV spektrumları

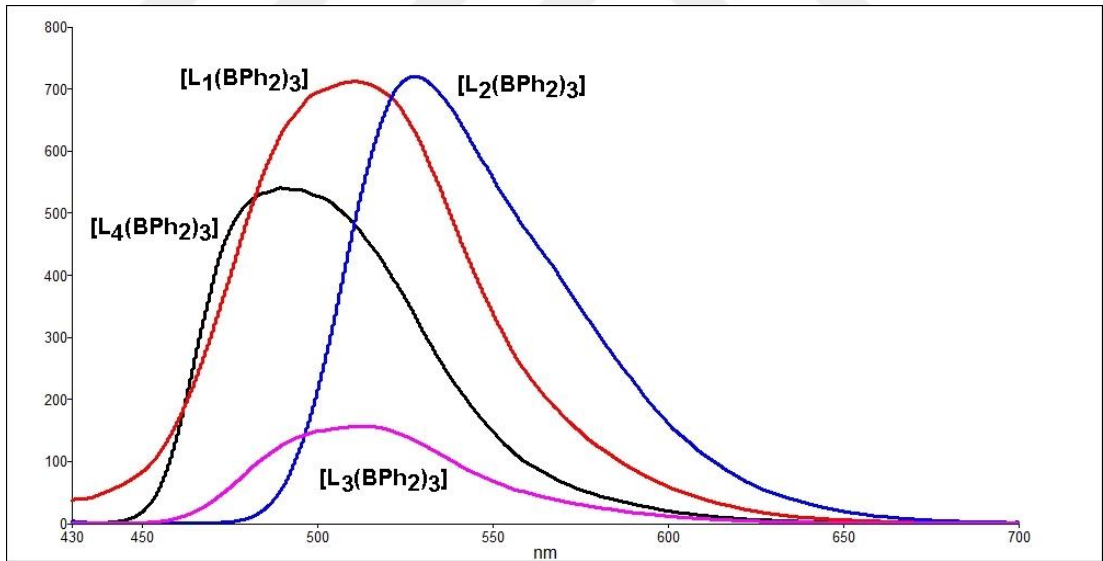


Ek Şekil 3. 5.  $[L_4H_3]$ ,  $[L_4(BF_2)_3]$  ve  $[L_4(BPh_2)_3]$  DMF içindeki UV spektrumları

#### EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin Emisyon Spektrumları

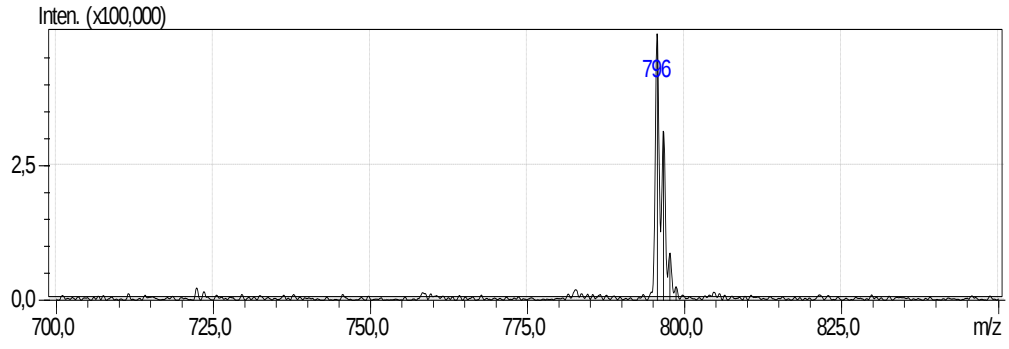


Ek Şekil 4. 1.  $[L_{(1-4)}(BF_2)_3]$  komplekslerinin  $CHCl_3$  içindeki Emisyon spektrumları

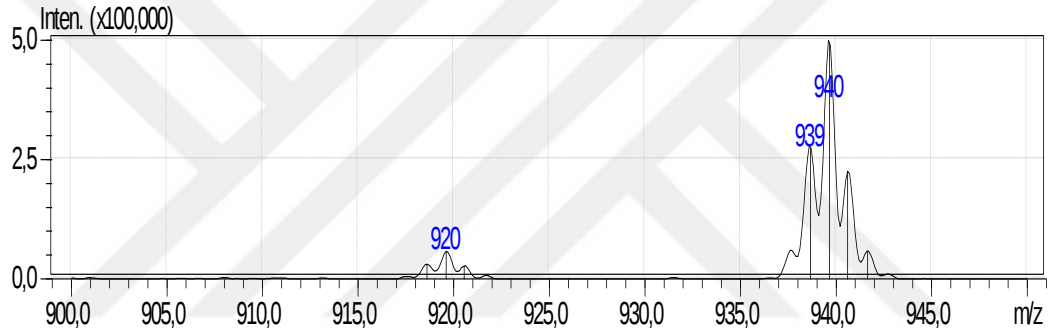


Ek Şekil 4. 2.  $[L_{(1-4)}(BPh_2)_3]$  komplekslerinin  $CHCl_3$  içindeki Emisyon spektrumları

## EK 5 Sentezlenen Bileşiklerin Kütle Spektrumları



Ek Şekil 5. 1.  $[L_1H_3]$  bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



Ek Şekil 5. 2.  $[L_1(BF_2)_3]$  bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu