

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

DOKTORA TEZİ

**POLİMER GRUP İÇEREN BOR BİLEŞİKLERİ VE
UYGULAMALARI**

Rahime SÖYLEMEZ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2023**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Bor	4
1.2. Boronik Asitler	5
1.2.1. Asit-baz etkileşimleri	5
1.2.2. Supramoleküler kimyada kullanılan boronik asitler.....	6
1.3. Boronat Esterler	7
1.4. Bor İçeren Polimerler	9
1.4.1. Ana zincir tipi işlevselleştirilmiş bor polimerler.....	10
1.4.2. Yan zincir tipi işlevselleştirilmiş bor polimerler	12
1.4.3. Bor içeren monomerlerin polimerizasyonu	12
1.5. Bor İçeren Polimerlerin Uygulamaları	13
1.6. Ketonların Katalitik Hidrojen Transferi	14
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	17
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	47
3.1. Materyal.....	47
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	47
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar.....	47
3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	49
3.2. Yöntem.....	50
3.2.1. Birinci grup bileşiklerinin sentezi	50
3.2.1.1. Boronat esterinin (1) sentezi.....	50
3.2.1.2. Üç koordineli bor içeren poli(ε-kaprolakton) (PCL-B) (2) sentezi.....	51
3.2.1.3. Üç koordineli bor içeren poli(L-Laktid) (PLLA-B) (3) sentezi.....	52
3.2.1.4. Dört-koordineli bor içeren poli(ε-kaprolakton) (PCL-B←N) (4) polimerinin hazırlanması.....	52
3.2.1.5. Dört-koordineli bor içeren poli(ε-kaprolakton) (PCL-B←N) (5) polimerinin hazırlanması.....	53
3.2.1.6. Dört-koordineli bor içeren poli(ε-kaprolakton) (PCL-B←N) (6) polimerinin hazırlanması.....	54
3.2.1.7. Dört-koordineli bor içeren poli(L-laktid) (PLLA-B←N) (7) polimerinin hazırlanması.....	56
3.2.1.8. Dört-koordineli bor içeren poli(L-laktid) (PLLA-B←N) (8) polimerinin hazırlanması.....	56
3.2.1.9. Dört-koordineli bor içeren poli(L-laktid) (PLLA-B←N) (9) polimerinin hazırlanması.....	57
3.2.2. İkinci grup bileşiklerinin sentezi	59
3.2.2.1. Bor içeren Schiff bazı ligandının sentezi (1)	59
3.2.2.2. Bor içeren Schiff bazı ligandının sentezi (2)	60
3.2.2.3. N→B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (1a) sentezi.....	60
3.2.2.4. N→B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (1b) sentezi.....	62
3.2.2.5. N→B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (2a) sentezi.....	63
3.2.2.6. N→B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (2b) sentezi.....	65
3.2.3. Üçüncü grup bileşiklerinin sentezi.....	66
3.2.3.1. Bor bazlı polimer sentezi (1)	66
3.2.3.2. Boronat ester bazlı polimerlerin sentezi (2)	67
3.2.3.3. Boronat ester bazlı polimerlerin sentezi (3)	68
3.2.3.4. Boronat ester bazlı polimerlerin sentezi (4)	70

3.2.3.5. Boronat ester bazlı polimerlerin sentezi (5)	71
3.2.4. İkinci grup bileşikler ile ketonların katalitik hidrojen transferi	72
3.2.4.1. Ketonların katalitik hidrojen transferi için genel prosedür	72
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	73
4.1. Birinci Grup Bileşiklerinin Bulguları ve Tartışmaları	73
4.1.1. Sentez ve karakterizasyon	73
4.1.2. Spektroskopik özellikler	75
4.2. İkinci Grup Bileşiklerinin Bulguları ve Tartışmaları	97
4.2.1. Sentez ve karakterizasyon	97
4.2.2. Spektroskopik çalışmalar	99
4.2.3. Ketonların katalitik transfer hidrojenasyonu	119
4.3. Üçüncü Grup Bileşiklerinin Bulguları ve Tartışmaları	122
4.3.1. Sentez ve karakterizasyon	122
4.3.2. Spektroskopik çalışmalar	123
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	139
KAYNAKLAR	142
ÖZGEÇMİŞ	152



ÖZET

Doktora Tezi

POLİMER GRUP İÇEREN BOR BİLEŞİKLERİ VE UYGULAMALARI

Rahime SÖYLEMEZ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ

Yıl: 2023, Sayfa: 150

Lewis asidik bor merkezlerine sahip bor bileşikleri, geniş uygulama alanlarına sahip olmaları nedeniyle her geçen gün akademik camianın ilgisini çekmektedir. Eşsiz özellikleri ve farklı kimyasal yapıları nedeniyle yeni kimyasal bileşiklerin geliştirilmesinde muazzam bir etkiye sahiptir ve erişilebilir karmaşık moleküllerin yapı iskeleti kapsamını genişletmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalar da polimer grup içeren bor bileşiklerinin kontrollü/canlı polimerizasyon, halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve diğer polimerizasyon teknikleri yoluyla mükemmel bir şekilde sentezlenebileceğini açıkça göstermektedir. Burada, bor sınıfının önemli bir üyesi olan polimer grubu içeren bor bileşikleri gözden geçirilmiştir. İlk olarak, iyi tanımlanmış yapılara sahip üç koordineli bor bazlı biyolojik olarak parçalanabilen poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ve poli(L-laktid) (PLLA) polimerleri ve bunların B $\leftarrow$ N koordinasyon bağları içeren dört koordineli formları sentezlendi. Sentezlenen boronat ester ve polimerleri, elementel analiz, NMR (^1H , ^{13}C ve ^{11}B) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve LC-MS/MS spektrometrisi ile karakterize edildi. Bununla birlikte, bor polimerlerinin termal ve morfolojik davranışları TG-DTA, DTG ve SEM teknikleri ile incelenmiştir. İkinci olarak, bor içeren yeni salen ligandları ve bunların N $\rightarrow$ B koordinasyon bağları içeren dört-koordineli bor bazlı polimerleri uygun koşullar altında sentezlendi. Sentezlenen bor içeren salen ligandları ve karşılık gelen N $\rightarrow$ B koordinasyon bağları içeren dört-koordineli polimerlerin yapıları erime noktası, elementel analiz, LC-MS/MS spektrometre, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve NMR (^1H , ^{13}C ve ^{11}B) spektroskopisi ile aydınlatıldı. Sentezlenen bor içeren salen ligandları ve bunların N $\rightarrow$ B koordinasyon bağları içeren polimerleri uygun koşullar altında çeşitli aromatik ketonların transfer hidrojenasyonunda yeni organokatalizörler olarak kullanımı test edildi. Tüm katalitik sonuçlar göz önüne alındığında, salen ligandlarının ve bunların N $\rightarrow$ B koordinasyon bağları içeren dört-koordineli bor bazlı polimerlerin gelecekte transfer hidrojenasyonu için uygun organokatalizörler olduğu görülmüştür. Üçüncü olarak da polimer grup içeren boronik asit ve boronat ester bazlı polimerler sentezlendi. Sentezi gerçekleştirilen boronik asit ve boronat ester bazlı polimerlerin yapıları, NMR (^1H , ^{13}C ve ^{11}B) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, floresan spektroskopisi ve LC-MS/MS spektrometrisi ile karakterize edildi.

ANAHTAR KELİMELELER: Boronat ester, Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP), Bor polimer, Sentez, Spektroskopi

ABSTRACT

PhD Thesis

BORON COMPOUNDS CONTAINING POLYMER GROUP AND THEIR APPLICATIONS

Rahime SÖYLEMEZ

HarranUniversity
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Year: 2023, Page: 150

Boron compounds with Lewis acidic boron centers attract the attention of the academic community day by day due to their wide application areas. Due to its unique properties and different chemical structures, it has tremendous influence in the development of new chemical compounds and broadened the scope of the skeleton of accessible complex molecules. Recent studies clearly show that boron compounds containing polymeric groups can be perfectly synthesized through controlled/live polymerization, ring-opening polymerization (ROP) and other polymerization techniques. Here, boron compounds containing polymer group, which is an important member of the boron class, have been reviewed. First, tri-coordinated boron-based biodegradable poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and poly(L-lactide) (PLLA) polymers with well-defined structures and their tetra-coordinated forms containing B $\leftarrow$ N coordination bonds were synthesized. The newly synthesized boronate ester and polymers were characterized by elemental analysis, NMR (^1H , ^{13}C , and ^{11}B) spectroscopy, FT-IR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, fluorescence spectroscopy, and LC-MS/MS spectrometry. The thermal and morphological behavior of the boron polymers were studied by TG-DTA, DTG, and SEM techniques. Secondly, boron-containing salen ligands and their tetra-coordinated boron-based polymers containing N $\rightarrow$ B coordination bonds were synthesized under suitable conditions. Structures of synthesized boron-containing salen ligands and tetra-coordinated polymers containing corresponding N $\rightarrow$ B coordination bonds, melting point, elemental analysis, LC-MS/MS spectrometry, FT-IR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy and NMR (^1H , ^{13}C and ^{11}B NMR) spectroscopy was illuminated. The use of synthesized boron-containing salen ligands and their polymers containing N $\rightarrow$ B coordination bonds as novel organocatalysts in the transfer hydrogenation of various aromatic ketones under suitable conditions were tested. Considering all the catalytic results, salen ligands and tetra-coordinated boron-based polymers containing their N $\rightarrow$ B coordination bonds appear to be suitable organocatalysts for future transfer hydrogenation. And thirdly, boronic acid and boronate ester-based polymers containing polymer groups were synthesized. Structures of synthesized boronic acid and boronate ester-based polymers were characterized by NMR (^1H , ^{13}C , and ^{11}B) spectroscopy, FT-IR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, fluorescence spectroscopy, and LC-MS/MS spectrometry.

KEYWORDS: Boronate ester, Ring-opening polymerization (ROP), Boron polymers, Synthesis, Spectroscopy

TEŞEKKÜR

Güler yüzlü ve muhteşem enerjisiyle her daim yanımda olan gerek akademik gerek her türlü sıkıntıma sabırla ve samimiyetle destek olan, güzel kalbi ve kişiliğiyle her adımda yol gösteren ve daha iyisini yapmak için motive eden sevgili hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet KILIÇ'a

Temel bilim çalışmanın önemini ve güzelliğini hatırlatan, engin bilgisinden çok etkilendiğim ve hakkını asla ödeyemeyeceğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ'ye

Çalışmalarında her türlü tecrübelerini, tavsiyelerini benimle paylaşan ve hakkını asla ödeyemeyeceğim yardımsever hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR'a

Tez izleme jürisinde bulunan öneri ve yorumlarıyla katkıda bulundukları için Doç. Dr. Mustafa ÖZEN'e

Sentezlenen bor bileşikleri ve bor polimerlerin katalizör olarak etkinliklerini belirleme çalışmalarında ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde yardımcı olan Sayın Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR'e ve Sayın Doç. Dr. Emine Özge KARACA hocalarıma da çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında her türlü tecrübe ve tavsiyelerini benimle paylaşan arkadaşlarıma, çalışmamın her basamağında yanımda olduğunu hissettiren ve her panik anımda beni sakinleştiren aileme, bu tezi sayesinde tamamlayabildiğim ve her zaman yanımda olan annem Remziye YAVUZ'a ve eşim Kenan SÖYLEMEZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tezin bir bölümü Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 1002-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında 121Z844 nolu proje ile desteklenmiştir. Projemize verdiği destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve çalışanlarına teşekkürlerimizi sunuyoruz.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Sudaki boronik asitlerin asit-baz dengesi	6
Şekil 1.2. Bazı boronat esterlerin sentez yöntemi.....	7
Şekil 1.3. Hidroborasyon polimerizasyonu yoluyla bor içeren konjuge polimerler	11
Şekil 1.4. Hidroborasyon polimerizasyonu yoluyla konjuge bor polimerleri.....	12
Şekil 1.5. Aromatik ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu için bor bazlı katalizörler.....	16
Şekil 2.1. Bileşikler (3, 5, 7) için sentetik yol (i) DMF, K ₂ CO ₃ , r.t.; (ii) Etanol, reflux; (iii) THF, reflux	18
Şekil 2.2. Schiff bazı ligandları ile katekol spiroboratların önerilen yapısı.....	19
Şekil 2.3. Boronat ester ile modifiye edilmiş Fe ₃ O ₄ @APTES-B _{1,2} nanoparçacıklarının sentezi....	20
Şekil 2.4. Önerilen ferrosen bazlı boronat esterinin (FeBE) sentezi	20
Şekil 2.5. Önerilen boronat esterlerinin sentez yolu	21
Şekil 2.6. Bileşik 1 ve 2'nin sentetik yolları ve moleküler yapıları.....	22
Şekil 2.7. Formilfenil boronat esterlerinin (2a-2c) sentezi.....	22
Şekil 2.8. Boronat esterlerin (1-3) sentezi.....	23
Şekil 2.9. Polimer 1 ve 2'nin sentezi.....	24
Şekil 2.10. MIDA bor polimerleri.....	25
Şekil 2.11. BF ₂ dbmPCL, BF ₂ dbmPCL-PLA ve BF ₂ dbmPCL-PLLA polimerlerinin sentezi.....	26
Şekil 2.12. Amorf B-N bağ ağlarının sentezi	27
Şekil 2.13. Organobor polimerinin kimyasal yapıları	28
Şekil 2.14. Organoboron monomerinin sentez mekanizması	28
Şekil 2.15. Poli [4-bis(pentafluorofenil) borilstiren] hazırlanması.....	29
Şekil 2.16. Organoboran polimerik Lewis asitlerinin hazırlanması.....	29
Şekil 2.17. P1 ve P2 polimerlerinin sentezi.....	30
Şekil 2.18. Monomer M1 ve kopolimerler P1-P4'ün sentezi.....	31
Şekil 2.19. PVPBA ve PVPBA- <i>b</i> -PS nanosferlerinin sentetik yolu	31
Şekil 2.20. Konjuge polimerlerin (P-4P, P-2P2F, ve P-4F) sentezi.....	32
Şekil 2.21. Fenilboronik asit yüklü halkalı karbonatlardan kopolimerlerin sentezi.....	33
Şekil 2.22. Polimer 1 ve 2'nin sentezi.....	33
Şekil 2.23. Kristal polimerlerin sentezi.....	34
Şekil 2.24. Konjuge poli (boronat ester)'lerin sentezi.....	35
Şekil 2.25. Monomer, homopolimer ve kopolimerlerinin önerilen yapıları.....	36
Şekil 2.26. β-Diketonate ligand, bor başlatıcı ve polimerin (bnmOH (3), BF ₂ bnmOH (7), ve BF ₂ bnmPLA (11)) temsili sentezi.....	36
Şekil 2.27. Homopolimer P(GMMA-PBA) 'nin sentez yolu.....	37
Şekil 2.28. Salen ligandlarının asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanımı	38
Şekil 2.29. Ligand ve üç/dört koordineli kiral dioksaborinan bileşiklerinin önerilen yapıları	38
Şekil 2.30. Sentezlenen boronat esterlerin (B ₄ ve B ₄ N) önerilen yapısı	39
Şekil 2.31. Kiral boronat komplekslerinin önerilen yapısı.....	40
Şekil 2.32. Polimere bağlı oksazaborolidin katalizörünün (4) hazırlanması.....	41
Şekil 2.33. Bor türevlerinin BL1 ile önerilen reaksiyonları.....	42
Şekil 2.34. 1a ve 1b'nin kimyasal yapısı	42
Şekil 2.35. Polibenzoksazinlerin (PBZs) genel gösterimi	43
Şekil 2.36. PPO ₉₀₀ -Bz ve PPO ₆₀₀ -Bz sentezi ve bunların PhB(OH) ₂ ile eşzamanlı kütleme ve reaksiyonları.....	44
Şekil 2.37. PNIPAM rastgele kopolimerleri içeren son işlevli fenilboronik asit sentezinin şematik gösterimi ve bu polimerlerin çubuk benzeri M13 virüsüne aşılınması.....	45
Şekil 2.38. Bor polimerlerinin sentetik yolu.....	46
Şekil 3.1. Boronat esterinin sentezi (1)	50
Şekil 3.2. Boronat ester temelli polimer (PCL-B) (2) sentezi.....	51
Şekil 3.3. Üç koordineli bor içeren poli(L-Laktid) (PLLA-B) (3) sentezi	52
Şekil 3.4. Dört-koordineli bor içeren poli(ε-kaprolakton) (PCL-B←N) (4) polimerinin sentezi.....	53
Şekil 3.5. Dört-koordineli bor içeren poli(ε-kaprolakton) (PCL-B←N) (5) polimerinin sentezi.....	54

Şekil 3.6. Dört-koordineli bor içeren poli(ϵ -kaprolakton) (PCL-B $\leftarrow$ N) (6) polimerin sentezi.....	55
Şekil 3.7. Dört-koordineli bor içeren poli(L-laktid) (PLLA-B $\leftarrow$ N) (7) polimerin sentezi.....	56
Şekil 3.8. Dört-koordineli bor içeren poli(L-laktid) (PLLA-B $\leftarrow$ N) (8) polimerin sentezi.....	57
Şekil 3.9. Dört-koordineli bor içeren poli(L-laktid) (PLLA-B $\leftarrow$ N) (9) polimerin sentezi.....	58
Şekil 3.10. Bor içeren Schiff bazı ligandının sentezi (1)	59
Şekil 3.11. Bor içeren Schiff bazı ligandının sentezi (2)	60
Şekil 3.12. N $\rightarrow$ B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (1a) sentezi	61
Şekil 3.13. N $\rightarrow$ B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (1b) sentezi	62
Şekil 3.14. N $\rightarrow$ B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (2a) sentezi	64
Şekil 3.15. N $\rightarrow$ B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (2b) sentezi.....	65
Şekil 3.16. Önerilen bor bazlı polimerin yapısı (1)	67
Şekil 3.17. Önerilen boronat ester bazlı polimerlerin yapısı (2)	68
Şekil 3.18. Önerilen boronat ester bazlı polimerlerin yapısı (3)	69
Şekil 3.19. Önerilen boronat ester bazlı polimerlerin yapısı (4)	70
Şekil 3.20. Önerilen boronat ester bazlı polimerlerin yapısı (5)	71
Şekil 4.1. Boronat esterinin sentezi (1)	73
Şekil 4.2. Üç koordineli boronat ester polimerleri (PCL-B) (2) ve (PLLA-B) (3) ve bunlara karşılık gelen dört koordineli bor içeren polimerler PCL-B $\leftarrow$ N (4, 5, 6) ve PLLA-B $\leftarrow$ N (7, 8, 9) için sentetik yol	74
Şekil 4.3. Boronat esterinin (1) FT-IR spektrumu	76
Şekil 4.4. Üç ve dört-koordineli bor içeren PCL polimerlerinin (2, 4, 5, 6) FT-IR spektrumları... ..	76
Şekil 4.5. Üç ve dört-koordineli bor içeren PLLA polimerlerinin (3, 7, 8, 9) FT-IR spektrumları.....	77
Şekil 4.6. Boronat ester (1) , boronat ester bazlı (PCL-B) (2) ve (PLLA-B) (3) polimerlerinin CH ₂ Cl ₂ içindeki UV-Vis spektrumları.....	78
Şekil 4.7. Dört-koordineli bor içeren PCL-B $\leftarrow$ N (4, 5 ve 6) polimerlerin CH ₂ Cl ₂ içindeki UV-Vis spektrumları.....	78
Şekil 4.8. Dört-koordineli bor içeren PLLA-B $\leftarrow$ N'nin (7, 8 ve 9) polimerlerin CH ₂ Cl ₂ içerisindeki UV-Vis spektrumları	79
Şekil 4.9. Boronat ester (1) , üç koordineli bor içeren PCL-B (2) ve PLLA-B (3) polimerlerinin CH ₂ Cl ₂ içindeki floresans spektrumları.....	79
Şekil 4.10. Dört-koordineli bor içeren PCL-B $\leftarrow$ N (4, 5, 6) polimerlerinin CH ₂ Cl ₂ içindeki floresans spektrumları	80
Şekil 4.11. Dört-koordineli bor içeren PLLA-B $\leftarrow$ N (7, 8, 9) polimerlerinin CH ₂ Cl ₂ içindeki Floresans spektrumları.....	80
Şekil 4.12. Boronat esterinin (1) LC-MS/MS spektrumu.....	82
Şekil 4.13. Boronat esterinin (1) ¹¹ B NMR spektrumu.....	82
Şekil 4.14. Boronat esterinin (1) ¹³ C NMR spektrumu.....	83
Şekil 4.15. (a) boronat ester (1) , (b) boronat ester bazlı polimer (PCL-B) (2) ve (c) boronat ester bazlı polimer (PLLA-B) (3) 'ün ¹ H NMR spektrumları	85
Şekil 4.16. Üç koordineli bor içeren (PCL-B) (2) ve (PLLA-B) (3) polimerlerin GPC kromatogramı.....	87
Şekil 4.17. Dört-koordineli bor içeren polimerlerin ¹ H NMR spektrumları (a) PCL-B $\leftarrow$ N (4) , (b) PCL-B $\leftarrow$ N (5) ve (c) PCL-B $\leftarrow$ N (6)	90
Şekil 4.18. Dört-koordineli bor içeren polimerlerin ¹ H NMR spektrumları (a) PLLA-B $\leftarrow$ N (7) , (b) PLLA-B $\leftarrow$ N (8) ve (c) PLLA-B $\leftarrow$ N (9)	91
Şekil 4.19. (a) Trigonal düzlemsel PCL-B (2) ve (b) tetrahedral PCL-B $\leftarrow$ N (6) polimerlerinin ¹¹ B NMR spektrumları	92
Şekil 4.20. (a) Trigonal düzlemsel PLLA-B (3) ve (b) tetrahedral PLLA-B $\leftarrow$ N (9) polimerlerinin ¹¹ B NMR spektrumları.....	93
Şekil 4.21. Bor içeren PCL (sol taraf) ve PLLA (sağ taraf) polimerlerinin TG ve DTG grafikleri.....	95
Şekil 4.22. Bor içeren PCL (sol taraf) ve PLLA (sağ taraf) polimerlerinin DTA grafikleri.....	96
Şekil 4.23. Bor içeren PCL (sol taraf) ve PLLA (sağ taraf) polimerlerinin SEM görüntüleri.....	97
Şekil 4.24. Schiff bazı ligandları (1 ve 2) ve dört koordinasyonlu datif N $\rightarrow$ B bağları içeren bor polimerlerin (1a-b ve 2a-b) sentetik yolu	98
Şekil 4.25. Schiff bazı ligandının (1) FT-IR spektrumu.....	100
Şekil 4.26. Schiff bazı ligandının (2) FT-IR spektrumu	100

Şekil 4.27. N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerin (1a) FT-IR spektrumu.....	101
Şekil 4.28. N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerin (1b) FT-IR spektrumu.....	101
Şekil 4.29. N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerin (2a) FT-IR spektrumu.....	102
Şekil 4.30. N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerin (2b) FT-IR spektrumu.....	102
Şekil 4.31. C ₂ H ₅ OH içinde Schiff bazı ligandı (1) ve bunun bor polimerlerinin (1a-b) UV-Vis spektrumları.....	104
Şekil 4.32. C ₂ H ₅ OH içinde Schiff bazı ligandı (2) ve bunun bor polimerlerinin (2a-b) UV-Vis spektrumları.....	104
Şekil 4.33. DMSO-d ₆ içinde Schiff bazı ligandının (1) ve ¹ H NMR spektrumu.....	107
Şekil 4.34. DMSO-d ₆ içinde Schiff bazı ligandının (1) ve ¹³ C NMR spektrumu.....	108
Şekil 4.35. DMSO-d ₆ içinde Schiff bazı ligandının (2) ve ¹ H NMR spektrumu.....	108
Şekil 4.36. DMSO-d ₆ içinde Schiff bazı ligandının (2) ve ¹³ C NMR spektrumu.....	109
Şekil 4.37. DMSO-d ₆ içinde bor polimerinin (1a) ¹ H NMR spektrumu.....	109
Şekil 4.38. DMSO-d ₆ içinde bor polimerinin (1a) ¹³ C NMR spektrumu.....	110
Şekil 4.39. DMSO-d ₆ içinde bor polimerinin (1b) ¹ H NMR spektrumu.....	110
Şekil 4.40. DMSO-d ₆ içinde bor polimerinin (1b) ¹³ C NMR spektrumu.....	111
Şekil 4.41. DMSO-d ₆ içinde bor polimerinin (2a) ¹ H NMR spektrumu.....	111
Şekil 4.42. DMSO-d ₆ içinde bor polimerinin (2a) ¹³ C NMR spektrumu.....	112
Şekil 4.43. DMSO-d ₆ içinde bor polimerinin (2b) ¹ H NMR spektrumu	112
Şekil 4.44. DMSO-d ₆ içinde bor polimerinin (2b) ¹³ C NMR spektrumu.....	113
Şekil 4.45. DMSO-d ₆ içinde Schiff bazı ligandının (1) ¹¹ B NMR spektrumu	114
Şekil 4.46. DMSO-d ₆ içinde Schiff bazı ligandının (2) ¹¹ B NMR spektrumu.....	114
Şekil 4.47. DMSO-d ₆ içinde bor polimerinin (1a) ¹¹ B NMR spektrumu.....	115
Şekil 4.48. DMSO-d ₆ içinde bor polimerinin (1b) ¹¹ B NMR spektrumu.....	115
Şekil 4.49. DMSO-d ₆ içinde bor polimerinin (2a) ¹¹ B NMR spektrumu	116
Şekil 4.50. DMSO-d ₆ içinde bor polimerinin (2b) ¹¹ B NMR spektrumu	116
Şekil 4.51. Schiff bazı ligandının (1) LC-MS/MS spektrumu	117
Şekil 4.52. Schiff bazı ligandının (2) LC-MS/MS spektrumu.....	117
Şekil 4.53. Bor polimerinin (1a) LC-MS/MS spektrumu	118
Şekil 4.54. Bor polimerinin (1b) LC-MS/MS spektrumu.....	118
Şekil 4.55. Bor polimerinin (2a) LC-MS/MS spektrumu	118
Şekil 4.56. Bor polimerinin (2b) LC-MS/MS spektrumu.....	119
Şekil 4.57. Önerilen bor bazlı polimerin (1) yapısı.....	123
Şekil 4.58. Önerilen boronat ester bazlı polimerlerin (2-5) yapısı	123
Şekil 4.59. Bor bazlı polimerin (1) FT-IR spektrumu	125
Şekil 4.60. Boronat ester bazlı polimerin (2) FT-IR spektrumu	125
Şekil 4.61. Boronat ester bazlı polimerin (3) FT-IR spektrumu	126
Şekil 4.62. Boronat ester bazlı polimerin (4) FT-IR spektrumu	126
Şekil 4.63. Şekil 4.63. Boronat ester bazlı polimerin (5) FT-IR spektrumu	127
Şekil 4.64. C ₂ H ₅ OH içindeki tüm bor polimerlerinin (1-5) UV-Vis ve floresans spektrumları.....	128
Şekil 4.65. Bor bazlı polimerin (1) ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumu	130
Şekil 4.66. Boronat ester bazlı polimerin (2) ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumu.....	131
Şekil 4.67. Boronat ester bazlı polimerin (3) ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumu.....	132
Şekil 4.68. Boronat ester bazlı polimerin (4) ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumu.....	133
Şekil 4.69. Boronat ester bazlı polimerin (5) ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumu	134
Şekil 4.70. Boronat ester bazlı polimerin (2) ¹¹ B NMR spektrumu	135
Şekil 4.71. Boronat ester bazlı polimerin (3) ¹¹ B NMR spektrumu	135
Şekil 4.72. Boronat ester bazlı polimerin (4) ¹¹ B NMR spektrumu.....	136
Şekil 4.73. Boronat ester bazlı polimerin (5) ¹¹ B NMR spektrumu	136
Şekil 4.74. Bor bazlı polimerin (1) LC-MS/MS spektrumu.....	137
Şekil 4.75. Boronat ester bazlı polimerlerin (2) LC-MS/MS spektrumu	137
Şekil 4.76. Boronat ester bazlı polimerlerin (3) LC-MS/MS spektrumu.....	138
Şekil 4.77. Boronat ester bazlı polimerlerin (4) LC-MS/MS spektrumu.....	138
Şekil 4.78. Boronat ester bazlı polimerlerin (5) LC-MS/MS spektrumu.....	138

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. Sentezlenen boronat ester ve bor içeren polimerlerin foto fiziksel sonuçları.....	81
Çizelge 4.2. ϵ -CL ve LLA monomerlerin boronat ester (1) başlatıcısı varlığında halka açılma polimerizasyonu*: Polimerizasyon koşulları ve elde edilen veriler.....	88
Çizelge 4.3. Bor bazlı PCL ve PLLA polimerlerinin termal özellikleri ve bozunma sıcaklıkları...	94
Çizelge 4.4. Bor bileşikleri (1 , 2 , 1a-b ve 2a-b) tarafından katalize edilen ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu.....	120



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
CHCl ₃	Kloroform
DMSO	Dimetil Sülfoksit
ε-Cl	ε-Kaprolakton
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
LLA	L-Laktid
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
ROP	Halka Açılma Polimerizasyonu
Sn(Oct) ₂	Tin(II) 2-etilheksaonat
THF	Tetrahidrofuran
UV-Vis	Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi



1. GİRİŞ

Bor, sürekli büyüyen ve teknolojik olarak gelişen toplumumuzun talepleri nedeniyle yeni bor içeren bileşiklerin keşfinde büyük ilgi görmektedir. Bu bağlamda, dünyadaki bor kullanımı oldukça yüksek olup, uygulama alanları farklılık göstermektedir. ABD’de borun ana tüketimi fiberglas yapımı ve izolasyon olmakla birlikte, Batı Avrupa’da çoğunlukla sabun ve deterjan sektöründe tüketilmektedir. Öte yandan, ülkemizin bor tüketim alanlarına bakıldığında ilk sırada cam sanayisinde kullanıldığı görülmektedir. Bunun yanında, diğer tüketim alanlarına bakıldığında seramik, tarım, temizlik, gıda, kimya, sağlık sektörü, kozmetik, otomobil sanasiyisi ve nükleer uygulamalar gibi birçok alanda kullanıldığı bilinmektedir. Önemli ulusal kaynağımız olan bor aynı zamanda canlıların yaşam döngüleri üzerinde rol oynamasıyla da merak uyandırmıştır. Araştırmalar doğrultusunda doğal bor atomu içeren bileşiklerin insan sağlığı üzerine etkisi olduğu bilinmektedir. Bor bileşikleri insan ve hayvanlarda birçok hastalıkların tedavisi için yeni olanaklar sağlamaktadır. Bu nedenle, günümüzde bor içeren bileşiklerin umut vaad edici sonuçlar ortaya çıkaracağı ve şu ana kadar keşfedilmeyi bekleyen bir sürü bor bileşiklerinin olduğu düşünülmektedir. Bununla beraber, sentetik olarak elde edilen bor bileşiklerinin klinik çalışmalarının tamamlaması ile insan sağlığı üzerinde olumlu etki bırakacağı mümkün görülmektedir. Bu veriler doğrultusunda, nesiller boyunca bor içeren bileşiklerin tasarımı, sentezi ve uygulama alanları ön plana çıkacağı görülmektedir. Bor periyodik tabloda karbonun hemen solunda yer alır ve bu nedenle bileşiklerine bir elektron eksiği ile katkıda bulunur. Bu, üç koordineli bor türlerinin geniş bir elektronca zengin substrat yelpazesine karşı Lewis asitleri olarak hareket etme eğiliminin yanı sıra genellikle güçlü bir şekilde renkli ve oldukça parlak olan konjuge π -sistemleri oluşturma eğilimi de dahil olmak üzere bir dizi ilginç özelliğe yol açar (Entwistle ve ark., 2002). Ayrıca, bor içeren bileşikler ^{10}B izotopunun son derece büyük bir enine kesite sahip olduğu, nötronlara maruz kaldıklarında bir nükleer reaksiyona girerler. Bu nedenle, bor bileşikleri ve bor içeren polimerler katalizörler, ısıldayan malzemeler, biyolojik görüntüleme ajanları, kimyasal sensörler, nötron dedektörleri, uyarılara duyarlı malzemeler ve seramik öncüler gibi uygulamalar için umut vericidir (Jakle, 2005;

2006; 2010). Kontrollü/canlı polimerizasyon, halka açılma polimerizasyonu (ROP) veya diğer polimerizasyon tekniklerinin etkileyici başarılarından yararlanarak, son birkaç yılda daha karmaşık mimarilere sahip bor içeren polimerlere rastlanmaktadır.

Bu tez çalışmasında farklı mimariye sahip bor içeren polimerlerin sentezine ve karakterizasyonuna odaklanarak bu yeni gelişmeleri vurgulayacağız. İlk olarak, iyi tanımlanmış yapılara sahip üç koordineli bor bazlı biyobozunur poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ve poli(L-laktid) (PLLA) polimerleri ve (B $\leftarrow$ N) koordinasyon bağları içeren dört koordineli formları sentezlendi. İlk aşamada, 4-(hidroksimetil) fenilboronik asidin pentaeritritol ile esterleştirilmesiyle iki terminal hidroksil grubuna sahip yeni bir boronat ester bileşiği **(1)** hazırlandı. Daha sonra, bu boronat ester bileşiği **(1)**, üç koordineli bor içeren poli(ϵ -kaprolakton) (PCL-B) **(2)** ve poli(L-laktid) (PLLA-B) **(3)** polimerlerini sentezlemek için sırasıyla ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) veya L-laktidin (LLA) halka açılma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı. Son olarak da dört koordineli bor içeren biyolojik olarak parçalanabilen poli(ϵ -kaprolakton) (PCL-B $\leftarrow$ N) **(2a, 2b, 2c)** ve poli(L-laktid) (PLLA-B $\leftarrow$ N) **(3a, 3b, 3c)** polimerleri, üç koordineli bor polimerlerinin farklı N-donör ligandlarıyla reaksiyonu sonucunda elde edildi. Yeni sentezlenen bor polimerleri, elementel analiz, NMR (^1H , ^{13}C ve ^{11}B) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve LC-MS/MS spektrometrisi ile karakterize edildi. Bor polimerlerinin termal ve morfolojik davranışları TG-DTA, DTG ve SEM teknikleri ile incelenmiştir.

İkinci olarak, yeni bor içeren salen ligandları ve bunların (N $\rightarrow$ B) koordinasyon bağları içeren dört koordineli bor bazlı polimer formları sentezlendi. İlk aşamada, 4-formilfenilboronik asidin farklı primer aminlerle reaksiyonu sonucu bor içeren salen ligandlarının **(1, 2)** sentezi gerçekleştirildi. Daha sonra, elde edilen bor içeren salen ligandları **(1, 2)**, dört koordineli bor-azot koordinasyon bağları içeren polimerleri **(3-6)** sentezlemek için sırasıyla pentaeritritol ve farklı N-donör ligandlar ile reaksiyonu sonucu elde edildi. Sentezi gerçekleştirilen yeni bor içeren salen ligandları ve bunların (N $\rightarrow$ B) koordinasyon bağları içeren dört koordineli bor bazlı polimerin yapılarını aydınlatmak için erime noktası, elementel analiz, LC-MS/MS spektrometresi, FT-IR, UV-Vis ve NMR (^1H , ^{13}C ve ^{11}B) spektroskopisi kullanıldı. Sentezlenen bor içeren

salen ligandları ve bunların (N→B) koordinasyon bağları içeren polimerleri uygun koşullar altında çeşitli aromatik ketonların transfer hidrojenasyonunda yeni organokatalizörler olarak kullanımı test edildi. Tüm katalitik sonuçlar göz önüne alındığında, salen ligandlarının ve bunların (N→B) koordinasyon bağları içeren dört koordineli bor bazlı polimerlerin gelecekte transfer hidrojenasyonu için uygun organokatalizörler olduğu görülmüştür.

Son olarak da polimer grup içeren boronik asit ve boronat ester bazlı polimerlerin sentezi gerçekleştirildi. İlk aşamada, metoksipolietilen glikol amin ile 4-formilfenilboronik asitin reaksiyonu sonucunda boronik asit içeren polimer **(1)** sentezlendi. Daha sonra elde edilen bor bazlı polimer **(1)** çeşitli diollerle dehidrasyon reaksiyonu sonucunda polimer grubu içeren boronat esterler bazlı polimerler **(2-5)** elde edilmiştir. Polimer grup içeren boronik asit ve boronat ester bazlı polimerlerin yapıları NMR (¹H, ¹³C ve ¹¹B) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve LC-MS/MS spektrometrisi kullanılarak detaylandırıldı. Tüm bu elde edilen bilgiler ışında, bor içeren polimerlerin başarılı bir şekilde sentezlenebildiğini ve farklı uygulama alanları için umut vaad ettiğini düşünmekteyiz.

1.1. Bor

Atom numarası 5 olan borun kimyasal sembolü B olup metaller ve ametaller arasında sınırda kalan yarı metal özelliklere sahip bir kimyasal elementtir. Bor, elektron bakımından eksiktir, boş bir p orbitaline (2p orbitallerinden biri) sahip olması onu iyi bir elektrofil yapmaktadır. Atomik orbitallerin hibridizasyonu açısından, bor, sp^2 orbitallerini içeren eşkenar üçgenin düzlemine dik olarak yerleştirilmiş boş p orbitaliyle bir eşkenar üçgenin köşelerine işaret eden üç sp^2 hibritleştirilmiş orbitale sahiptir. Bu nedenle, bor bileşikleri genellikle elektron eksikliğini telafi etmek için elektron bakımından zengin maddelerle kolayca bağlanan Lewis asitleri gibi davranır. Bor, hidrojen ile reaksiyona girdiğinde, boran adı verilen borohidrit kümeleri oluşturduğu bilinmektedir (Stock ve Maesenez, 1912). Birkaç bor atomunun karbon atomları ile ikame edildiği boran kümeleri, karboranlar olarak bilinen bir bileşik sınıfını verir. Bor ayrıca sırasıyla nitrojen, oksijen ve fosfor ile borazin, boroksin ve trifosfatriborin gibi “inorganik benzen benzeri” halka sistemlerinde bulunur. Bor elementi, doğada hem bor 10 hem de bor 11 izotopları olarak yüksek derecede bulunur ve ikincisinin çekirdeği bir ek nötrona sahiptir. Bor 10 çekirdeği, uyarılmış bir bor-11 çekirdeği elde etmek için yavaş bir nötronu (veya termal nötronu) bağlayabilen tek hafif elementtir (Hawthorne, 1995).

Bor elementi doğada hiçbir zaman serbest halde bulunmamakta ve çeşitli metal/ametal elementlerle reaksiyona girerek farklı özellik gösteren yeni bileşikler oluşturmaktadır. Bu sayede, sentetik kimyada da boranlar, boronik asitler, boranat esterler, bor içeren polimerler yeni bileşiklerin sentezinde ve endüstrinin farklı alanlarında kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, ilginç optik ve elektronik özelliklerinden dolayı son zamanlarda önemli bir malzeme sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. Boş bir p orbitaliyle, elektron eksikliği olan bor merkezi, elektronları komşu π sistemlerinden paylaşan ve π -konjugasyonunu genişleten bir Lewis asidi veya elektron alıcısı olarak işlev görebilir. Bir elektron vericiye bağlandığında, bor bir verici- π -alıcı sistemi oluşturabilir ve bu da molekül içi yük transferi ile sonuçlanır. Bu nedenle bor, Lewis bazları için kimyasal sensörler, organik ışık yayan cihazlarda (OLED'ler) mavi yayıcılar, yük taşıyıcılar, doğrusal olmayan optikler ve iki foton yayan malzemeler dahil olmak üzere çeşitli

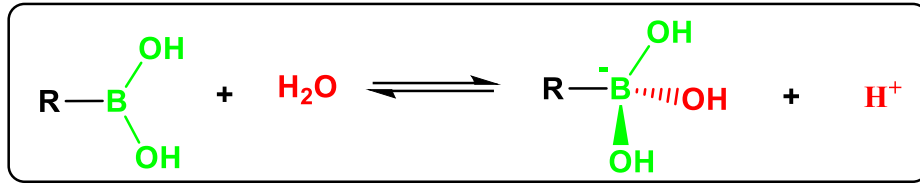
alanlarda geniş uygulamalara sahiptir. Bununla birlikte, bor genellikle organometalik kimya ile, su ve oksijen olmadan zorlu koşullar altında sentezlenir ve kolon kromatografisi kullanılarak sıkıcı çalışma prosedürleri gerektirir. Ayrıca, bu malzemeler yüksek elektron eksikliği olan bor merkezleri nedeniyle suya ve oksidasyona karşı nispeten kararsızdır (Hudson ve Wang, 2009; Jakle, 2010; Mou ve ark., 2010; Hudnall ve ark., 2009; Wade ve ark., 2010; Galbraith and James, 2010).

1.2. Boronik Asitler

Bir boronik asit, bir alkil veya aril bağı ve iki hidroksil grubu ile üç değerlikli bor içeren bir bileşiktir. Boronik asitler, bor merkezinin sp^2 -hibritlenmesi ve trigonal düzlemsel bir geometriye sahip olması bakımından karboksilik asitlere çok benzer yapılara sahiptir. Ancak karboksilik asitlerin aksine boronik asitler doğal olarak oluşmazlar (Hall, 2011). Frankland, iki yüzyıldan daha uzun bir süre önce ilk alkil boronik asit bileşiği olan etilboronik asidi keşfetti. Yaklaşık yirmi yıl sonra, Michaelis ve Beker, diklorofenil boranı hidrolize ederek fenil boronik asit sentezini bildirdiler (Abd-El-Aziz ve ark., 2009). Bununla birlikte, boronik esterin keşfedilmesi 1954 yılında gerçekleşti. Kuivila ve çalışma arkadaşları, doymuş bir mannitol çözeltisine fenil boronik asit eklendiğinde halkalı bir boronik ester oluşumunu bildirdiler (Kuivila ve ark. 1954). Boronik asit bileşikleri toksik değildir, kararlı ve kullanımı kolaydır. Bu nedenle boronik asitler özellikle ilginç bir sentetik ara ürün sınıfı haline gelmiştir.

1.2.1. Asit-baz etkileşimleri

Yapısal olarak, boronik asitler, üç ikame düzlemine ortogonal bir boş p yörüngesi ile sp^2 hibritleştirilmiş üç değerli bir bor atomuna sahiptir. Bu eksik değerlik nedeniyle boronik asitler hafif Lewis asitleridir ve bazlarla reaksiyona girebilir. Boronik asitler, iki hidroksil grubunun varlığına rağmen Brønsted asitleri değildir ve anyonik tetrahedral türleri ile suda dengededirler (Lorand ve Edwards, 1959).



Şekil 1.1. Sudaki boronik asitlerin asit-baz dengesi (Lorand ve Edwards, 1959)

Boronik asitlerin pKa değeri, ikame edicilerinin elektronik ve sterik doğasına bağlıdır. Alkil boronik asitler, aril boronik asitlerden daha az asidiktir: Fenil boronik asidin pKa'sı 8.7'dir ve metil boronik asidin pKa'sı 10.4'tür (Bosch ve ark., 2004; Babcock ve Pizer, 1980). Bilinen en asidik boronik asitlerden biri, pKa değeri 4.0 olan 3-piridil boronik asittir. Ayrıca, farklı izomerlerin farklı pKa değerlerine sahip olabileceği ve boril grubuna yakın hacimli sübstitüentlerin asitliği azalttığı da gözlemlenmiştir (Fisher ve Havinga, 1974).

Bor bileşikleri, aminlerle asit-baz eklentileri oluşturabilir ve bu durumda bir koordinatif (veya datif) B-N bağı oluşur. Bağ kuvveti, her iki parçadaki ikameye bağlıdır: Elektron eksikliği olan boronik asitler ve elektron bakımından zengin aminler daha kararlı kompleksler oluşturur. BMe₃-NH₃ ürününün keşfinden bu yana, çok sayıda ilgili bileşik hazırlanmıştır. Kantitatif bilgi elde etmek için B-N bağı bağ uzunluğu, bağ enerjisi ve tetrahedral karakter (THC) açısından incelenmiştir. Kovalent olarak bağlanmış kübik bor nitrür için 1.57 Å ile 2.91 Å (bor ve nitrojenin van der Waals yarıçaplarının toplamı) arasında değişen bağ uzunluğu değerleri gözlemlenmiştir (Geller, 1960; Dvorak ve ark., 1992).

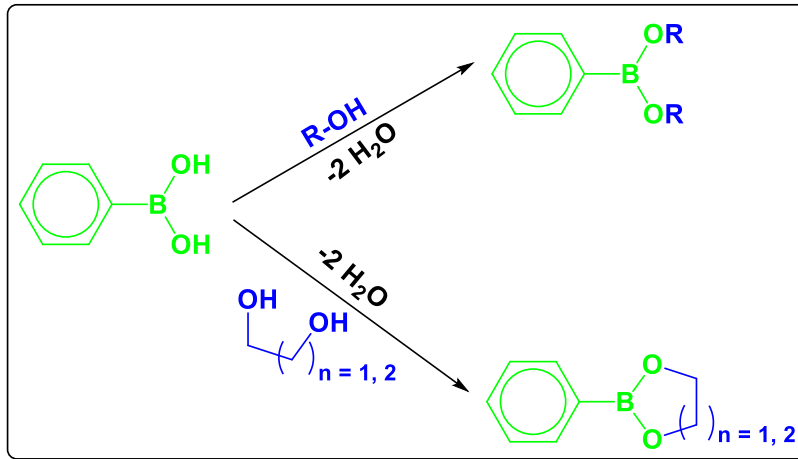
1.2.2. Supramoleküler kimyada kullanılan boronik asitler

Son yıllarda supramoleküler kimyada, kimyagerler geçiş metalleri ile benzerlikler gördükleri için boronik asitlerle ilgilenmeye başladılar. Lewis asitleri olarak oksijen, nitrojen, kükürt veya fosfor gibi donör atomlarla bağ oluşturabilirler. Boronik asitlerin bir başka olası reaksiyonu, supramoleküler kimyada yaygın olarak kullanılan bir ligand sınıfı olan katekol gibi diollerle yoğunlaştırılmasıdır. Ayrıca, bağ enerjileri tipik olarak yüksek olmasına rağmen, bu reaksiyonlar tersine çevrilebilir. Bu özellik, “hata düzeltme” mekanizması aracılığıyla termodinamik olarak en kararlı

ürünün oluşmasını sağlar. Bu nedenle, boronik asitler kendi kendine montaj reaksiyonları için potansiyel olarak iyi reaktanlardır. Boronik asitler de oldukça yönlü elementlerdir ve geometrileri, Lewis asidik boronik asit/ester için üçgen düzlemsel veya asit-baz eklentisi için tetrahedral olabilir. Bu özellik sayesinde bu yapı bloğunun supramoleküler düzeneklere dahil edilmesini kolaylaştırmaktadır (Christinat, 2008).

1.3. Boronat Ester

Bir boronik asit, mono-, di- veya çok fonksiyonlu alkoller ile bir dehidrasyon reaksiyonuna girerek boronik estere dönüştürülür. Boronik asitlerin 1,2- veya 1,3-diollerle reaksiyona girmesi daha kararlı halkalı diester ile sonuçlanır (Kuivila ve ark. 1954) (Şekil 1.2.). Ester oluşumu, sulu ortamda bazik pH'da veya boronik asidin bor ile koordine edecek bir iç Lewis bazına sahip olması durumunda meydana gelir (Wulff, 1982). Boronat ester bağları, mukavemetlerinin (~130 kcal/mol) benzersiz birleşimi, oluşum kolaylığı ve doğal tersinirliği nedeniyle kovalent bir bağlayıcı için mükemmel bir seçimdir (Hall, 2005). B-O bağının gücü, oksijen üzerindeki yalnız çift elektronlardan birinin ve trigonal düzlemsel sp^2 -hibritleştirilmiş bor üzerindeki boş p-orbitalinin etkileşiminden kaynaklanan kısmi çift bağ karakterine atfedilir.



Şekil 1.2. Bazı boronat esterlerin sentez yöntemi

Bu güçlü, kolayca oluşturulmuş bağın önemli bir yönü bağışlayıcı doğasıdır: kontrollü koşullar altında boronat ester oluşumunun tersine çevrilebilirliği, termodinamik olarak daha kararlı türlerin üretimini destekler. Bu tersine çevrilebilirlik, borun Lewis asitliğinin doğrudan bir sonucudur, bu da tetrahedral

geometrilili sp^3 -hibritleştirilmiş bor oluşturmak için (moleküller arası veya moleküller içi) zayıf nükleofilleri koordine etmeyi mümkün kılar. Su kadar zayıf nükleofilleri koordine etme duyarlılığı, boronat estere bağlı malzemeler için sulu uygulamalar tasarlanırken göz önünde bulundurulmalıdır, çünkü suyun varlığında yapısal bütünlük tehlikeye girebilir. Bununla birlikte, son çalışmalarda, hidrolize karşı hidrofobik koruma sağlamak için sentetik stratejiler, kinetik değerlendirme ve boronat ester hidrolizinin karşılaştırılmasına yönelik test yöntemleri ile birlikte tanımlanmıştır (Lanni ve ark., 2011). Bu çalışmalar, güçlü B-O bağını destekleyerek içsel tersinirliğin ek kontrolünü sağlayabilir. Ayrıca, kendi kendine montaj kolaylığından ilham alan kimyagerler, kovalent olarak kendi kendine monte edilmiş yaklaşımlar aramaya ilham verdiler.

Son yıllarda, boronik asitlerin 1,2-diollerle kondenzasyon reaksiyonuna dayalı olarak çeşitli boronat ester bağlantılı malzemeler geliştirilmiştir. Kuşkusuz, B-O bağlantısına gösterilen ilgi, en azından hem bu kovalent bağın oluşumu için gerekli olan uygun reaksiyon koşullarına hem de bu bağlantının belirli koşullar altında tersine çevrilebilir doğasına bağlıdır. Bu yapılar, malzeme biliminin birçok alanında uygulama bulmuştur. Özenle seçilmiş monomerleri bağlamak için boronat ester bağlarının kullanılması, örneğin mavi emisyon ve yarı iletkenlik gibi; gaz depolama, ayırma ve yarı iletkenlik alanlarında gelecek vaat eden uygulamalara sahip gözenekli malzemelerin yanı sıra ilginç elektronik özelliklere sahip malzemeler üretiminde kullanılmaktadır (Wan ve ark., 2008; Niu ve ark., 2006; Côté ve ark., 2005).

Bugün, boronat ester birleşiminin benzersiz özellikleri (Lewis asitliği, tersinir bağlanma yeteneği ve hafif reaksiyon koşulları), algılamanın ötesinde uygulamalarla yeni ve daha karmaşık malzemeleri birleştirmek için avantajlı bir şekilde kullanılmıştır. Bazı boronat estere bağlı malzemelerin katı halde kendiliğinden birleştiği ya makrosikler ya da kovalent organik çerçeveler (COF'LER) olarak adlandırılan ağ (iki boyutlu, 2D ve üç boyutlu, 3D) katılar oluşturduğu ve doğrusal polimerler oluşturduğu gösterilmiştir (Niu ve ark., 2005; Christinat ve ark., 2004; Christinat ve ark., 2007; El-Kaderi ve ark., 2007). Bu sayede boronat estere olan ilgi arttıkça, potansiyel materyaller ailesi sürekli olarak büyümektedir.

1.4. Bor İçeren Polimerler

Bor polimerlerinin oluşumu ile ilgili ilk raporlar, 1900'lerin başında, Alfred Stock'un borun hidrit kimyası üzerinde çalışırken borun ve hidritlerinin hidrokarbonlara benzer bileşikler oluşturabileceğini keşfetmesiyle ortaya çıkmıştır. Burg ve çalışma arkadaşları, çalışmalarını takiben, diboranın fosfin ile eklenmesinin, çok yüksek sıcaklıklarda ve sıvı amonyak içinde sodyum ile indirgenmeye karşı kararlı olan bir trimer verdiğini keşfettiler. Ayrıca, aynı fosfinoboran biriminin hafif bir baz fazlalığı varlığında sentezlenmesi durumunda, 300 kadar tekrar eden birime sahip halka açık bir bileşik oluşturduğunu buldular. Yüksek termal stabiliteleri ve alev geciktirici özellikleri nedeniyle, alternatif P ve B atomlarına sahip polimerler 1950'lerden beri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Aynı zamanda Heying ve Schroeder, Connecticut'taki Olin Laboratuvarlarında DEXSİL ticari adı altında bir karbosiloksan kauçuk ailesini sentezlediler. Benzer hatlarda kalay köprülü karboran polimerleri de sentezlendi. Aynı zamanda Trofimenko ve DuPont'taki çalışma arkadaşları ilk oligomerik bor köprülü borat sistemlerini sentezlemeyi başardılar (Kolel-Veetil ve Keller, 2006).

Oligomerik ve polimerik bor içeren bileşiklerin ilk raporlarından bu yana, borun polimer kimyası muazzam bir zemin kazanmıştır. Bor içeren polimerler artık yüksek performanslı malzemeler için polimerik öncüler, alev geciktiriciler, lityum iyon pillerin bileşenleri, supramoleküler nanomalzemeler, organik dönüşümler için polimer destekli reaktifler ve katalizörler, ilaç dağıtımında, optoelektronik malzemeler olarak, anyonlar için sensörler ve toksik küçük moleküller gibi çeşitli alanlarda uygulamaları bulunmaktadır (Abd-El-Aziz ve ark., 2007; Kaufmann ve Matteson, 2005; Jakle, 2010). Bu gelişmelerde esas olarak borun üç temel özelliği etkili olmuştur; elektronik özelliği yani boş p-orbitalinin varlığı nedeniyle π -elektronlarını delokalize etme yeteneği, nükleer özelliği yani nötronlar için geniş bir enine kesite sahip olan iki izotop formu doğal olarak var olduğundan, nötron yakalama yeteneği ve B_2O_3 kömürü oluşturmak için yüksek sıcaklıkta oksijenle reaksiyona girme veya B-N içeren

bileşikler durumunda, bor-nitrür seramik malzemelerin oluşumunda etkili olmuştur (Kolel-Veetil ve Keller, 2006).

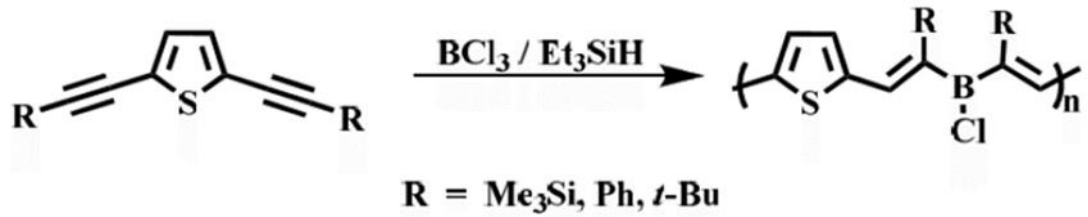
Bor içeren polimerler, inorganik ve organometalik polimerler alanında önemli bir malzeme sınıfıdır. Özellikle ilgi çekici olan, bor bileşiklerin polimerlere dâhil edilmesidir, çünkü borun merkezindeki boş p-orbitalinden dolayı Lewis asitleri gibi hareket edebilirler. Bor içeren polimerler, ana zincir ve yan zincir ile işlevselleştirilmiş bileşikler olarak sınıflandırılabilir. Polimerik bileşikler, cihazların imalatı için işlenebilirliği (spin döküm, rulo baskı, mürekkep püskürtmeli baskı), kullanma olasılığı ve sensör malzemeleri söz konusu olduğunda sinyal amplifikasyonu olasılığı gibi küçük molekül analoglarına göre belirli avantajlar sunar (Jakle, 2005).

1.4.1. Ana zincir tipi işlevselleştirilmiş bor polimerler

Organik polimerlerin bor bölgeleri ile ana zincir işlevselleştirilmesi, Chujo tarafından tanıtılan hidroborasyon, haloborasyon ve fenilborasyon polimerizasyon teknikleri ile üç koordinatlı borun polimerlerin ana zincirine dâhil edilmesi ile çok yönlü sentetik yöntemler haline gelmiş ve kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Chujo, 1997). Konjuge olmayan alkil bor polimerleri ve π -konjuge vinil, alkinil ve arilboran polimerleri için çeşitli yollar geliştirilmiştir. Bu polimerler ilginç elektronik ve optik özelliklerinden dolayı çok dikkat çekmiştir (Entwistle ve Marder, 2004). Chujo tarafından, polimer ana zincirleri içinde donör-alıcı bağı yoluyla aminlerle koordine edilen bor merkezleri içeren çok çeşitli ana zincir organoboron polimerleri de rapor edilmiştir (Chujo ve ark., 1992; Chujo ve ark., 1994; Naka ve ark., 2000; Matsumi ve ark., 2000). Ayrıca, Wagner ve arkadaşları ferrosen polimerlerinin donör-alıcı etkileşimleri yoluyla birleştirilmesi, diborillenmiş ferrosenlerin 4,4-bipiridin gibi aromatik diaminlerin varlığında tersinir bir şekilde tek boyutlu koordinasyon polimerlerin oluştuğunu gösteren çalışmalar yapmışlardır. (Ma ve ark., 2002; Guo ve ark., 2001; Ding ve ark., 2002; Jakle, 2006).

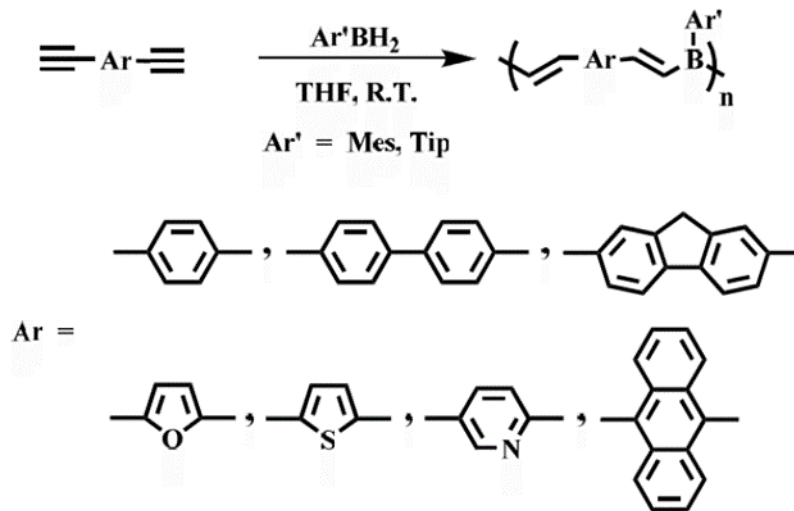
Hidroborasyon polimerizasyonu yoluyla konjuge polimerler içeren ana zincir tipi bor polimer Şekil 1.3'de gösterilmiştir. İlginç bir şekilde, alkinil grupları

üzerindeki sübstitüentlere ve bor merkezinin bağlı olmasından dolayı farklı renkte polimerler elde edilmiştir. Ancak, neme ve oksijene karşı yüksek hassasiyet, fotofiziksel özelliğini ve moleküler ağırlık belirlemelerini engellemiştir (Jakle, 2006; Corriu ve ark., 1998).



Şekil 1.3. Hidroborasyon polimerizasyonu yoluyla bor içeren konjuge polimerler (Corriu ve ark., 1998)

1999 yılında Chujo ve arkadaşları, hidroborasyon polimerizasyon yöntemine öncülük ettiler ve ortaya çıkan polimerleri sistematik olarak incelediler. Chujo ve arkadaşları ana zincirde bir bor atomu taşıyan bir dizi polimeri sentezlemede başarılı olmuştur. Hidroborasyon polimerizasyonu yoluyla, heteroaromatik diyenler ile mesitilboranın reaksiyonu sonucu organobor π -konjuge polimerlerin sentezi ve bunların ilginç elektronik özellikler sergilediğini gösterdiler (Şekil 1.4) (Matsumi ve ark., 1999).



Şekil 1.4. Hidroborasyon polimerizasyonu yoluyla konjuge bor polimerleri (Matsumi ve ark., 1999)

1.4.2. Yan zincir tipi işlevselleştirilmiş bor polimerler

Ana zincir içeren polimerler kapsamlı bir şekilde çalışılmış olsa da yan zincir tipi işlevselleştirilmiş bor polimerleri hakkında nispeten az sayıda rapor mevcuttur. Yan zincir tipi işlevselleştirme, kontrollü mimarisi, yüksek molekül ağırlığı, farklı işlevselliklere sahip kopolimerlerin sentezine yol açma olasılığı ve çözünür bor polimerlerin sentezi gibi çeşitli avantajlar sunabilir. Böylece bor bir kolye grubu olarak bağlandığından, bor merkezine iki farklı grup bağlanabilir ve değişik derecelerde Lewis asiditesine sahip polimerler elde edilebilmektedir (Jakle, 2005). Öte yandan, boronik asit veya bor kısımlarına sahip pirol, tiyofen ve anilin türevlerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, Fabre ve arkadaşları (2001, 2002) ve Deore ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan çalışmalarla yan zincir tipi işlevselleştirilmiş konjuge polimerlere erişim sağlanmaktadır (Jakle, 2005).

1.4.3. Bor içeren monomerlerin polimerizasyonu

Bor polimerlerin hazırlanması için genellikle iki sentez yöntemi kullanılır; bor işlevli monomerlerin polimerizasyonu yoluyla veya polimer sonrası modifikasyon reaksiyonları yoluyla sentezlenebilir. Bu yöntemlerin her ikisi de bor içeren polimerlerin sentezi için kullanılmış, ancak bor işlevli monomerin polimerizasyonu, polimer sonrası modifikasyon reaksiyonlarından çok daha fazla ilgi görmüştür. İşlevselleştirilmiş monomerin polimerizasyonu yaygın olarak kullanılırken, polimerizasyon sonrası modifikasyon reaksiyonları, doğrudan polimerizasyon yöntemlerinde yaygın olarak karşılaşılan uyumluluk sorunlarını ortadan kaldıran başka bir ilgi çekici yöntemi temsil eder (Qin, 2006). Bor monomerlerinden bor polimerleri hazırlamak için çeşitli polimerizasyon yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemler, standart serbest radikal polimerizasyonu, Ziegler-Natta polimerizasyonu ve metatez polimerizasyonunu (ROMP) içeren çeşitli yöntemler vasıtasıyla bor ile fonksiyonelleştirilmiş monomerlerden bor içeren polimerler hazırlanabilir. Standart serbest radikal polimerizasyon, bor monomerleri ile genel olarak iyi uyumluluk ve nispeten basit işlemler nedeniyle en yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ziegler-Natta polimerizasyonu, normalde çoğu polimerizasyon tekniğiyle uyumsuz olan oldukça reaktif ve kuvvetli Lewis asidik bor monomerleri ile sıklıkla tercih edilen bir yöntem

olmuştur. Anyonik polimerizasyon normalde kullanılmaz, çünkü oldukça bazik olan başlatıcılar ve çoğalan türler bor üzerindeki boş p-orbitaline saldırarak bor monomerleri ile reaksiyona girebilir (Jakle, 2005; Jakle, 2006). ROMP ise bor içeren monomerlerden bor içeren polimerlerin sentezi için kullanılan başka bir yöntemdir (Ramakrishnan ve Chung, 1989; Branger ve ark., 1997).

1.5. Bor İçeren Polimerlerin Uygulamaları

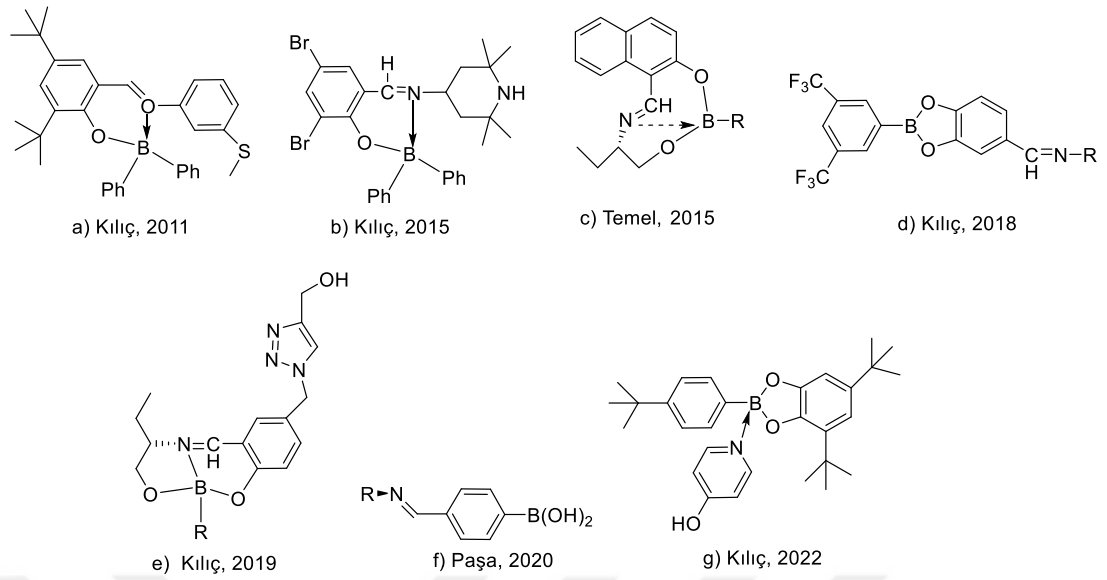
Bor içeren polimerler günümüzde yüksek performanslı seramik malzemeler için polimerik öncüler, alev geciktiriciler, lityum iyon pillerin bileşenleri, supramoleküler nanomalzemeler, organik dönüşümler için polimer destekli reaktifler ve katalizörler, ilaç dağıtımında, optoelektronik malzemeler olarak, anyonlar için sensörler ve toksik küçük moleküller gibi çeşitli alanlarda uygulamalarını görmek mümkündür (Abd-El-Aziz ve ark., 2007; Kaufmann ve Matteson, 2005; Jakle, 2010). Bu gelişmeler, bor ve bileşiklerinin çeşitli temel ve benzersiz özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Bor içeren polimerlerin bir diğer önemli sınıfı, boronik asit işlevselliklerini içerenlerdir (Hall, 2005). Boronik asit grupları sakkaritlerin, glikoproteinlerin, RNA'nın ve diğer biyolojik olarak ilgili varlıkların algılanmasında yaygın kullanımlarının arkasındaki prensip olan 1,2- veya 1,3-diol parçasını içeren substratlara geri dönüşümlü olarak bağlanmasıdır. Ayrıca, boronik asit ile işlevselleştirilmiş polimerler, boronik ester oluşumunun pH veya sıcaklıktaki değişikliklerle kontrol edilebilmesi gerçeğine dayalı olarak, uyarılara karşı duyarlı malzemelerde umut vericidir. Boronik asit polimerlerinin diğer uygulamaları, kendi kendini iyileştiren malzemeler, holografik malzemeler, ayırıcı maddeler, terapötik maddeler ve kendi kendini düzenleyen ilaç dağıtım sistemlerini içerir (Jakle, 2005). Boronik asit polimerlerinin biyomedikal uygulamaları yakın zamanda Sümerlin ve çalışma arkadaşları tarafından gözden geçirilmiştir (Cambre ve Sumerlin, 2011). Benzer şekilde, boronik asitlerin nanoyapılara, mikro gözenekli COF'lere ve supramoleküler polimerik malzemelerde yapı taşları olarak kullanımı Severin ve Mastalerz tarafından gözden geçirilmiştir (Severin, 2009; Mastalerz, 2008).

1.6. Ketonların Katalitik Hidrojen Transferi

Karbonil bileşiklerinin (ketonların) daha yüksek alkollere dönüştürülmesinde yaygın olarak iki tür hidrojenasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemler; transfer hidrojenasyon (TH) ve doğrudan hidrojenasyon (DH) yöntemleridir. Hidrojenin bir vericiden bir alıcıya transferini içeren transfer hidrojenasyon katalizi, çeşitli ketonlardan oldukça yüksek değerli alkoller üretmenin önde gelen sentetik yollarından biri haline geldi. Alkoller, çok çeşitli endüstriyel işlemlerde kullanılan çok yönlü bileşiklerdir. Endüstride en yaygın olarak üretilen organik kimyasallar arasındadırlar ve diğer moleküller için önemli sentez ara ürünleri olarak hizmet etmenin yanı sıra tatlandırıcı olarak ve parfüm yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen iki alkol, muhtemelen etanol ve metanoldür. Tıbbi cihazları temizlemek için kullanılmasına ek olarak, etanol yakıtlarda, kozmetiklerde ve ilaçlarda kullanılır. Bununla birlikte, alkollü içeceklerde de alkol bulunmaktadır. Etanol ayrıca anestezi eter yapmak için kullanılır. Metanol, bir çözücü, formaldehit ve özel reçinelerin üretimi için bir ham madde, bir antifriz bileşeni ve metaller için bir temizleyici dâhil olmak üzere çeşitli kullanımlara sahiptir. İzobütil alkol, propanol ve bütanol çözücüler ve çözücü öncülleri olarak kullanılır. Polialkoller, polivinilklorür gibi plastikleştiriciler için kullanılır ve yağ alkolleri, deterjan öncülleri olarak kullanılır (Falbe ve ark., 2013). Bu nedenle, çeşitli keton türevlerinin katalizör destekli transfer hidrojenasyonu ile kullanımı kolay, etkili ve daha ucuz bir katalizörün geliştirilmesi devam eden bir araştırma konusu olmuştur (Temel ve ark., 2015; Kilic ve ark., 2015; Kilic ve ark., 2022). Özellikle organik sentez, akademik araştırma ve endüstriyel uygulamalarda araştırma konusu olarak dikkat çekmektedir. Şimdiye kadar belgelenmiş aromatik ketonları hidrojene etmek için çok sayıda literatür çalışması mevcuttur. Reaksiyonlarda kullanılan substratlar tam olarak aynı olmasa bile, burada tarif ettiğimiz katalitik sistem birçok yönden karşılaştırılmıştır. Şekil 4.57’de bor bazlı transfer hidrojenasyonu ile ilgili bildirilen bazı önemli çalışmalar gösterilmekte ve katalitik sistemimizin literatür ile hızlı bir karşılaştırması işlevi görmektedir. 2011 yılında Kılıç ve çalışma arkadaşları, bor reaktifi BPh_3 veya $BF_3 \cdot Et_2O$ ile N-[3-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütillsalisilaldiminden sentezlenen iki yeni bor kompleksini bildirmişlerdir. Aromatik ketonların katalitik transfer hidrojenasyonunda fenil ve flor gruplarının etkisi

araştırılmış ve katalitik aktivitelerinin çok benzer olduğu bulunmuştur (Şekil 1.5, a) (Kilic ve ark., 2011). Yeni bir dizi Schiff bazı ligandları ve bunlara karşılık gelen bor hibrit kompleksleri sentezlenmiş ve asetofenon türevlerinin 1-feniletanol türevlerine ve çeşitli ketonlara transfer hidrojenasyonuna uygulanmıştır (Şekil 1.5, b) (Kilic ve ark., 2015). Kiral kompleksleri, 2015 yılında Temel ve arkadaşları tarafından değişken koşullar altında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyonu için katalizör öncülleri olarak araştırılmıştır. Sonuçlar, bir dizi asetofenon türevinin iyi enantiyo seçiciliklerle hidrojene edilebileceğini göstermektedir (Şekil 1.5, c) (Temel ve ark., 2015). 2018'de Kılıç ve arkadaşları, ilgili katekol tipi ligandlarla yeni bir üç koordineli dioksaborinan bileşikler sınıfını tasarlayıp sentezlemişlerdir. Ferrosen bazlı dioksaborinan moleküllerinin, uygun koşullar altında çeşitli ketonların transfer hidrojenasyonunda karşılık gelen 3,5-bis(trifluorometil)fenil bazlı dioksaborinanlara kıyasla verimli bir katalitik dönüşüm sağlayabildiğini kanıtlamışlardır (Şekil 1.5, d) (Kilic ve ark., 2018). 2019 yılında aynı grup iki yeni azido ve 1, 2, 3-triazol grup içeren kiral salen ligandları ve bunların kiral boronat komplekslerini sentezlediler ve asimetrik transfer hidrojenasyon katalitik çalışmalarında ferrosen bazlı boronat bileşiklerinin diğer boronat komplekslerine kıyasla verimli bir katalitik dönüşüm sağlayabildiğini kanıtlamışlardır (Şekil 1.5, e) (Kilic ve ark., 2019). Paşa ve arkadaşları Schiff bazı içeren yeni kiral bor bazlı bileşikler sentezleyip karakterize etmişlerdir ve bu bileşikler çeşitli ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (Şekil 1.5, f) (Paşa ve ark., 2020). Kılıç ve arkadaşları, çeşitli ketonların transfer hidrojenasyonu için $N \rightarrow B$ datif bağı ile etkinleştirilen katekol boronat esterleri tasarlayıp sentezlemişlerdir. Özellikle, mononükleer moleküllerin, transfer hidrojenasyon katalitik çalışmalarında karşılık gelen dinükleer boronat esterlere kıyasla verimli bir katalitik dönüşüm sağlayabildiğini kanıtlamışlardır (Şekil 1.5, g) (Kilic ve ark., 2022).

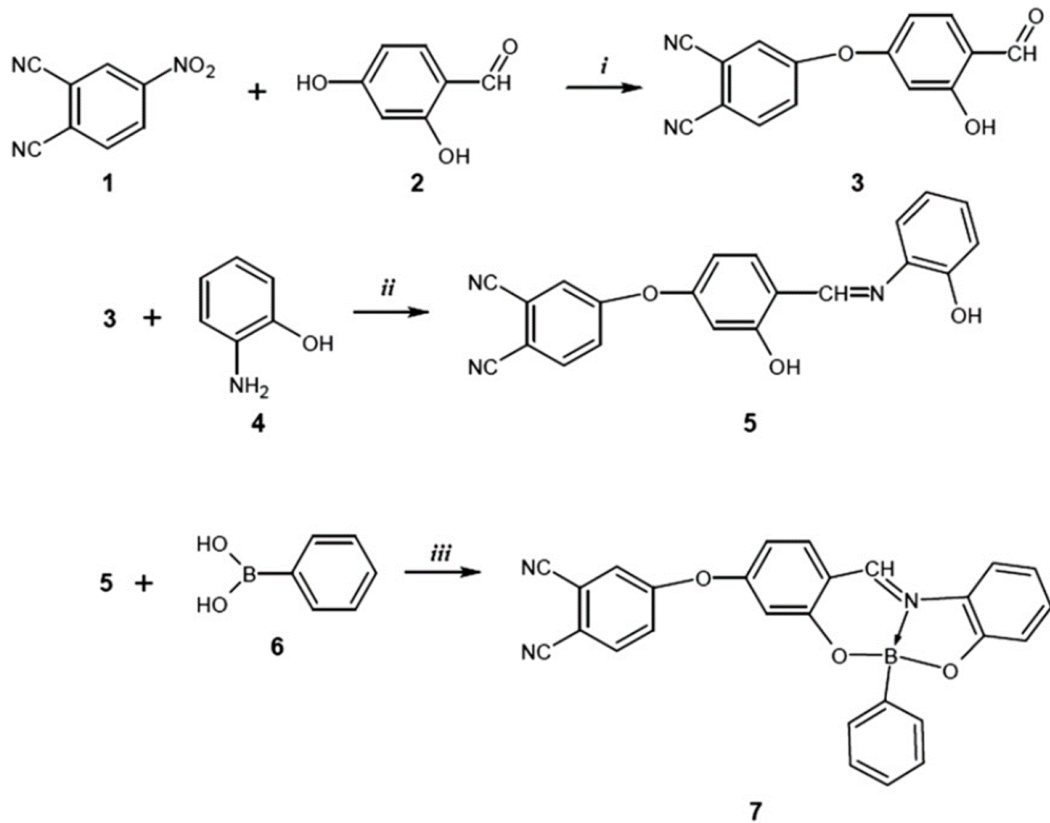


Şekil 1.5. Aromatik ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu için bor bazlı katalizörler

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

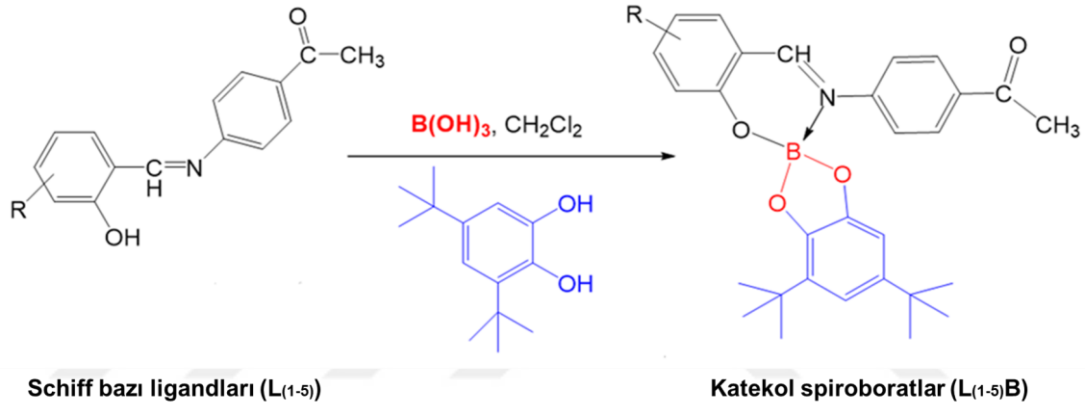
Bor bileşikleri ve bor içeren polimerler ile ilgili yapılan literatür taraması sonucunda sentezlerine ve çeşitli uygulama alanlarına yönelik çalışmalar olduğu görülmüştür. Bu bağlamda, bu konularla ilgili önceki çalışmalar aşağıda sıralanmıştır.

Özçelik ve Gül (2012), yaptıkları çalışmanın ilk adımında, 4-(4-formil-3-hidroksifenoksi) ftalonitril'i (**3**), 4-nitroftalonitrilin 2,4-dihidroksibenzaldehit ile baz katalizli nükleofilik aromatik yer değiştirilmesiyle hazırlamışlardır. İkinci adımda, fenilboronik asit ile esterleşme reaksiyonu için gerekli Schiff bazı yapısına sahip bir ftalonitril türevini (**5**), bileşik (**3**) ile 2-aminofenolün kondenzasyon reaksiyonu yoluyla sentezlemişlerdir. Daha sonra fenilboronik asitin bileşik (**5**) ile esterleşme reaksiyonu sonucu yapısında B←N koordinasyon bağı bulunan yeni bir boronat ester bileşiği sentezlemişlerdir. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin kimyasal yapılarını element analizi, FT-IR, UV-Vis, kütle spektrometresi, ^1H , ^{13}C ve ^{11}B NMR spektrumları ile aydınlatmışlardır (Özçelik ve Gül, 2012).



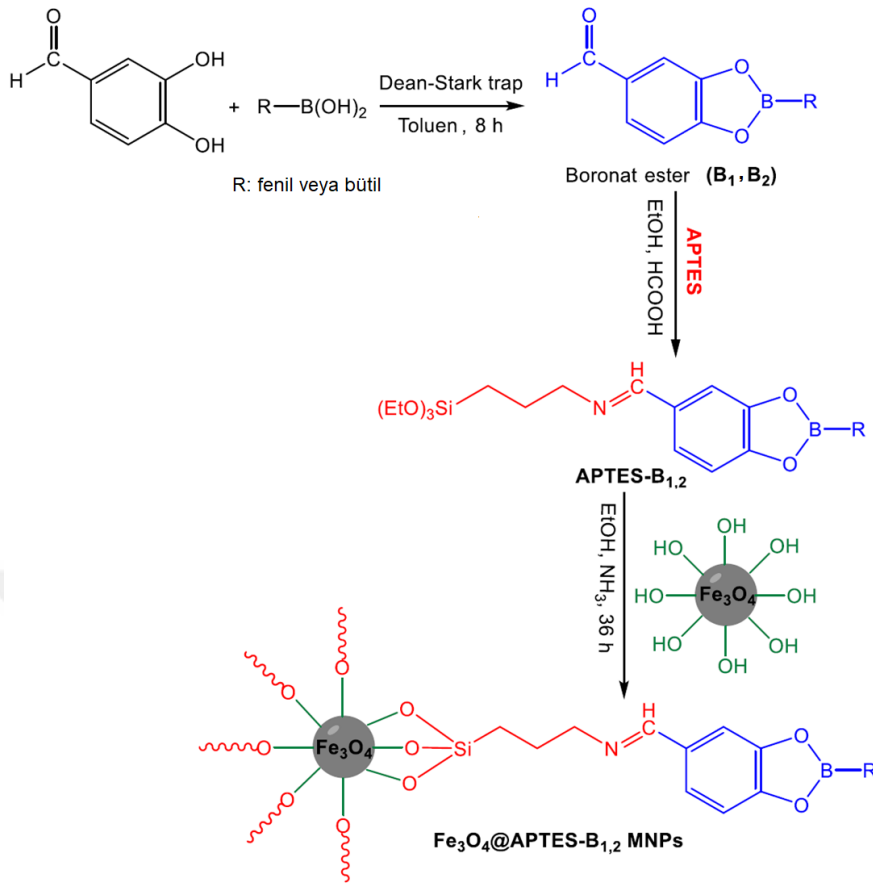
Şekil 2.1. Bileşikler (3, 5, 7) için sentetik yol (i) DMF, K₂CO₃, r.t.; (ii) Etanol, reflux; (iii) THF, reflux (Özçelik ve Gül, 2012)

Kilic ve arkadaşları (2022), çalışmalarında spiroboratları elde etmek için öncelikle 4-aminoasetofenonun farklı aldehytlerle reaksiyonu yoluyla Schiff bazı ligandlarını (**L_{1-5H}**) sentezlemişlerdir. Sentezlenen Schiff bazı ligandları ile (**L_{1-5H}**) 3,5-di-tert-butil katekolün tepkimeye girmesi ile yeni katekol spiroboratların (**L_{1-5B}**) sentezini rapor etmişlerdir. Daha sonra bu bileşiklerin spektroskopik özelliklerini, *in-vitro* antibakteriyel ve antioksidan aktiviteleri ile *ct*-DNA etkileşimini incelemişlerdir (Kilic ve ark., 2022).



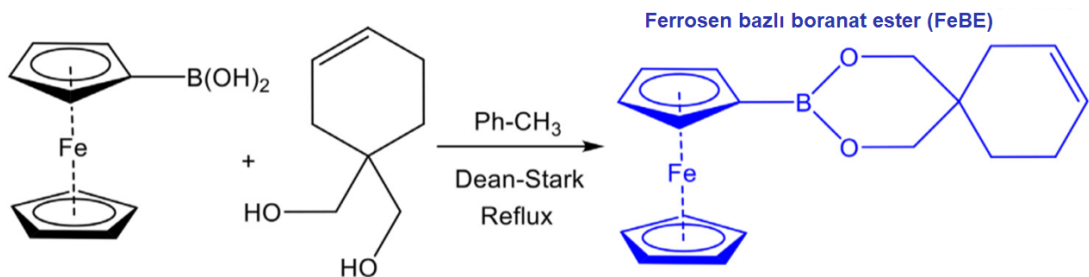
Şekil 2.2. Schiff bazı ligandları ile katekol spiroboratların önerilen yapısı (Kilic ve ark., 2022)

2022 yılında yapılan bir çalışmada Kilic ve arkadaşları boronat esterleri (B₁-B₂), APTES-B_{1,2} ve boronat ester modifiyeli manyetit demir nanoparçacıklarını (Fe₃O₄@-APTES-B_{1,2}) başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Elde edilen bu bileşiklerin kimyasal yapılarını elementel analiz, NMR (¹H, ¹³C ve ¹¹B), FT-IR, UV-Vis, LC-MS/MS, TG-DTA, XRD, EDX, BET ve SEM analiz teknikleri ile açıklamışlardır. Bununla birlikte bu bileşiklerin antioksidan, antimikrobiyal ve DNA bağlama aktivitelerini test etmişlerdir (Kilic ve ark., 2022).



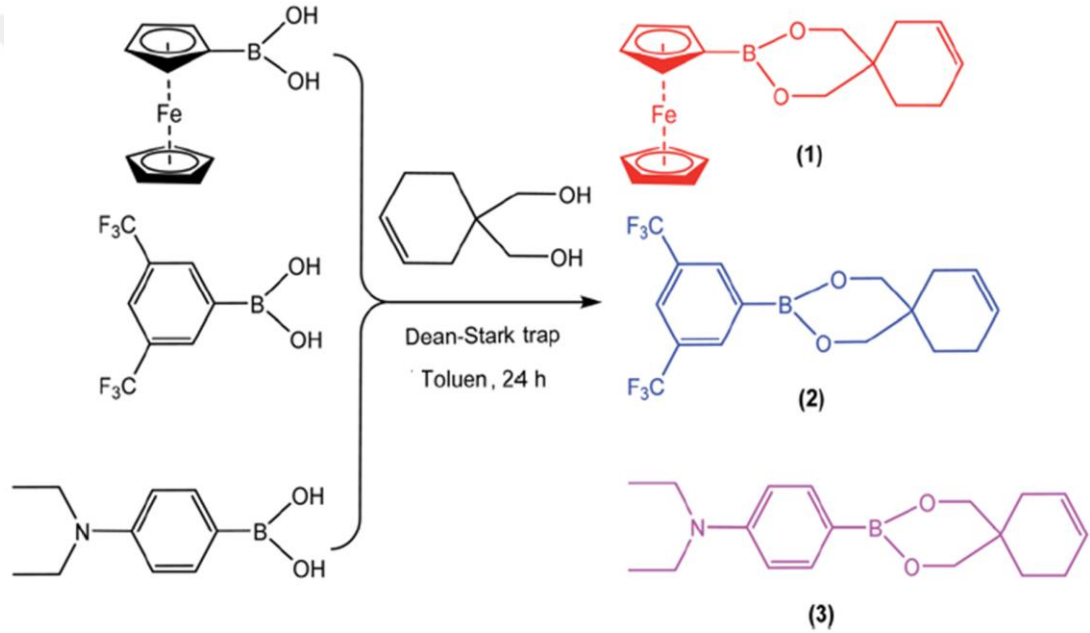
Şekil 2.3. Boronat ester ile modifiye edilmiş $\text{Fe}_3\text{O}_4@APTES-B_{1,2}$ nanoparçacıklarının sentezi (Kilic ve ark., 2022)

Ceylan ve arkadaşları, ferrosen bazlı boronat ester (FeBE), uygun koşullar altında 4,4-Bis(hidroksimetil)-1-sikloheksen ve ferrosen boronik asidin reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. Üç koordinatlı boronat ester (FeBE) yapısını ^1H , ^{13}C ve ^{11}B NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV/Vis spektroskopisi, LC-MS/MS spektrofotometresi, elementel analiz ve XRD (X-Işınları Difraktometresi) ile karakterize etmişlerdir (Ceylan ve ark., 2021).



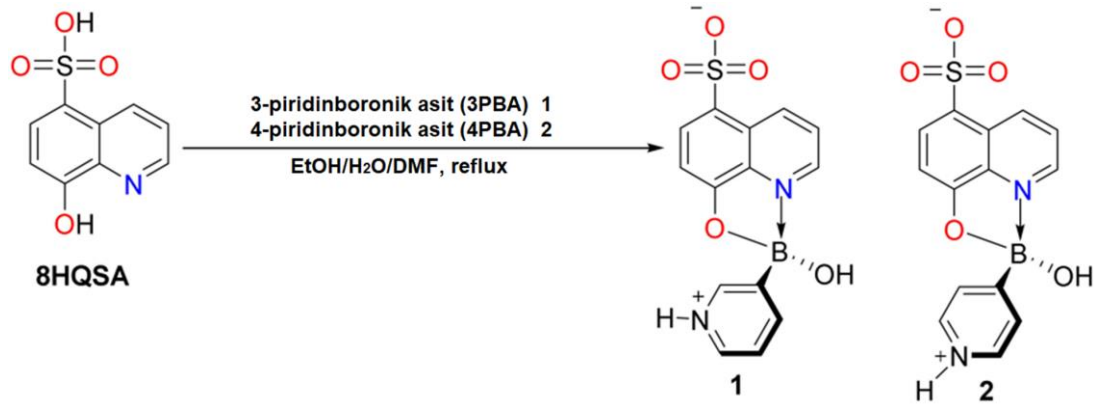
Şekil 2.4. Önerilen ferrosen bazlı boronat ester (FeBE) sentezi (Ceylan ve ark., 2021)

Kilic ve arkadaşları, CO₂'nin organik halkalı karbonatlara dönüştürülmesi için üç koordinasyonlu boronat esterler ve dört koordinasyonlu N-heterosiklik karben (NHC) boronat esterlerin kullanımının çok nadir olduğunu vurgulamışlardır. Bu amaçla üç koordinatlı (1-3) ve dört koordinatlı N-heterosiklik karben (NHC) bağlı boronat ester katalizörleri (4-6) başarılı bir şekilde hazırlamışlar ve çeşitli spektroskopik tekniklerle karakterize etmişlerdir. Daha sonra bu boronat ester katalizörleri, uygun koşullar altında epoksitler ile CO₂'in halkalı karbonatlara dönüşümünde katalitik aktiviteleri açısından değerlendirmişlerdir (Kilic ve ark., 2020).



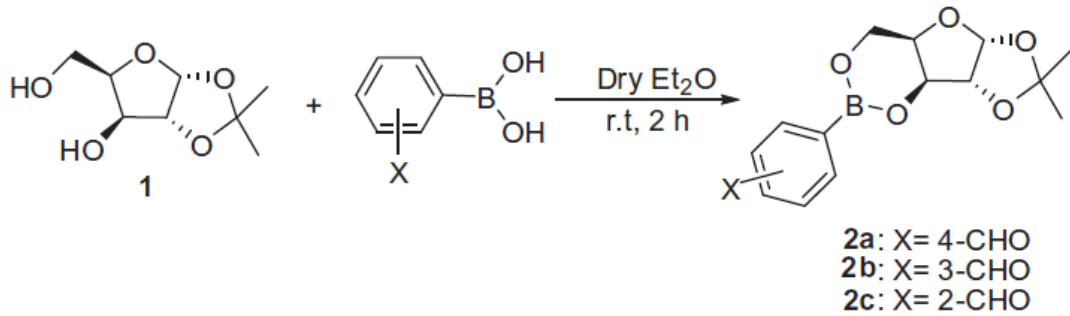
Şekil 2.5. Önerilen boronat esterlerinin sentez yolu (Kilic ve ark., 2020)

8-Hidroksikinolin-5-sülfonik asiti (8HQSA), 3-piridinboronik asit (3PBA) veya 4-piridinboronik asit (4PBA) ile birleştirilerek kristal formda iki zitteriyonik monoboron kompleksini Ruelas-Álvarez ve arkadaşları (2022) rapor etmişlerdir. Bileşikleri erime noktası, element analizi, tek kristal X-ışını kırınım çalışmaları, IR, ¹H NMR, UV-Vis ve lüminesans spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Ek olarak bu spektroskopik yöntemlerin dışında elektronik yapılarıdaki ve optik özelliklerdeki eğilimleri belirlemek için yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanmışlardır (Ruelas-Álvarez ve ark., 2022).



Şekil 2.6. Bileşik 1 ve 2'nin sentetik yolları ve moleküler yapıları (Ruelas-Álvarez ve ark., 2022)

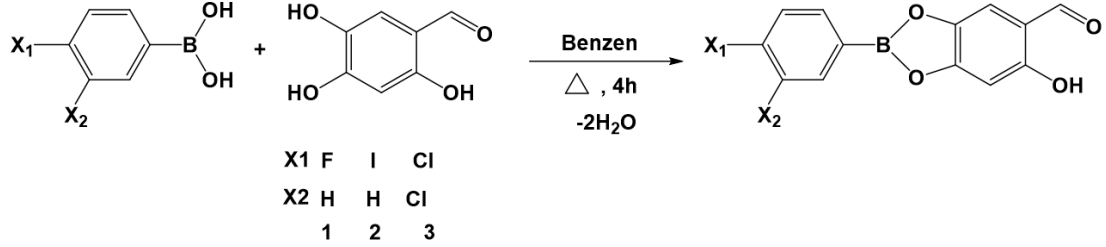
Reddy ve meslektaşları (2016), bir dizi Schiff bazı tasarlamak için öncelikle 1,2-O-izopropiliden- α -D-ksilofuranoz yapı iskelesini içeren boronat esterleri sentezlemişlerdir. Sentezi gerçekleştirilen boronat esterleri farklı anilin ve aldehitlerle reaksiyonu sonucu bir dizi Schiff bazının sentezini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen tüm bileşiklerin yapılarını FT-IR, NMR (¹H, ¹³C ve ¹¹B), X ışını kristalografi spektroskopisi ve elemental analiz ile karakterize ederek açıklamışlardır. Daha sonra tüm bileşikleri, çeşitli Gram-pozitif, Gram-negatif bakteri ve mantar türlerine karşı *in vitro* antimikrobiyal aktivite açısından araştırmışlardır. Sonuçlar standart ilaçlarla karşılaştırıldığında, test edilen organizmaların çoğuna karşı orta ila iyi inhibitör aktivite sergilediğini bildirmişlerdir (Reddy ve ark., 2016).



Şekil 2.7. Formilfenil boronat esterlerinin (2a-2c) sentezi (Reddy ve ark., 2016)

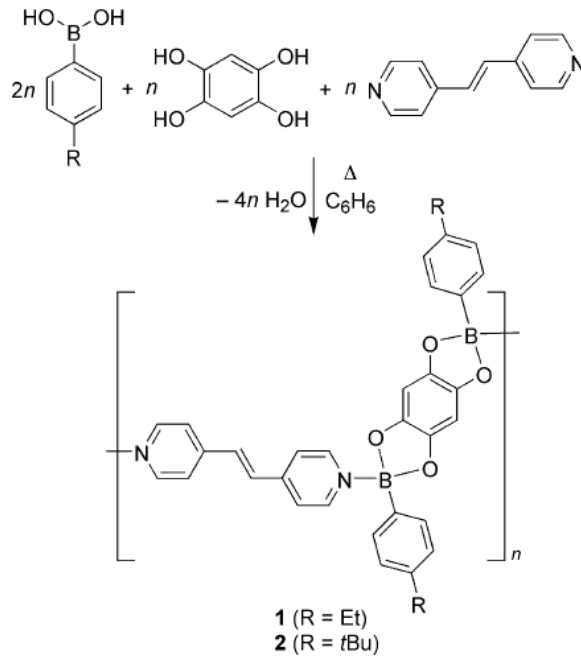
4-florofenilboronik (**1**), 4-iyodofenilboronik (**2**) ve 3,4-klorofenilboronik (**3**) asitlerin 2, 4, 5-trihidroksibenzaldehit ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen üç boronat esterinin sentezini rapor etmişlerdir. Yapısal karakterizasyonunu spektroskopik ve spektrometrik tekniklerle belirlemişlerdir. Lewis bazlı reseptör davranışları piridin, trietilamin ve florür anyonuna karşı değerlendirmişler ve titrasyon yöntemini UV-Vis

ve ^{11}B NMR spektroskopisi izlemişlerdir. Sonuçların florür iyonu ile iyi etkileşimi, ancak çözeltide piridin ile zayıf koordinasyon gösterdiğini açıklamışlardır (Gómez-Jaimes ve ark., 2014).



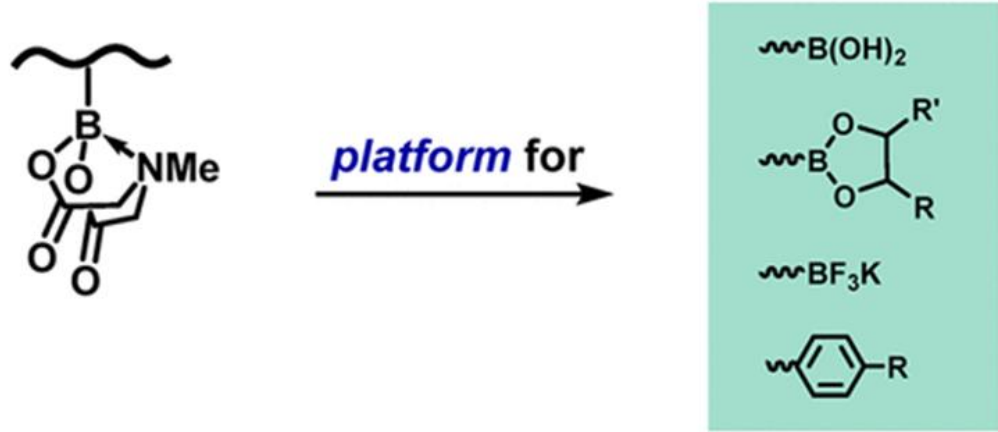
Şekil 2.8. Boronat esterlerin (1-3) sentezi (Gómez-Jaimes ve ark., 2014)

Severin ve arkadaşları (2007), arıl boronik asitlerin 1, 2, 4, 5-tetrahidroksibenzen ve 1,2-bis(4-piridil) etilen veya 4,4-bipiridin ile üç bileşenli reaksiyonu sonucu koyu mor boron ester polimerlerinin oluşumuna yol açtığını ifade etmişlerdir. Kristalografik analizler, polimer iplikçiklerinin zikzak geometrisine sahip olduğunu ve bis (dioksaborol) birimlerinin, datif $\text{N} \rightarrow \text{B}$ etkileşimleri yoluyla dipiridil bağlayıcılarla bağlandığını göstermektedir. Polimerlerin sıcak kloroformda çözünmesiyle, $\text{N} \rightarrow \text{B}$ bağlarının çoğunun kırıldığını, bu da polimer oluşumunun tersine çevrilebilir bir işlem olduğunu göstermişlerdir. Bir hesaplama çalışması ile polimerlerin güçlü renginin, tetraoksobenzenden dipiridil bağlayıcıya verimli iplik içi yük transfer uyarımlarından kaynaklandığına dair kanıt sağlamışlardır (Severin ve ark., 2007).



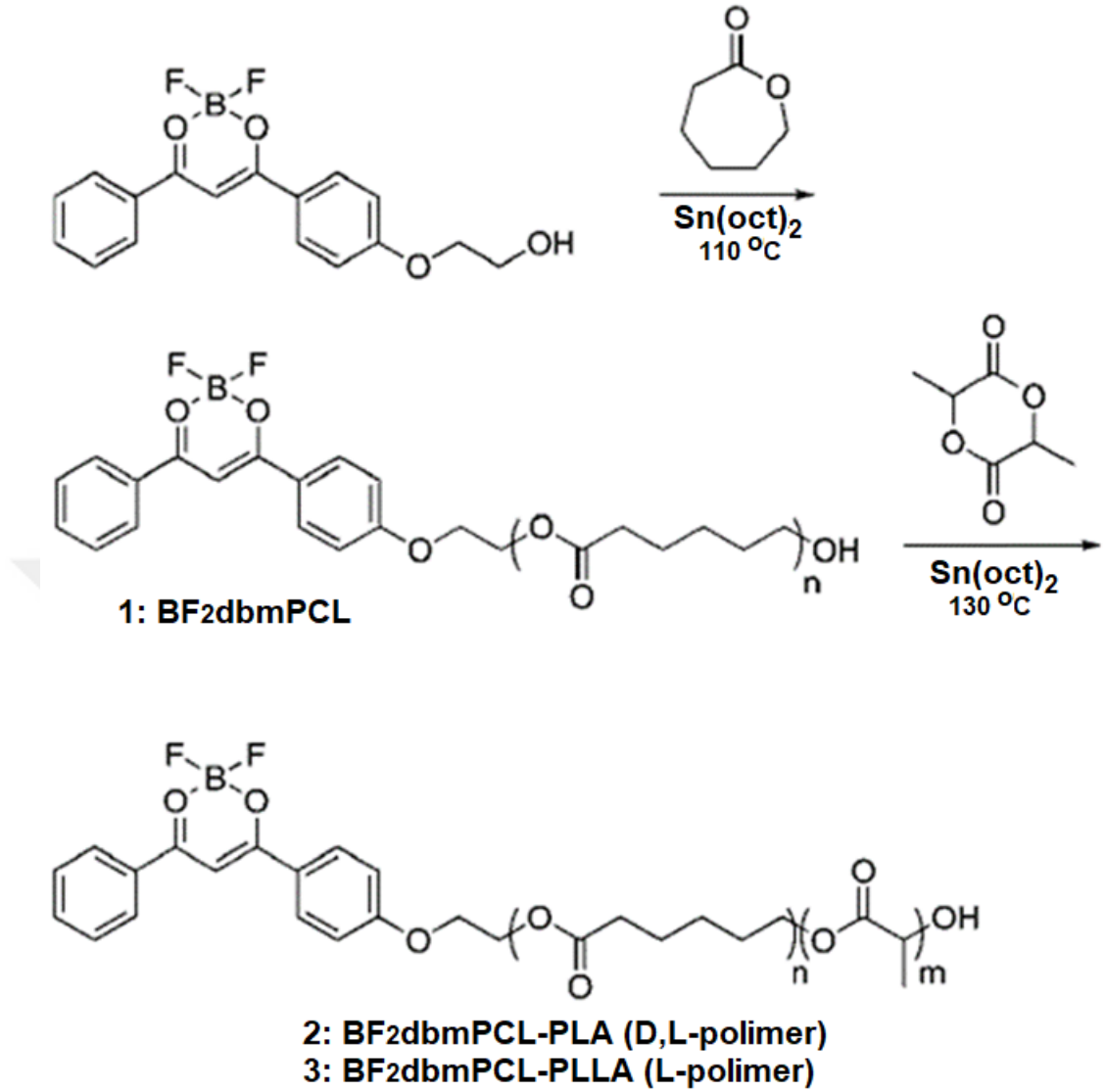
Şekil 2.9. Polimer 1 ve 2'nin sentezi (Severin ve ark., 2007)

Bor içeren polimerlerin yararlı polimerik malzemeler olduğunu Pan ve arkadaşları (2020) ifade etmişlerdir. Boronik asit veya ester içeren polimerlerin sentezi, kararsızlıkları ve zor karakterizasyonları nedeniyle oldukça zor olduğunu vurgulamışlardır. Çalışmalarında, bor içeren polimerleri kararlı hale getirmek için boronik asit için benzersiz bir koruma grubu olarak N-metiliminodiasetik asidi (MIDA) tanıtmışlardır. Sentezlenen MIDA boronatla kararlı hale getirilmiş polimerlerin, hava, nem ve kromatografiye karşı dikkate değer bir stabilite gösterdiğini ifade etmişlerdir. Bu nedenle, diğer boronik asit veya ester içeren polimerlerin sentezlenmesi için çok yönlü bir platform olarak kullanılabildiğini belirtmişlerdir. Polimerizasyon sonrası modifikasyonu, bu platformu Suzuki-Miyaura kapling reaksiyonlarında kullanarak farklı işlevsellikler de içerdiğini ve hem kararlı hem de çok yönlülük ile MIDA bor stabilize polimerlerin, borun kimyası ile ilişkili malzeme ve biyomedikal alanlarda büyük potansiyel uygulamalara sahip olabileceğini vurgulamışlardır (Pan ve ark., 2020).



Şekil 2.10. MIDA bor polimerleri (Pan ve ark., 2020)

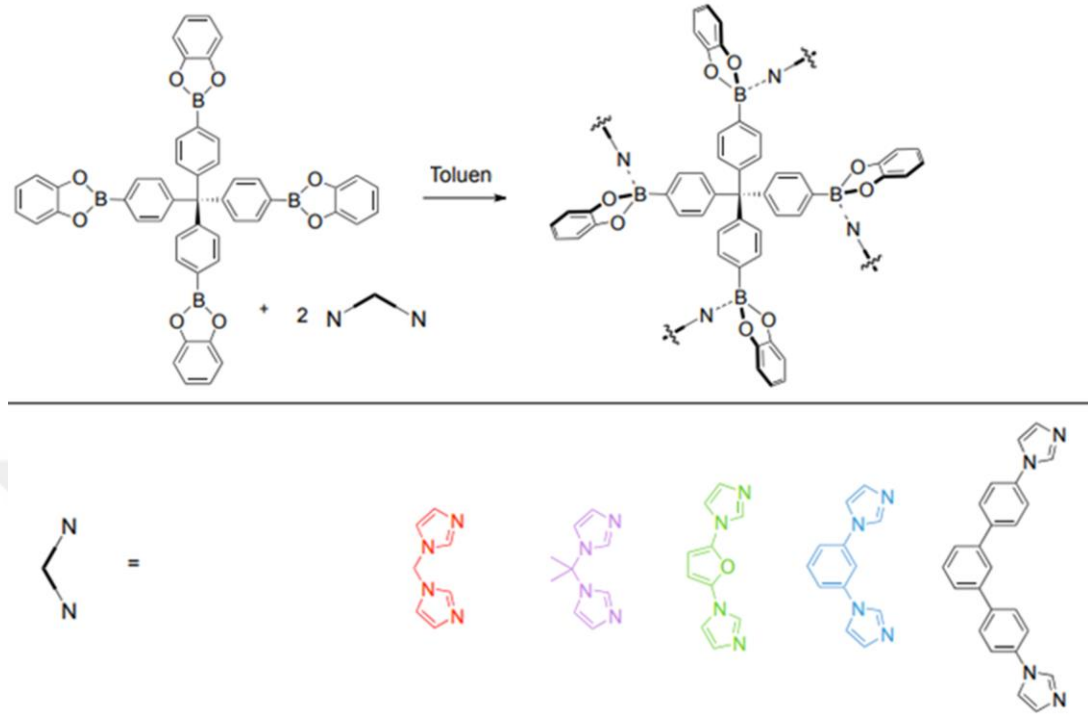
Fraser ve arkadaşları (2009), bor boyaları poliestere biyomalzemelerle birleştirildiğinde ışıltayan malzemeler olarak ortaya çıktığını ve önceden, difloroboron dibenzoilmetan polilaktidi, BF₂dbmPLA, oda sıcaklığında katı halde yoğun floresan ve olağandışı fosforesans (RTP) sergilediğini bildirmişlerdir. Fotofiziksel özellikler üzerindeki polimer etkilerinin daha iyi anlaşılması için, bir poli(ε-kaprolakton) (PCL) analogu olan BF₂dbmPCL, kalay katalizli halka açılma polimerizasyonu ile sentezlemişler ve sırasıyla BF₂dbmPCL-PLA ve BF₂dbmPCL-PLLA blok kopolimerlerinin hazırlanması için D, L- ve L-laktid ile birleşimi halinde bir makro başlatıcı olarak kullanmışlardır. Düşük polidispersite indekslerine (PDI'ler) sahip makul derecede iyi tanımlanmış malzemeleri iyi verimle elde etmişlerdir. ¹H NMR, UV-Vis spektroskopisi ve termal analiz ile birlikte polimer çözeltileri ve filmleri lüminesans spektrumları ile ömürlerini ölçüp rapor etmişlerdir (Fraser ve ark., 2009).



Şekil 2. 11. BF₂dbmPCL, BF₂dbmPCL-PLA ve BF₂dbmPCL-PLLA polimerlerinin sentezi (Fraser ve ark., 2009)

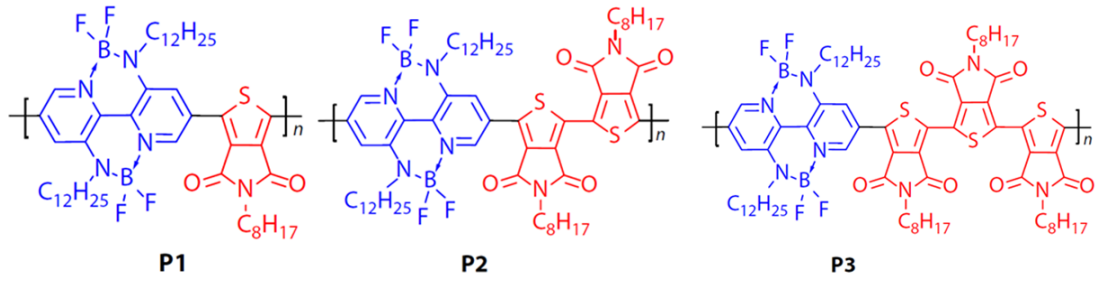
Severin ve arkadaşları (2019), datif bor-azot bağlarına dayanan kristal ağları, politopik N-donör ligandlarının poliboronik esterlerle birleştirilmesiyle elde etmişlerdir. Tetrahedral boronat esterinin kullanılması, levha yapısına neden olurken, tetrahedral N-donör ligandı için bir doğrusal polimer ya da elmas benzeri bir ağ gözlemlediklerini ifade etmişlerdir. B←N bağlantılarının içsel esnekliği, kristal haldeki sıkı moleküller arası paketlemeyi ve iç içe geçmeyi desteklediğini vurgulamışlardır. Bununla birlikte, bu malzemelerin gözenekli B←N polimerlerinin ilk örneklerini temsil ettiğini ve bu malzemelerin organik çözücülerde basit ısıtma-

soğutma döngüleri ile hidrolitik hasarın onarılabilmesini belirtmişlerdir (Severin ve ark., 2019).



Şekil 2. 12. Amorf B-N bağ ağlarının sentezi (Severin ve ark., 2019)

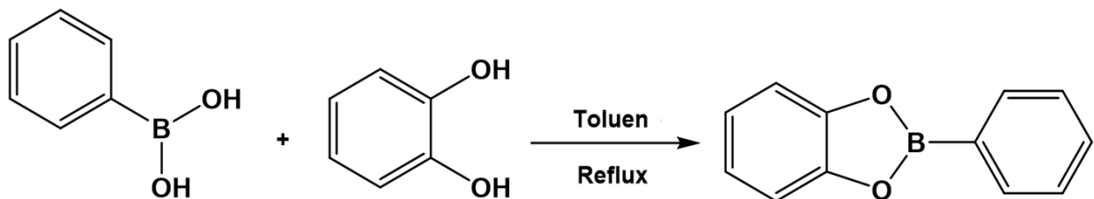
Liu ve çalışma arkadaşları (2023), üç alıcı-alıcı tipi organobor polimeri geliştirmiş ve omurga konfigürasyonunun termoelektrik performansı üzerindeki etkisini açıklamışlardır. Üç polimeri, kopolimerizasyon birimleri olarak sırasıyla monomerik tiyeno [3,4-c] pirol-4,6-dion (TPD), TPD dimer ve TPD trimer ile çift B←N köprülü bipiridin birimine dayalı olarak tasarlamışlardır. Üç polimerinde benzer düşük LUMO enerji seviyelerini ve farklı omurga konfigürasyonu gösterdiğini belirtmişlerdir. Dalgalı omurga konfigürasyonu ile karşılaştırıldığında, sözde düz omurga konfigürasyonuna sahip polimerin çok daha gelişmiş kristallik ve elektron hareketliliği kazandırması ile yüksek elektronik iletkenlik ve güç faktörü gösterdiğini açıklamışlardır (Liu ve ark., 2023).



Şekil 2.13. Organobor polimerinin kimyasal yapıları (Liu ve ark., 2023)

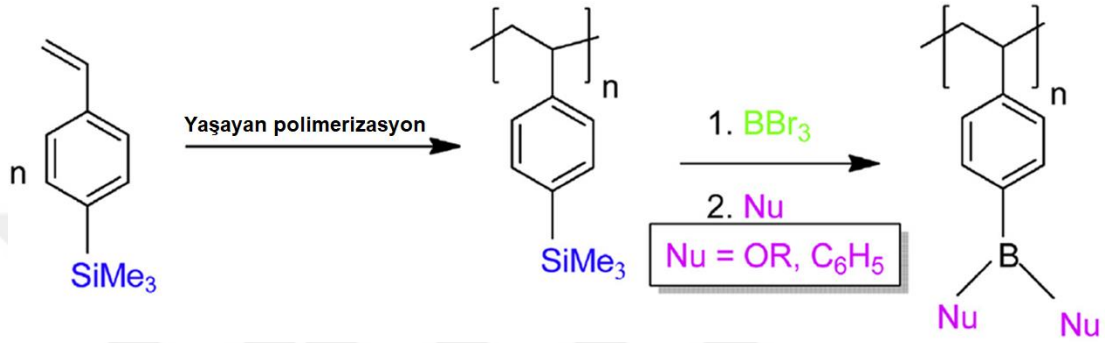
Liu ve arkadaşlarının (2022), yayınlamış olduğu bu derlemede, organobor küçük moleküler elektron donörleri, organobor küçük moleküler elektron alıcıları, organobor polimer elektron donörleri ve organobor polimer elektron alıcıları dâhil olmak üzere OSC uygulamaları için çeşitli organobor fotovoltaiik malzemelerdeki araştırmalarını özetlemişlerdir. Organobor fotovoltaiik malzemelerin OSC cihazı performansını iyileştirmedeki fırsatlara ve zorluklara ilişkin görüşlerini bu çalışma ile sunmuşlardır (Liu ve ark., 2022).

Bu çalışmada Yildirim-Tirgil ve arkadaşları (2022), organobor bazlı yeni bir monomer sentezleyerek bu monomerin enzimatik biyosensör özelliklerini ele almışlardır. Doğrudan elektropolimerizasyon (tek adım) yöntemini kullanarak, yeni bir organobor polimer film kaplı platin ekran baskılı elektrot/camsı karbon elektrot tarafından enzimatik ve elektrokimyasal bir biyosensör sistemi geliştirmişlerdir. Sentezlenen organobor monomerinin elektropolimerizasyonu birkaç elektropolimerizasyon üzerinden gerçekleştirilmiş ve biyoalgılama sistemleri için en uygun koşulları elde etmişlerdir. Çalışmada geliştirilen organobor polimer bazlı enzimatik ve elektrokimyasal analiz, kimya ve tarım endüstrisinde en çok analiz edilen fenolik bileşiklerden biri olan katekolün belirlenmesinde kullanılmıştır (Yildirim-Tirgil ve ark., 2022).



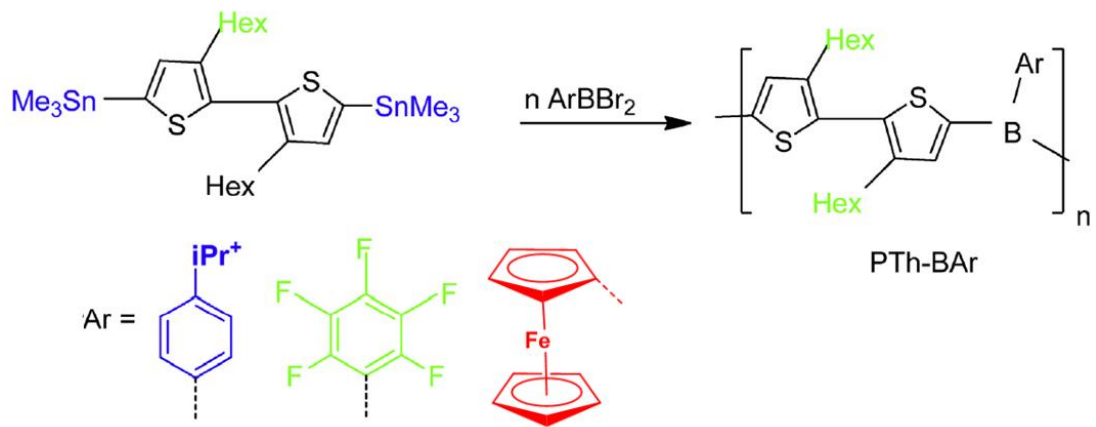
Şekil 2.14. Organobor monomerinin sentez mekanizması (Yildirim-Tirgil ve ark., 2022)

Qin ve arkadaşları (2002), silikon işlevli (aktif) monomerin kontrollü serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu yoluyla polimerik Lewis asidinin sentezini ve ardından silillenmiş polimerin borilasyon sürecini incelemişlerdir. Sentezi gerçekleştirilen nihai polimerin moleküler ağırlığını ve dağılımı GPC analizi ile belirlemişlerdir. Bununla birlikte bu polimerin yapısını ^{29}Si , ^{11}B , ^1H , ^{13}C NMR spektroskopisi ile detaylandırmışlardır (Qin ve ark., 2002).



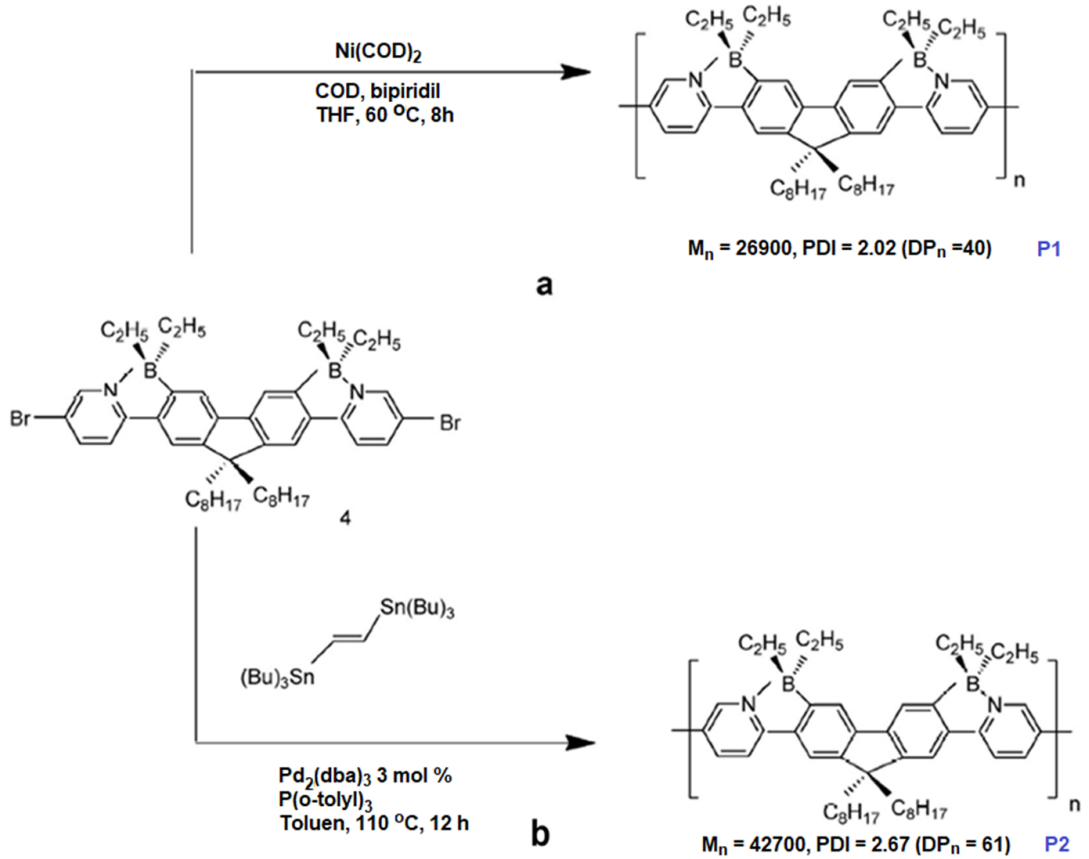
Şekil 2.15. Poli [4-bis(pentafluorofenil) borilstiren] hazırlanması (Qin ve ark., 2002)

Sundararaman ve arkadaşları (2005), bir politiyofen omurgasına gömülü Lewis asidik bor grupları içeren yeni bir ana zincir organobor polimerik Lewis asitlerinin (PTh-BAr) hazırlanması için kalay-bor değişim reaksiyonunu kullanmışlardır. Bora fenil grupları bağlandığında mavi luminesans, pentafluorofenil grupları bağlandığında yeşil luminesans gözlenirken, ferrosenil sübstitüentlerinin ise karakteristik bir kırmızı renk sergilemesi ile bora farklı gruplar bağlanması sonucu değişen renkli luminesans özellik gösterdiğini belirtmişlerdir (Sundararaman ve ark., 2005).



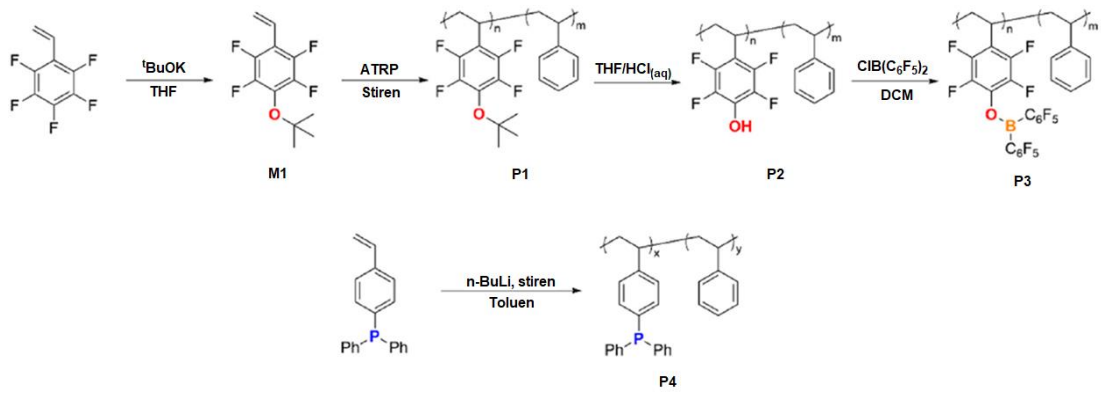
Şekil 2.16. Organoboran polimerik Lewis asitlerinin hazırlanması (Sundararaman ve ark., 2005)

Alahmadi ve arkadaşları (2018), B-N işlevselleştirilmiş poliaromatik yapı taşı ile yapılan konjuge hibrit polimerleri bildirmişlerdir. Brom ile işlevselleştirilmiş dipiridilflorene ilk önce Lewis bazına yönelik elektrofilik borilasyona tabi tutulmuş ve daha sonra konjuge polimerler d-blok (geçiş) metal katalizli çapraz bağlanma reaksiyonuna dahil edilmesiyle sentezlenmiştir. Elde edilen yeni B-N işlevselleştirilmiş hibrit polimerlerin optik ve elektronik özelliklerini tartışmışlardır (Alahmadi ve ark., 2018).



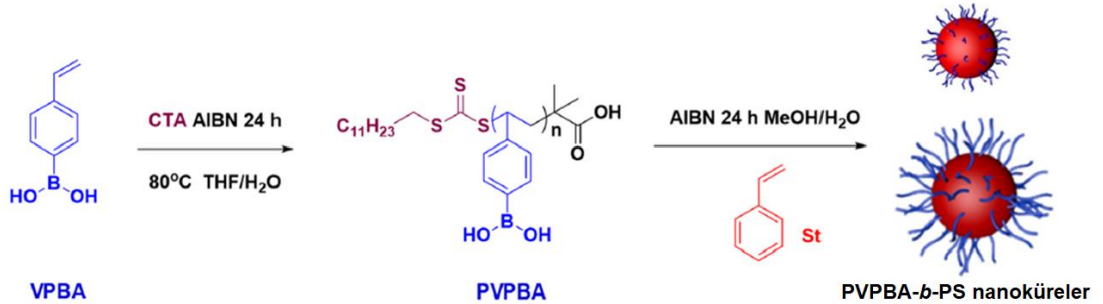
Şekil 2.17. P1 ve P2 polimerlerinin sentezi (Alahmadi ve ark., 2018)

Yeni bir borinat ester içeren kopolimeri iki aşamalı bir polimerizasyon sonrası modifikasyon işlemi ile Wang ve arkadaşları 2022 yılında sentezlemişlerdir. Borinat ester içeren kopolimerin yapısını NMR (^1H , ^{11}B , ^{19}F) spektroskopisi ile aydınlatmışlar ve Lewis asitliğini koruduğunu doğrulamak için de bir Gutmann-Beckett testi yapmışlardır. Bununla birlikte, GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) yönteminde kullanarak polimerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı belirlemişlerdir (Wang ve ark., 2022).



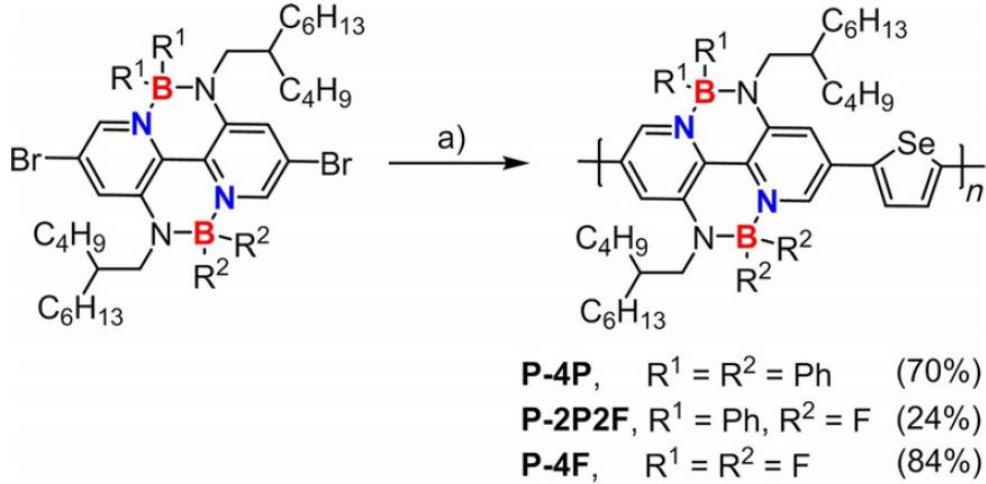
Şekil 2.18. Monomer M1 ve kopolimerler P1-P4'ün sentezi (Wang ve ark., 2022)

Li ve arkadaşları (2022), poli (4-vinilfenilboronik asit)-*b*-polistiren (PVPBA-*b*-PS) nanomalzemeleri metanol/H₂O içinde zincir transfer ajanı olarak poli(4-vinilfenilboronik asit) (PVPBA) ile stirenin (St) PISA'sı sayesinde sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu polimerlerin kimyasal yapılarını ¹H, ¹¹B ve ¹³C NMR spektrumları ile polimerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımını GPC yöntemi ile morfolojilerini SEM tekniği ile fonksiyonel grupları FT-IR spektrumuyla ve luminesans davranışlarını floresans spektrumuyla karakterize etmişlerdir. Ayrıca, bu iki nanokürenin algılama uygulamalarını araştırmışlar ve çekirdek-kabuk yapısının algılama hassasiyeti açısından avantaj sağladığını ifade etmişlerdir (Li ve ark., 2022).

Şekil 2.19. PVPBA ve PVPBA-*b*-PS nanosferlerinin sentetik yolu (Li ve ark., 2022)

Bor atomlarının sübstitüentlerinin konjuge polimerler üzerindeki etkilerini araştırmak için Wang ve arkadaşları (2018) bor atomları üzerinde çeşitli sübstitüentlerle çift B←N köprülü bipiridin (BNBP) bazlı üç konjuge polimer sentezlemişlerdir. Bor atomları üzerindeki sübstitüentlerin, BNBP bazlı konjuge polimerlerin elektronik yapıları ve özellikleri üzerinde önemli bir rol oynadığını ve polimerlerin absorpsiyon ve elektrokimyasal özellikleri ile LUMO/HOMO enerji seviyeleri ve yük taşıma özellikleri üzerindeki etkilerini kapsamlı bir şekilde ele alıp

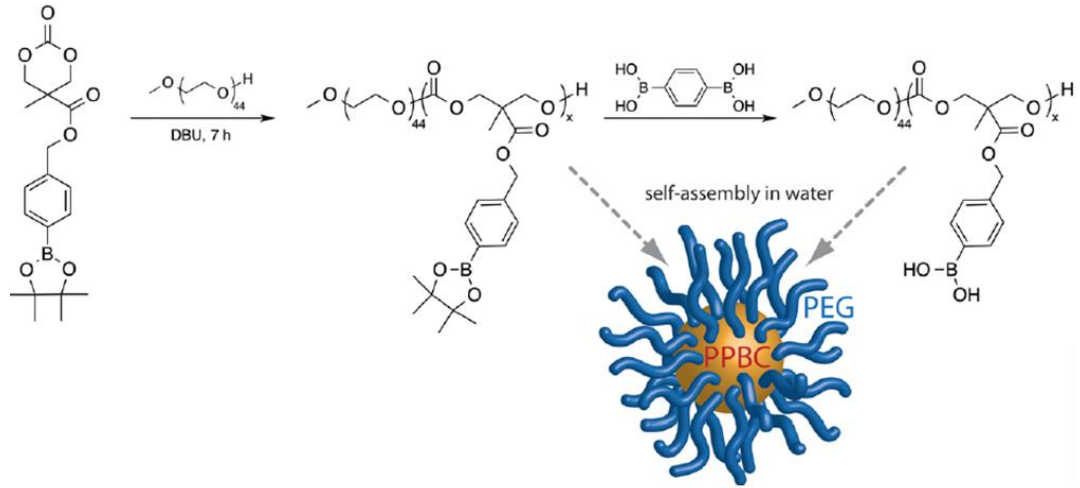
açıklamışlardır. Ayrıca, bu BNP bazlı polimerlerin, polimer güneş pilleri için elektron alıcıları olarak kullanılabilir olduğunu açıkça ifade etmişlerdir (Wang ve ark., 2018).



Şekil 2.20. Konjuge polimerlerin (P-4P, P-2P2F, ve P-4F) sentezi (Wang ve ark., 2018)

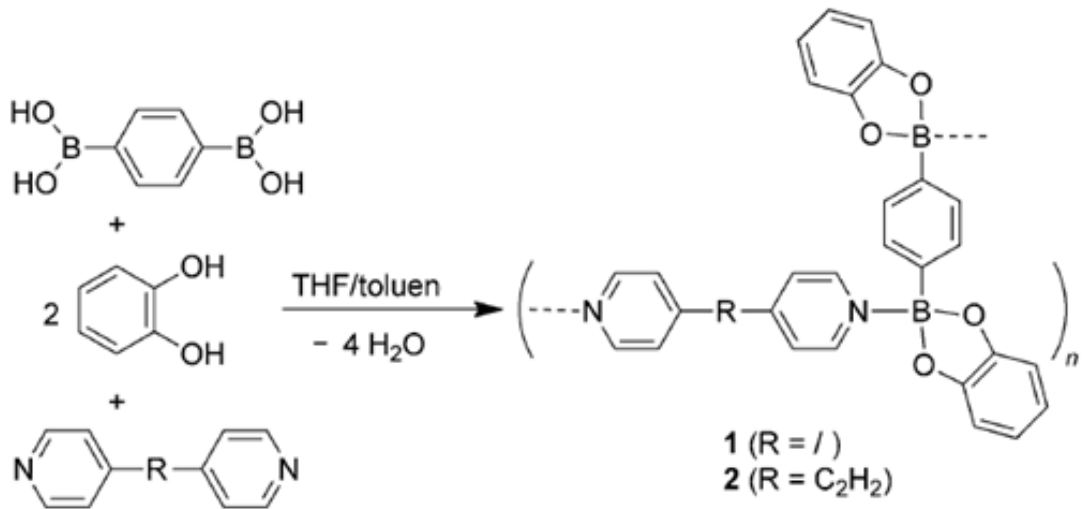
Laktik asit ve borik asitlere dayalı bor içeren polimerin sentezi için Svishcheva ve arkadaşları 2021 yılında bir yöntem önermişlerdir. Bu çalışmada, sulu çözeltilerde hidrolizden sonra bu polimerden oluşan granüllerin gravimetrik analiz sonuçlarını sunmuşlardır. Borik asidin veya bunun kovalent olarak bağlı fragmanlarının polimer kütlesindeki tekdüze dağılımını element analizi ile doğrulamışlardır. Ayrıca bor içeren polimerik bileşimlerin, tarımda fideler ve meyve veren mahsuller için besin katkı maddeleri olarak ve bor eksikliği olan topraklarda bor eksikliğini ortadan kaldırmak için kullanım bulabileceğini açıklamışlardır (Svishcheva ve ark., 2021).

Aguirre-Chagala ve arkadaşları (2014), bir poli (etilen glikol) makro başlatıcısı ile DBU (1,8-diazabisikloundek-7-en) tarafından katalize edilen, boronik asit yüklü halkalı karbonatların halka açılma polimerizasyonunu (ROP) rapor etmişlerdir. Sentezlenen polimerin yapılarını GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi), ^1H NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) ve DLS (Dinamik Işık Saçılımı) spektrometresi ile karakterize etmişlerdir (Aguirre-Chagala ve ark., 2014).



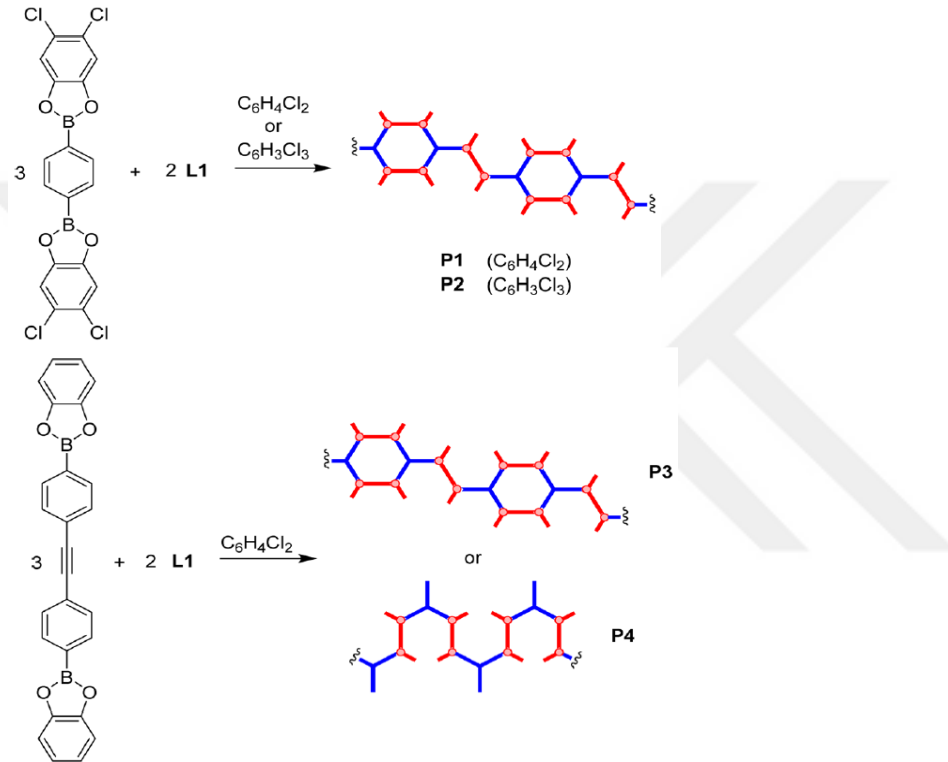
Şekil 2.21. Fenilboronik asit yüklü halkalı karbonatlardan kopolimerlerin sentezi (Aguirre-Chagala ve ark., 2014)

Icli ve arkadaşları (2012), *p*-fenilendiboronik asit, katekol ve iki, üç ve dört dişli N-donör ligandları arasında gerçekleşen reaksiyonlarını rapor etmişlerdir. Bu çalışma sonucunda N-donör ligandının doğasına bağlı olarak moleküler olarak tanımlanmış makrosikler veya polimerik yapıların oluşumunu gözlemlemişlerdir. İki dişli N-donör ligandlar kullanıldığında 1D polimerler oluşturulurken, dört dişli N-donör ligandı kullanıldığında 2D polimerin oluştuğunu göstermişlerdir. Elde ettikleri makrosikler veya polimerik yapıları ^1H NMR spektroskopisi, floresans spektroskopisi, elementel ve BET analizi ile açıklamışlardır (Icli ve ark., 2012).



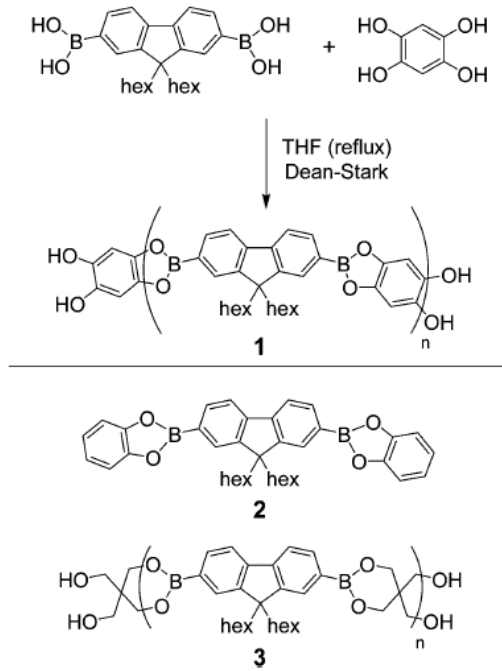
Şekil 2.22. Polimer 1 ve 2'nin sentezi (Icli ve ark., 2012)

Luisier ve arkadaşları (2016), piridil donör ligandları ve Lewis asidik boronat esterleri arasındaki bilinen etkilerini göz önüne alarak ilk önce iki tane üç dişli piridil donör ligand tasarlamışlardır. Daha sonra doğrusal diboronat esterleri ile piridil donör gruplarının yan yana bir şekilde koordine olması ile polimerik yapıların oluşumunu desteklemişlerdir. Piridil donör ligandları ve polimerik yapıları NMR spektrokopisi, kütle spektrometresi ve X-ışını kırınım analizi gibi yöntemlerle açıklamışlardır (Luisier ve ark., 2016).



Şekil 2.23. Kristal polimerlerin sentezi (Luisier ve ark., 2016)

9,9-diheksilflorene-2,7-diboronik asit ve 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen arasındaki kondenzasyon reaksiyonuna dayalı yeni bir konjuge poli (boronat ester) sınıfının sentezi ve karakterizasyonu Niu ve arkadaşları tarafından 2006 yılında rapor edilmiştir. Konjuge polimerlerin kimyasal yapılarını GPC, ¹¹B NMR, X ışını kristalografisi ve XRD analizi ile detaylandırmışlardır (Niu ve ark., 2006).

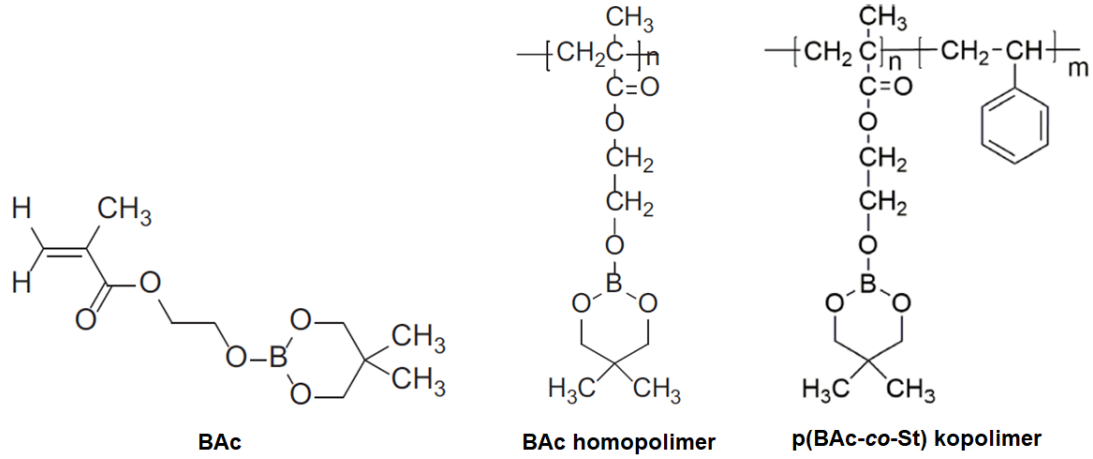


Şekil 2.24. Konjuge poli (boronat ester)'lerin sentezi (Niu ve ark., 2006)

Dou ve arkadaşları 2017 yılında yayınladıkları derlemede, bor azot koordinasyon bağı ($B \leftarrow N$) prensibini açıklamaya odaklanmışlar ve etkili PSC cihazları için $B \leftarrow N$ birimi içeren polimer elektron alıcıları hakkındaki araştırmaları özetlemişlerdir. $B \leftarrow N$ birimi kullanılarak polimer elektron alıcıları tasarlamak için iki yaklaşım bildirmişlerdir. Biri, bir polimer elektron vericisini bir polimer elektron alıcısına dönüştürmek için konjuge polimerlerdeki bir C-C birimini bir $B \leftarrow N$ birimiyle değiştirmek, diğer yaklaşım ise polimer elektron alıcıları için $B \leftarrow N$ birimine dayalı yeni elektron eksikliği olan yapı bloğu oluşturmak olduğunu ifade etmişlerdir. Bununla birlikte, $B \leftarrow N$ birimi içeren polimer elektron alıcıları, ayarlanabilir en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyeleri gösterdiğini ve %6'yı aşan güç dönüştürme verimliliği ile mükemmel bir PSC cihaz performansı sergilediğini vurgulamışlardır (Dou ve ark., 2017).

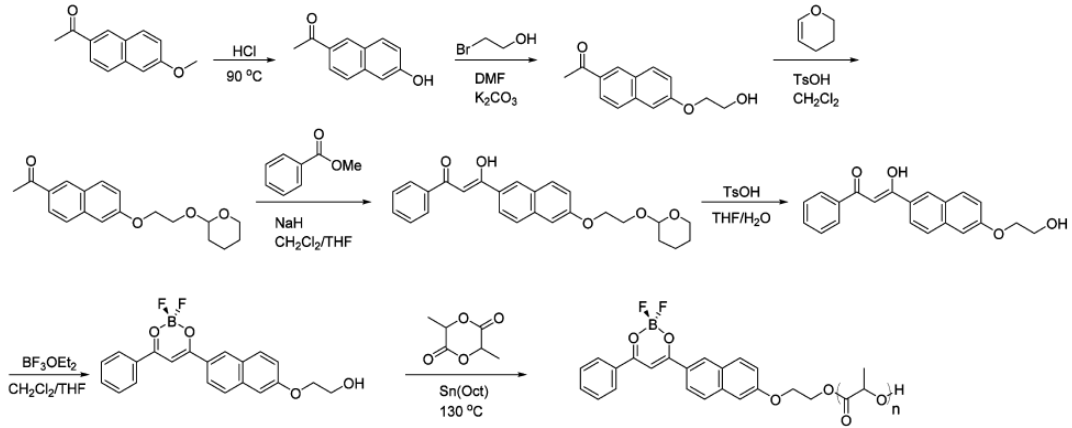
Bor metakrilat (BAC) monomerini, bir esterleştirme reaksiyonu yoluyla sentezlemişlerdir. Borik asit, neopentilglikol ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) reaksiyonu sonucu bor içeren akrilik monomer elde etmişlerdir. Sentezlenen monomerin (BAC) karakterizasyonu için FT-IR ve NMR (^{13}C , 1H , ^{11}B) cihazını kullanmışlardır. Daha sonra serbest radikal polimerizasyonu yoluyla bor metakrilat

(BAC) monomerinin stiren (St) ve AIBN ile reaksiyonları sonucu homopolimer ve kopolimerleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimerlerinin özelliklerini çeşitli teknikler kullanarak incelemişlerdir (Çanak ve ark., 2017).



Şekil 2.25. Monomer, homopolimer ve kopolimerlerinin önerilen yapıları (Çanak ve ark., 2017)

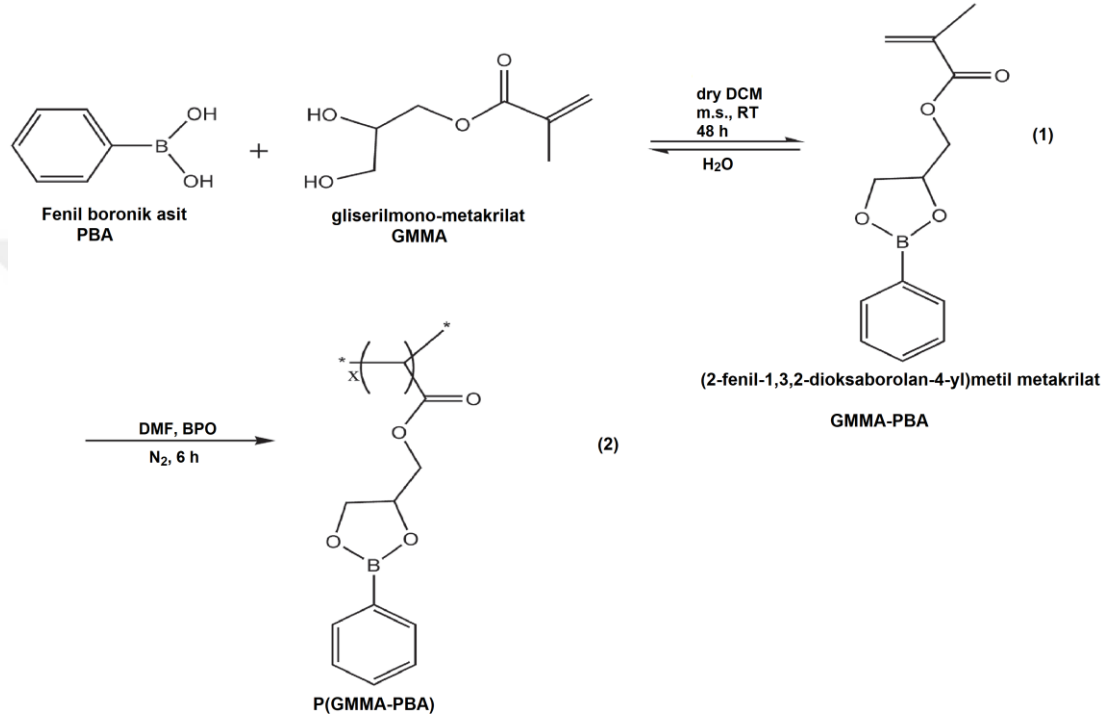
Fraser ve arkadaşları, naftil ve fenil gruplarına sahip bir dizi BF₂bdks sentezlemişlerdir ve hem metilen klorür hem de poli (laktik asit) (PLA) içinde fotofiziksel özelliklerini araştırmışlardır (Fraser ve ark., 2014).



Şekil 2.26. β-Diketonate ligand, bor başlatıcı ve polimerin (bnmOH (3), BF₂bnmOH (7), ve BF₂bnmPLA (11)) temsili sentezi (Fraser ve ark., 2014)

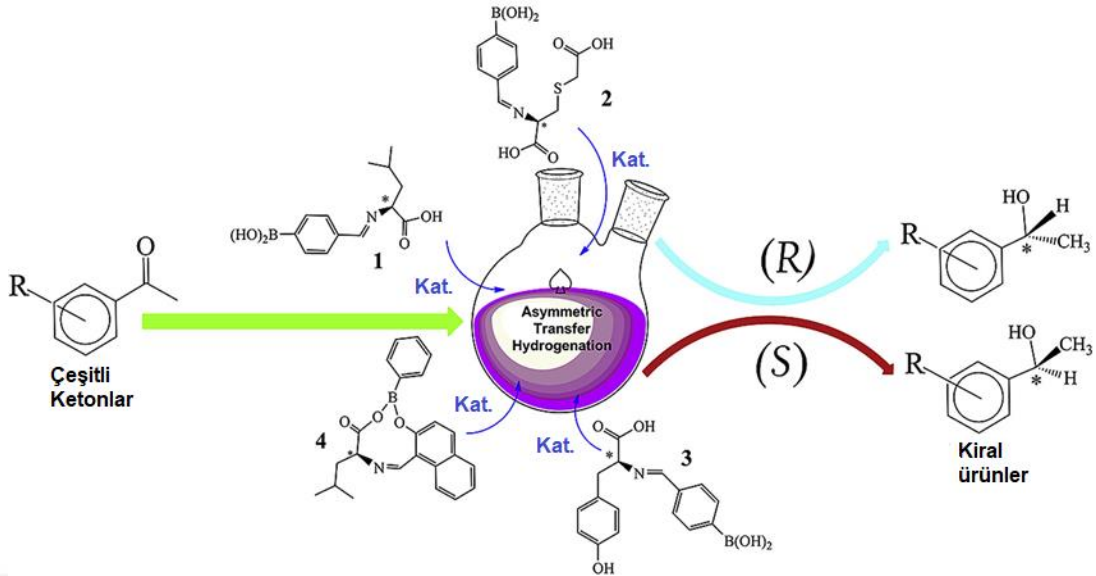
Bir çözelti döküm tekniği ile simetrik kapasitörler (SCs'ler) için katı polimer elektrolitler olarak yeni bir tür dioksaborinan içeren homopolimeri P (GMMA-PBA) başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Dioksaborinan gruplarının elektron çekmesinin ve düzensiz dağılmış gözenekli mikro yapıların etkisi nedeniyle katı polimer elektrolit (SPE), ortam koşullarında 0,5 mS cm⁻¹'lik bir optimum iyonik iletkenlik sergilediğini

bildirmişlerdir. Bununla birlikte, dioksaborinan gruplarının elektronik özellikleri ve bunun elektrolit tuzlarının anyonları ile etkileşimini göstermek için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları, NMR analizi, FTIR analizi, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi, termogravimetrik analizi (TGA), X-ışını kırınım ölçümleri ve taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri ile detaylı bir şekilde incelemişlerdir (Yuan ve ark., 2016).



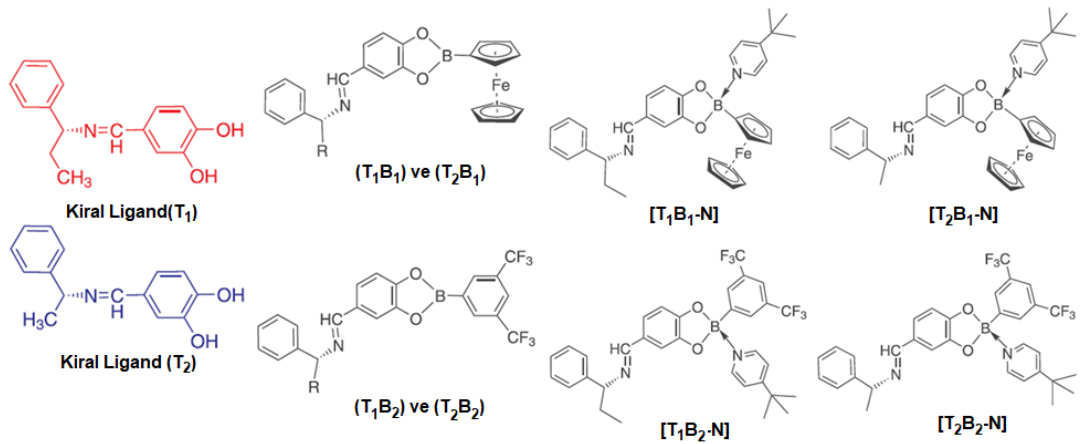
Şekil 2.27. Homopolimer P(GMMA-PBA) 'nin sentez yolu (Yuan ve ark., 2016)

4-formilfenilboronik asidin kiral aminlerle reaksiyonu sonucu dört yeni bor içeren salen ligandı sentezlemişlerdir. Bor içeren bileşiklerin yapıları elementel analiz, ¹H NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemler ile karakterize etmişlerdir. Daha sonra bu bor bileşiklerini, asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonunda katalizör etkinliklerini incelemişlerdir (Paşa ve ark., 2020).



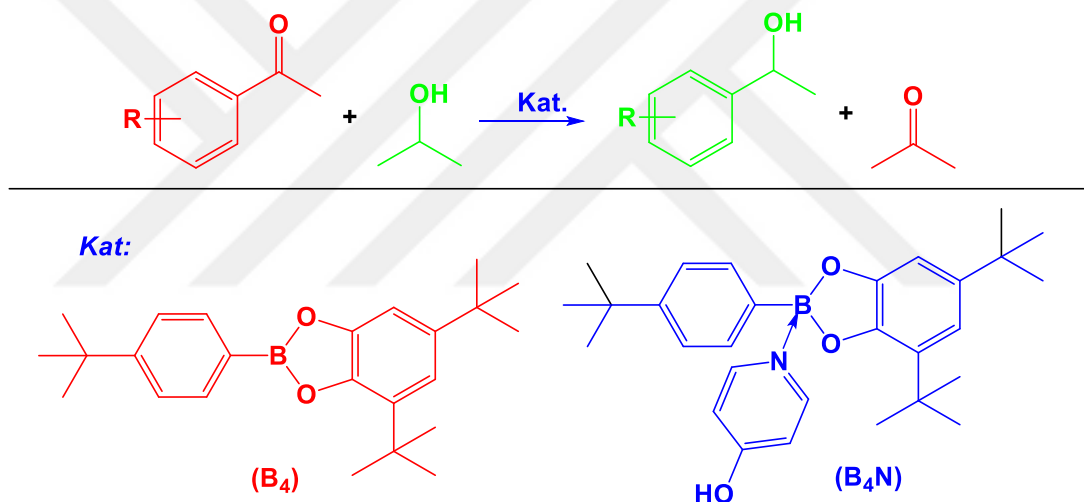
Şekil 2.28. Salen ligandlarının asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanımı (Paşa ve ark., 2020)

Kilic ve arkadaşları 2020 yılında yeni cis-1,2-diol tipi iki kiral ligand ve bunların üç koordineli kiral dioksaborinan bileşikleri ve B←N koordinasyon bağı içeren dört koordineli kiral dioksaborinan bileşiklerini başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Sentezledikleri ligand ve üç/dört koordineli kiral dioksaborinan bileşiklerini NMR (^1H , ^{13}C ve ^{11}B), FT-IR, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS/MS ve elementel analiz gibi farklı spektroskopik yöntemle yapılarını açıklamışlardır. Daha sonra ligand ve kiral dioksaborinan bileşiklerinin antimikrobiyal, antioksidan ve DNA onarımı etkinliklerini incelemişlerdir. Ayrıca ligand ve kiral dioksaborinan kompleksleri, uygun koşullar altında çeşitli ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonu için katalizör aktivitelerini araştırmışlardır (Kilic ve ark., 2020).



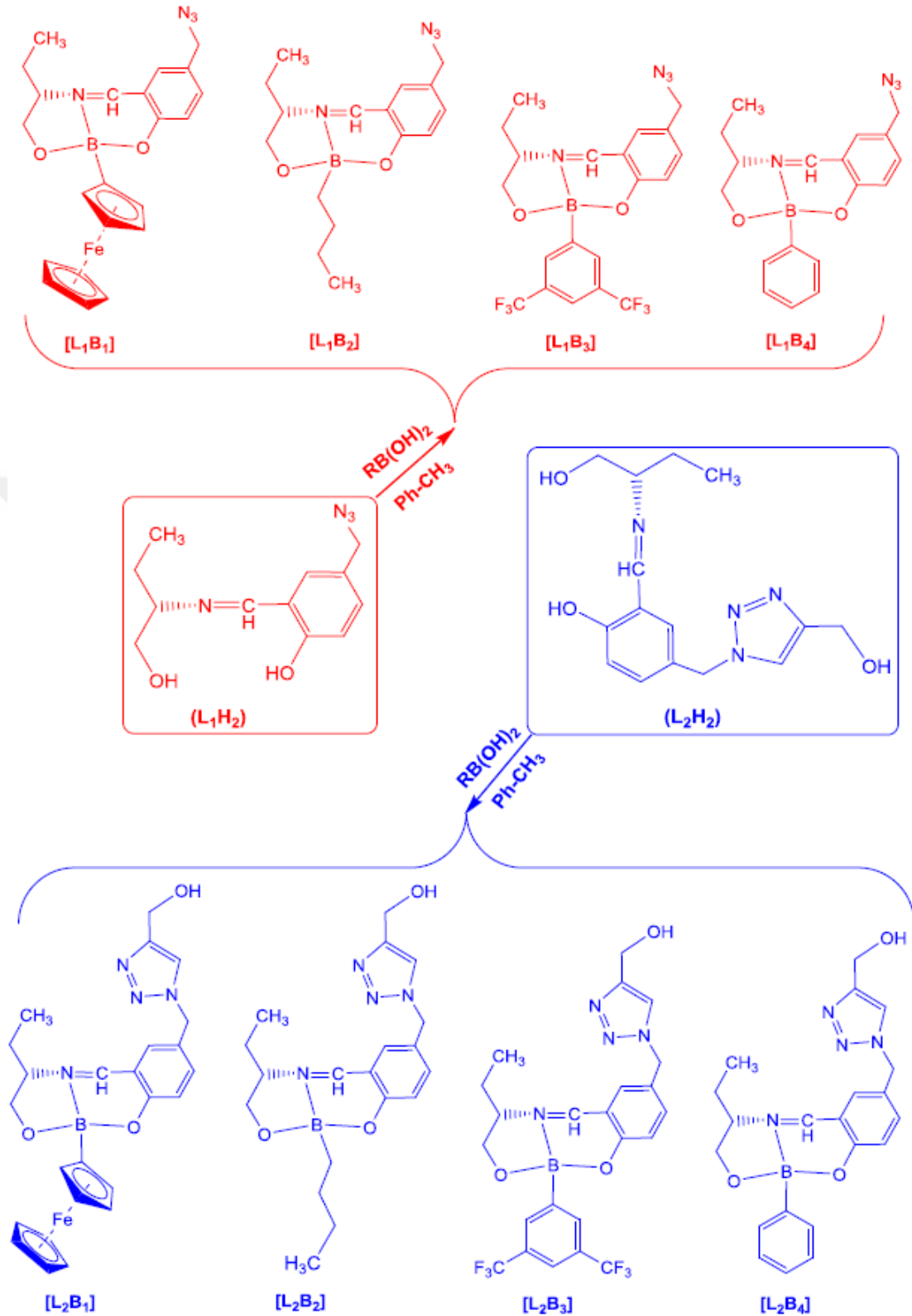
Şekil 2.29. Ligand ve üç/dört koordineli kiral dioksaborinan bileşiklerinin önerilen yapıları (Kilic ve ark., 2020)

p-Fenilendiboronik asit ve 4-*tert*-butilfenilboronik asitin farklı katekol türevleri ile reaksiyonu sonucu üçgen düzlemsel boronat esterler (B_1 - B_4) sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentezi gerçekleştirilen boronat esterlerin yapılarını farklı spektroskopik yöntemlerle aydınlattıktan sonra bu bileşiklerin 4-hidroksipiridin ile reaksiyona girmesiyle $N \rightarrow B$ datif bağı (B_1N - B_4N) içeren düzgün dörtyüzlü boronat esterleri sentezlemişlerdir. Aynı şekilde elde ettikleri düzgün dörtyüzlü boronat esterleri elementel analiz, NMR (1H , ^{13}C ve ^{11}B), FT-IR, UV-Vis, floresans ve LC-MS/MS spektrometrik teknikleri ile yapılarını açıklamışlardır. Ayrıca sentezledikleri boronat esterleri ketonların transfer hidrojenasyon tepkimeleri için katalizör olarak katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. İncelenen katalizörler arasında, (B_4) ve (B_4N) en aktif katalizörler olduğunu ve (B_4)'ün katalitik aktivitesinin diğerlerinden daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir (Kilic ve ark., 2022).



Şekil 2.30. Sentezlenen boronat esterlerin (B_4 ve B_4N) önerilen yapısı (Kilic ve ark., 2022)

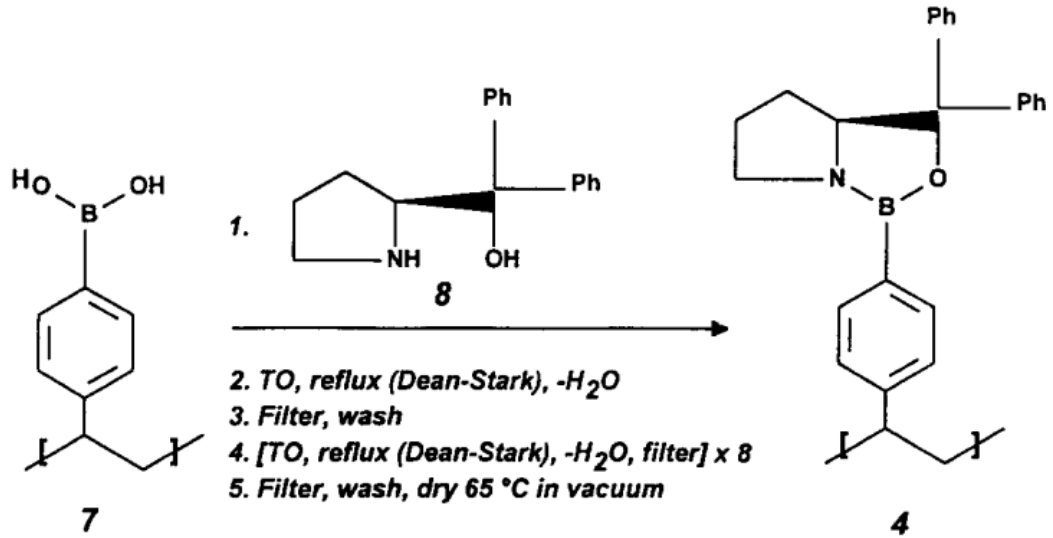
Kilic ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları bir çalışmada yeni kiral salen ligandlarının sentezini ve spektroskopik özelliklerini ele almışlardır. Daha sonra kiral salen ligandlarının farklı boronik asitler ile reaksiyonu sonucu yeni dört koordinatlı kiral boronat komplekslerinin sentezini ve spektroskopik özelliklerini açıklamışlardır. Bununla birlikte kiral boronat kompleksleri, asetofenon türevlerinin uygun koşullar altında asimetrik transfer hidrojenasyonu için katalizör olarak etkinliklerini incelemişlerdir (Kilic ve ark., 2019).



Şekil 2.31. Kiral boronat komplekslerinin önerilen yapısı (Kilic ve ark., 2019)

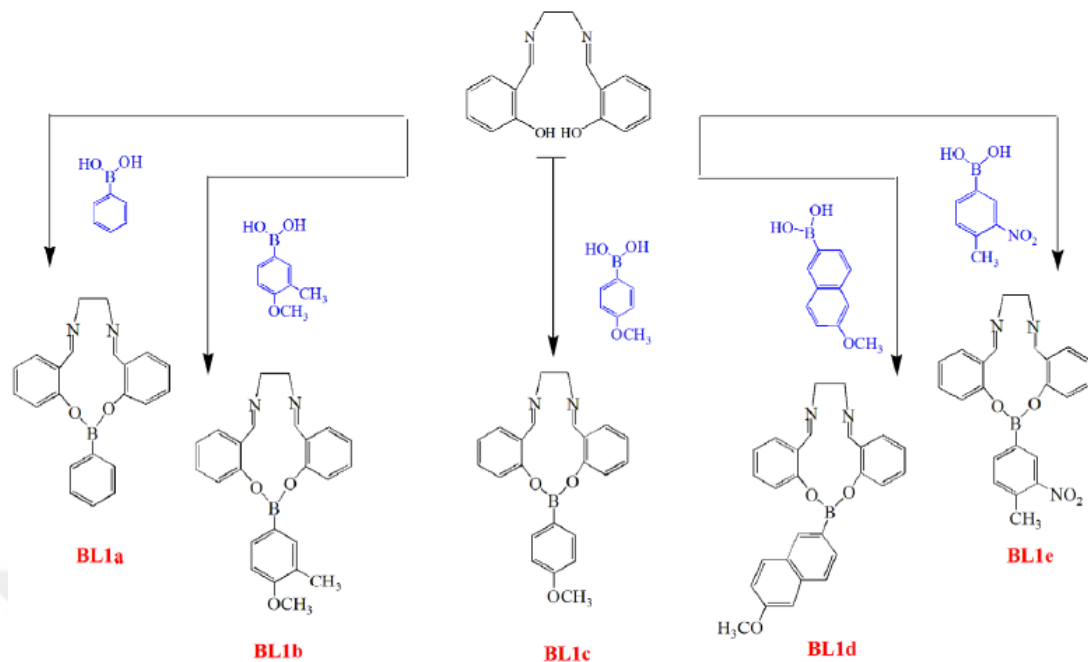
Bir polimere bağlı oksazaborolidin katalizörü hazırlanmış ve bunun iki prokiral ketonu borun indirgemesi için performansını açıklamışlardır. Asetofenonun

indirgenmesinden sonra reaksiyon karışımı söndürülmüş ve polimere bağlı katalizör, basit süzme yoluyla geri kazanılmıştır. Daha sonra bu katalizörü asetofenonun ikinci bir indirgenmesi için "olduğu gibi" kullanılmasını araştırmışlardır. Araştırma sonucunda polimere bağlı katalizörün daha kararlı olma avantajına sahip olduğunu ve bu nedenle herhangi bir özel önlem olmaksızın kullanılabiliceğini ifade etmişlerdir (Franot ve ark., 1995).



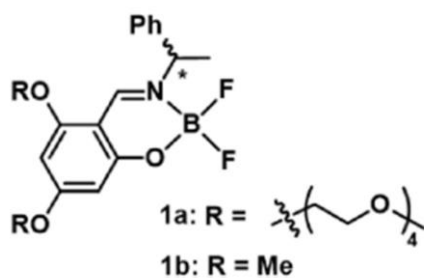
Şekil 2.32. Polimere bağlı oksazaborolidin katalizörünün (4) hazırlanması (Franot ve ark., 1995)

Paşa ve arkadaşları (2017), transfer hidrojenasyonu için bir dizi modifiye edilmiş O-donörleri ve bunların bor komplekslerini içeren ligandları sentezlemişlerdir. Bor komplekslerini ¹H ve ¹³C NMR, LC-MS/MS, TGA/DTA, UV-Vis, element analizi, SEM ve FT-IR ile tamamen karakterize etmişlerdir. Daha sonra asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonu için *iso*PrOH varlığında, NaOH ile bazik koşullar altında bor komplekslerinin katalitik aktiviteleri araştırmışlardır. Araştırma sonucunda bor komplekslerinin aromatik ketonların 0.1 M *iso*PrOH çözeltisinde %99'a kadar dönüşüm sağladığını ve transfer hidrojenasyonu için ümit verici katalitik öncüler olduğunu göstermişlerdir (Paşa ve ark., 2017).



Şekil 2.33. Bor türevlerinin BL1 ile önerilen reaksiyonları (Paşa ve ark., 2017)

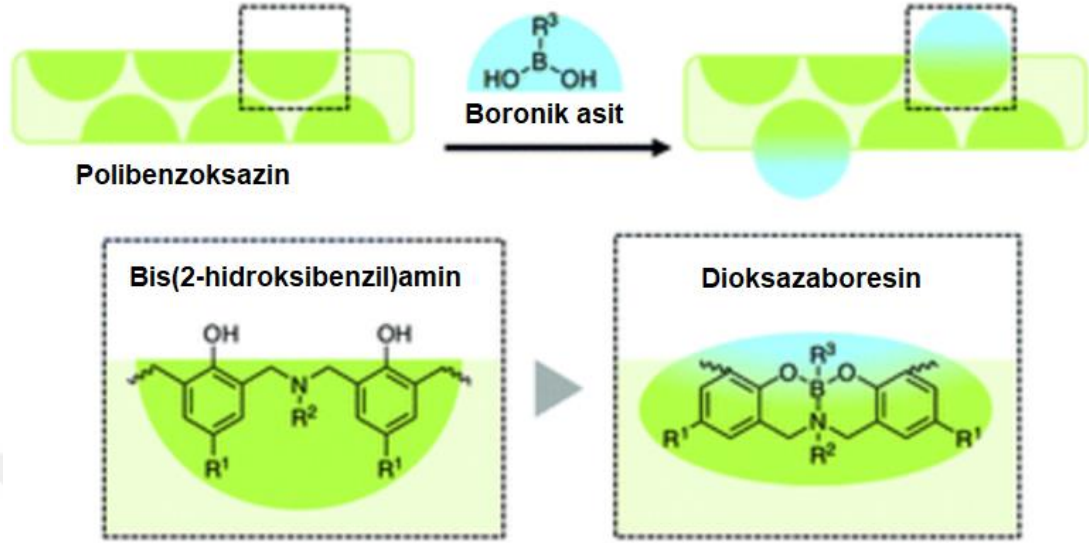
Ikeshita ve arkadaşları Schiff bazlı bor diflorür yapısına dayanan dairesel polarize bir lüminesans (CPL) aktif sıvılaştırılmış kiral molekül geliştirmişlerdir. Polietilen glikol (PEG) zincirlerinin Schiff bazı ligandına dahil edilmesi, molekülün erime noktasını düşürerek bor kompleksinin oda sıcaklığında sıvı olmasını sağladığını belirterek kompleksin sıvı halde seyreltik çözelti halinde olduğundan bir buçuk kat daha yüksek mutlak lüminesans asimetri faktörü (glum) ile mavi CPL sergilediğini gözlemlemişlerdir (Ikeshita ve ark., 2023).



Şekil 2.34. 1a ve 1b'nin kimyasal yapısı (Ikeshita ve ark., 2023)

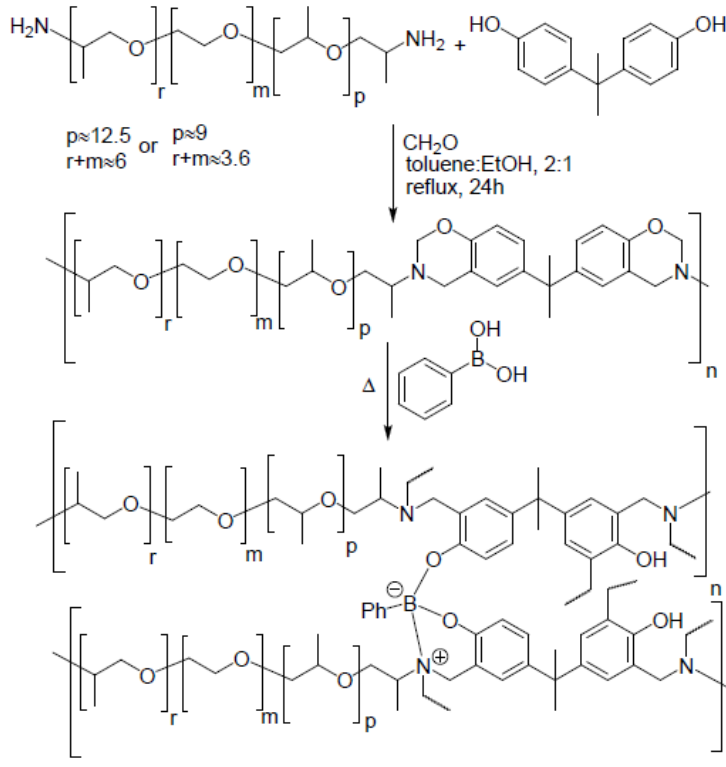
Tsukamoto ve arkadaşları polibenzoksazinleri (PBZs), doğal bis(2-hidroksibenzil)amin (BHBA) birimlerinin boronik asitlere RB(OH)_2 karşı reaktivitesini kullanarak modifiye etmişlerdir. Bu kondenzasyon reaksiyonları,

şekillerini ve termal kararlılıklarını değiştirmeden orijinal PBZ'lerin özelliklerinde değişikliklere yol açtığını ifade etmişlerdir (Tsukamoto ve ark., 2021).



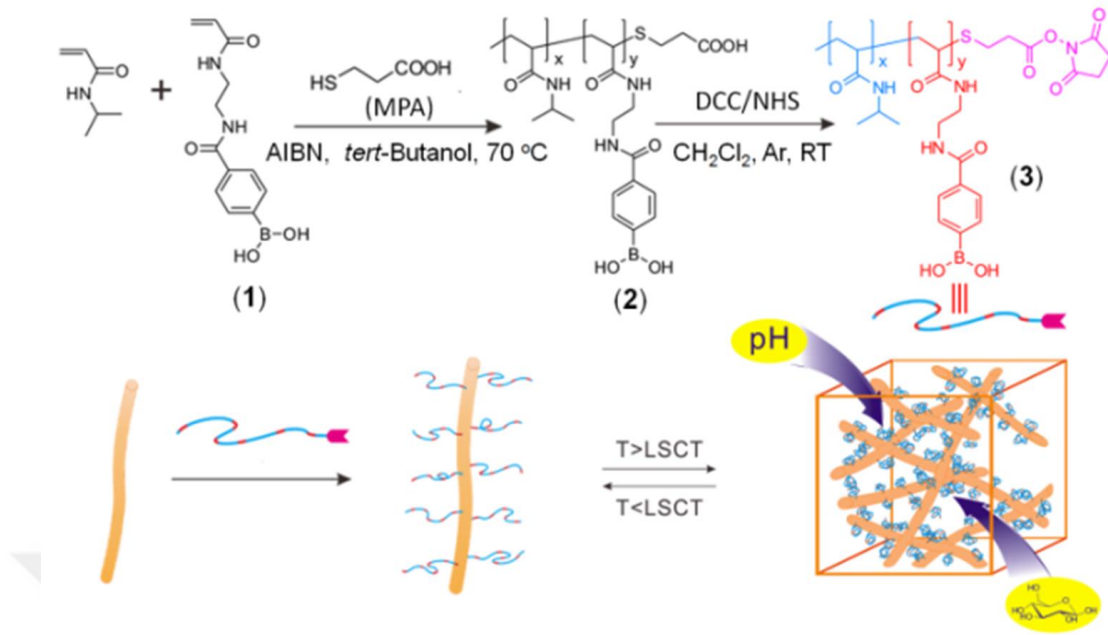
Şekil 2.35. Polibenzoksazinlerin (PBZs) genel gösterimi (Tsukamoto ve ark., 2021)

Bu çalışmada Kiskan ve arkadaşları (2022), dinamik B-O bağ değişimlerinden yararlanarak, hafif koşullar altında kendi kendini iyileştirebilen/geri dönüştürülebilir polibenzoksazin ağlarının sentezi için yeni bir strateji sunmuşlardır. Yapılan bu çalışmada ana zincir polibenzoksazin öncüllerinin fenil boronik asit ile karıştırılması ve 180 °C'ye kadar ısıtılmasına dayanmaktadır. Elde edilen polibenzoksazin filmler düşük sıcaklıklarda iyi bir şekilde kendi kendini iyileştirme özellikleri gösterdiğini ve iyileşme sürecini teşvik etmek için katkı maddelerinin yokluğunda çok hafif baskıladığını belirtmişlerdir. Filmlerin geri kazanım derecesi, çekme testleri ile ölçülmüş olup filmlerin gerilim gevşemesi ve tarama frekansı davranışı ise reolojik ölçümlerle analiz etmişlerdir. Bununla birlikte bu çalışmada hazırlanan filmlerin spektral karakterizasyonları ve termal davranışları da incelenmiştir. Ayrıca elde edilen bu ağların bağlantılardaki B-N'nin molekül içi koordinasyonu nedeniyle geleneksel boronik esterlerinkinden daha yüksek hidroliz kararlılığı gösterdiğini rapor etmişlerdir (Kiskan ve ark., 2022).



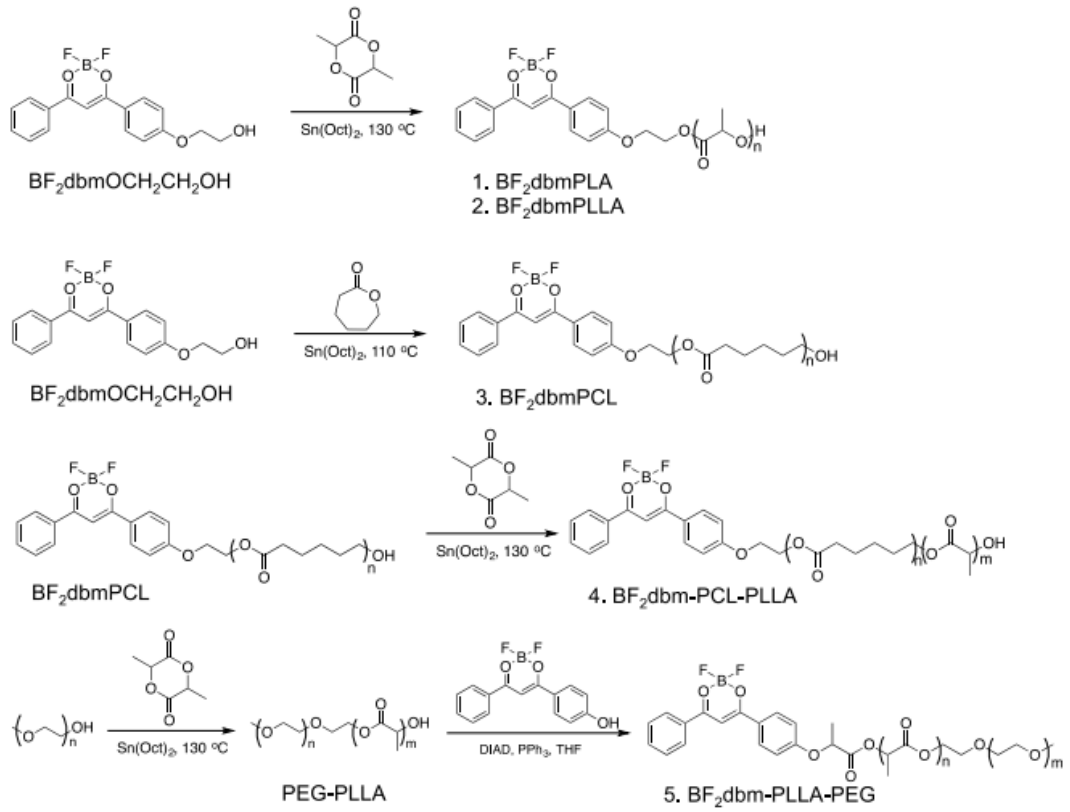
Şekil 2.36. PPO₉₀₀-Bz ve PPO₆₀₀-Bz sentezi ve bunların PhB(OH)₂ ile eşzamanlı kürleme ve reaksiyonları (Kiskan ve ark., 2022)

Bu çalışmada Zhang ve arkadaşları (2014), bir protein veya peptidin amino gruplarıyla reaksiyona girebilen bir N-hidroksisüksinidik ester uç fonksiyonel grubuna sahip boronik asit içeren polimerlerin sentezini rapor etmişlerdir. Model olarak doğal bir protein montaj çubuğu benzeri M13 virüsü kullanarak, polimer-protein biyokonjugatları içeren boronik asitin hazırlanışını göstermişlerdir. Bu tür virüs-polimer biyokonjugatları geri dönüşümlü olarak hidrojel oluşturabilir ve jelleşme davranışı sıcaklık, pH veya glikoz gibi diol içeren bileşikler tarafından düzenlenebileceğini açıklamışlardır. Biyoaktif türler, bu tür hidrojel içerisine yüklenebilir ve fizyolojik koşullar altında glikoz tarafından düzenlenen insülin salınımını gösterdiğini ifade etmişlerdir (Zhang ve ark., 2014).



Şekil 2.37. PNIPAM rastgele kopolimerleri içeren son işlevli fenilboronik asit sentezinin şematik gösterimi ve bu polimerlerin çubuk benzeri M13 virüsüne aşılınması. (Zhang ve ark., 2014)

Belanger ve arkadaşları (2020), bir difloroboron dibenzoilmetan (BF₂dbm) konjugatları poli(L laktik asit) (PLLA), poli(ε-kaprolakton) (PCL) ve poli(etilen glikol) (PEG) ile blok kopolimerleri içeren biyoyumlu polimerlerle sentezlemişlerdir. Daha sonra, bu polimerleri potansiyel hücre izleme reaktifi olarak böyle bir boyanın kullanımını araştırmışlardır (Belanger ve ark., 2020).



Şekil 2.38. Bor polimerlerinin sentetik yolu (Belanger ve ark., 2020)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Dean-Stark aparatı, geri soğutucu sistemleri, cam malzeme olarak farklı hacimlerdeki reaksiyon balonları, beherler, schlenk tüpleri, erlenmayer, nuçe erleni, bütretler, damlatma hunileri, pastör pipeti ve Gooch krozesi kullanıldı.
- Sıcaklığı ayarlanabilen manyetik karıştırıcılar ve manyetik balıklar
- Soğutucu olarak buzdolabı, Su-buz banyosu
- Sıcaklık ölçümlerini gösteren 0 ile 200 °C aralığında dijital göstergeli termometre
- Isıtma için kullanılan ısıtıcı mantolar, yağ banyosu ve termostat
- 10 µL ile 1 ml arasında otomatik pipetler, 1 ile 25 ml arasında cam pipet ve pipet uçları
- Erime noktası için kılcal tüpler
- Argon (Ar) gazı
- Azot (N₂) gazı
- UV-Vis spektroskopisi ölçümleri için quartz küvetler
- Dijital terazi
- Zehirli gazlar için çeker ocak sistemleri
- Nüçhe süzme sistemleri ve süzgeç kâğıtları

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- Diklorometan (CH₂Cl₂),
- n-hekzan (CH₃(CH₂)₄CH₃),
- Etanol (C₂H₅OH),
- Metanol (CH₃OH),
- Toluen (C₆H₅CH₃),

- Kloroform (CHCl_3),
- Tetrahidrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$),
- Etil asetat ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$),
- Asetik asit ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$),
- L-Laktit (LLA),
- ϵ -Kapolakton (ϵ -CL),
- $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (Tin(II) 2-etilheksanoat),
- Kalsiyum hidrür (CaH_2),
- Pentaeritritol,
- 4-(hidroksimetil)fenil boronik asit,
- 4-Dimetilamino piridin,
- 4-Hidroksi piridin,
- 4,4'-Bipiridin,
- 4-formilfenilboronik asit,
- 4-Aminoasetofenon,
- 1-Amino-4-metil piperazine,
- Metoksipolietilen glikol amin (mPEG-NH₂),
- 4-*tert*-bütil katekol,
- 4-metil katekol,
- 3,5-Di-*tert*-bütil katekol,
- 3,5-Diisopropil katekol,

ϵ -kapolakton (ϵ -CL) (Aldrich), kullanılmadan önce CaH_2 ile düşük basınç altında damıtıldı. L-laktit (LLA) (Aldrich) etil asetatta kristallendirildi. Diklorometan (Merck), kullanımından önce inert bir atmosfer altında geleneksel damıtma yöntemi kullanılarak CaH_2 ile kurutuldu. Kullanılan diğer kimyasal maddeler Sigma-Merck, Aldrich ve Fluka firmalarından alındı ve herhangi bir saflaştırılmaya gerek duyulmadan alındığı gibi kullanıldı.

3.1.3. Kullanılan cihazlar

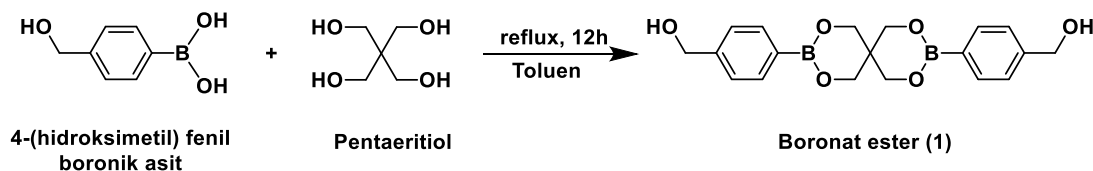
- **^1H NMR:** Agilent Technologies 400 MHz NMR Spektroskopisi
- **^{13}C NMR:** Agilent Technologies 100 MHz NMR Spektroskopisi
- **^{11}B NMR:** Agilent Technologies 128.4 MHz NMR Spektroskopisi
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spektroskopisi
- **Floresans Spektrometresi:** Perkin-Elmer model LS55 Spektroskopisi
- **FT-IR:** Perkin-Elmer Spectrum Two FT-IR
- **Elemental Analiz:** Thermo Scientific CHNS/O FlashSmart ölçüm cihazı
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Electrothermal 9100 Melting Point Apparatus
- **Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS):** Shimadzu LC-MS 8030 model Kütle Spektrometresi
- **Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC):** Viscotek VE 3580 refraktif indeks (RI) detektörlü bir Viscotek GPCmax VE 2001 Autosampler module
- **Termal Analizler:** Shimadzu DTG-60H Simultaneous DTA-TG Apparatus thermal analysis system
- **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM):** Zeiss Evo 55 instrument
- **Etüv:** Nüve F N 500, Safety Termostat
- **Hassas Teraz:** AW 320 SHIMADZU
- **Rotary Evaporator:** BuchiRotavapor-Waterbath R-114

3.2. Yöntem

3.2.1. Birinci grup bileşiklerinin sentezi

3.2.1.1. Boronat esterin (1) sentezi

İçerisinde manyetik karıştırıcı bulunan Dean-Stark sisteminin takılı olduğu yuvarlak tabanlı 100 mL'lik bir cam balona ilk önce 30 mL kuru tolüen konuldu. Daha sonra bu balona sırasıyla pentaeritrol (1.0 g, 7.4 mmol) ve 4-(hidroksimetil)fenilboronik asit (2.3 g, 14.8 mmol) eklenerek oda koşullarında karıştırılmaya başlandı. Daha sonra reaksiyon Dean-Stark sisteminde 12 saat boyunca kaynatıldı ve reaksiyon boyunca ortamda oluşan suyun uzaklaştırılması sağlandı. Reaksiyon takibi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (1:3) eluent sistemi kullanılarak TLC tekniği ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra fazla çözücü düşük basınç altında buharlaştırıldı. Daha sonra elde edilen ürün birkaç kez n-hekzan ile yıkandı ve elde edilen ürün $\text{CHCl}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:3) çözücü karışımında yeniden kristallendirme tekniği ile saflaştırıldı. Elde edilen beyaz kristal yapıdaki saf boronat ester (1) vakum altında kurutuldu.



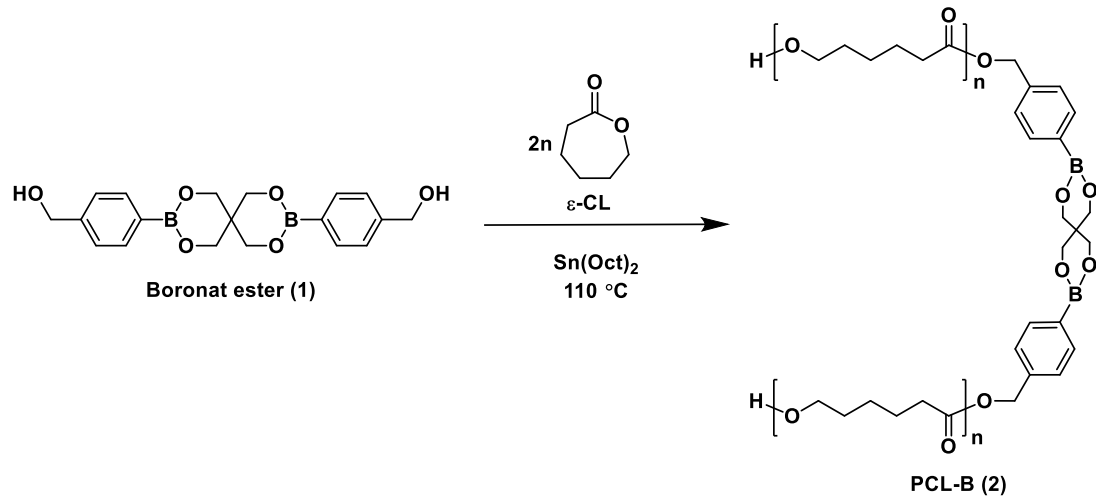
Şekil 3.1. Boronat ester (1) sentezi

Boronat ester (1): Renk: Beyaz, Verim (%): 92, E.N = 256 °C, Elementel Analiz ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{O}_6$) (M.A: 368.0 g/mol) Teorik (%): C, 62.01; H, 6.03. DeneySEL: C, 61.97; H, 6.00. FT-IR (ATR, $\nu_{\text{max}}\text{-cm}^{-1}$): 3353 ν (-OH), 3088 ve 3050 ν (Ar-CH), 2965-2870 ν (Alif-CH), 1562 ν (C=C), 1314 ν (B-O), 1180 ν (C-O) ve 1042 ν (B-C). LC-MS/MS (Scan ES^+): $m/z = 368.0$ $[\text{M}]^+$ ve 369.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 7.79 (d, 4H, $J = 6.8$ Hz, Ar-CH), 7.37 (d, 4H, $J = 6.8$ Hz Ar-CH), 4.73 (s, 4H, OH-CH₂), 4.07 (s, 8H, B-O-CH₂) 1.56 (HDO) ve 0.85 (bs, 2H, OH-CH₂). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm) = 145.98, 134.39, 133.94 ve 126.02 (Ar-CH),

64.30 (HO-CH₂), 63.27 (B-O-CH₂) ve 36.54 (CH₂-O). ¹¹B NMR (DMSO-d₆, 128.4 MHz, 23 °C, δ ppm): 27.11. UV-Vis (λ_{max}/(nm)): 232, 243 ve 272 (CH₂Cl₂).

3.2.1.2. Üç koordineli bor içeren poli(ε-kaprolakton) (PCL-B) (2) sentezi

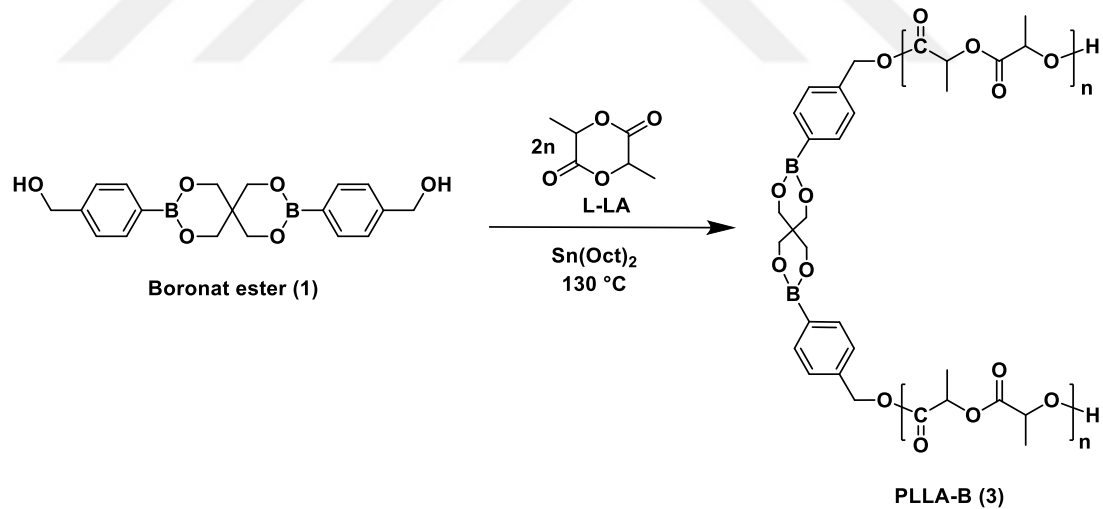
Boronat ester temelli polimer (PCL-B) (2) literatürde rapor edilen prosedüre göre (Uyar ve ark., 2017) ROP yöntemi ile sentezlendi. PCL-B (2) sentezinde boronat ester (1) başlatıcı olarak, Sn(Oct)₂ katalizör olarak ve ε-kaprolakton (ε-CL) ise monomer olarak kullanıldı. Başlatıcı monomer mol oranı 1/30 olarak alındı. Bu amaçla iyice temizlenmiş bir Schlenk tüpüne N₂ gazı altında boronat ester (1) (0.55 g, 1.51 mmol), ε-CL (5.15 g, 45.15 mmol) ve Sn(Oct)₂ (0.0032 g, 7.53×10⁻³ mmol) konuldu. Üç kez freeze-thaw işlemi uyguladıktan sonra Schlenk tüp 110 °C'deki bir yağ banyosuna yerleştirilerek polimerleştirilmeye bırakıldı. 48 saat sonra, reaksiyon karışımı viskoz hale geldi ve tüp bir buz-su banyosu içinde 0 °C'ye soğutularak polimerizasyon sonlandırıldı. Katı karışım CH₂Cl₂ ile seyreltilerek soğuk metanolde (200 mL) çöktürüldü. Elde edilen karışım bir Gooch krozesi yardımıyla süzülür, süzüntü (sıvı kısım) atıldı elde edilen katı madde (polimer) vakum altında kurutuldu ve tartıldı. Verim: %78, $M_{n\ teo} = 3038$, $M_{n\ H\ NMR} = 4792$, $M_{n\ GPC} = 3900$, $M_w/M_n = 1.20$.



Şekil 3.2. Boronat ester temelli polimer (PCL-B) (2) sentezi

3.2.1.3. Üç koordineli bor içeren poli(L-Laktid) (PLLA-B) (3) sentezi

Boronat ester temelli polimer (PLLA-B) (3) literatürde rapor edilen prosedüre göre (Uyar ve ark., 2017) ROP yöntemi ile sentezlendi. PCL-B (3) sentezinde boronat ester (1) başlatıcı olarak, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizör olarak ve L-Laktit (LLA) monomer olarak kullanıldı. Başlatıcı monomer mol oranı 1/30 olarak alındı. Bu amaçla iyice temizlenmiş bir Schlenk tüpüne N_2 gazı altında boronat ester (1) (0.55 g, 1.505 mmol), L-laktid (6.51 g, 45.15 mmol) ve $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (0.0034 g, 8.15×10^{-3} mmol) konuldu. Schlenk tüp 30 dakika boyunca bir vakum altında tutulduktan sonra argon gazı altında 130°C deki bir yağ banyosuna yerleştirilerek polimerleştirilmeye bırakıldı. 20 saat sonra, reaksiyon karışımı viskoz hale geldi ve tüp bir buz-su banyosu içinde 0°C 'ye soğutularak polimerizasyon sonlandırıldı. Katı karışım CH_2Cl_2 ile seyreltilerek soğuk metanolde (250 mL) çöktürüldü. Elde edilen karışım bir Gooch krozesi yardımıyla süzülde, süzüntü (sıvı kısım) atıldı elde edilen katı madde (polimer) vakum altında kurutuldu ve tartıldı. Verim: %72, $M_{n\text{ teo}} = 3481$, $M_{n\text{ H NMR}} = 4692$, $M_{n\text{ GPC}} = 4850$, $M_w/M_n = 1.12$.

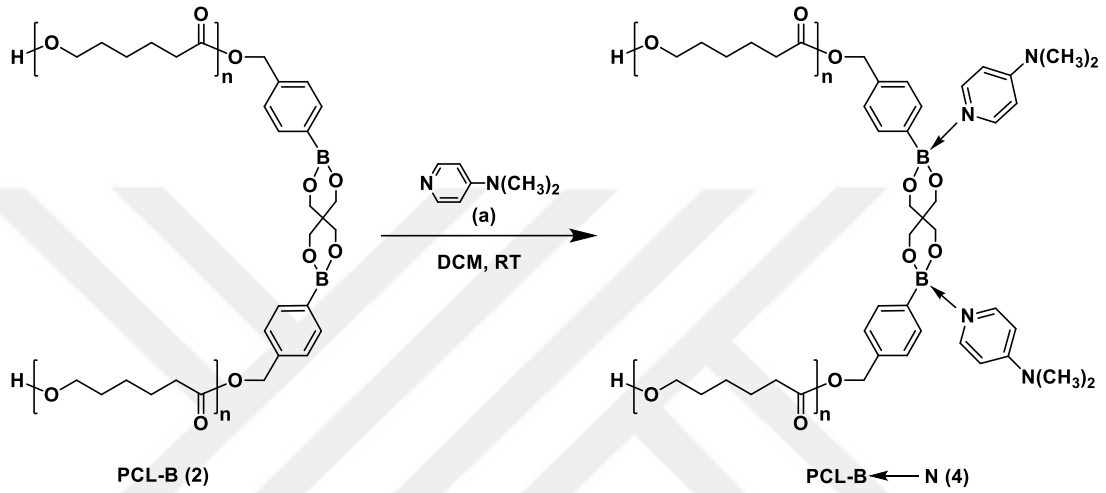


Şekil 3.3. Üç koordineli bor içeren poli(L-Laktid) (PLLA-B) (3) sentezi

3.2.1.4. Dört-koordineli bor içeren poli(ε-kaprolakton) (PCL-B←N) (4) polimerinin hazırlanması

Yuvarlak dipli 50 mL'lik iki boyunlu balona boronat ester bazlı polimer (PCL-B) (2) (0.30 g, 0.079 mmol) konuldu. Reaksiyon balonuna 5 mL diklorometan

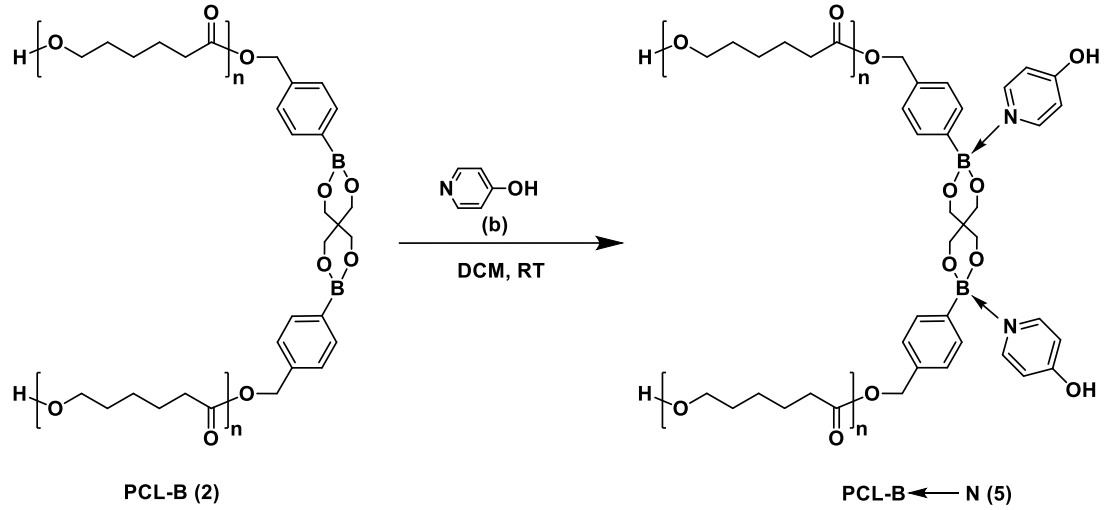
çözücüsü eklenerek (PCL-B) (2) polimerinin çözünmesi sağlandı. Hazırlanan bu çözeltiye PCL-B←N (4) sentezi için 4-dimetilamino piridin (a) (0.020 g, 0.17 mmol) yavaş yavaş eklendi ve reaksiyon oda sıcaklığında 7 gün karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon durduruldu, çözücü fazlası uçurularak derişik hale getirilen çözelti n-hekzanda çöktürülerek hedeflenen dört-koordineli ve tetrahedral yapıda bor içeren polimer (PCL-B←N) (4) katı halde elde edildi.



Şekil 3.4. Dört-koordineli bor içeren poli(ε-kaprolakton) (PCL-B←N) (4) polimerin sentezi

3.2.1.5. Dört-koordineli bor içeren poli(ε-kaprolakton) (PCL-B←N) (5) polimerinin hazırlanması

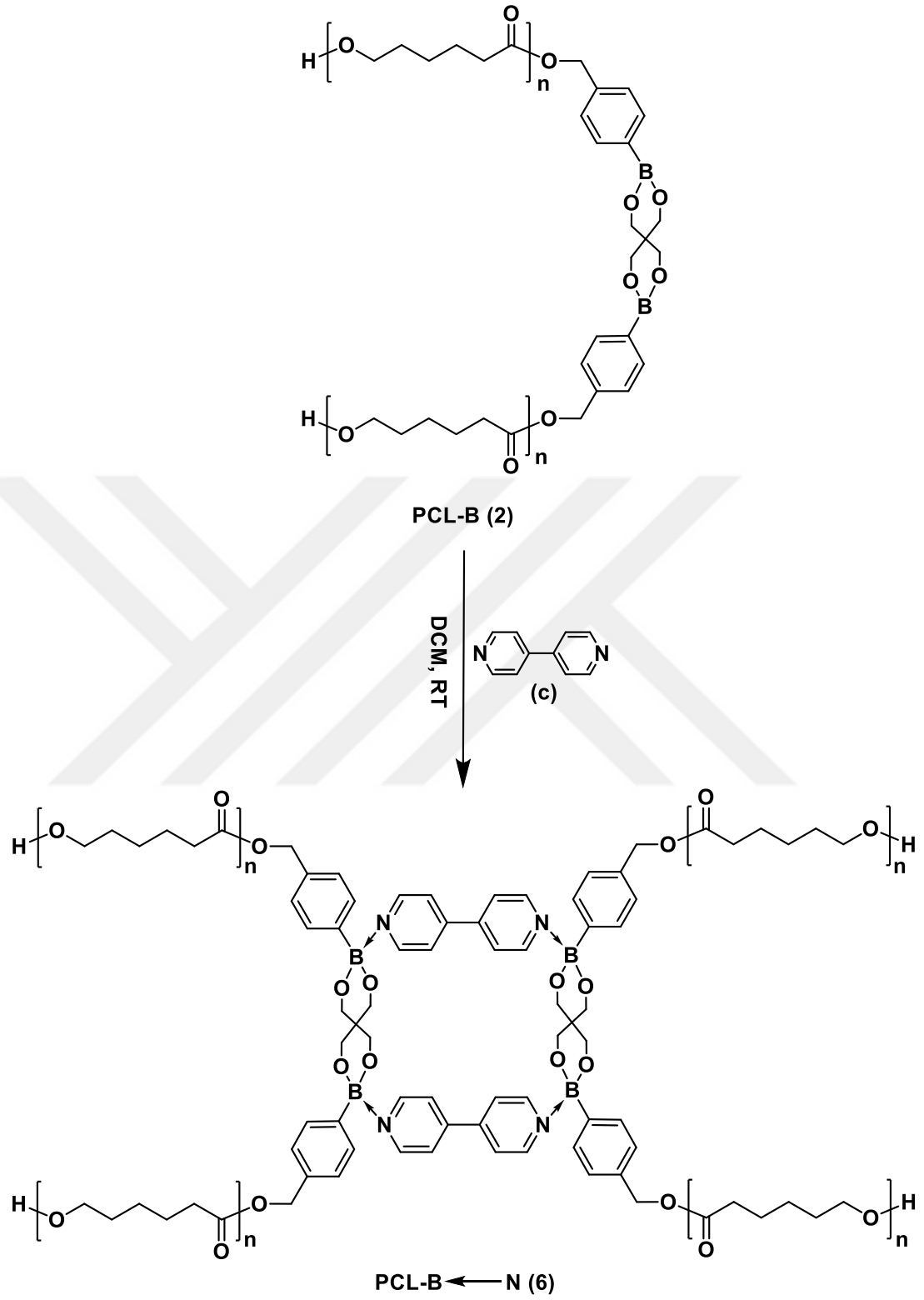
Yuvarlak dipli 50 mL'lik iki boyunlu balona boronat ester temelli polimer (PCL-B) (2) (0.30 g, 0.079 mmol) konuldu. Reaksiyon balonuna 5 mL diklorometan çözücüsü eklenerek (PCL-B) (2) polimerinin çözünmesi sağlandı. Hazırlanan bu çözeltiye PCL-B←N (5) sentezi için 4-hidroksi piridin (b) (0.017 g, 0.17 mmol) yavaş yavaş eklendi ve reaksiyon oda sıcaklığında 7 gün karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon durduruldu, çözücü fazlası uçurularak derişik hale getirilen çözelti n-hekzanda çöktürülerek hedeflenen dört-koordineli ve tetrahedral yapıda bor içeren polimer (PCL-B←N) (5) katı halde elde edildi.



Şekil 3.5. Dört-koordineli bor içeren poli(ε-kaprolakton) (PCL-B←N) (5) polimerin sentezi

3.2.1.6. Dört-koordineli bor içeren poli(ε-kaprolakton) (PCL-B←N) (6) polimerinin hazırlanması

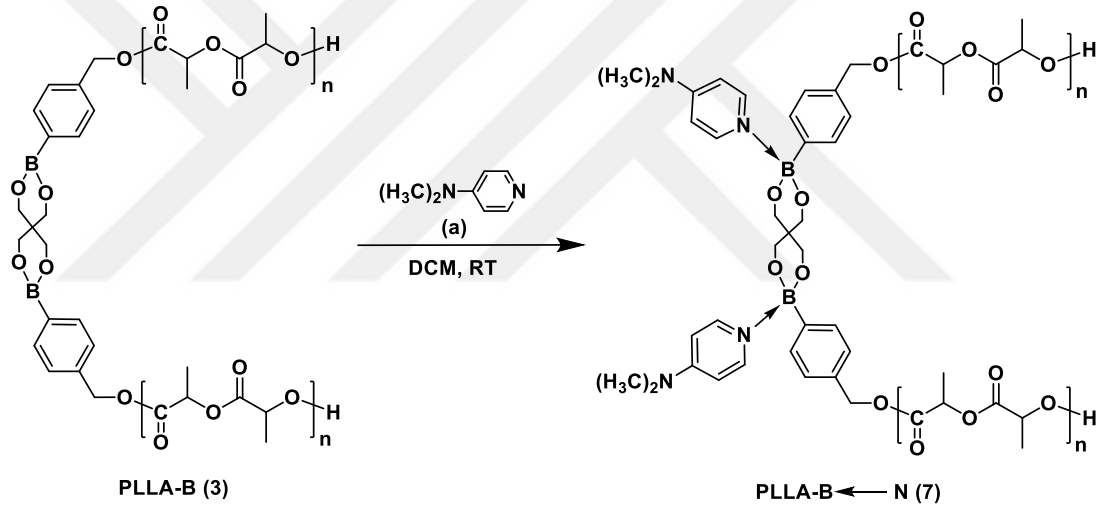
Yuvarlak dipli 50 mL'lik iki boyunlu balona boronat ester temelli polimer (PCL-B) (2) (0.30 g, 0.079 mmol) konuldu. Reaksiyon balonuna 5 mL diklorometan çözücüsü eklenerek (PCL-B) (2) polimerinin çözünmesi sağlandı. Hazırlanan bu çözeltiye PCL-B←N (6) sentezi için 4,4'-bipiridin (c) (0.027 g, 0.17 mmol) yavaş yavaş eklendi ve reaksiyon oda sıcaklığında 7 gün karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon durduruldu, çözücü fazlası uçurularak derişik hale getirilen çözelti n-hekzanda çöktürülerek hedeflenen dört-koordineli ve tetrahedral yapıda bor içeren polimer (PCL-B←N) (6) katı halde elde edildi.



Şekil 3.6. Dört-koordineli bor içeren poli(ε-kaprolakton) (PCL-B←N) (6) polimerin sentezi

3.2.1.7. Dört-koordineli bor içeren poli(L-laktid) (PLLA-B←N) (7) polimerinin hazırlanması

Yuvarlak dipli 50 mL'lik iki boyunlu balona boronat ester temelli polimer (PLLA-B) (3) (0.30 g, 0.064 mmol) konuldu. Reaksiyon balonuna 5 mL diklorometan çözücüsü eklenerek PLLA-B (3) polimerinin çözünmesi sağlandı. Hazırlanan bu çözeltiye PLLA-B←N (7) sentezi için 4-dimetilamino piridin (a) (0.020 g, 0.17 mmol) yavaş yavaş eklendi ve reaksiyon oda sıcaklığında 7 gün karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon durduruldu, çözücü fazlası uçurularak derişik hale getirilen çözelti n-hekzanda çöktürülerek hedeflenen dört-koordineli ve tetrahedral yapıda bor içeren polimer (PLLA-B←N) (7) katı halde elde edildi.

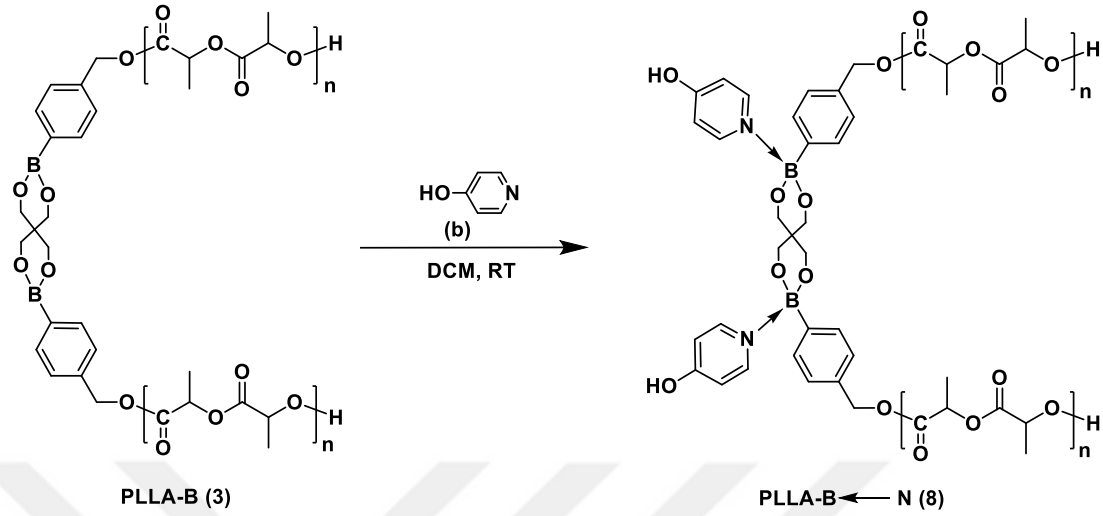


Şekil 3.7. Dört-koordineli bor içeren poli(L-laktid) (PLLA-B←N) (7) polimerin sentezi

3.2.1.8. Dört-koordineli bor içeren poli(L-laktid) (PLLA-B←N) (8) polimerinin hazırlanması

Yuvarlak dipli 50 mL'lik iki boyunlu balona boronat ester temelli polimer (PLLA-B) (3) (0.30 g, 0.064 mmol) konuldu. Reaksiyon balonuna 5 mL diklorometan çözücüsü eklenerek PLLA-B (3) polimerinin çözünmesi sağlandı. Hazırlanan bu çözeltiye PLLA-B←N (8) sentezi için 4-hidroksi piridin (b) (0.017 g, 0.17 mmol) yavaş yavaş eklendi ve reaksiyon oda sıcaklığında 7 gün karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon durduruldu, çözücü fazlası uçurularak derişik hale getirilen çözelti n-

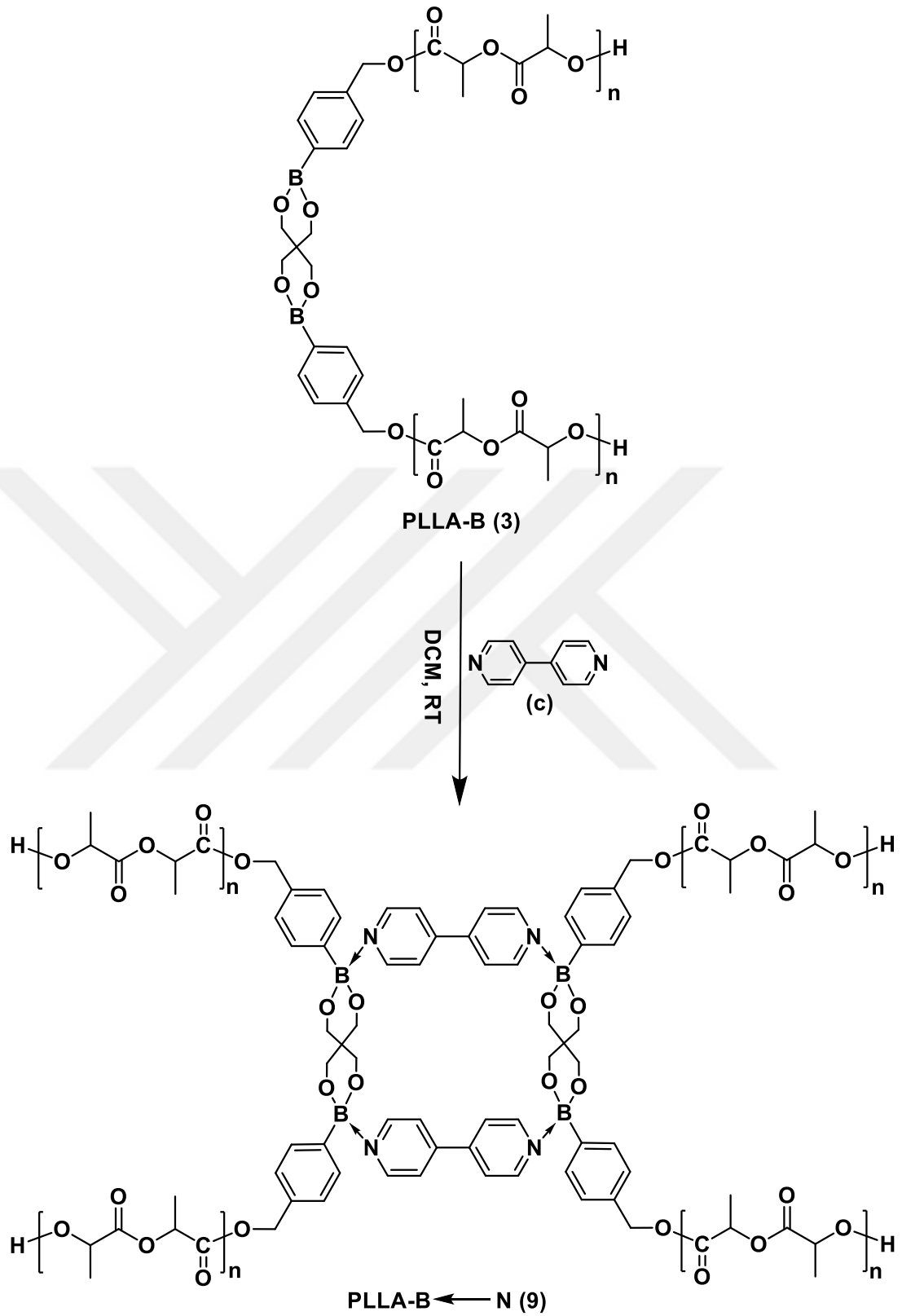
heksanda çöktürülerek hedeflenen dört-koordineli ve tetrahedral yapıda bor içeren polimer (PLLA-B←N) (**8**) katı halde elde edildi.



Şekil 3.8. Dört-koordineli bor içeren poli(L-laktid) (PLLA-B←N) (**8**) polimerin sentezi

3.2.1.9. Dört-koordineli bor içeren poli(L-laktid) (PLLA-B←N) (**9**) polimerinin hazırlanması

Yuvarlak dipli 50 mL'lik iki boyunlu balona boronat ester temelli polimer (PLLA-B) (**3**) (0.30 g, 0.064 mmol) konuldu. Reaksiyon balonuna 5 mL diklorometan çözücüsü eklenerek PLLA-B (**3**) polimerinin çözünmesi sağlandı. Hazırlanan bu çözeltiye PLLA-B←N (**9**) sentezi için 4,4'-bipiridin (**c**) (0.027 g, 0.17 mmol) yavaş yavaş eklendi ve reaksiyon oda sıcaklığında 7 gün karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon durduruldu, çözücü fazlası uçurularak derişik hale getirilen çözelti n-heksanda çöktürülerek hedeflenen dört-koordineli ve tetrahedral yapıda bor içeren polimer (PLLA-B←N) (**9**) katı halde elde edildi.

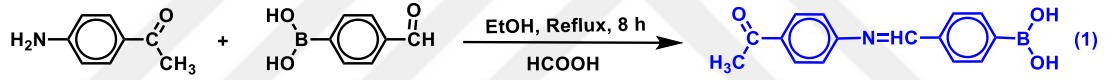


Şekil 3.9. Dört-koordineli bor içeren poli(L-laktid) (PLLA-B←N) (9) polimerin sentezi

3.2.2. İkinci grup bileşiklerinin sentezi

3.2.2.1. Bor içeren salen ligandının sentezi (1)

100 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonunun içerisine 30 mL ethanol konuldu. Daha sonra manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışan bu sisteme öncelikle 4-formilfenilboronik asit (1.0 g, 6.67 mmol) eklendi. Reaksiyon ortamına eklenen 4-formilfenilboronik asitin çözünmesi sağlandıktan sonra salen ligandı (1) için 4-Aminoasetofenon (0.90 g, 6.67 mmol) 1:1 mol oranında yavaş yavaş reaksiyon ortamına eklendi. Bu reaksiyon belli bir süre oda koşullarında karıştıktan sonra katalizör olarak 1-2 damla asetik asit ilave edildi ve geri soğutucu sistemi takılarak 8 saat boyunca kaynatma işlemi yapıldı. Daha sonra çözücü fazlası düşük basınç altında ortamdan uzaklaştırıldı ve elde edilen ürün n-hekzan ile yıkandıktan sonra $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'de (1:2) kristallendirme tekniği ile saflaştırıldı.

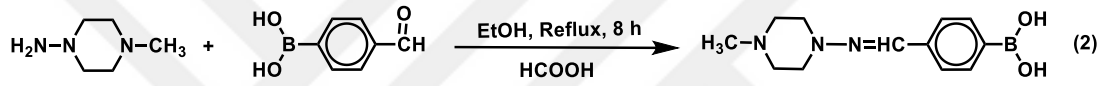


Şekil 3.10. Bor içeren salen ligandının sentezi (1)

Bor içeren salen ligandı (1): Renk: Kırmızı, Verim (%): 87, E.N. = 125-130 °C, Elementel Analiz ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BNO}_3$) (M.A: 267.10 g/mol) Teorik (%): C, 67.45; H, 5.28; N, 5.24. Deneyisel: C, 67.41; H, 5.26; N, 5.27. FT-IR (ATR, $\nu_{\text{max}}\text{-cm}^{-1}$): 3351 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2975-2870 $\nu(\text{Alif-CH})$, 1654 $\nu(\text{C=O})$, 1589 $\nu(\text{C=N})$, 1525 $\nu(\text{C=C})$, 1274 $\nu(\text{B-O})$ ve 822 $\nu(\text{B-C})$. LC-MS/MS (Scan ES^+): $m/z = 267.10 [\text{M}]^+$ ve $268.10 [\text{M}+\text{H}]^+$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 8.60 (s, 1H, HC=N), 8.22 ve 7.89 (s, 2H, $-\text{OH}$), 7.98 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.31 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH) ve 2.55 (s, 3H, CO-CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 193.90 (C=O), 163.03 (HC=N), 154.03, 137.58, 134.97, 130.98, 130.07, 128.72, 128.33, 125.29, 121.51 ve 112.89 (Ar-CH) ve 26.26 (CO-CH_3). $^{11}\text{B NMR}$ (128.4 MHz; $\text{DMSO-}d_6$, 23 °C): δ ppm = 28.35. UV-Vis ($\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$): 205, 220, 285 ve 317 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

3.2.2.2. Bor içeren salen ligandının sentezi (2)

100 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonunun içerisine 30 mL ethanol konuldu. Daha sonra manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışan bu sisteme öncelikle 4-formilfenilboronik asit (1.0 g, 6.67 mmol) eklendi. Reaksiyon ortamına eklenen 4-formilfenilboronik asitin çözünmesi sağlandıktan sonra salen ligandı (**2**) için 1-Amino-4-metil piperazin (0.80 mL, 6.67 mmol) 1:1 mol oranında yavaş yavaş reaksiyon ortamına eklendi. Bu reaksiyon belli bir süre oda koşullarında karıştıktan sonra katalizör olarak 1-2 damla asetik asit ilave edildi ve geri soğutucu sistemi takılarak 8 saat boyunca kaynatma işlemi yapıldı. Daha sonra çözücü fazlası düşük basınç altında ortamdaki uzaklaştırıldı ve elde edilen ürün n-hekzan ile yıkandıktan sonra $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'de (1:2) kristallendirme tekniği ile saflaştırıldı.



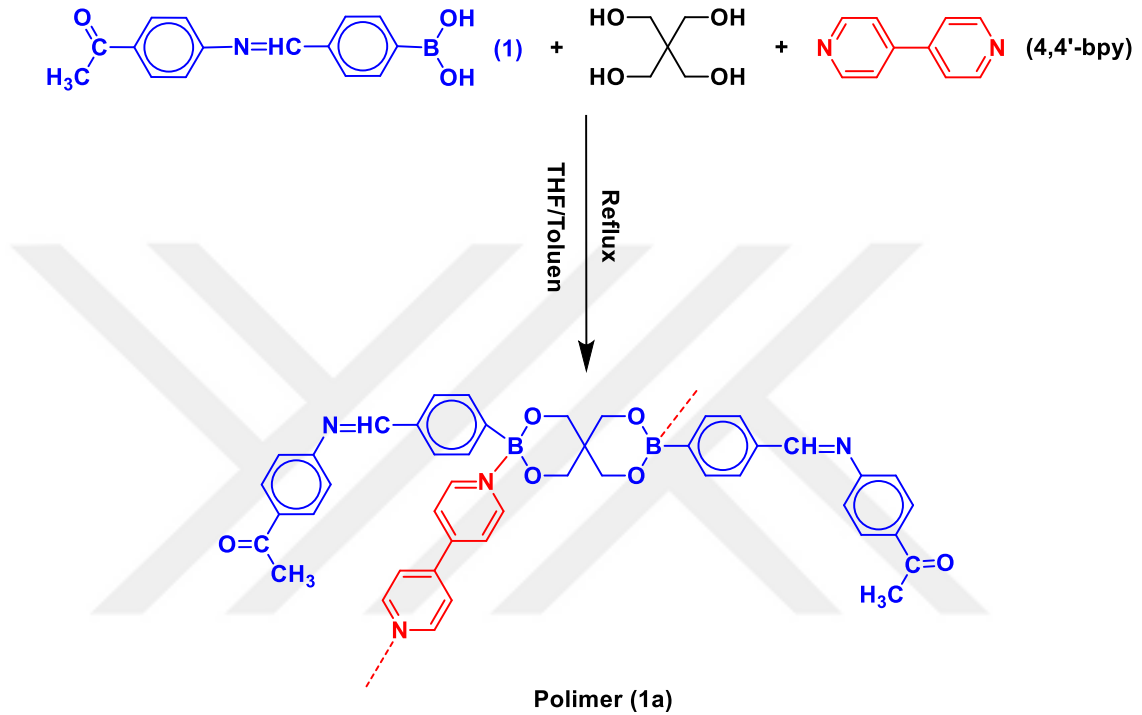
Şekil 3.11. Bor içeren salen ligandının sentezi (**2**)

Bor içeren salen ligandı (2): Renk: Açık sarı, Verim (%): 85, E.N. = 229-230 °C, Elementel Analiz ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BN}_3\text{O}_2$) (M.A: 247.11 g/mol) Teorik (%): C, 58.33; H, 7.34; N, 17.01. Deneysel: C, 58.29; H, 7.30; N, 17.08. FT-IR (ATR, $\nu_{\text{max}}\text{-cm}^{-1}$): 3285 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2953-2843 $\nu(\text{Alif-CH})$, 1583 $\nu(\text{C=N})$, 1509 $\nu(\text{C=C})$, 1284 $\nu(\text{B-O})$, 1214 $\nu(\text{C-N})$ ve 893 $\nu(\text{B-C})$. LC-MS/MS (Scan ES^+): $m/z = 247.11 [\text{M}]^+$ ve $248.10 [\text{M}+\text{H}]^+$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 7.97 (s, 1H, CH=N), 7.72 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.47 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.57 (s, 2H, $-\text{OH}$), 3.09 (s, 4H, N-CH_2), 2.21 (s, 4H, N-CH_2) ve 1.87 (s, 3H, N-CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 138.19 (HC=N), 135.49, 134.74 ve 125.11 (Ar-CH), 54.31 (N-CH_2), 50.91 (N-CH_2) ve 45.88 (N-CH_3). $^{11}\text{B NMR}$ (128.4 MHz; $\text{DMSO-}d_6$, 23 °C): δ ppm = 30.85. UV-Vis ($\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$): 202, 223 ve 303 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

3.2.2.3. N→B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (1a) sentezi

100 mL'lik iki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna ilk önce toluen/tetrahidrofuran (2:1, 90 mL) konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışan bu sisteme salen ligandı (**1**) (0.5 g, 1.87 mmol) ve pentaeritritol (0.13 g, 0.93

mmol) ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Hazırlanan bu çözeltiye dört-koordineli bor polimerinin (**1a**) sentezi için 4,4'-bipiridin (0.15 g, 0.93 mmol) eklendi ve reaksiyon karışımı 7 saat boyunca Dean-Stark sisteminde kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, nihai süspansiyon, sıcak iken süzüldü ve oda sıcaklığında soğutulduktan sonra bir katı çöktü. Elde edilen ürün n-pentan ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu.



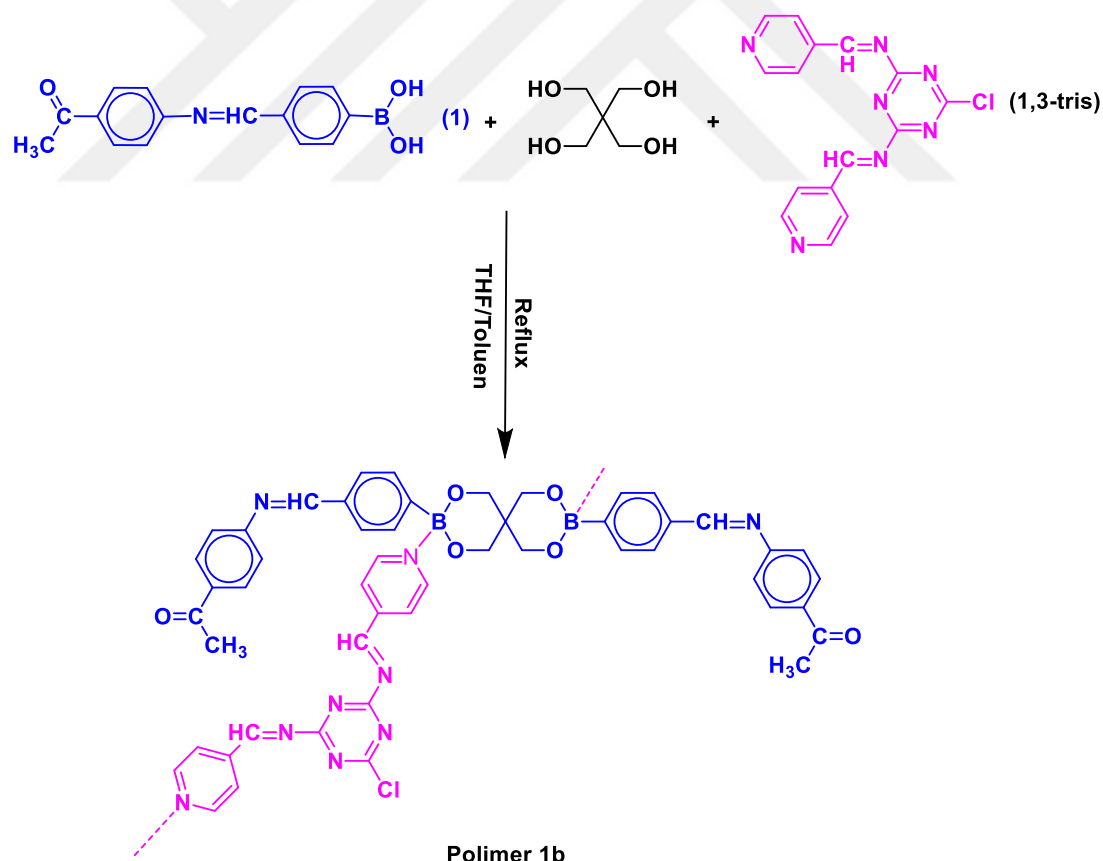
Şekil 3.12. N→B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (**1a**) sentezi

Polimer (1a): Renk: Sarı, Verim (%): 65, Elementel Analiz ((C₄₅H₄₀B₂N₄O₆)_n) (M.A: 754.46 g/mol)_n Teorik (%): C, 71.64; H, 5.34; N, 7.43. Deneysel: C, 71.58; H, 5.29; N, 7.49. FT-IR (ATR, $\nu_{\max}$ -cm⁻¹): 3297 ν (Ar-CH), 2917-2849 ν (Alif-CH), 1678 ν (C=O), 1588 ν (C=N), 1532-1409 ν (C=C), 1310 ν (B-O), 1179 ν (C-O), 1093 ν (B-N) ve 846 ν (B-C). LC-MS/MS (Scan ES⁺): m/z = 754.46 [M]⁺ ve 755.45 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 8.69 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.23 (s, 2H, HC=N), 7.98 (d, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.80 (d, 4H, *J* = 4.0 Hz, Ar-CH), 7.32 (d, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 3.88 (s, 8H, O-CH₂) ve 2.55 (s, 6H, CO-CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 197.43 (C=O), 162.93 ve 134.35, (HC=N), 156.01, 154.04, 151.00, 144.75 137.90, 130.98, 130.07, 128.52, 125.29, 121.72 ve 112.88 (Ar-CH), 64.54 (-C-CH₂), 41.76 (-C-CH₂) ve 26.27 (CO-CH₃). ¹¹B NMR (128.4 MHz;

DMSO- d_6 , 23 °C): δ ppm = 28.51. UV-Vis ($\lambda_{\max}/(\text{nm})$): 204, 236, 272 ve 320 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

3.2.2.4. N→B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (1b) sentezi

100 mL'lik iki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna ilk önce toluen/tetrahidrofuran (2:1, 90 mL) konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışan bu sisteme salen ligandı (**1**) (0.5 g, 1.87 mmol) ve pentaeritritol (0.13 g, 0.93 mmol) ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Hazırlanan bu çözeltiye dört-koordineli bor polimerinin (**1b**) sentezi için N-donör ligandı (1,3-tris) (0,3 g, 0,93 mmol) eklendi ve reaksiyon karışımı 7 saat boyunca Dean-Stark sisteminde kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, nihai süspansiyon, sıcak iken süzüldü ve oda sıcaklığında soğutulduktan sonra bir katı çöktü. Elde edilen ürün n-pentan ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu.

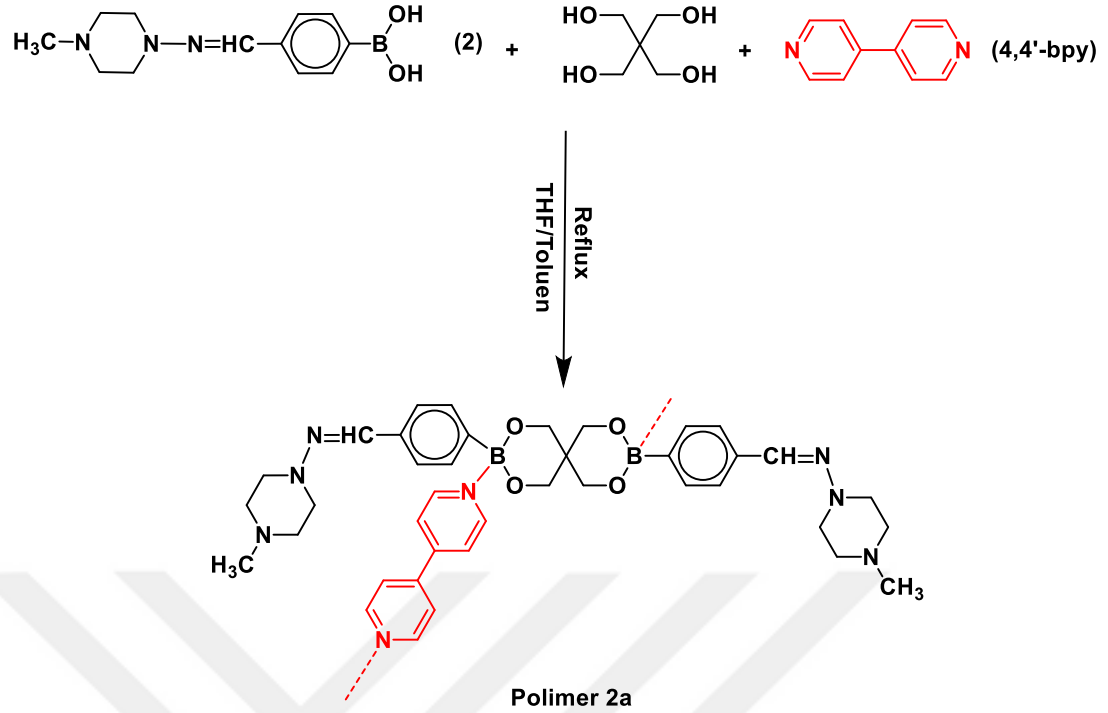


Şekil 3.13. N→B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (**1b**) sentezi

Polimer (1b): Renk: Sarı, Verim (%): 60, Elementel Analiz $((C_{50}H_{42}B_2ClN_9O_6)_n)$ (M.A: 922.00 g/mol)_n Teorik (%): C, 65.13; H, 4.59; N, 13.67. Deneyisel: C, 65.15; H, 5.45; N, 13.73. FT-IR (ATR, $\nu_{\max}$ -cm⁻¹): 3356 ν (Ar-CH), 2968-2883 ν (Alif-CH), 1675 ν (C=O), 1590 ν (C=N), 1484-1428 ν (C=C), 1309 ν (B-O), 1180 ν (C-O), 1096 ν (B-N) ve 844 ν (B-C). LC-MS/MS (Scan ES⁺): m/z = 922.00 [M]⁺ ve 923.00 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 8.62 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.23 (s, 2H, HC=N), 7.89 (s, 2H, HC=N), 7.98 (d, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.62 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.32 (d, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 3.95 (s, 8H, B-O-CH₂) ve 2.56 (s, 6H, CO-CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 197.43 (C=O), 164.35 ve 162.98 (HC=N), 154.04, 151.05, 134.89, 134.35, 130.98, 130.07, 128.33, 123.17, 121.54, 118.96 ve 112.88 (Ar-CH), 64.43 ve 60.15 (-C-CH₂), 40.54 (-C-CH₂) ve 26.26 (CO-CH₃). ¹¹B NMR (128.4 MHz; DMSO-*d*₆, 23 °C): δ ppm = 27.24. UV-Vis ($\lambda_{\max}$ /(nm)): 204, 223, 285 ve 317 (C₂H₅OH).

3.2.2.5. N→B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (2a) sentezi

100 mL'lik iki boyunlu ve yuvarlak dipli reaksiyon balonuna ilk önce toluen/tetrahidrofuran (2:1, 90 mL) konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışan bu sisteme salen ligandı (**2**) (0.5 g, 2.02 mmol) ve pentaeritritol (0.14 g, 1.0 mmol) ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Hazırlanan bu çözeltiye dört-koordineli bor polimerinin (**2a**) sentezi için 4,4'-bipiridin (0.16 g, 1.01 mmol) eklendi ve reaksiyon karışımı 8 saat boyunca Dean-Stark sisteminde kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, nihai süspansiyon, sıcak iken süzüldü ve oda sıcaklığında soğutulduktan sonra bir katı çöktü. Elde edilen ürün n-pentan ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu.

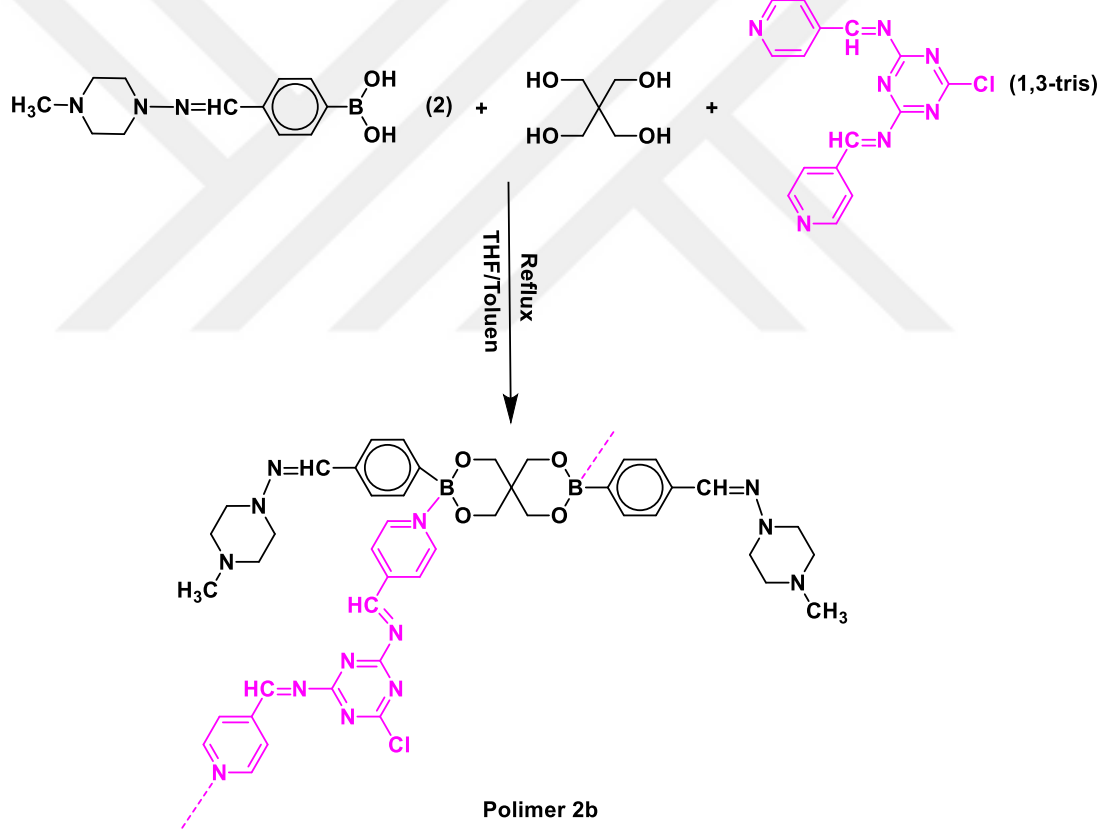


Şekil 3.14. N→B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (**2a**) sentezi

Polimer (2a): Renk: Beyaz, Verim (%): 67, Elementel Analiz ((C₃₉H₄₈B₂N₈O₄)_n) (M.A: 714.49 g/mol)_n Teorik (%): C, 65.56; H, 6.77; N, 15.68. Deneysel: C, 65.52; H, 6.73; N, 15.73. FT-IR (ATR, $\nu_{\max}$ -cm⁻¹): 3326 ve 3023 ν (Ar-CH), 2935-2790 ν (Alif-CH), 1590 ν (C=N), 1512-1423 ν (C=C), 1262 ν (C-N), 1317 ν (B-O), 1161 ν (C-O), 1096 ν (B-N) ve 994 ν (B-C). LC-MS/MS (Scan ES⁺): m/z = 714.49 [M]⁺ ve 715.50 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 8.70 (d, 4H, *J* = 4.0 Hz, Ar-CH), 7.80 (d, 4H, *J* = 4.0 Hz, Ar-CH), 7.61 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.57 (s, 2H, CH=N), 7.48 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 4.17 (s, 8H, B-O-CH₂), 3.34 (s, 8H, N-CH₂), 2.17 (s, 8H, N-CH₂) ve 1.19 (s, 6H, N-CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 151.00 ve 134.20 (HC=N), 144.75, 125.26, 121.71 ve 115.77 (Ar-CH), 61.55 (C-CH₂), 54.35 (N-CH₂), 50.96 (N-CH₂), 45.97 (N-CH₃) ve 40.60 (C-CH₂). ¹¹B NMR (128.4 MHz; DMSO-*d*₆, 23 °C): δ ppm = 30.84. UV-Vis ($\lambda_{\max}$ /(nm)): 205, 238 ve 308 (C₂H₅OH).

3.2.2.6. N→B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (2b) sentezi

100 mL'lik iki boyunlu ve yuvarlak dipli reaksiyon balonuna ilk önce toluen/tetrahidrofuran (2:1, 90 mL) konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışan bu sisteme salen ligandı (**2**) (0.5 g, 2.02 mmol) ve pentaeritritol (0.14 g, 1.0 mmol) ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Hazırlanan bu çözeltiye dört-koordineli bor polimerinin (**2b**) sentezi için N-donör ligandı (1,3-tris) (0.3 g, 1.01 mmol) eklendi ve reaksiyon karışımı 8 saat boyunca Dean-Stark sisteminde kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, nihai süspansiyon, sıcak iken süzüldü ve oda sıcaklığında soğutulduktan sonra bir katı çöktü. Elde edilen ürün n-pentan ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu.



Şekil 3.15. N→B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimerinin (**2b**) sentezi

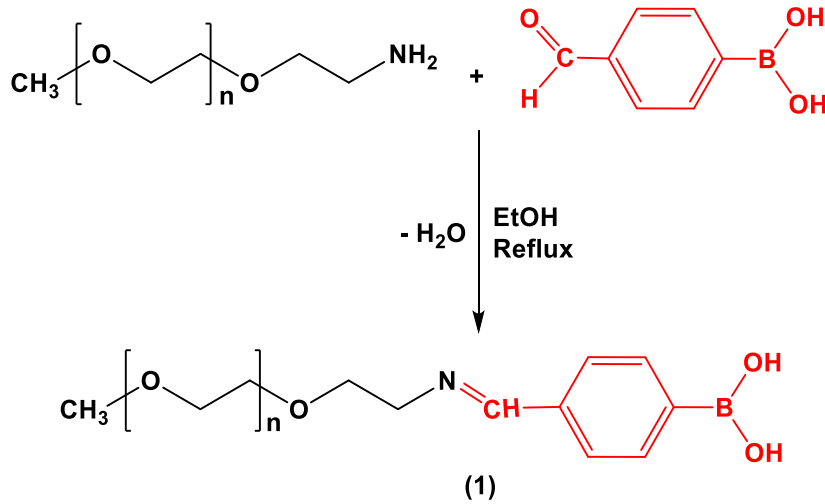
Polimer (2b): Renk: Açık kahverengi, Verim (%): 65, Elementel Analiz ((C₄₄H₅₀B₂ClN₁₃O₄)_n) (M.A: 882.04 g/mol)_n Teorik (%): C, 59.92; H, 5.71; N, 20.64. Deneyisel: C, 59.87; H, 5.68; N, 20.69. FT-IR (ATR, $\nu_{\max}$ -cm⁻¹): 3373 ve 3182 ν (Ar-CH), 2920-2790 ν (Alif-CH), 1682 ν (C=N), 1593 ν (C=C), 1314 ν (B-O), 1237 ν (C-N),

1158 ν (C-O), 1095 ν (B-N) ve 993 ν (B-C). LC-MS/MS (Scan ES⁺): m/z = 882.04 [M]⁺ ve 883.04 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 8.72 (d, 4H, J = 8.0 Hz Ar-CH), 8.55 (s, 2H, CH=N), 8.28 (s, 2H, CH=N), 7.77 (d, 4H, J = 4.0 Hz Ar-CH), 7.73 (d, 4H, J = 4.0 Hz Ar-CH), 7.50 (d, 4H, J = 4.0 Hz Ar-CH), 3.15 (s, 8H, B-O-CH₂), 3.07 (s, 8H, N-CH₂), 2.29 (s, 8H, N-CH₂) ve 1.20 (s, 6H, N-CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 166.81 ve 135.55 (HC=N), 158.15, 150.95, 150.63, 143.79, 139.21, 134.22, 131.01, 127.81, 125.34, 123.21, 121.83, 119.67 ve 115.80 (Ar-CH), 61.52 (C-CH₂), 53.82 (N-CH₂), 50.56 (N-CH₂), 45.22 (N-CH₃) ve 41.73 (C-CH₂). ¹¹B NMR (128.4 MHz; DMSO-*d*₆, 23 °C): δ ppm = 30.06. UV-Vis ($\lambda_{\max}$ /(nm)): 206, 229 ve 297 (C₂H₅OH).

3.2.3. Üçüncü grup bileşiklerinin sentezi

3.2.3.1. Bor bazlı polimer sentezi (1)

Metoksipolietilen glikol amin (mPEG-NH₂) (2.0 g, 2.66 mmol) ve 4-formilfenilboronik asit (4-FPBA) (0.4 g, 2.66 mmol), 1:1 oranında 35 mL etanol içerisinde 50 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon oda koşullarında 1 saat karıştırıldıktan sonra katalizör olarak 1-2 damla asetik asit ilave edildi. Ardından iki boyunlu reaksiyon balonu geri soğutucu sistemine takılarak 18 saat boyunca kaynatma işlemi yapıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında soğutularak fazla çözücü düşük basınç altında buharlaştırıldı ve sarı yağlı bir ürün elde edildi. Ürün n-hekzan ile yıkandıktan sonra, CHCl₃/C₂H₅OH (1/2) karışımı ile iki kez kristallendirme tekniği ile saflaştırıldı ancak ürün kristal formda elde edilemedi.

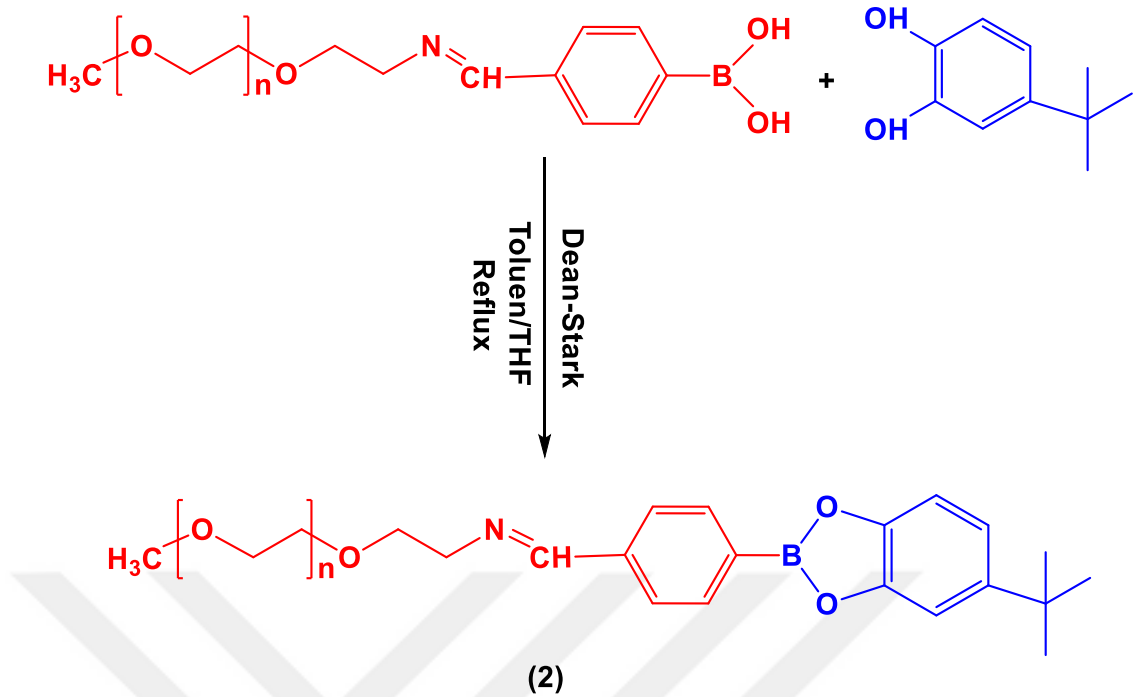


Şekil 3.16. Önerilen bor bazlı polimerin yapısı (1)

Polimer (1): Renk: Sarı. M.A: 881.92 g/mol. FT-IR (ATR, $\nu_{\max}$ -cm⁻¹): 3591-3107 ν (O-H...O), 3041 ν (Ar-CH), 2989-2814 ν (Alif-CH), 1664 ν (C=N), 1566-1503 ν (C=C), 1351 ν (B-O), 1102 ν (C-O) ve 836 ν (B-C). LC-MS/MS (Scan ES⁺): m/z = 881.92 [M]⁺ ve 882.93 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 9.98 (s, 2H, -OH), 8.25 (s, 1H, -HC=N), 7.99 (d, 2H, J = 7.2 Hz, Ar-CH), 7.11 (d, 2H, J = 7.6 Hz, Ar-CH), 3.72 (s, 2H, N-CH₂), 3.59 (s, 4H, [O-CH₂-CH₂]_n), 3.33 (s, 2H O-CH₂) ve 2.29 (s, 3H, -CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 169.23 (CH=N), 139.83, 134.82, 128.66 ve 125.95 (Ar-CH), 76.72, 71.80, 70.34, 69.89 ve 58.93 (Alif-CH). UV-Vis ($\lambda_{\max}$ /nm): 206, 254 ve 295 (C₂H₅OH).

3.2.3.2. Boronat ester bazlı polimerin sentezi (2)

50 mL'lik iki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna ilk önce kuru toluen/tetrahidrofuran (60 mL) konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışan bu sisteme bor bazlı polimer (1) (0.4 g, 0.45 mmol) ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Hazırlanan bu çözeltiye 4-*tert*-bütil katekol (0.07 g, 0.45 mmol) aktarıldı ve reaksiyon karışımı 18 saat boyunca Dean-Stark sisteminde kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, çözücü fazlası düşük basınç altında buharlaştırıldı ve nihai ürünler, n-heksan ile yıkandıktan sonra CH₂Cl₂/C₂H₅OH'de (1/3) kristallendirme tekniği ile saflaştırıldı.



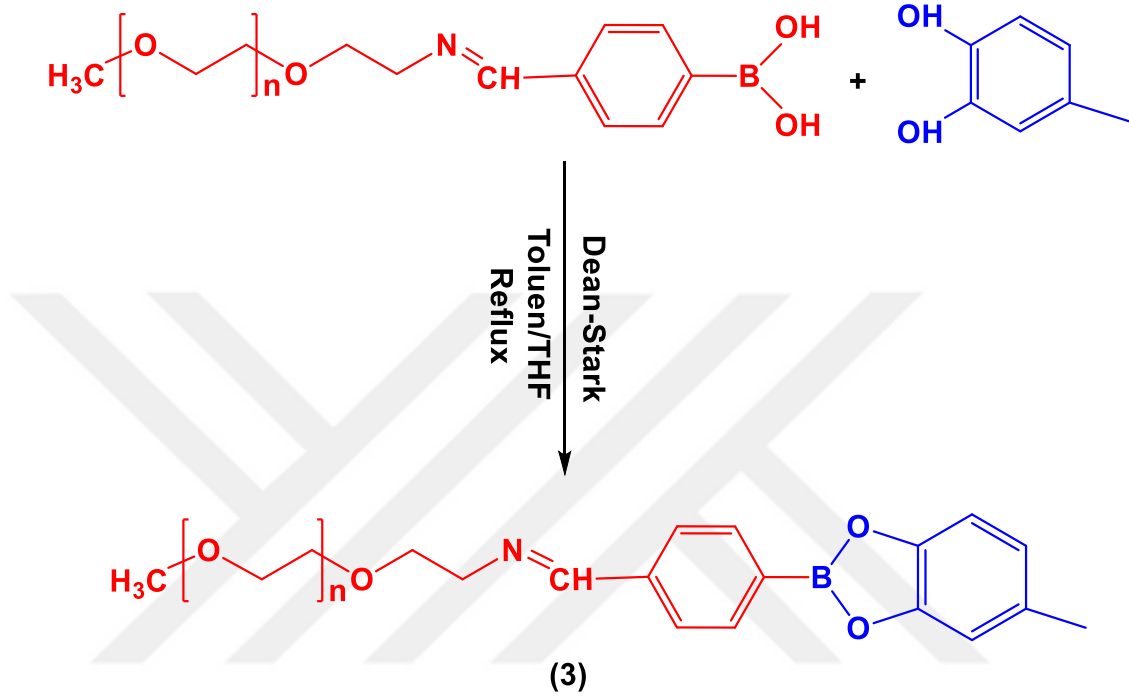
Şekil 3.17. Önerilen boronat ester bazlı polimerin yapısı (2)

Polimer (2): Renk: Kahverengi, M.A: 1012.10 g/mol. FT-IR (ATR, $\nu_{\max}$ -cm⁻¹): 3066 ve 3037 ν (Ar-CH), 2956-2871 ν (Alif-CH), 1695 ν (C=N), 1602-1520 ν (C=C), 1361 ν (B-O), 1094 ν (C-O) ve 825 ν (B-C). LC-MS/MS (Scan ES⁺): m/z = 1012.10 [M]⁺ ve 1013.10 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 8.16 (s, 1H, -HC=N), 7.81-7.69 (dd, 2H, J = 7.6 Hz, Ar-CH), 7.13 (d, 2H, J = 7.6 Hz, Ar-CH), 6.97 (d, 1H, J = 8.4 Hz, Ar-CH), 6.88 (s, 1H, Ar-CH), 6.72 (d, 1H, J = 7.0 Hz, Ar-CH), 3.70 (s, 2H, N-CH₂), 3.59 (s, 4H, [O-CH₂-CH₂-]_n), 3.34 (s, 2H O-CH₂), 2.32 (s, 3H, -CH₃) ve 1.31 (s, 9H C-(CH₃)₃). ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 162.38 (CH=N), 143.82, 140.09, 134.79, 132.18, 128.99, 128.77, 128.56, 125.93, 123.23, 119.55 ve 116.95 (Ar-CH), 71.80, 70.38, 69.57, 58.94, 46.04, 31.72 ve 31.50 (Alif-CH). ¹¹B NMR (CDCl₃, 192.5 MHz, 23 °C, δ ppm): 28.88. UV-Vis ($\lambda_{\max}$ /nm): 205, 259 ve 285 (C₂H₅OH).

3.2.3.3. Boronat ester bazlı polimerin sentezi (3)

50 mL'lik iki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna ilk önce kuru toluen/tetrahidrofuran (60 mL) konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışan bu sisteme bor bazlı polimer (1) (0.4 g, 0.45 mmol) ilave edilerek çözünmesi

sağlandı. Hazırlanan bu çözeltiye 4-metil katekol (0.06 g, 0.45 mmol) aktarıldı ve reaksiyon karışımı 18 saat boyunca Dean-Stark sisteminde kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, çözücü fazlası düşük basınç altında buharlaştırıldı ve nihai ürünler, n-heksan ile yıkandıktan sonra $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'de (1/3) kristallendirme tekniği ile saflaştırıldı.

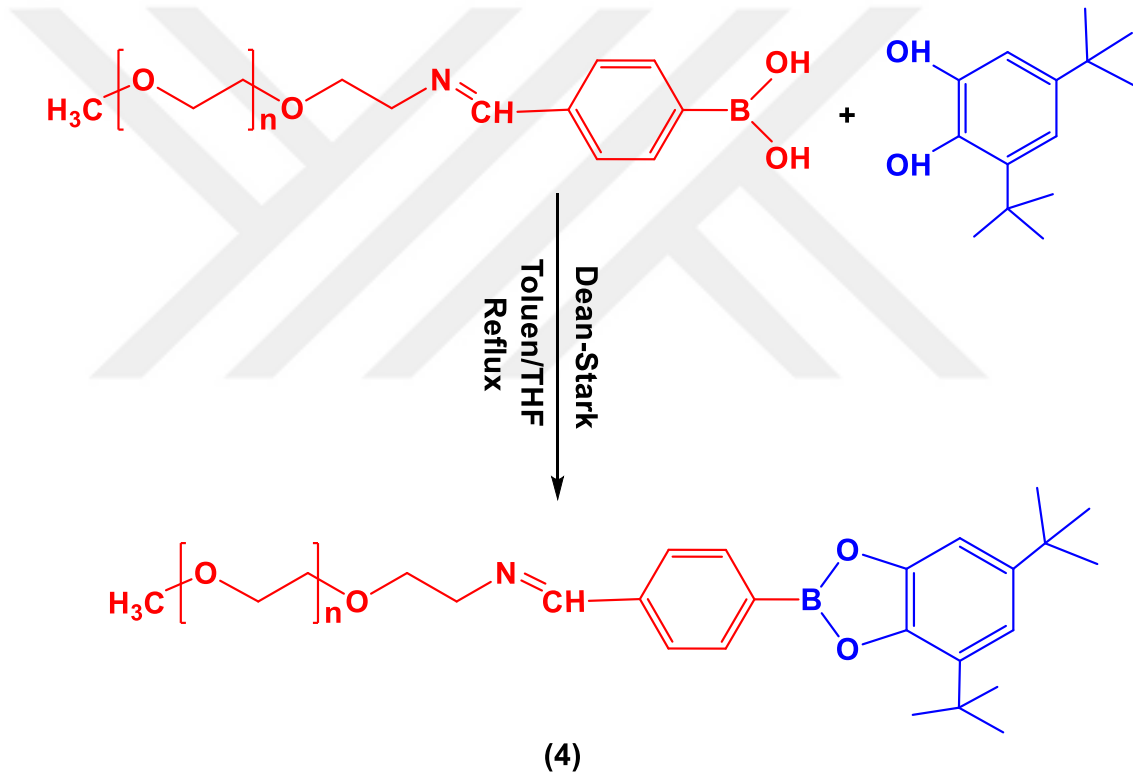


Şekil 3.18. Önerilen boronat ester bazlı polimerin yapısı (3)

Polimer (3): Renk: Kahverengi. M.A: 970.02 g/mol. FT-IR (ATR, $\nu_{\text{max}}\text{-cm}^{-1}$): 3072 ve 3030 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2952-2824 $\nu(\text{Alif-CH})$, 1687 $\nu(\text{C=N})$, 1598-1497 $\nu(\text{C=C})$, 1356 $\nu(\text{B-O})$, 1099 $\nu(\text{C-O})$ ve 822 $\nu(\text{B-C})$. LC-MS/MS (Scan ES^+): $m/z = 970.02 [\text{M}]^+$ ve 971.01 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 8.04 (s, 1H, $-\text{HC=N}$), 7.78 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz, Ar-CH), 7.11 (d, 2H, $J = 7.6$ Hz, Ar-CH), 6.68-6.39 (m, 3H, Ar-CH), 3.70 (s, 2H, N-CH_2), 3.53 (s, 4H, $[\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}]_n$), 3.31 (s, 2H O-CH_2), 2.31 (s, 3H, $-\text{CH}_3$) ve 2.11 (s, 3H Ar-CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 161.16 (HC=N), 143.20, 134.95, 134.06, 132.49, 128.74, 128.41, 125.96, 123.25, 120.35, 116.13 ve 111.35 (Ar-CH), 71.52, 69.98, 68.07, 66.70, 58.88 ve 21.34 (Alif-CH). ^{11}B NMR (CDCl_3 , 192.5 MHz, 23 °C, δ ppm): 28.60. UV-Vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 206, 257 ve 290 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

3.2.3.4. Boronat ester bazlı polimerin sentezi (4)

50 mL'lik iki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna ilk önce kuru toluen/tetrahidrofuran (60 mL) konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışan bu sisteme bor bazlı polimer (1) (0.4 g, 0.45 mmol) ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Hazırlanan bu çözeltiye 3,5-Di-*tert*-bütil katekol (0.10 g, 0.45 mmol) aktarıldı ve reaksiyon karışımı 18 saat boyunca Dean-Stark sisteminde kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, çözücü fazlası düşük basınç altında buharlaştırıldı ve nihai ürünler, *n*-heksan ile yıkandıktan sonra CH₂Cl₂/C₂H₅OH'de (1/3) kristallendirme tekniği ile saflaştırıldı.



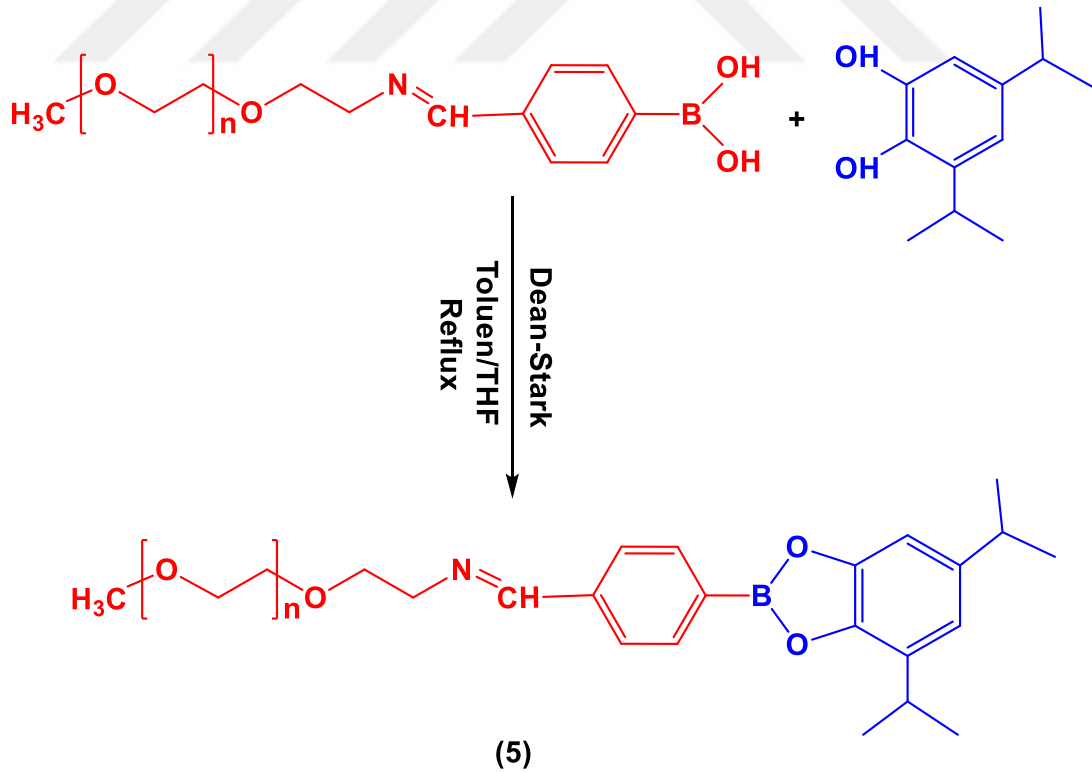
Şekil 3.19. Önerilen boronat ester bazlı polimerin yapısı (4)

Polimer (4): Renk: Kahverengi. M.A: 1068.20 g/mol. FT-IR (ATR, $\nu_{\max}$ -cm⁻¹): 3075 ve 3022 ν (Ar-CH), 2956-2865 ν (Alif-CH), 1687 ν (C=N), 1594-1486 ν (C=C), 1357 ν (B-O), 1101 ν (C-O) ve 821 ν (B-C). LC-MS/MS (Scan ES⁺): m/z = 1068.20 [M]⁺ ve 1069.20 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 8.10 (s, 1H, -HC=N), 7.77 (d, 2H, J = 7.6 Hz, Ar-CH), 6.97 (d, 2H, J = 8.0 Hz, Ar-CH), 6.55 (s, 1H, Ar-CH), 6.54 (s, 1H, Ar-CH), 3.70 (s, 2H, N-CH₂), 3.56 (s, 4H, [O-CH₂-CH₂]_n),

3.33 (s, 2H O-CH₂), 2.32 (s, 3H, -CH₃), 1.46 (s, 9H C-(CH₃)₃) ve 1.22 (s, 9H C-(CH₃)₃). ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 157.42 (HC=N), 143.17, 135.35, 134.58, 134.01, 132.32, 128.84, 123.24, 120.06, 111.59 ve 107.04 (Ar-CH), 71.63, 69.98, 58.93, 31.87, 31.58, 29.77 ve 29.39 (Alif-CH). ¹¹B NMR (CDCl₃, 192.5 MHz, 23 °C, δ ppm): 28.87. UV-Vis (λ_{max}/nm): 207, 260 ve 293 (C₂H₅OH).

3.2.3.5. Boronat ester bazlı polimerin sentezi (5)

50 mL'lik iki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna ilk önce kuru toluen/tetrahidrofuran (60 mL) konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışan bu sisteme bor temelli polimer (1) (0.4 g, 0.45 mmol) ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Hazırlanan bu çözeltiye 3,5-Diisopropil katekol (0.09 g, 0.45 mmol) aktarıldı ve reaksiyon karışımı 18 saat boyunca Dean-Stark sisteminde kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, çözücü fazlası düşük basınç altında buharlaştırıldı ve nihai ürünler, n-heksan ile yıkandıktan sonra CH₂Cl₂/C₂H₅OH'de (1/3) kristallendirme tekniği ile saflaştırıldı.



Şekil 3.20. Önerilen boronat ester bazlı polimerin yapısı (5)

Polimer (5): Renk: Kahverengi. M.A: 1040.15 g/mol. FT-IR (ATR, $\nu_{\max}$ -cm⁻¹): 3068 ve 3024 ν (Ar-CH), 2956-2815 ν (Alif-CH), 1694 ν (C=N), 1595-1508 ν (C=C), 1358 ν (B-O), 1100 ν (C-O) ve 832 ν (B-C). LC-MS/MS (Scan ES⁺): m/z = 1040.15 [M]⁺ ve 1041.15 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 8.19 (s, 1H, -HC=N), 7.95 (s, 1H, Ar-CH), 7.76 (d, 2H, J = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.12 (d, 2H, J = 7.6 Hz, Ar-CH), 6.82 (s, 1H, Ar-CH), 3.78 (s, 2H, N-CH₂), 3.60 (s, 4H, [O-CH₂-CH₂]_n), 3.35 (s, 2H O-CH₂), 3.06 ve 2.92 (s, 2H, -CH(CH₃)₂), 2.31 (s, 3H, -CH₃) 1.35 (d, 6H, J = 6.4 Hz, CH-(CH₃)₂) ve 1.24 (d, 6H, J = 7.2 Hz, CH-(CH₃)₂). ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 161.82 (HC=N), 141.28, 135.17, 132.09, 128.99, 128.55, 126.01, 123.21, 118.50, 112.79 ve 107.62 (Ar-CH), 71.83, 70.36, 58.96, 34.28, 29.66, 24.44 ve 22.56 (Alif-CH). ¹¹B NMR (CDCl₃, 192.5 MHz, 23 °C, δ ppm): 29.72. UV-Vis ($\lambda_{\max}$ /nm): 205, 258 ve 287 (C₂H₅OH).

3.2.4. İkinci Grup Bileşikleri ile Ketonların Katalitik Hidrojen Transferi

Verim ve substrat kimlikleri için bir Shimadzu GC 2010-Plus GC-FID sistemi kullanıldı ve reaksiyon karışımı GC analizi ile belirlendi. Kolon: TeknokromaTRB-5 kılcal kolon, 30 m × 0,32 mm × 0,25 μ m. Kullanılan fırın programı: başlangıç sıcaklığı 50 °C'de, 1 dakika bekletildi, 2 °C /dk'dan 90 °C'ye yükseltildi, 3 dakika bekletildi, 40 °C/dk'dan 240 °C'ye yükseltildi, 10 dakika bekletildi. Enjektör ve dedektörün sıcaklıkları 240 °C'de tutuldu.

3.2.4.1. Ketonların Katalitik Hidrojen Transferi için Genel Prosedür

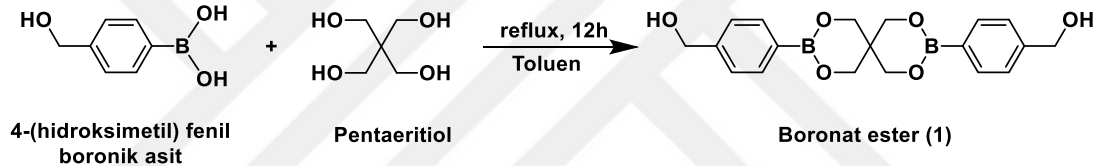
İnert bir atmosfer altında 0.025 mmol NaOH, 0.5 mmol aromatik keton, 0.005 mmol bor içeren salen ligandları (**1**, **2**) ve N→B datif bağ içeren dört-koordineli bor polimer (**1a-b** ve **2a-b**) katalizörleri 5.0 mL kuru iPrOH kullanılarak bir schlenk (reaksiyon şişesi) içinde tartıldı. Daha sonra reaksiyon karışımından numuneler alındı ve diklorometan ile seyreltildi. Numuneler GC ile analiz edildi ve dönüşümler alkollere dayalıdır.

4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA

4.1. Birinci Grup Bileşiklerinin Bulguları ve Tartışmaları

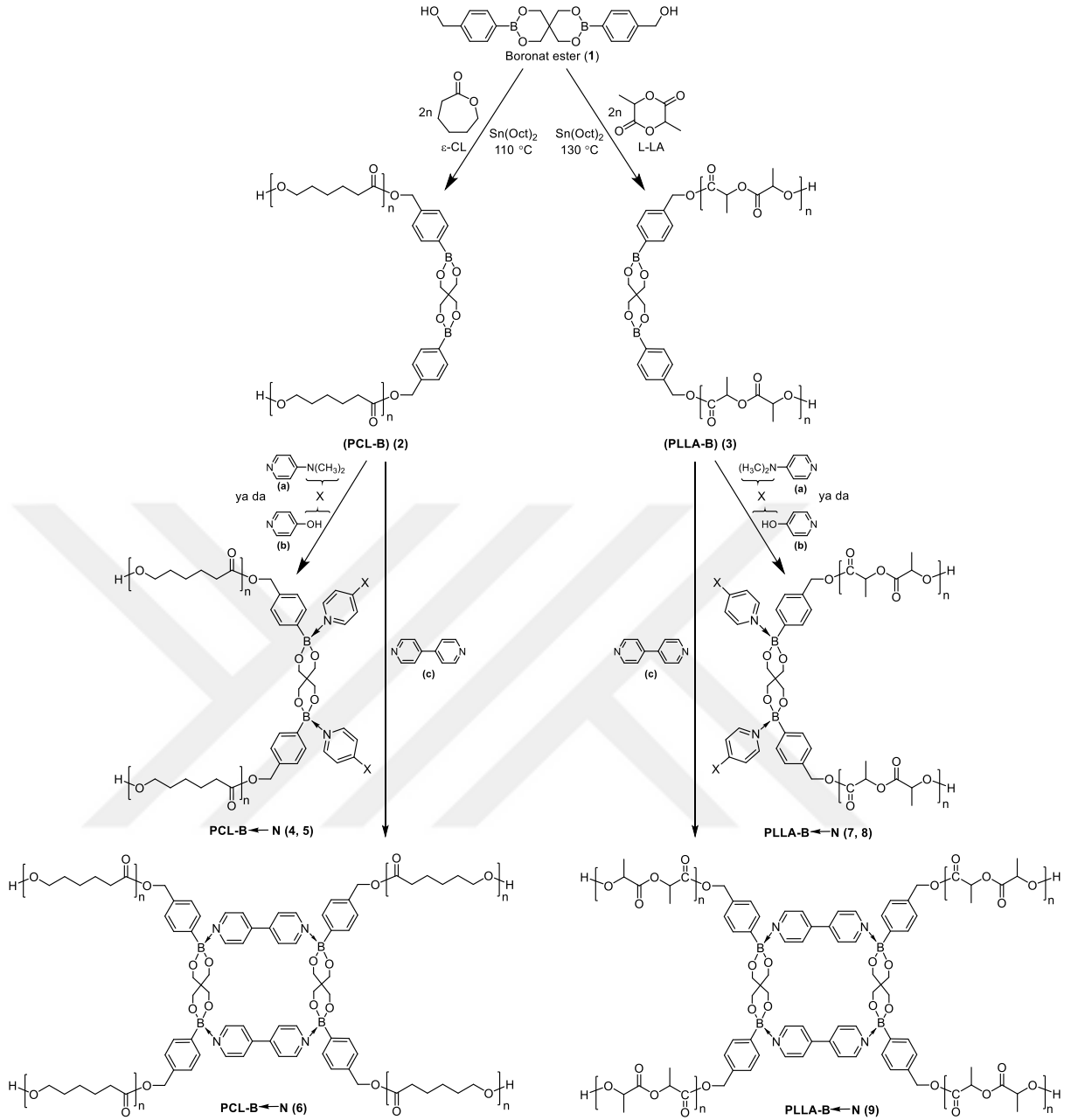
4.1.1. Sentez ve karakterizasyon

Bor içeren polimerleri sentezlemek için ilk önce boronat esterin **(1)** sentezi gerçekleştirildi. 4-(hidroksimetil) fenilboronik asit ile pentaeritrolün toluen çözücüsü içinde esterleşme reaksiyonu sonucunda, iki terminal hidroksil grubuna sahip bir boronat ester **(1)** bileşiği sentezlendi (Şekil 4.1). Reaksiyon sırasında oluşan suyu ortamdan uzaklaştırmak için Dean-Stark sistemi kullanıldı.



Şekil 4.1. Boronat esterin sentezi **(1)**

Daha sonra boronat ester bileşiği **(1)**, ε-kaprolakton ve L-laktid monomerlerinin halka açılma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılarak sırasıyla üç koordineli ve trigonal düzlemsel yapıda boronat ester temelli PCL-B **(2)** ve PLLA-B **(3)** polimerleri sentezlendi. Son olarak, üç farklı nötral aminin üç koordineli bor merkezlerine (B←N) koordinasyon bağıyla bağlanması sonucunda biyolojik olarak parçalanabilen dört-koordineli bor içeren polimerler (PCL-B←N) **(4, 5, 6)** ve (PLLA-B←N) **(7, 8, 9)** sentezlendi. Nötr aminler olarak 4-dimetilamino piridin **(a)**, 4-hidroksi piridin **(b)** ve 4,4'-bipiridin **(c)** kullanılarak boronat ester bazlı (PCL-B) **(2)** polimerinden sırasıyla dört koordinasyonlu bor içeren PCL-B←N **(4)**, PCL-B←N **(5)**, ve PCL-B←N **(6)** polimerleri; boronat ester bazlı (PLLA-B) **(3)** polimerinden ise sırasıyla dört koordinasyonlu bor içeren PLLA-B←N **(7)**, PLLA-B←N **(8)**, ve PLLA-B←N **(9)** polimerleri elde edildi. Sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilen üç ve dört koordineli bor içeren biyobozunur polimerlerin sentez şeması Şekil 4.2 de sunulmaktadır.



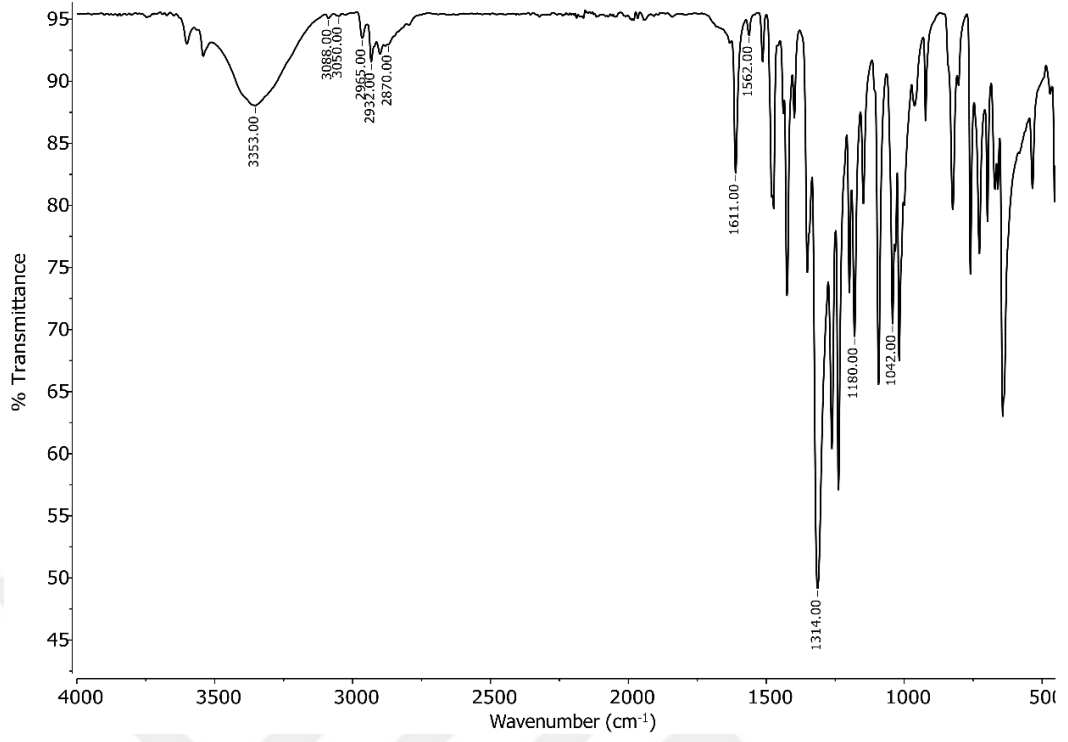
Şekil 4.2. Üç koordineli boronat ester polimerleri (PCL-B) (2) ve (PLLA-B) (3) ve bunlara karşılık gelen dört koordineli bor içeren polimerler PCL-B←N (4, 5, 6) ve PLLA-B←N (7, 8, 9) için sentetik yol

Sentezleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilen boronat ester (1), üç koordineli boronat ester polimerleri (PCL-B) (2) ve (PLLA-B) (3) ile bunlara karşılık gelen B←N koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu PCL-B←N (4, 5, 6) ve PLLA-B←N (7, 8, 9) polimerlerinin yapılarının karakterizasyonu için erime noktası, elementel analiz, LC-MS/MS spektrometresi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi,

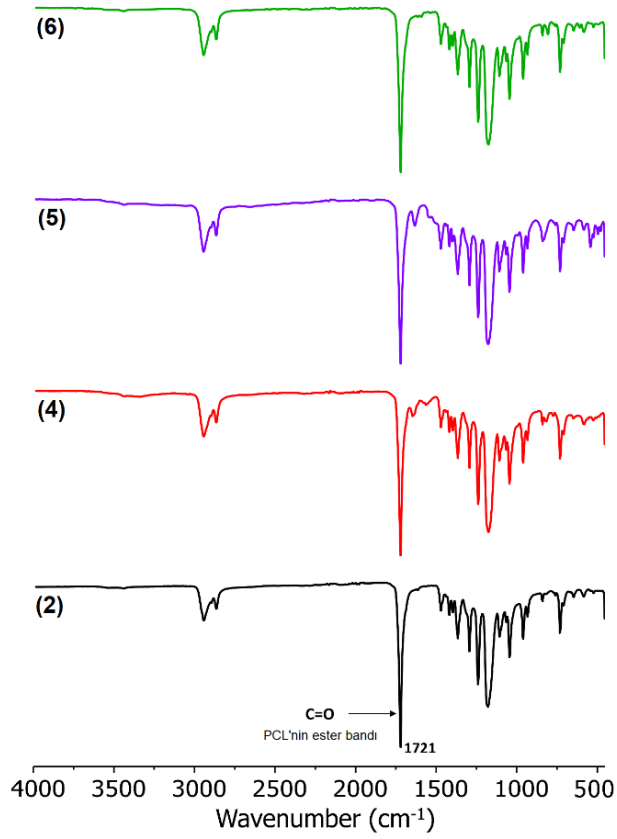
floresans spektroskopisi, NMR (^1H , ^{13}C ve ^{11}B) spektroskopisi, TG-DTA, DTG ve SEM teknikleri kullanıldı.

4.1.2. Spektroskopik Özellikler

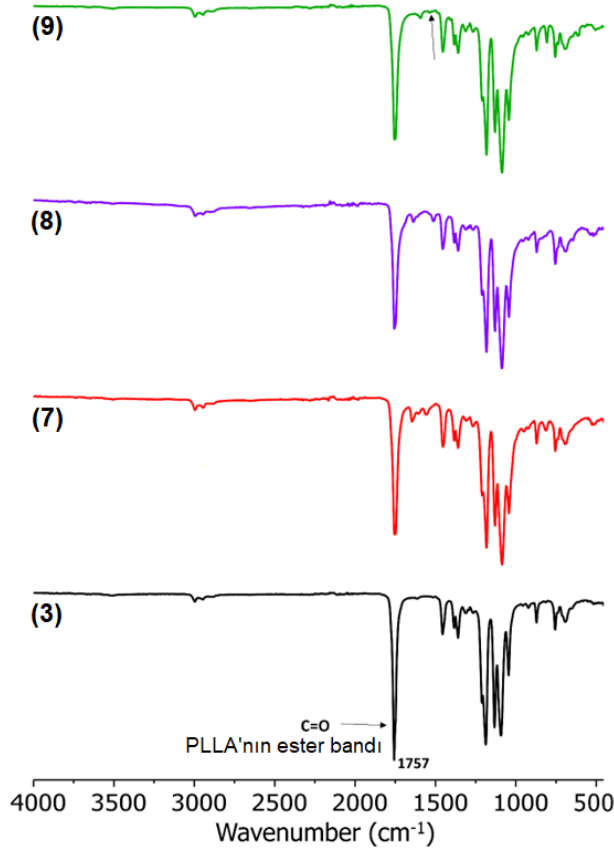
Bu tez çalışmasında elde edilen boronat ester ve buna karşılık gelen üç ve dört koordineli bor içeren polimerlerin yapıları öncelikle FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi. Sentezlenen boronat ester (1) ile üç ve dört koordineli bor içeren PCL-B (2, 4, 5, 6), PLLA-B polimerlerin (3, 7, 8, 9) infrared spektroskopisinden elde edilen veriler Şekil 4.3.-4.5.'de verilmiştir. İlk olarak, üç koordineli boronat esterin (1) oluştuğunun kanıtı, Dean-Stark sisteminde sürekli karıştırılarak dehidrasyon yoluyla 4-(hidroksimetil) fenilboronik asit ve pentaeritriol arasında esterleşme reaksiyonu sonucu serbest $\nu(\text{-OH})$ grubuna ait piklerin kaybolması ve sırasıyla $\nu(\text{OH-CH}_2)$ ve $\nu(\text{B-O})$ bağına ait yeni karakteristik piklerin 3353 ile 1314 cm^{-1} 'de ortaya çıkması ile kanıtlanmıştır (Dodge ve ark., 2014; Yuan ve ark., 2016). Boronat esterin (1) karakteristik FT-IR piklerinden farklı olarak, PCL-B ve PLLA-B polimerlerinin oluşumu FT-IR spektrumlarında sırasıyla 1721 cm^{-1} ve 1757 cm^{-1} 'de $\nu(\text{C=O})$ bağına ait yeni karakteristik güçlü gerilme bandı gözlemlendi. Bununla birlikte, boronat esterin (1) FT-IR spektrumunda aromatik ve alifatik CH gruplarının gerilme titreşimleri $3088\text{-}3050$ ve $2965\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer almış ve bu gerilme titreşimleri beklendiği gibi PCL-B polimerleri (2, 4, 5, 6) ile PLLA-B polimerlerin (3, 7, 8, 9) FT-IR spektrumlarında farklı frekanslara kaymasıyla kanıtlanmıştır. Bununla birlikte boronat ester (1), PCL-B polimerleri (2, 4, 5, 6) ve PLLA-B polimerlerin (3, 7, 8, 9) FT-IR spektrumları incelendiğinde diğer gruplara ait gerilme ve eğilme titreşimlerinin de beklenen frekanslarda ortaya çıkmış olması, hedeflenen tüm bileşiklerin oluştuğu ve elde edilen FT-IR sonuçlarının önerilen yapılarla iyi bir uyum içinde olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.3. Boronat esterin (1) FT-IR spektrumu



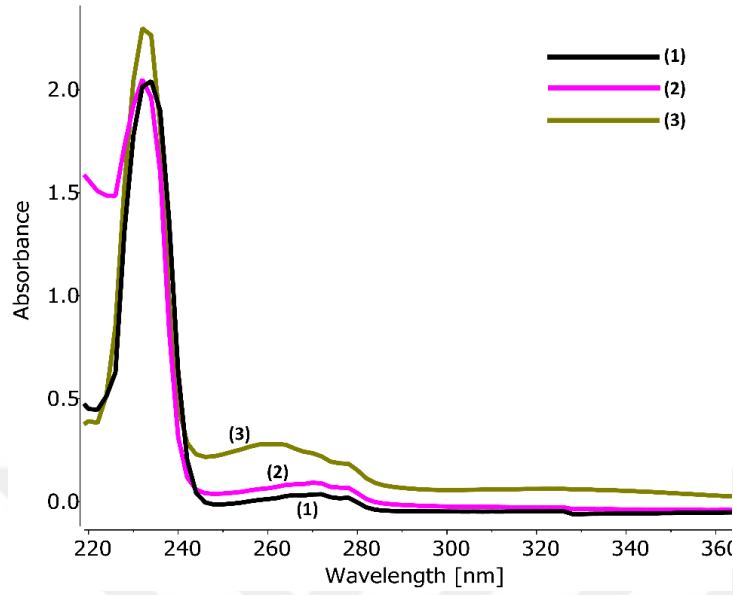
Şekil 4.4. Üç ve dört-koordineli bor içeren PCL polimerlerinin (2, 4, 5, 6) FT-IR spektrumları



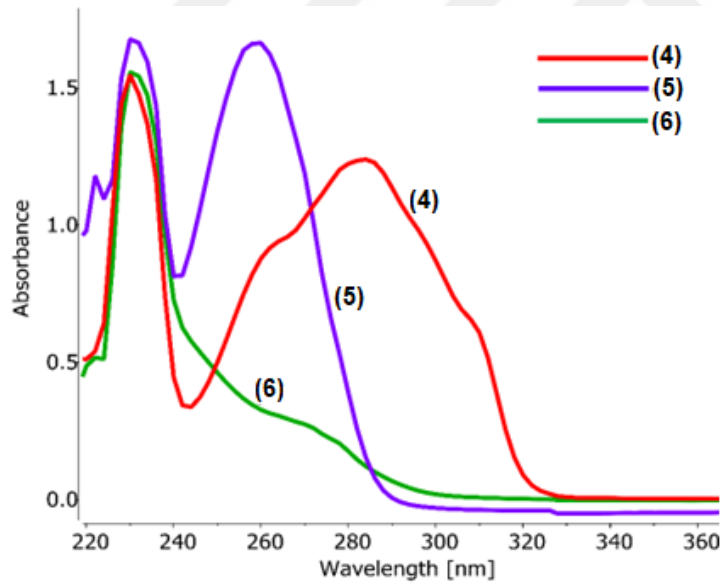
Şekil 4.5. Üç ve dört-koordineli bor içeren PLLA polimerlerin (3, 7, 8, 9) FT-IR spektrumları

Boronat ester (1), bor içeren PCL-B (2, 4, 5, 6) ve PLLA-B (3, 7, 8, 9) polimerlerinin oluşumlarını destekleyen diğer bir sonuç ise Şekil 4.6-4.8'de gösterilen elektronik geçişlerdir. Bu tez kapsamında sentezlenen boronat ester (1), bor içeren PCL-B (2, 4, 5, 6) ve PLLA-B (3, 7, 8, 9) polimerlerinin elektronik geçişleri UV-Vis spektroskopisi ile oda koşullarında diklorometan çözücüsünde incelendi. Oda sıcaklıklarında alınan UV-Vis spektrumları CH_2Cl_2 çözücüsünde 230-332 nm aralığında iki veya üç absorpsiyon bandı olarak gözlemlenmiştir. Bu elektronik geçişlerin aromatik halkadan kaynaklı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, hidroksil grubundan kaynaklı $n \rightarrow \pi^*$ geçişi veya bor merkezinin π orbitalinden boş p-orbitaline olan geçişten kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Cheng ve ark., 2013; Kilic ve ark., 2021). CH_2Cl_2 çözücüsünde piridil türevlerine bağlı tetrahedral PCL-B $\leftarrow$ N (4, 5, 6) ve PLLA-B $\leftarrow$ N (7, 8, 9) polimerlerinin λ_{max} değerlerinin boronat ester (1), trigonal düzlemsel PCL-B (2) ve PLLA-B (3) polimerlerin λ_{max} değerlerine göre daha kırmızıya kaydığı görülmüştür. Bu kırmızıya kaymanın tetrahedral PCL-B $\leftarrow$ N polimerlerinde (4, 5, 6)

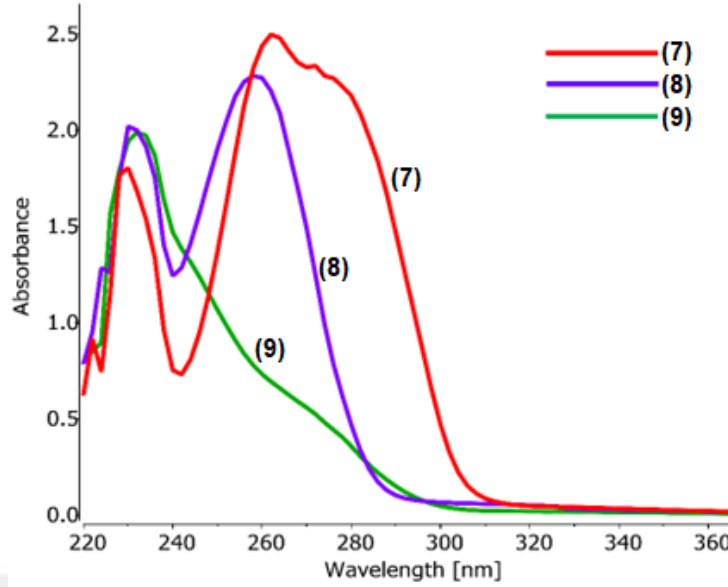
ve PLLA-B $\leftarrow$ N polimerlerinde (7, 8, 9) piridil türevleri ile bor merkezi arasındaki N $\rightarrow$ B koordinasyon bağlarının oluşmasından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 4.6. Boronat ester (1), boronat ester bazlı (PCL-B) (2) ve (PLLA-B) (3) polimerlerinin CH₂Cl₂ içindeki UV-Vis spektrumları

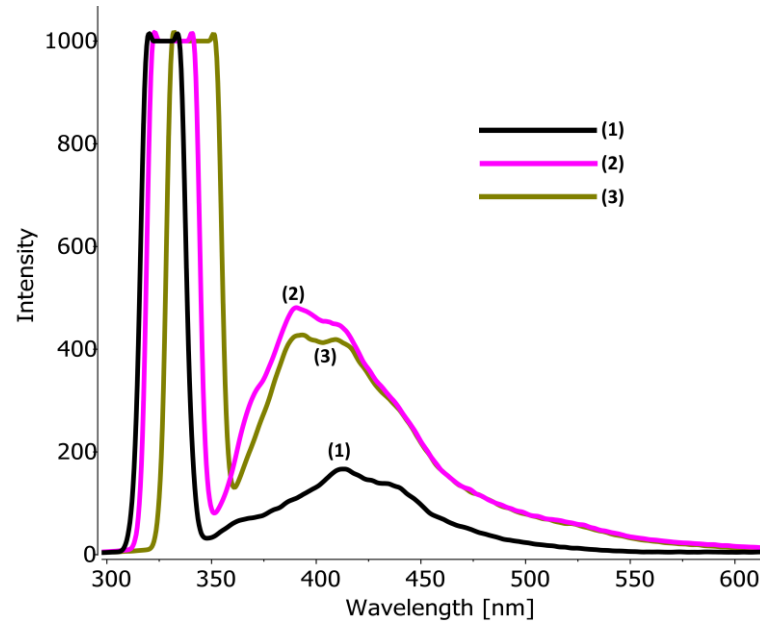


Şekil 4.7. Dört-koordineli bor içeren PCL-B $\leftarrow$ N (4, 5 ve 6) polimerlerin CH₂Cl₂ içindeki UV-Vis spektrumları

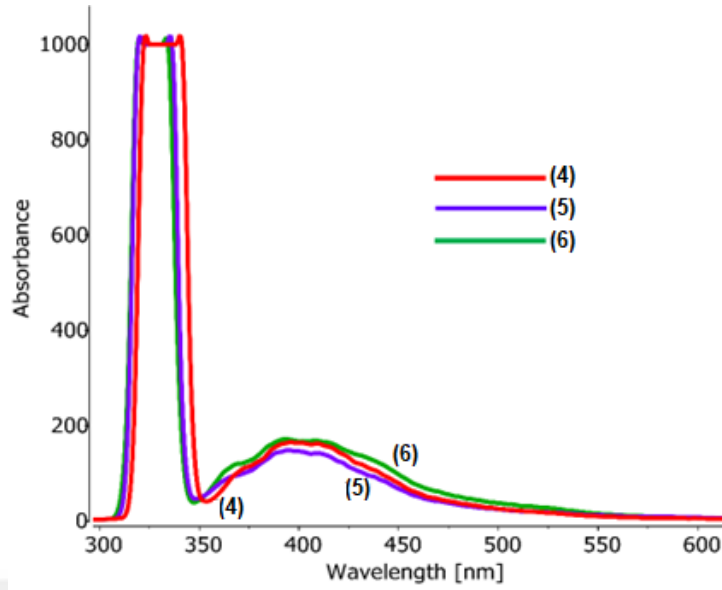


Şekil 4.8. Dört-koordineli bor içeren PLLA-B $\leftarrow$ N'nin (7, 8 ve 9) polimerlerin CH₂Cl₂ içerisindeki UV-Vis spektrumları

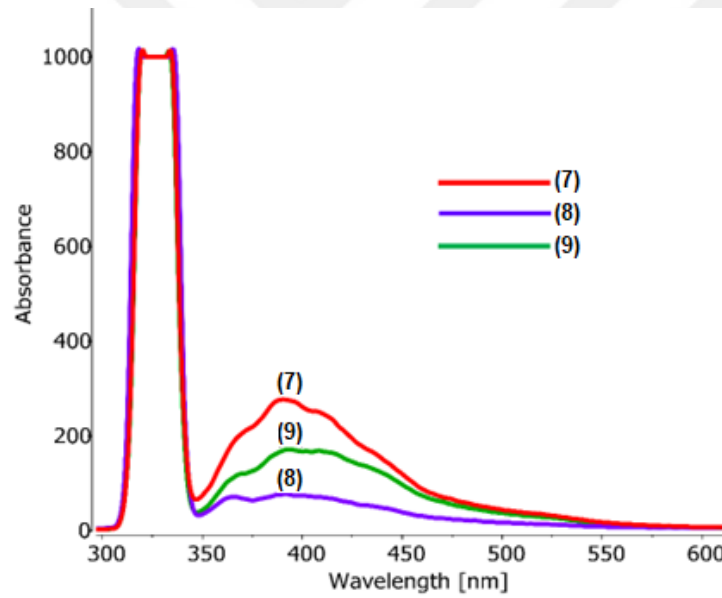
Boronat ester (1) ve karşılık gelen bor içeren PCL-B (2) ve PLLA-B (3) polimerlerinin floresans özellikleri floresans spektroskopisi ile diklorometan çözücüsü içinde oda koşullarında araştırıldı ve elde edilen floresans spektrumları Şekil 4.9'da uyarım ve emisyon bantlarını göstermektedir. Bunun yanında aynı koşullarda elde edilen dört koordinasyonlu PCL-B (4, 5, 6) ve PLLA-B (7, 8, 9) polimerlerinin floresans spektrumları ise Şekil 4.10 ve 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.9. Boronat ester (1), üç koordineli bor içeren PCL-B (2) ve PLLA-B (3) polimerlerinin CH₂Cl₂ içindeki floresans spektrumları



Şekil 4.10. Dört-koordineli bor içeren PCL-B←N (4, 5, 6) polimerlerinin CH₂Cl₂ içindeki floresans spektrumları



Şekil 4.11. Dört-koordineli bor içeren PLLA-B←N (7, 8, 9) polimerlerinin CH₂Cl₂ içindeki floresans spektrumları

Çizelge 4.1 de sentezlenen boronat ester ve bor içeren polimerlerin foto fiziksel özellikleri ile ilgili elde edilen veriler özetlenmiştir. Boronat ester (1) ve üç koordineli bor içeren PCL-B (2) ve PLLA-B (3) polimerler 325, 330 ve 340 nm'de uyarıldığında emisyon dalga boyları sırasıyla 440, 413 ve 415 nm'de gözlemlendi. Dört-koordineli bor içeren PCL-B←N (4, 5, 6) ve PLLA-B←N (7, 8, 9) polimerlerinin emisyon dalga boyları 330 ve 325 nm'de uyarıldığında $\lambda_{em} \sim 390-395$ ve $390-394$ nm aralığında

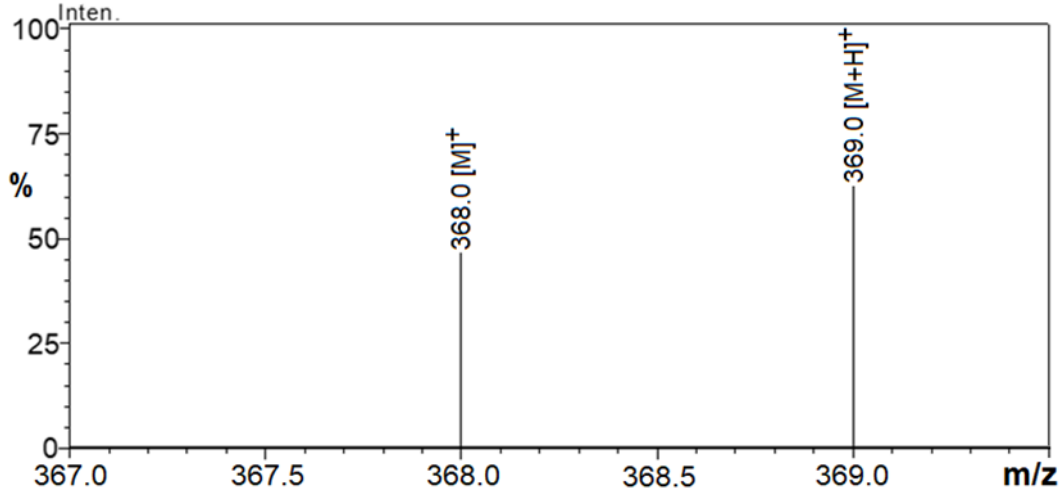
bulundu. Bunun $S_0 \rightarrow S_1$ geçişlerinden kaynaklandığı söylenebilir (Belanger ve ark., 2020; Zhang ve ark., 2009). Floresans spektrumlarında da görüldüğü gibi dört-kordineli bor içeren PCL-B $\leftarrow$ N (**4**, **5**, **6**) ve PLLA-B $\leftarrow$ N (**7**, **8**, **9**) polimerlerinin λ_{em} değerlerinin biraz maviye kaydığı ve üç koordineli boronat ester temelli PCL-B (**2**) ve PLLA-B (**3**) polimerlerine kıyasla daha az geniş, düşük enerjili bir omuz bandını verdiği gözlemlendi. Bunun nedeni ise Florofor-Florofor (F-F) etkileşimlerinin doğrusal olmayan ilişkisi, bu grupların aralarındaki ortalama göreceli mesafe veya borların tamamen karmaşıklığı sonucu bor merkezi üzerindeki boş p_z -orbitalinin katkıda bulunmaması olarak söylenebilir. Bu da konjuge π -sistemini nispeten daha küçük yapmaktadır (Zhang ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2007). Boronat ester (**1**) ve bor içeren PCL-B (**2**, **4**, **5**, **6**) ve PLLA-B (**3**, **7**, **8**, **9**) polimerlerinin stokes kayma değerleri CH_2Cl_2 çözücüsünde hesaplandı ve hesaplanan bu parametre değerlerinin 60 ile 115 nm arasında olduğu görüldü. Farklı ICT geçişleri ve düzlemsel olmayan konformasyon nedeniyle sentezlenen bor içeren polimerlerin stokes kaymasının düşük değerlerde olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen boronat ester ve bor içeren polimerlerin foto fiziksel sonuçları

Bileşik	Çözücü	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Stokes kayması (nm)
(1)	CH_2Cl_2	325	440	115
(2)	CH_2Cl_2	330	413	83
(4)	CH_2Cl_2	330	390	60
(5)	CH_2Cl_2	330	395	65
(6)	CH_2Cl_2	330	394	64
(3)	CH_2Cl_2	340	415	75
(7)	CH_2Cl_2	325	394	69
(8)	CH_2Cl_2	325	390	65
(9)	CH_2Cl_2	325	392	67

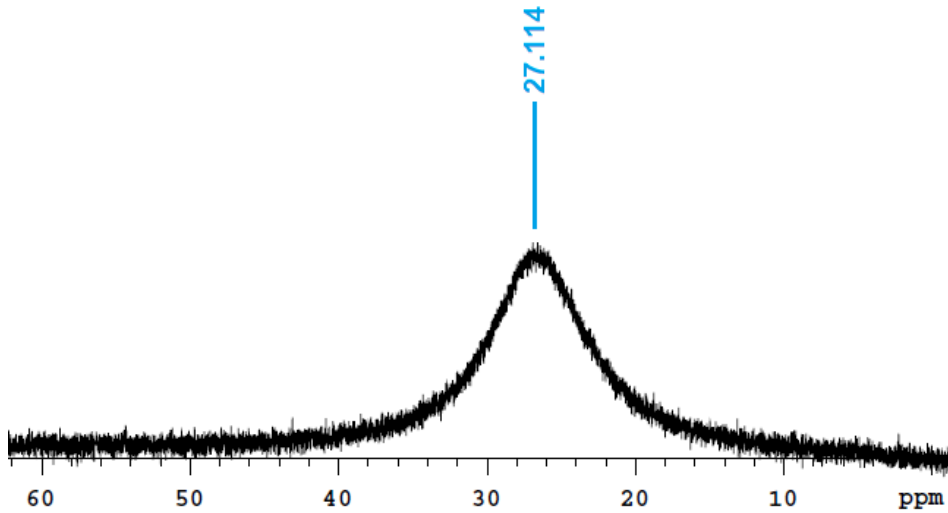
Boronat esterin (**1**) sentezlendiğini ortaya koymak için metanol içerisinde çözünmüş olarak pozitif iyonizasyon elektrosprey (ESI-MS) modu ve SIM tekniği kullanılarak LC-MS/MS spektrometresi ile incelendi ve tespit edilen LC-MS/MS veriler Şekil 4. 12’de verilmiştir. Boronat esterin (**1**) yapısı doğal bor atomunun iki

izotopa sahip olması nedeniyle bir moleküler $[M]^+$ ve $[M+H]^+$ fragmanını gösteren LC-MS/MS analizi ile de doğrulanmıştır. Üç koordineli boronat esterin (**1**) sırasıyla $m/z = 368.0$ Da $[M]^+$ ve 369.0 Da $[M+H]^+$ 'de moleküller iyon pikleri gözlemlendi.



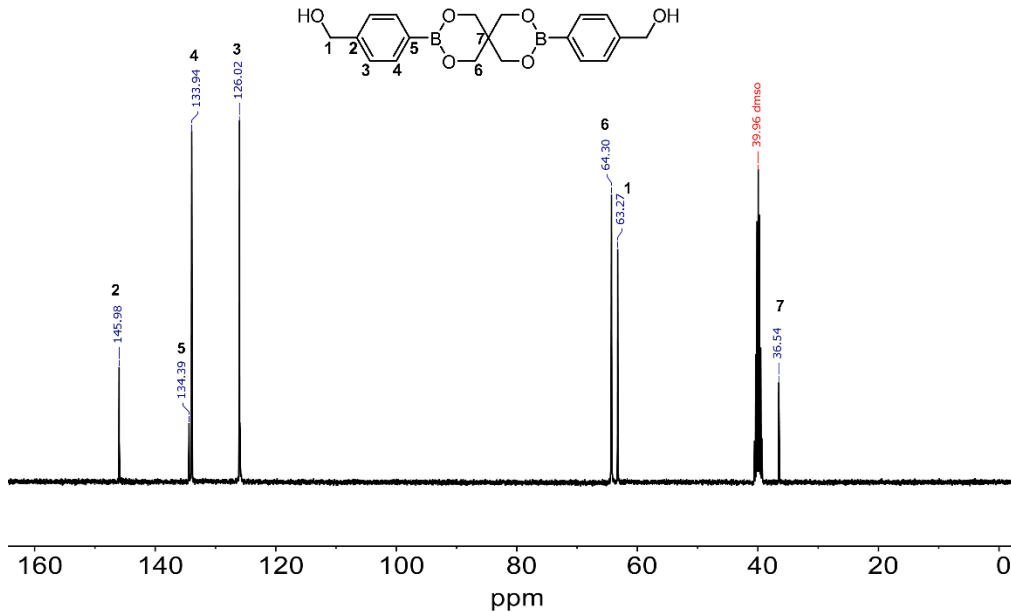
Şekil 4.12. Boronat esterin (**1**) LC-MS/MS spektrumu

Sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilen üç koordineli boronat esterin (**1**) yapısı detaylı olarak ^{11}B , ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi tekniği ile incelendi. DMSO- d_6 çözücüsünde alınan boronat esterin (**1**) ^{11}B NMR spektrumunda $\delta = 27.11$ ppm'de görülen geniş pik boronat esterin (**1**) oluştuğunu (Şekil 4.13), tek merkezli olduğu ve beklendiği gibi trigonal düzlemsel bir geometriye sahip olduğuna dair güçlü bir kanıt sunmaktadır.



Şekil 4.13. Boronat esterin (**1**) ^{11}B NMR spektrumu

Sentezlenen üç koordineli boronat esterin (**1**) ^1H NMR spektrumunda, pentaeritritole ait $-\text{OH}$ proton sinyallerinin kaybolmuş olması, pentaeritritol ve 4-(hidroksimetil)fenilboronik asitin esterleştiğini ve B-O bağının oluştuğunu desteklemektedir (Şekil 4.15a). $-\text{CH}_2\text{-O-B}$ (**a** protonları) ve $\text{Ar-CH}_2\text{-OH}$ (**d** protonları) metilen protonları sırasıyla 4.07 ve 4.73 ppm'de keskin singlet pikler vermektedir. Ayrıca karakteristik aromatik **c** ve **b** protonlarına ait yüksek oranda antiperdelenen rezonanslar sırasıyla 7.37 ve 7.79 ppm'de dublet olarak ortaya çıkmaktadır. 0.85 ppm'deki geniş pik ise benzilik hidroksil ($-\text{OH}$) protonlarına aittir. Elde edilen ^{13}C NMR spektral verileri (Şekil 4.14) ^1H NMR verileriyle tutarlıdır ve boronat ester (**1**) için önerilen yapıyı desteklemektedir. ^{13}C NMR spektrumunda $\delta = 64.30$ ve 63.27 ppm'de gözlenen karakteristik karbon sinyalleri, boronat ester (**1**) HO-CH_2 ve B-O-CH_2 gruplarına ait olduğu belirlenmiştir. Boronat ester (**1**) diğer ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri Şekil 4.14 ve 4.15a'da ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.



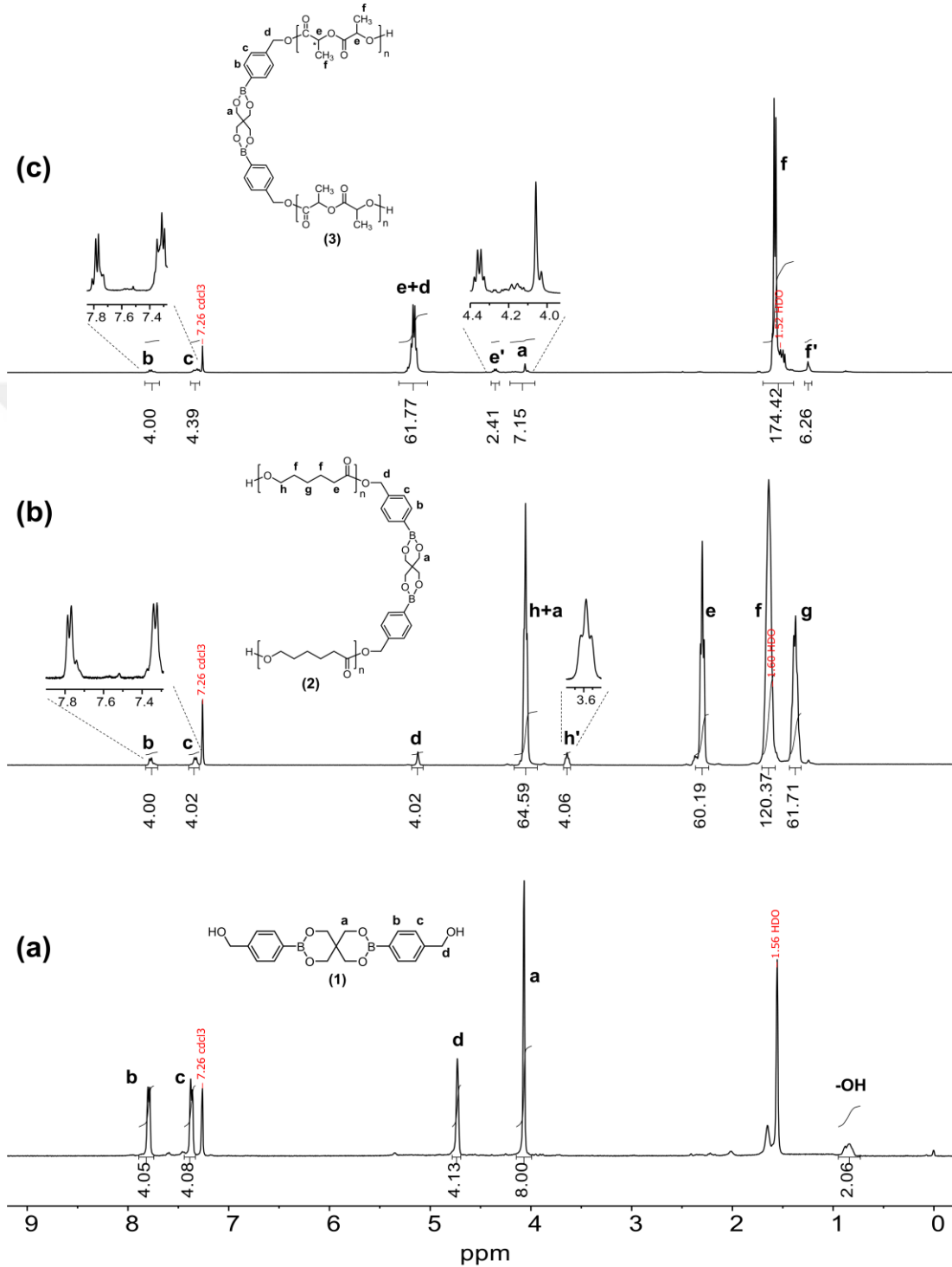
Şekil 4.14. Boronat ester (**1**) ^{13}C NMR spektrumu

Boronat ester temelli (PCL-B) (**2**) polimerinin ^1H NMR spektrumu Şekil 4.15b'de gösterilmiştir. Boronat ester (**1**) molekülünün (PCL-B) (**2**) polimeri içerisindeki kısmi polimer zincirinin ortasında bulunmaktadır. Bu yüzden beklendiği gibi, zincirin merkezindeki bu aromatik protonların (**b** ve **c** protonları) kimyasal kaymalarının değişmeden 7.77 ve 7.33 ppm'de kaldığı görülmektedir. Bunun aksine,

merkezdeki benzilik metilen protonlarının (**d** protonları) sinyalleri daha düşük alana kaymıştır. Çünkü komşu oksijen atomunun kimyasal çevresi önemli ölçüde değişmiştir. Yani, polimerizasyondan önce boronat ester (**1**) molekülünün hidroksil grubuna bağlı olan ve 4.73 ppm'de sinyal veren benzilik metilen protonları polimerizasyon sonrasında artık (PCL-B) (**2**) molekülünde ester bağlıdır ve dolayısıyla daha fazla perdelenerek 5.12 ppm'de sinyal vermektedir. Beklendiği üzere, polimer zincirinin tekrar eden protonların, molekülün merkezindeki başlatıcının (**1**) proton sinyallerine kıyasla daha şiddetli piklere sahip olduğu gözlemlendi. Oksijen atomuna bağlı PCL zincirindeki tekrar eden metilen protonlarının ($-\underline{\text{CH}}_2\text{-O-}$) triplet sinyali (**h** protonları) zincir ortasındaki başlatıcının metilen protonları (**a** protonları) ile 4.06 ppm örtüşmektedir. Ayrıca polimer zincirlerinin uçlarında yer alan aynı metilen protonları (**h'** protonları), tekrar eden **h** metilen protonlarına (4.06 ppm) kıyasla daha yüksek bir manyetik alanda (3.64 ppm) rezonans olmaktadır, çünkü terminal **h'** metilen grubu ester oksijen atomu ($-\underline{\text{CH}}_2\text{-O-C=O}$) yerine hidroksil oksijenine ($-\underline{\text{CH}}_2\text{-OH}$) bağlıdır ve dolayısıyla daha az perdelenir. Polimer zincirinin diğer tekrar eden metilen protonları için kimyasal kaymalar 2.30 ppm (**e** proton), 1.64 ppm (**f** proton) ve 1.38 ppm (**g** proton)'de gözlemlendi.

Boronat ester bazlı PLLA-B (**3**) polimerinin ^1H NMR spektrumu Şekil 4.15c'de verilmiştir. PCL-B (**2**) polimerinde olduğu gibi, PLLA-B (**3**) polimerinin zincir ortasındaki grubun aromatik protonlarının (**b** ve **c** protonları) yerleri korunmuş olup kimyasal kaymaları ise 7.77 ve 7.33 ppm'de gözlenmiştir. ^1H NMR grafiğine bakıldığı zaman, ester oksijen atomuna ($-\underline{\text{CH}}_2\text{-O-C=O}$) bağlı metilen protonlarının (**d** protonları), 5.16 ppm'de polimer zincirindeki ester oksijen atomuna ($-\underline{\text{CH}}\text{-O-C=O}$) bağlı yinelenen metilen protonları (**e** protonları) ile üst üste çakıştığı görülmektedir. Başlatıcı (**1**)'in (**a** protonları) metilen protonlarının sinyali 4.06 ppm'de görülmektedir. Polimer zincir ortasındaki başlatıcı grubundan kaynaklanan diğer metilen protonlarının da (**d** protonları) muhtemelen benzer bir durum göstermesi beklenebilir, ancak proton sinyalleri polimer zincirinin çok daha büyük yinelenen metilen proton sinyalleriyle (**e** protonları) örtüştüğü için burada görülmedi. Polimer zincirinin tekrar eden metil protonları ($-\underline{\text{CH}}_3$) (**f** protonları) 1.58 ppm'de bir dublet verdiği gözlemlendi. Zincir uç gruplarındaki tekrar eden birime ait metilen (**e'** protonları) ve metil protonları

(f' protonları) yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı daha düşük manyetik alanda, sırasıyla 4.35 ppm ve 1.24 ppm'de sinyal vermiştir.



Şekil 4.15. (a) boronate ester (1), (b) boronate ester bazlı polimer (PCL-B) (2) ve (c) boronate ester bazlı polimer (PLLA-B) (3)'ün ^1H NMR spektrumları

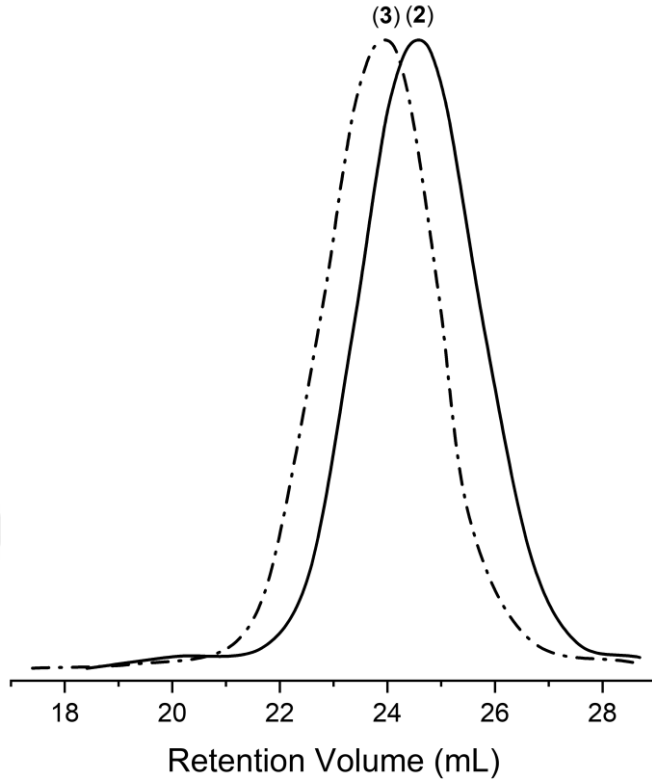
Boronat ester bazlı (PCL-B) (2) ve PLLA-B (3) polimerlerin polimerizasyon dereceleri (DP_n), ilgili polimerin 1H NMR spektrumundan aşağıdaki denklemlere göre bulundu.

$$DP_n = \frac{4}{2} \frac{I_{Pol}}{I_{In}} \quad (\text{PCL-B}) \quad (2) \quad (4.1)$$

Burada I_{Pol} , 2.30 ppm'de sinyal veren PCL polimer zincirlerinde tekrar eden metilen birimlerinin protonlarına (proton e) ($-CH_2-CO$) ait integral değerini; I_{In} , 7.78 ppm'de sinyal veren boronat grubuna bağlı fenil halkasının *orto* konumundaki protonlara (b protonları) ait integral değerini göstermektedir.

$$DP_n = \frac{4}{6} \frac{I_{Pol}}{I_{In}} \quad (\text{PLLA-B}) \quad (3) \quad (4.2)$$

Burada I_{Pol} , 1.58 ve 1.25 ppm'de sinyal veren PLLA polimer zincirlerinde tekrar eden metilen birimlerinin protonlarına (proton f + proton f') ($-CH_3-$) ait integral değerlerini; I_{In} , 7.78 ppm'de sinyal veren boronat grubuna bağlı fenil halkasının *orto* konumundaki protonlara (b protonları) ait integral değerini göstermektedir. Hem PCL-B (2) hem de PLLA-B (3) için polimerizasyon derecesi (DP_n), ilgili denklemlerden 30 olarak hesaplandı; bu bize, polimer zincirlerinin ortalama 30 monomer biriminden oluştuğunu göstermektedir. Her iki polimerizasyon deneyinde de $[başlatıcı]/[monomer]=1/30$ oranının kullanıldığı göz önüne alındığında (bkz. Deneysel kısım), ROP reaksiyonlarının kontrollü/yaşayan bir polimerizasyon sisteminden beklendiği gibi kontrollü bir şekilde ilerlediğini söylemek mümkündür. Şekil 4.16 'da sentezlenen PCL-B (2) ve PLLA-B (3) polimerlerinin GPC kromatogramları verilmiştir. GPC grafiklerinin dar ve monomodal olması ROP polimerizasyonu sırasında herhangi bir yan reaksiyon veya ürünün oluşmadığını polimerizasyonun kontrollü bir şekilde ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 4.16. Üç koordineli bor içeren (PCL-B) (2) ve (PLLA-B) (3) polimerlerin GPC kromatogramı

ROP yöntemi ile sentezlenen (PCL-B) (2) ve (PLLA-B) (3) polimerleri ile ilgili sentez koşulları ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2'de özetlenmiştir. GPC verileri, GPC molekül ağırlıklarının (M_n GPC) ve molekül ağırlığı dağılımlarını (M_w/M_n) belirlemek için kullanıldı. Sentezlenen polimerlerin Teorik ($M_{n\text{ teo}}$) ve ^1H NMR molekül ağırlıkları ($M_{n\text{ H NMR}}$) ise sırasıyla aşağıdaki formüllere göre ilgili polimerlerin ^1H NMR spektrumlarından hesaplandı.

$$M_{n\text{ teo}} = \left(\frac{[M]_0}{[In]_0} \times M_m \times \text{Dönüşüm} \right) + M_{In} \quad (4.3)$$

$$M_{n\text{ H NMR}} = DP_n \times M_m + M_{In} \quad (4.4)$$

Burada $M_{n\text{ teo}}$ ve $M_{n\text{ H NMR}}$ sırasıyla boronat ester temelli polimerlerin teorik ve ^1H NMR'dan hesaplanan molekül ağırlıklarını; $[M]_0$ ve $[In]_0$ sırasıyla monomer (ϵ -CL veya LLA) ve başlatıcının (boronat ester bileşiği (1)) başlangıç molar konsantrasyonlarını; M_m ve M_{In} sırasıyla monomer (ϵ -CL veya LLA) ve başlatıcının

(boronat ester bileşiği **(1)**) molekül ağırlıklarını; DP_n polimerizasyon derecesini göstermektedir.

Çizelge 4.2. ϵ -CL ve LLA monomerlerin boronat ester **(1)** başlatıcısı varlığında halka açılma polimerizasyonu*: Polimerizasyon koşulları ve elde edilen veriler

Monomer	Zaman (h)	Dönüşüm (%)	DP_n^a	$M_{n\text{ theo}}$ (g/mol)	$M_{n\text{ H NMR}}^a$ (g/mol)	$M_{n\text{ GPC}}^b$ (g/mol)	M_w/M_n^b
ϵ -CL	48	78	30	3038	3792	3900	1.20
LLA	20	72	30	3481	4692	4850	1.12

*[Monomer]/[Başlatıcı] = 30/1 molar oranında alındı. ϵ -CL monomerinin halka açılma polimerizasyonu 110°C'de ve LLA monomerinin halka açılma polimerizasyonu 130°C'de çözücüsüz ortam şartlarında gerçekleştirilmiştir.

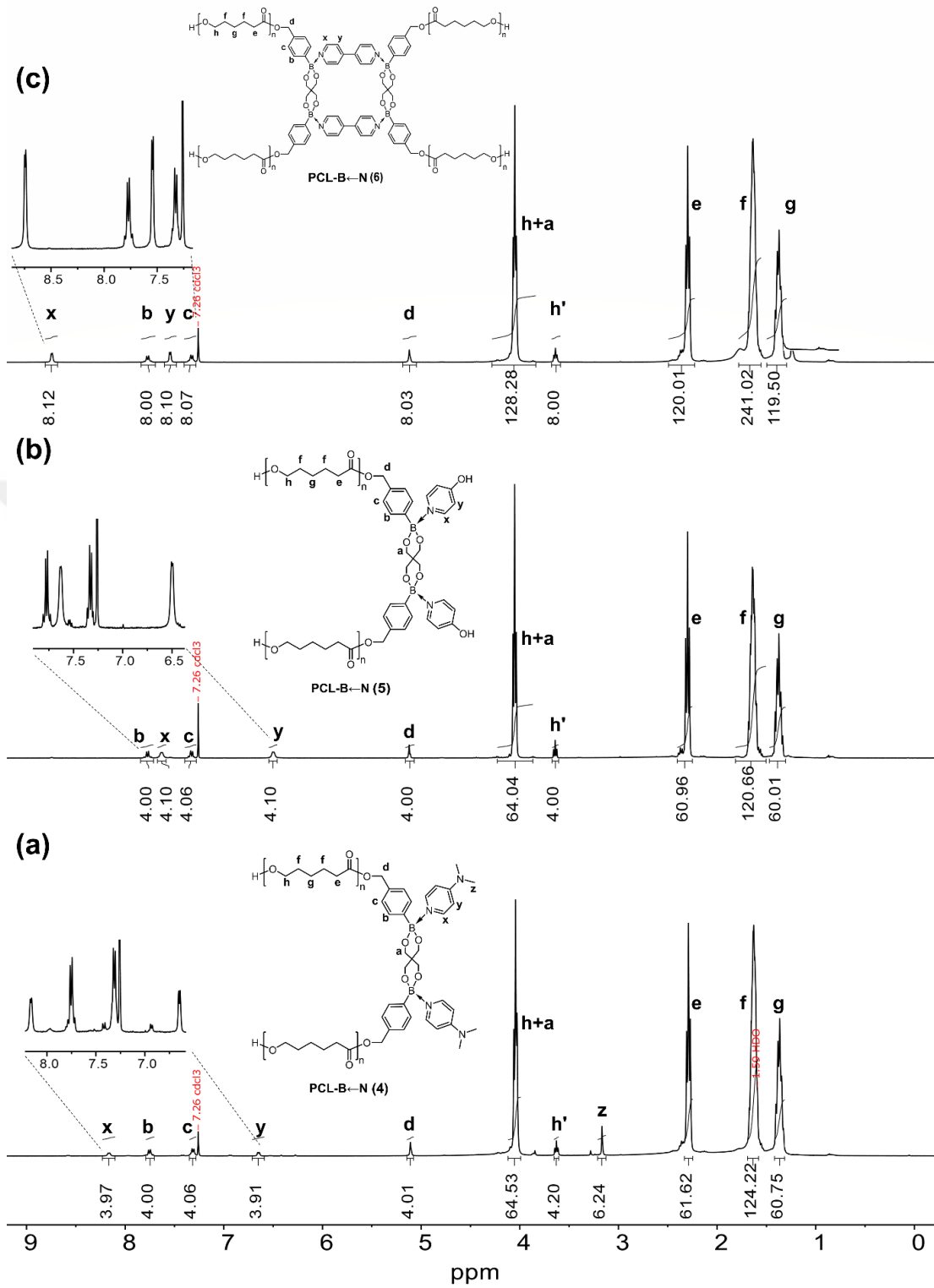
^a $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından hesaplanmıştır.

^b PSt standartlarına göre GPC ile belirlendi. GPC değerleri bir düzeltme katsayısı kullanılarak yeniden düzenlendi. PCL için $M_{n\text{ exp}} = 0.56 \times M_{n\text{ GPC}}$ ve PLLA için $M_{n\text{ exp}} = 0.58 \times M_{n\text{ GPC}}$ (Save ve ark., 2002)

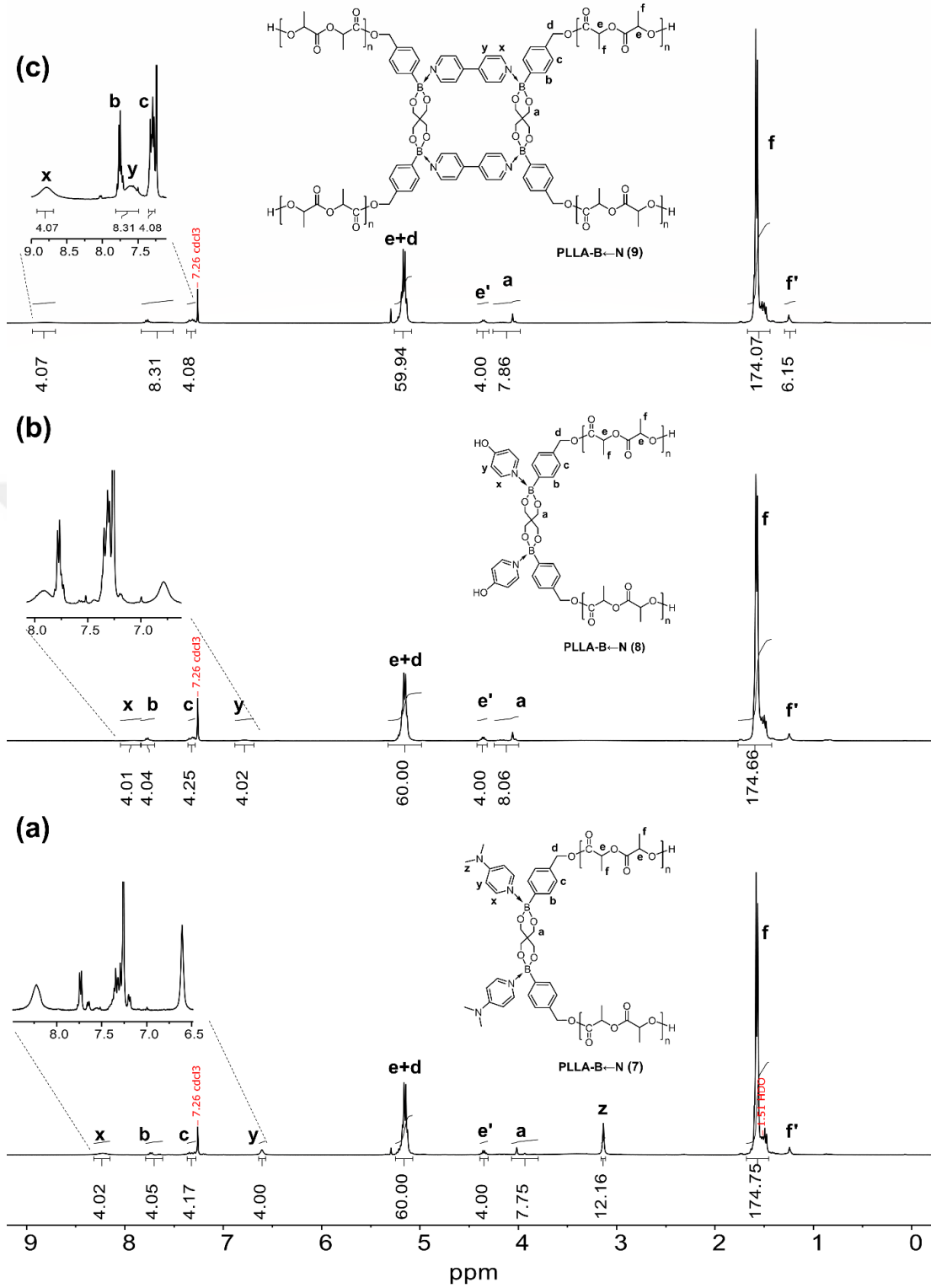
Çizelgedeki molekül ağırlığı değerlerine bakıldığında gravimetrik verimine dayalı olarak hesaplanan polimerlerin teorik moleküler ağırlıklarının ($M_{n\text{ theo}}$) GPC ve $^1\text{H NMR}$ 'dan belirlenen moleküler ağırlıklarına ($M_{n\text{ GPC}}$ ve $M_{n\text{ H NMR}}$) kıyasla biraz daha düşük olduğu gözükmemektedir. Bu, laboratuvarımızda zaman zaman karşılaştığımız bir durumdur ve muhtemelen çöktürme sonrası yapılan filtrasyon işlemi sırasında daha düşük uzunluktaki polimer zincirlerinin uzaklaşması sonucu gravimetrik verimin düşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, polimerlerin $^1\text{H NMR}$ ($M_{n\text{ H NMR}}$) ve GPC ($M_{n\text{ GPC}}$)'den elde edilen molekül ağırlıklarının polimerlerin gerçek moleküler ağırlıklarını daha iyi temsil ettiğini söyleyebiliriz.

4-dimetilamino piridin **(a)**, 4-hidroksi piridin **(b)** ve 4,4'-bipiridin **(c)** nötral aminlerinin, üç koordineli hem PCL-B **(2)** hem de PLLA-B **(3)**'ün bor atomlarına bağlanma işlemi gerçekleştirildi. Böylece, B←N koordinasyon bağlarına sahip dört koordinasyonlu toplam altı yeni polimer sentezlendi. PCL-B←N **(4)**, PCL-B←N **(5)** ve PCL-B←N **(6)** polimerleri PCL-B **(2)** polimerinden ve PLLA-B←N **(7)**, PLLA-B←N **(8)** ve PLLA-B←N **(9)** polimerleri ise PLLA-B **(3)** polimerinden yola çıkılarak sentezlenmiştir. Farklı nötral aminlerin bor merkezine koordinasyon bağları ile bağlanması sonucu polimer zincirleri üzerindeki tekrar eden protonların kimyasal kaymalarında gözle görülür bir değişime sebep olacağının beklenmediğini belirtmek gerekir. Çünkü bu protonlar, koordinasyon bölgesinden belirgin şekilde

etkilenemeyecek kadar çok uzaktır. Bununla birlikte, koordinasyonun aromatik amin protonlarını bir şekilde etkilemesi beklenmektedir. Çünkü bu kısımlar koordinasyon bölgesine yaklaşacak ve kimyasal çevreleri etkilenecektir. Bu nedenle, dört koordinasyonlu bor içeren polimer bileşikleri için ^1H NMR spektrumlarında dikkatimizi bu aromatik protonlara odakladık. Sentezlenmiş tüm dört koordinasyonlu bor içeren (PCL-B $\leftarrow$ N) (**4**, **5**, **6**) ve (PLLA-B $\leftarrow$ N) (**7**, **8**, **9**) polimerlerinin ^1H NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.17 ve 4.18 'de sunulmaktadır. Elde edilen ^1H NMR spektrumlarında görülen kimyasal kayma değerleri ve integral değerleri polimer: amin koordinasyon oranlarının tek dişli ligandlar 4-dimetilamino piridin (**a**) ve 4-hidroksi piridin (**b**) için 1:2 ve iki dişli ligand 4,4'-bipiridin (**c**) için 1:1 oranında alınarak hem PCL hem de PLLA polimerleri için elde edilmiştir. (PCL-B $\leftarrow$ N) (**6**) ve (PLLA-B $\leftarrow$ N) (**9**) polimerleri için ligand ve polimerik protonların ^1H NMR spektrumlarındaki integral değerlerine dayanılarak bir dimerik yapı önerildi. Diğer bir öneri ise, bir polimer zincirinin sadece bir bipiridine bağlı olabileceği ihtimalidir. Ancak bu olası değildir, çünkü ne bipiridin ikinci azot atomu ne de polimer zincirinin ikinci bor atomunun böyle bir ortamda koordinasyonsuz kalması mümkün değildir. Bu yapının en olası biçim olmasına rağmen, yine de diğer olası yapıların eşlik edebileceği temsili bir biçim olduğuna dikkat edilmelidir. Koordine olmayan serbest formlarında tipik olarak oldukça keskin olan aminlerin (**x** ve **y** protonları) aromatik proton sinyalleri, hem Şekil 4.17 'da hem de Şekil 4.18'de görüldüğü gibi geniş veya küt görünmektedir. Sinyallerin genişliği, büyük olasılıkla, NMR analizinin zaman ölçeğinde B $\leftarrow$ N koordinasyon bağı oluşumunun/kırılmasının hızlı olduğu dinamik bir süreçten kaynaklanmaktadır. Koordine azot atomunun komşu protonlarının (**x** protonları) bu etkiyi diğer aromatik protonlardan (**y** protonları) daha belirgin şekilde yansıttığı gözlemlendi. İlginç bir şekilde bu davranış PCL polimerlerine kıyasla PLLA polimerlerinde daha açık bir şekilde gözlemlendi. Her ikisi karşılaştırıldığında, döterokloroformda bu ligandların koordine olmayan serbest formlarının ^1H NMR spektrumları 4-hidroksipiridin için keskin dubletler verirken, rezonansa giren bu aromatik protonlar 4-dimetilaminopiridin ve 4,4'-bipiridin için dubletin dubleti olarak oldukça keskin pikler olarak gözlemlendi.



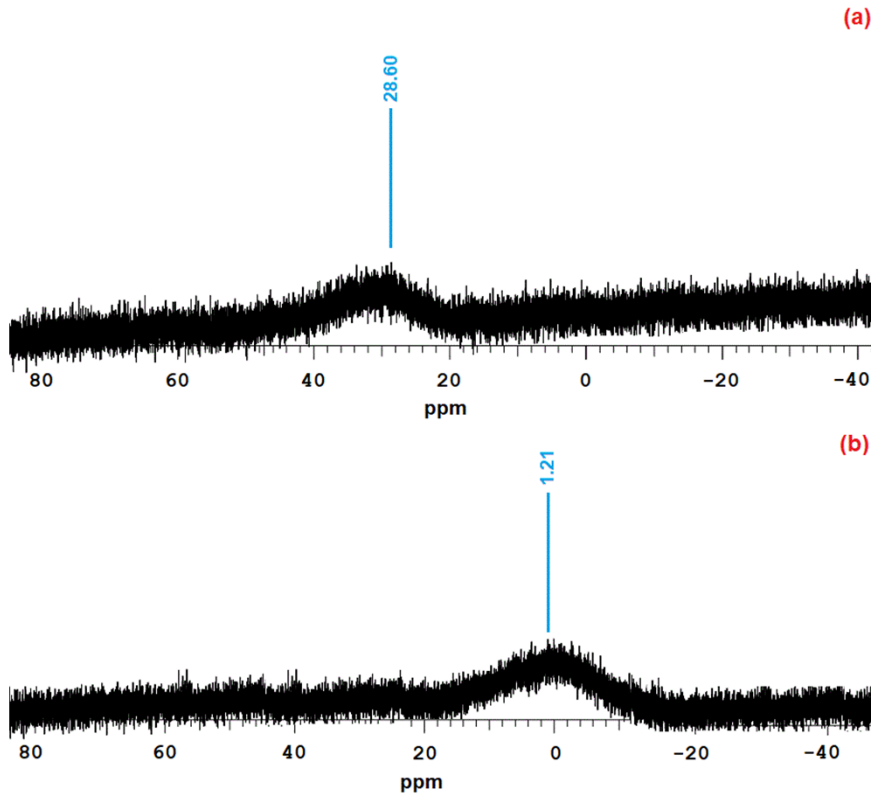
Şekil 4.17. Dört-koordineli bor içeren polimerlerin ^1H NMR spektrumları (a) PCL-B $\leftarrow$ N (4), (b) PCL-B $\leftarrow$ N (5) ve (c) PCL-B $\leftarrow$ N (6)



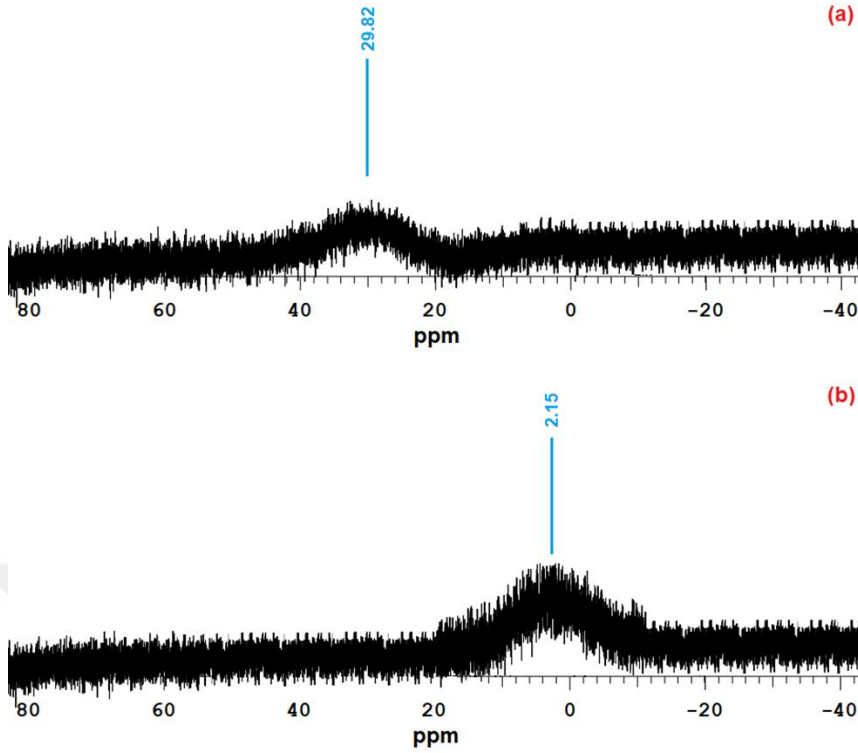
Şekil 4.18. Dört-koordineli bor içeren polimerlerin ^1H NMR spektrumları (a) PLLA-B $\leftarrow$ N (7), (b) PLLA-B $\leftarrow$ N (8) ve (c) PLLA-B $\leftarrow$ N (9)

Dört-koordineli bor içeren polimerlerin hangi geometride olduklarını ortaya koymak için ^{11}B NMR spektroskopik sonuçları özellikle ilgi çekicidir. Çünkü, ^{11}B

NMR spektroskopisinden elde edilen kimyasal kayma değerleri sentezi hedeflenen ve bor içeren polimerlerin trigonal düzlemsel veya tetrahedral geometriye sahip olup olmadığı hakkında güçlü bir sonuç verir (Sheepwash ve ark., 2013; Nöth ve ark., 1978; Kilic ve ark., 2020). Ayrıca elde edilen ^{11}B NMR sonuçları, bor merkezi ile piridil türevleri arasındaki $\text{N} \rightarrow \text{B}$ bağlarının oda sıcaklığında çözücü içinde kırılıp kırılmadığı hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Elde edilen ^{11}B NMR spektrumunda PCL-B (2) ve PLLA-B (3) polimerlerinin trigonal düzlemsel geometride olduğu ve kimyasal kayma rezonansları ise sırasıyla $\delta = 28.60$ ve 29.82 ppm'de geniş bir sinyal olarak ortaya çıktığı tespit edildi. Oysa şekil 4.19 ve 4.20'de bor içeren tetrahedral PCL-B $\leftarrow$ N polimerin (6) ve PLLA-B $\leftarrow$ N polimerin (9) ^{11}B NMR sinyalleri sırasıyla 1.21 ve 2.15 ppm'de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma, bor içeren tetrahedral PCL-B $\leftarrow$ N (6) ve PLLA-B $\leftarrow$ N (9) polimerlerin bor merkezleri ile piridil türevleri arasında $\text{N} \rightarrow \text{B}$ bağlarının oluşumundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.19. (a) Trigonal düzlemsel PCL-B (2) ve (b) tetrahedral PCL-B $\leftarrow$ N (6) polimerlerinin ^{11}B NMR spektrumları



Şekil 4.20. (a) Trigonal düzlemsel PLLA-B (3) ve (b) tetrahedral PLLA-B←N (9) polimerlerinin ^{11}B NMR spektrumları

Sentezlenen bor içeren polimerlerin termal analizleri azot atmosferi altında termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TG/DTA) teknikleri ile incelenmiştir. PCL-B (2), PCL-B←N (4, 5 ve 6), PLLA-B (3) ve PLLA-B←N (7, 8 ve 9) polimer örneklerinin TG, DTG ve DTA eğrileri sırasıyla Şekil 4.21 ve 4.22'de verilmiştir. Şekil 4.21, sentezlenen polimer örneklerinin TG ve DTG'sini göstermektedir. PCL-B (2), iki aşamalı bir bozunma mekanizması gösterirken, diğer polimerler, tek aşamalı bir bozunma mekanizması sergilemiştir. PCL-B'nin (2) iki aşamalı bozunması, ilk olarak ester gruplarının pirolizi ile rastgele zincir bölünmesi sonucu CO_2 , H_2O ve 5-heksanoik asidin salınmasından ve ikinci basamakta ise polimerlerin zincir uçlarında gerçekleşen depolimerizasyon sonucu ϵ -kaprolakton monomerinin oluşumundan kaynaklandığı söylenebilir (Persenaire ve ark., 2001). Polimerlerin termal davranışı ve bozunma sıcaklıkları Çizelge 4.3'te gösterilmektedir. PCL temelli (2, 4, 5 ve 6) polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 256 °C, 330 °C, 303 °C, 307 °C olarak bulunurken, PLLA temelli (3, 7, 8 ve 9) polimerler için sırasıyla 217 °C, 220 °C, 224 °C, 227 °C olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, N-donör ligandları (4, 5, 6) içeren PCL polimerlerinin, ön polimerlerine (2) kıyasla kararlılıklarında orta derecede bir

artış olduğunu göstermektedir. N-donör ligandları (7, 8, 9) içeren PLLA polimerlerin kararlılıkları PCL polimerlerine kıyasla daha düşük çıkmıştır. PLLA temelli polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları PCL bazlı polimerlerinkinden daha düşüktür, bu da PCL bazlı polimerlerin daha yüksek termal kararlılıklara sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3. Bor bazlı PCL ve PLLA polimerlerinin termal özellikleri ve bozunma sıcaklıkları

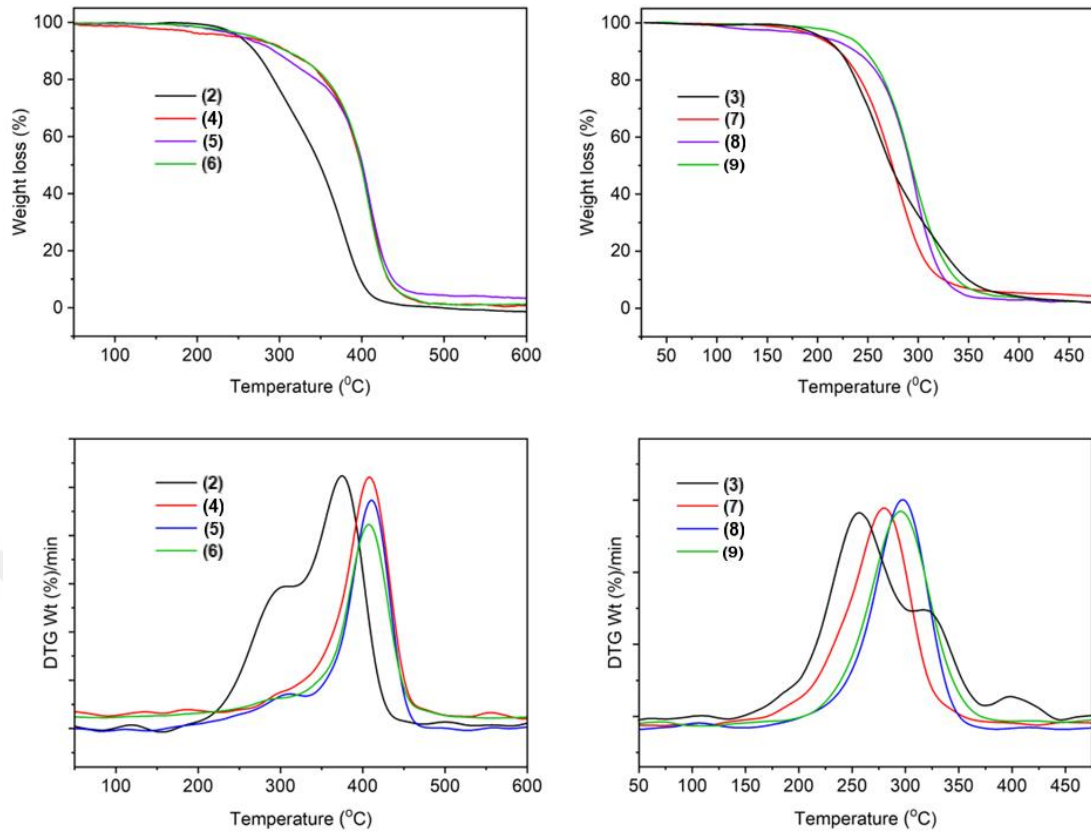
Polimer	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{onset}^b (°C)	T_{max}^c (°C)	$T_{10wt\%}^d$ (°C)	$T_{50wt\%}^d$ (°C)	$T_{90wt\%}^d$ (°C)
PCL-B (2)	-	62.1	256	378	269	349	398
PCL-B←N (4)	-	65.9	330	415	309	398	431
PCL-B←N (5)	-	67.7	303	410	293	400	437
PCL-B←N (6)	-	67.0	307	411	308	398	432
PLLA-B (3)	60.0	120.3 (109.3) ^a	217	262	200	264	337
PLLA-B←N (7)	58.8	119.8	220	283	221	275	326
PLLA-B←N (8)	63.4	121.8	224	298	231	287	323
PLLA-B←N (9)	58.8	118.4	227	293	248	293	338

^aBu sıcaklık, PLLA-B (3) polimeri için T_m 'dir.

^bBaşlangıç bozunma sıcaklığı

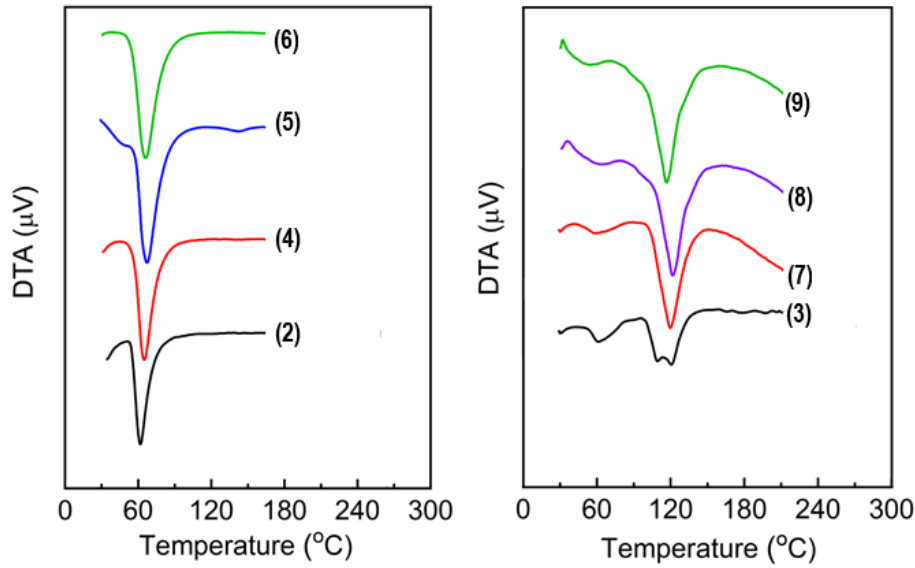
^cMaksimum ağırlık kaybı oranına karşılık gelen sıcaklık

^dAğırlık kayıplarının sırasıyla %10, %50 ve %90 olduğu sıcaklıklar



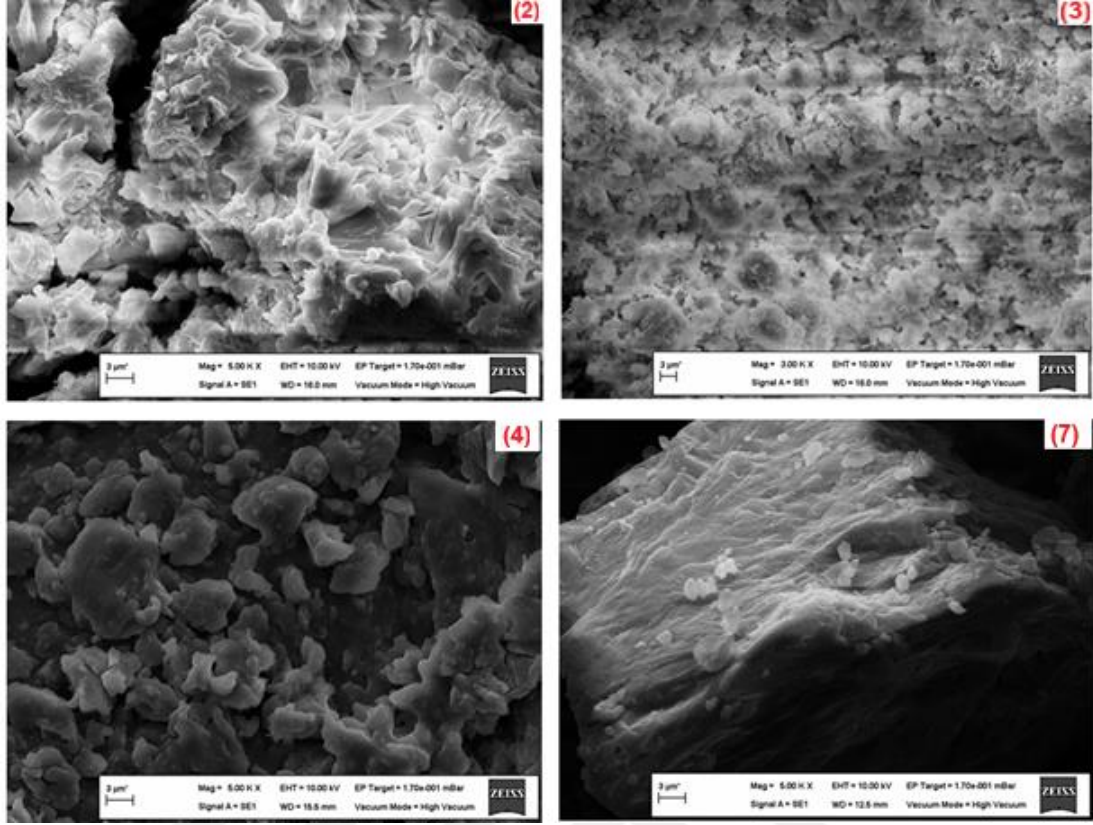
Şekil 4.21. Bor içeren PCL (sol taraf) ve PLLA (sağ taraf) polimerlerinin TG ve DTG grafikleri

Sentezlenen bor temelli polimerlerin DTA eğrileri Şekil 4.22'de gösterilmiştir. PCL-B (2), PCL-B←N (4), PCL-B←N (5) ve PCL-B ←N (6) 'nin DTA'sı PCL kristal fazının erimesi nedeniyle sırasıyla 62.1, 65.9, 67.7 ve 67.0 °C'de bir endotermik pik vermiştir. PLLA-B (3) dışındaki tüm PLLA temelli polimerlerin DTA eğrileri, sadece bir camsı geçiş (T_g) ve bir erime sıcaklığı (T_m) gösterdiği gözlemlendi. PLLA-B (3), 109.3 °C (T_{m1}) ve 120.3 °C (T_{m2}) 'de bir camsı geçiş ve iki erime sıcaklığı sergilemiştir. Buradaki T_{m1} , PLLA 'nın orijinal lamellerinden kaynaklı iken, T_{m2} , bir ısıtma taraması sırasında yeniden düzenlenen lamellerin tekrar erimesinden kaynaklanmaktadır (Shen ve ark., 2011; Wang ve ark., 2021). Çizelge 4.3 ve Şekil 4. 22'de görüldüğü gibi, N-donör ligandlarının koordinasyonu ile PLLA temelli polimerlerde T_m 'yi PCL bazlı polimerlerdeki kadar artırırsa da PLLA polimerinin çift erime sıcaklığı davranışını bozduğu görülmektedir.



Şekil 4.22. Bor içeren PCL (sol taraf) ve PLLA (sağ taraf) polimerlerinin DTA grafikleri

Bor içeren PCL (2, 4, 5, 6) ve PLLA (3, 7, 8, 9) polimerlerinin morfolojileri bir taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak belirlendi ve elde edilen iyi tanımlanmış SEM görüntülerinin düzgün gözenek dağılımı Şekil 4.23'de verilmiştir. SEM çalışmaları için toz halinde bor içeren PCL ve PLLA polimerleri kullanılmıştır. SEM ölçümü, hazırlanan hedef bor içeren PCL (2, 4, 5, 6) ve PLLA (3, 7, 8, 9) polimerlerinin morfolojisi ve yüzeyi hakkında detaylı bilgi veren en önemli tekniktir. SEM görüntüleri bor içeren PCL (2, 4, 5, 6) ve PLLA (3, 7, 8, 9) polimerlerinin benzer morfolojilere sahip olduğunu, dar dağılımlı ve neredeyse rastgele olduğunu göstermektedir (Matta ve ark., 2014). Bununla birlikte, SEM taramaları bor içeren PCL (2, 4, 5, 6) ve PLLA (3, 7, 8, 9) polimerlerinin tek tip nanometre boyutlu parçacıklardan ve homojen morfolojilerden oluştuğu gözlemlendi (Veisi ve ark., 2014; Bhati ve ark., 2020).



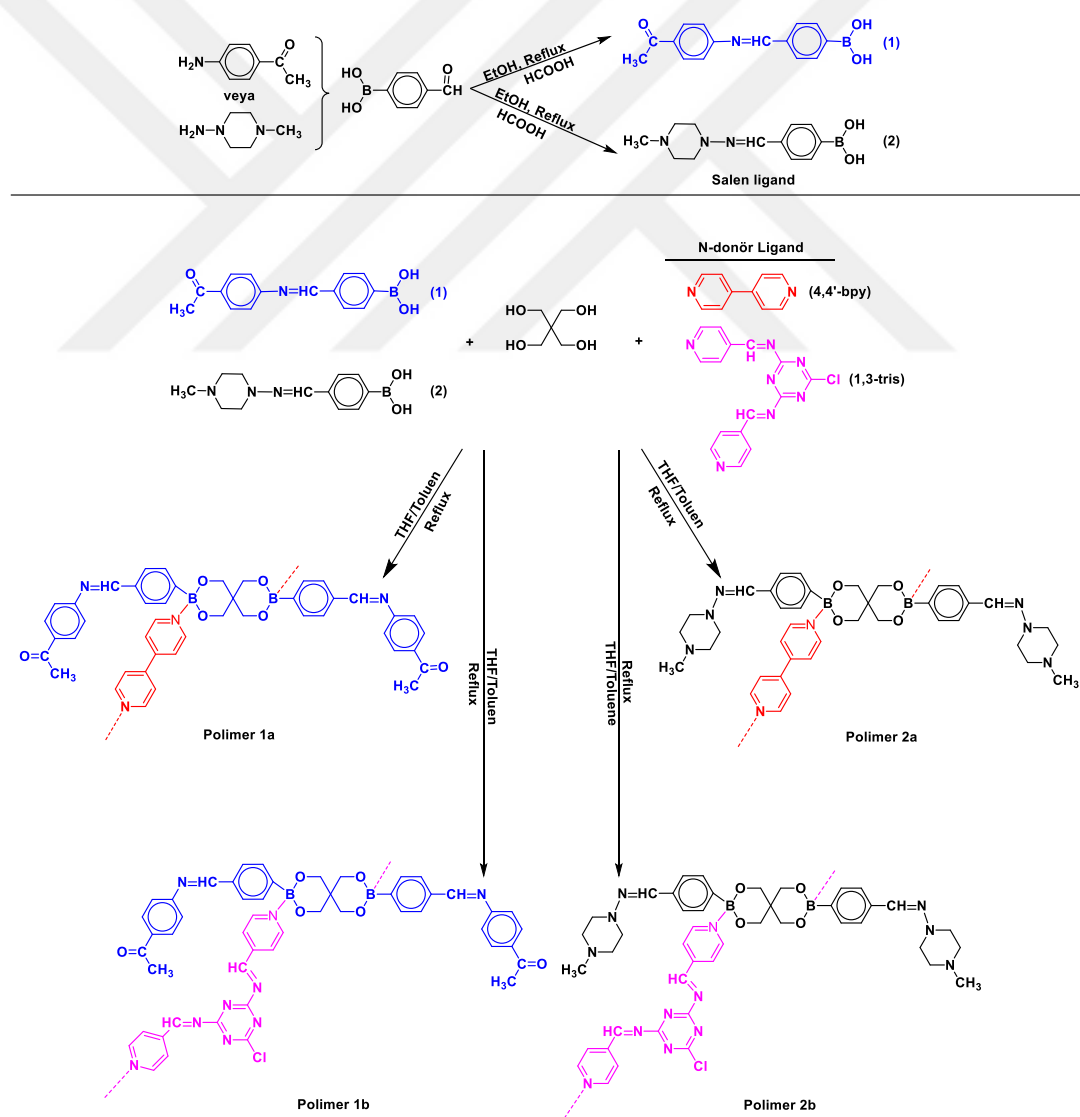
Şekil 4.23. Bor içeren PCL (sol taraf) ve PLLA (sağ taraf) polimerlerinin SEM görüntüleri

4.2. İkinci Grup Bileşiklerin Bulgu ve Tartışmaları

4.2.1. Sentez ve karakterizasyon

Yeni bor içeren salen ligandları (1 ve 2), 4-formilfenilboronik asidin farklı primer aminlerle 1:1 mol oranında geri soğutucu altında etanolde reaksiyona sokulmasıyla hazırlanmıştır (Şekil 4.24). Hedeflenen bor içeren salen ligandları (1 ve 2) %87 ile %85 arasında iyi verimlerle elde edildi. Bor atomları, dört koordinasyonlu bor bazlı polimerleri (1a-b ve 2a-b) elde etmek için N-donör ligandlarla N→B datif bağların koordinasyonunun bir sonucu olarak sentezlendi. Dört koordinasyonlu bor bazlı polimerlerin sentezi, reaksiyon sırasında oluşan yan ürün suyu çıkarmak için bir Dean-Stark aparatı kullanılarak geri soğutucu altında kuru toluen/tetrahidrofuran çözücülerinde bor içeren salen ligandlarının pentaeritritol ve farklı N-donör ligandları ile kondenzasyonu sonucu elde edildi (Şekil 4.24). Bu polimerlerin sentezi 2:1:1 mol oranları kullanılarak %60-67 verim ile elde edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen salen ligandları (1 ve 2) ve dört koordinasyonlu datif N→B bağları

içeren bor polimerleri (**1a-b** ve **2a-b**) kristallendirdikten sonra farklı spektroskopik yöntemlerle örneğin; elementel analiz, LC-MS/MS, FT-IR, UV-Vis ve NMR (^1H , ^{13}C ve ^{11}B) spektrofotometre cihazları kullanılarak elde edilen ürünlerin yapıları detaylı olarak açıklandı. Ancak, bor içeren salen ligandları ve karşılık gelen bor polimerlerinin sentezi sonucu elde edilen yapıların tek kristalini elde etmek için farklı çözücü sistemleri kullanılmasına rağmen XRD'si gözlemlenmedi. Öte yandan, spektroskopik analiz sonuçları incelendiğinde bor içeren salen ligandlarının ve karşılık gelen dört koordinasyonlu bor polimerlerin önerilen yapıyı desteklediği görüldü. Bu çalışma kapsamında hedeflenen ürünlerin sentezi ve yapıları başarılı bir şekilde aydınlatıldıktan sonra, aromatik ketonlarının çeşitli hidrojen transfer reaksiyonlarındaki aktiviteleri incelenmiştir.

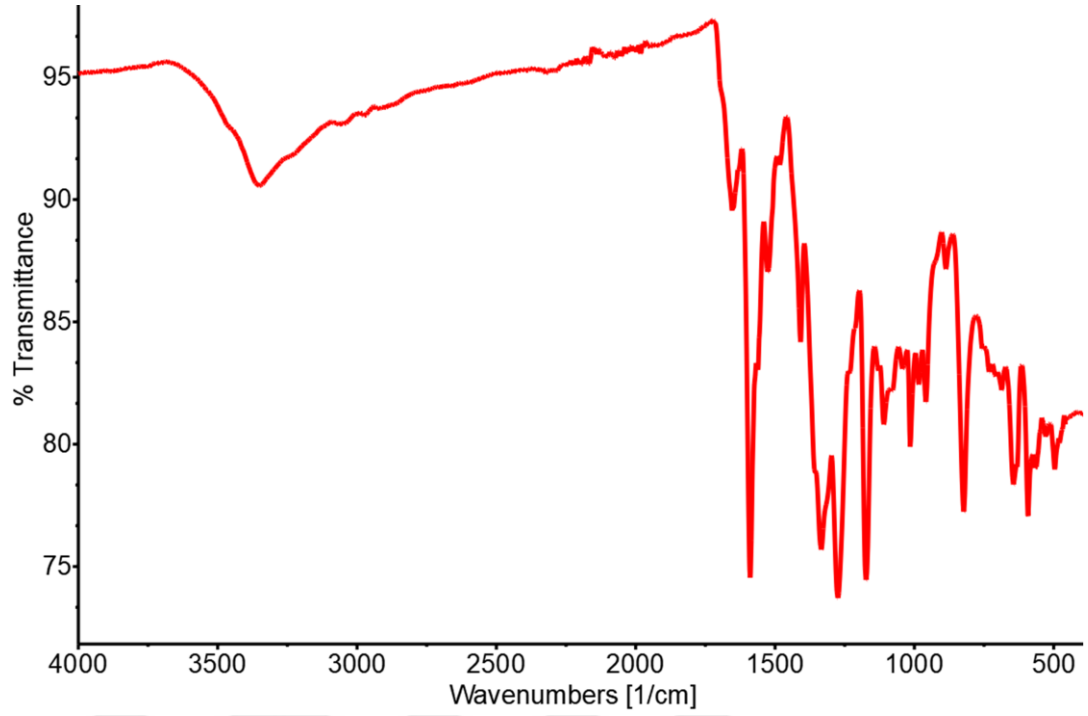


Şekil 4.24. Salen ligandları (**1** ve **2**) ve dört koordinasyonlu datif N→B bağları içeren bor polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) sentetik yolu

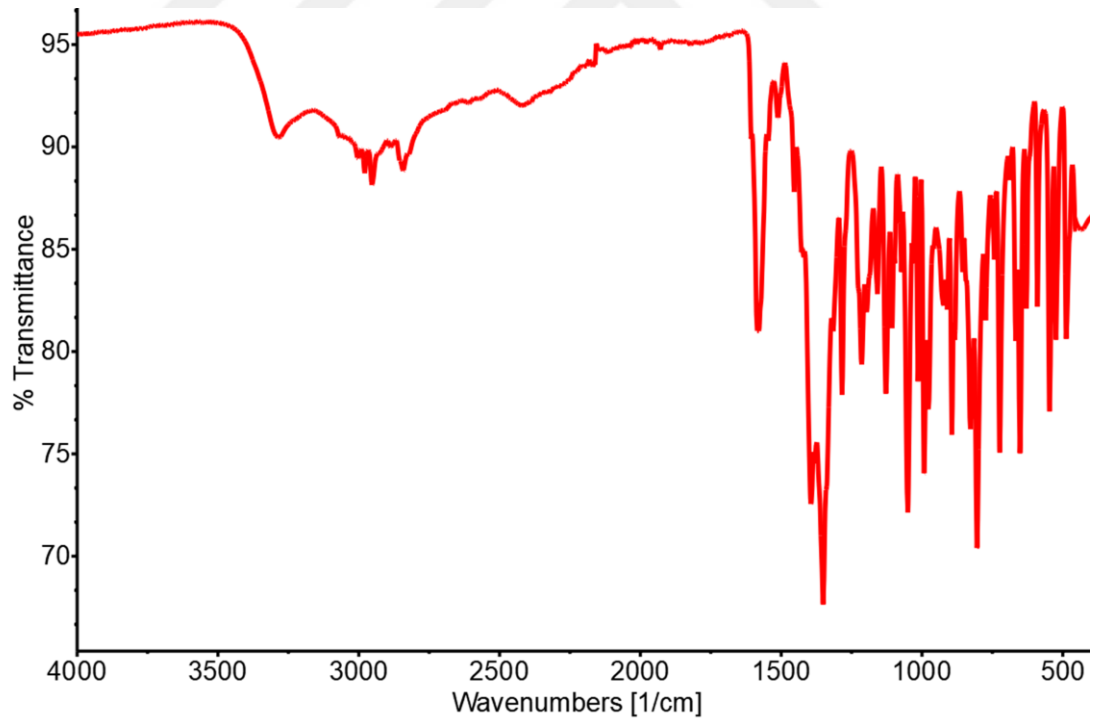
4.2.2. Spektroskopik Çalışmalar

Bu çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen salen ligandları (**1** ve **2**) ve dört koordinasyonlu datif N→B bağları içeren bor polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) yapıları farklı spektroskopik tekniklerle incelendi. Bor içeren salen ligandlarının (**1** ve **2**) ve N→B koordinasyon bağlarını içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) bağlanma yapısı ilk olarak FT-IR spektroskopisi ile doğrulandı. Elde edilen infrared spektrum verileri Materyal ve Yöntem kısmında ve Şekil 4.25-4.30'da detaylı olarak verilmiştir.

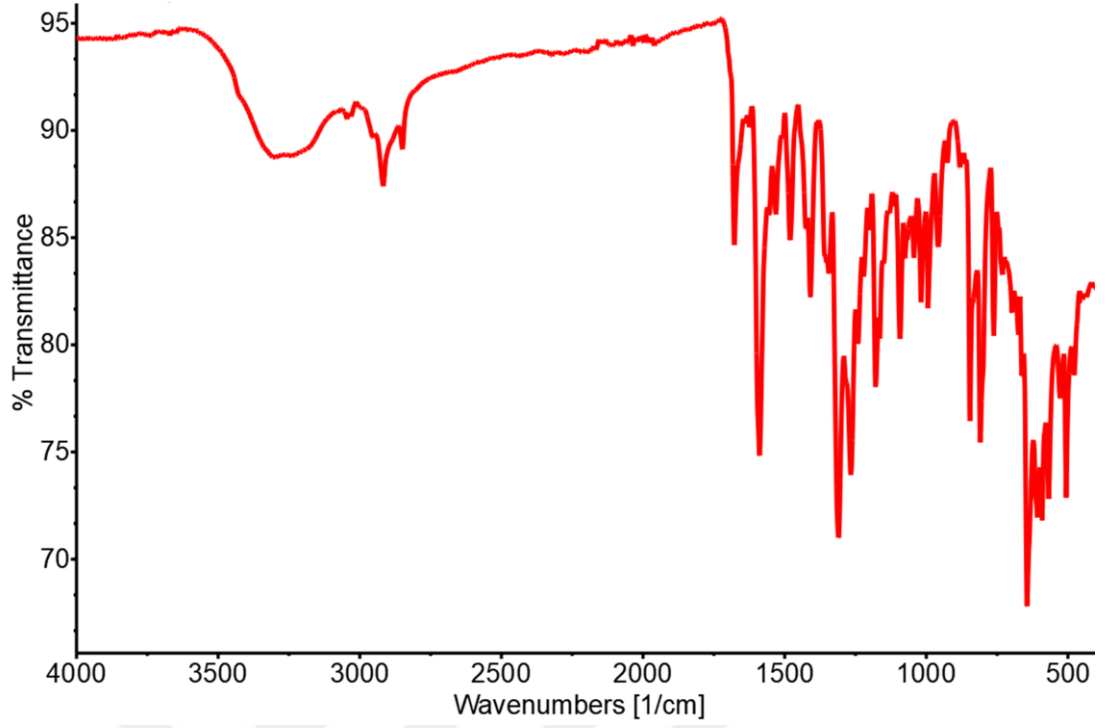
Başlangıçta, bor içeren salen ligandlarının (**1** ve **2**) oluşumu, 4-formilfenilboronik asidin farklı aminlerle reaksiyonu sonucu $\nu(\text{C=O})$ titreşimlerinin kaybolmasıyla kanıtlanmıştır. 1589 ve 1583 cm^{-1} 'de ortaya çıkan yeni karakteristik piklerin sırasıyla bor içeren salen ligandlarının (**1** ve **2**) imin grubunun $\nu(\text{C=N})$ gerilme titreşimlerine atfedilebilir (Kilic ve ark., 2022; Takacs ve ark., 2022; Xu ve ark., 2018). Daha sonra, N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerlerin oluşumu (**1a-b** ve **2a-b**), salen ligandlarının bor atomu yoluyla N-donör ligandlara bağlanması sonucu salen ligandlar ile bor bazlı polimerlerin infrared spektrumları karşılaştırıldı. Beklendiği gibi N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) oluşumu en önemli fonksiyonel grupların $\nu(\text{B-N})$ ve $\nu(\text{B-O})$ bandlarının sırasıyla 1093-1096 cm^{-1} ve 1309-1317 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmasıyla desteklendi. Ayrıca, diğer karakteristik kızılötesi bantlar bor içeren salen ligandlarının (**1** ve **2**) $\nu(\text{B-C})$ grubuna ait 822 ve 893 cm^{-1} aralığındaki gerilme titreşimlerine atfedilirken, dört koordinasyonlu bor bazlı polimerlerinin (**1a-b** ve **2a-b**) gerilme titreşimleri 846-844 ve 994-993 cm^{-1} aralığında yer alır, bu da N-donör ligandlarının bor merkezine başarılı bir şekilde bağlandığını doğrular (Kilic ve ark., 2019; Kilic ve ark., 2020; Kilic ve ark., 2022; Kilic ve ark., 2018). Bununla birlikte, aromatik ve alifatik fonksiyonel grupların diğer gerilme ve eğilme titreşimlerinin varlığı salen ligandlarının (**1** ve **2**) ve N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) oluşumunu gösterir. Ve böylece, kızılötesi spektroskopi sonuçlarının önerilen yapıları desteklediği ortaya çıkmıştır.



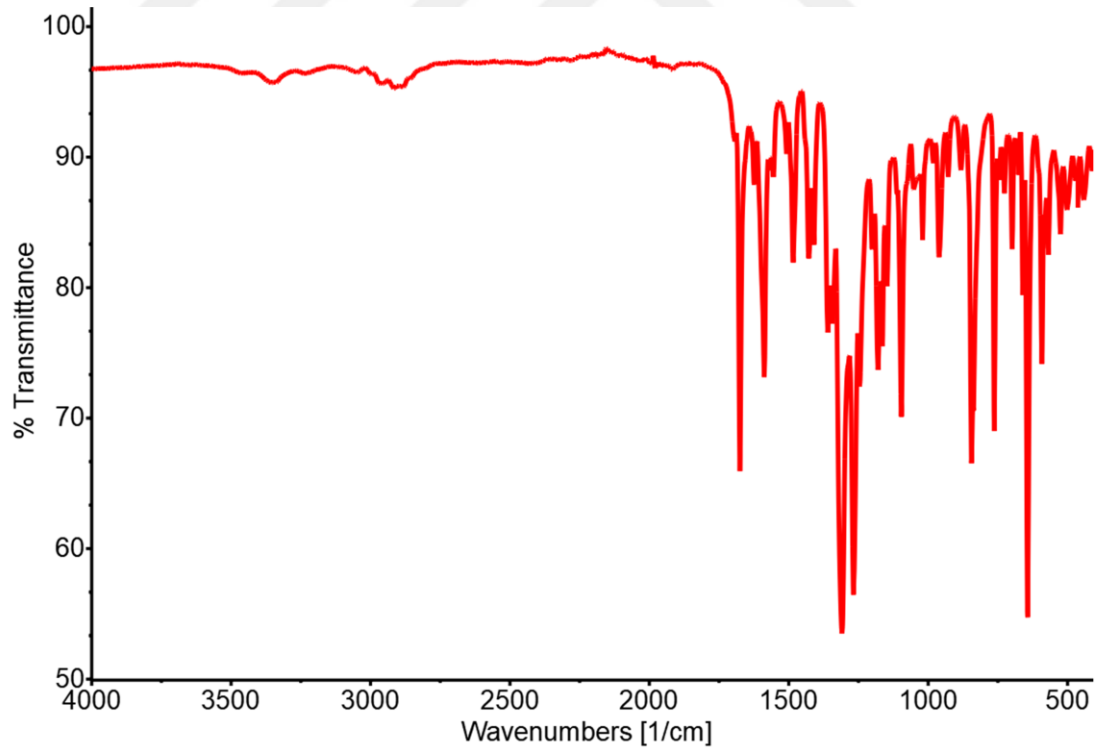
Şekil 4.25. Salen ligandının (1) FT-IR spektrumu



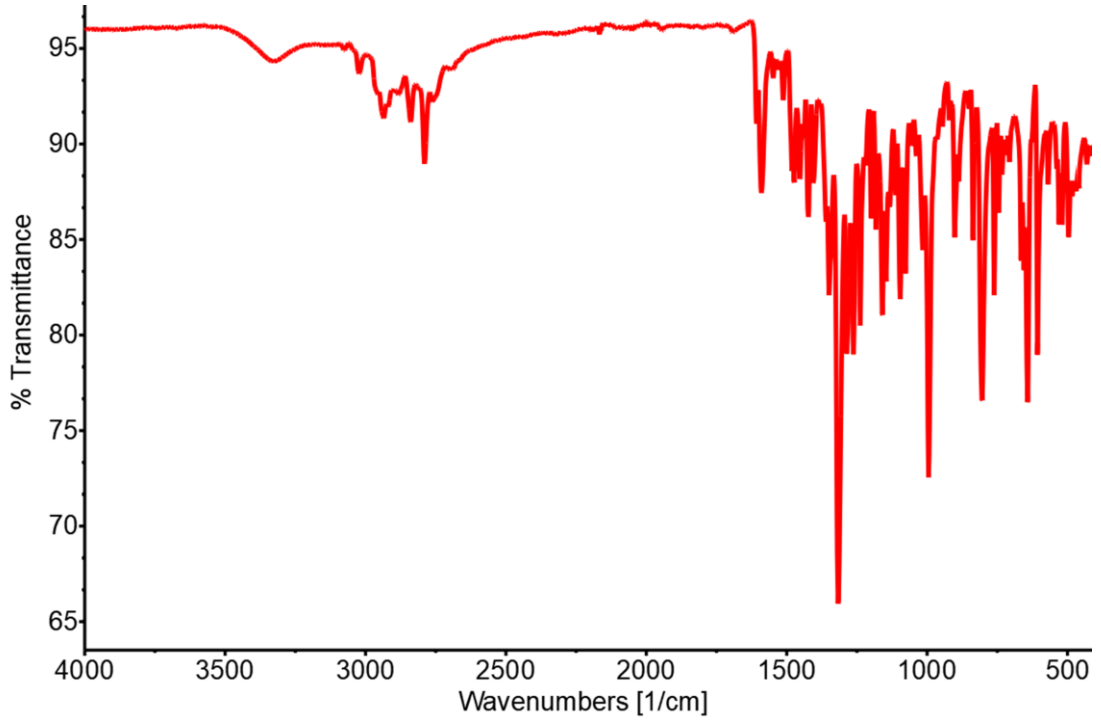
Şekil 4.26. Salen ligandının (2) FT-IR spektrumu



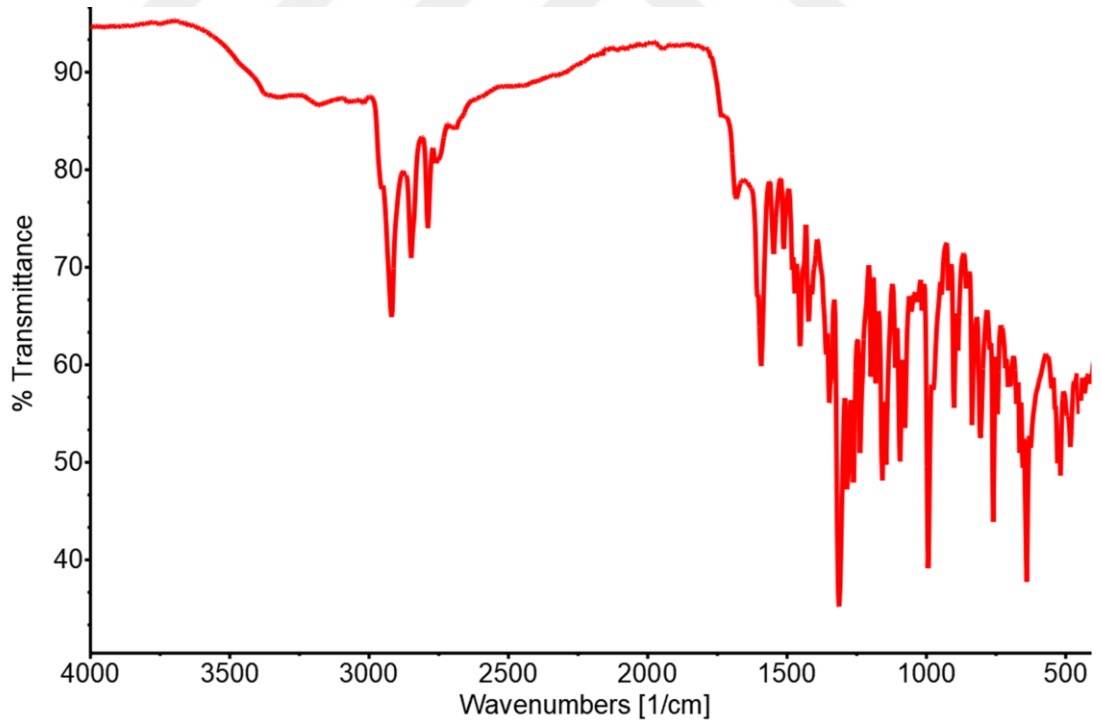
Şekil 4.27. N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerin (**1a**) FT-IR spektrumu



Şekil 4.28. N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerin (**1b**) FT-IR spektrumu



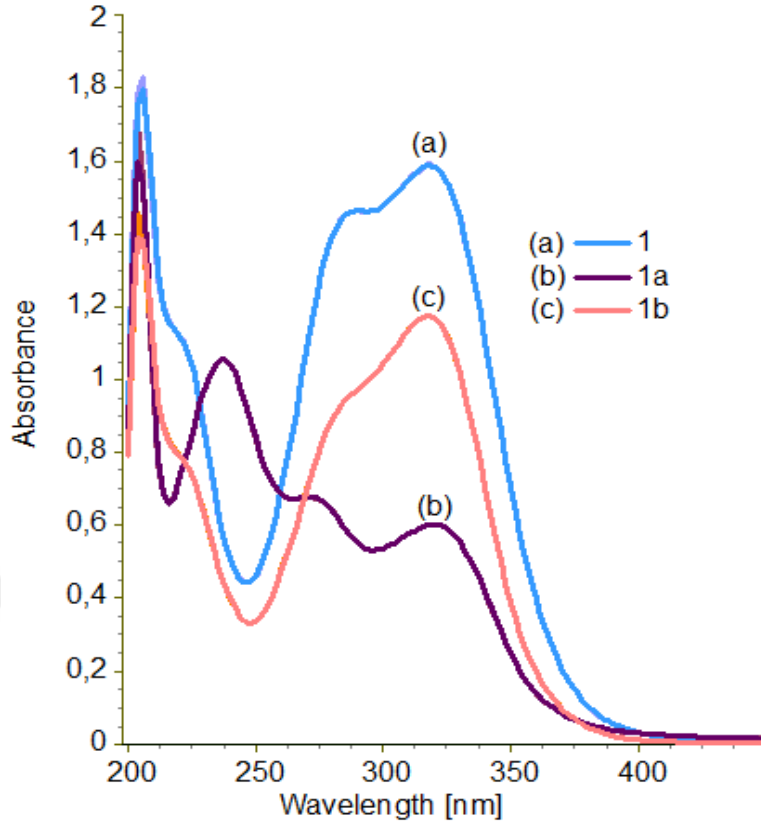
Şekil 4.29. N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerin **(2a)** FT-IR spektrumu



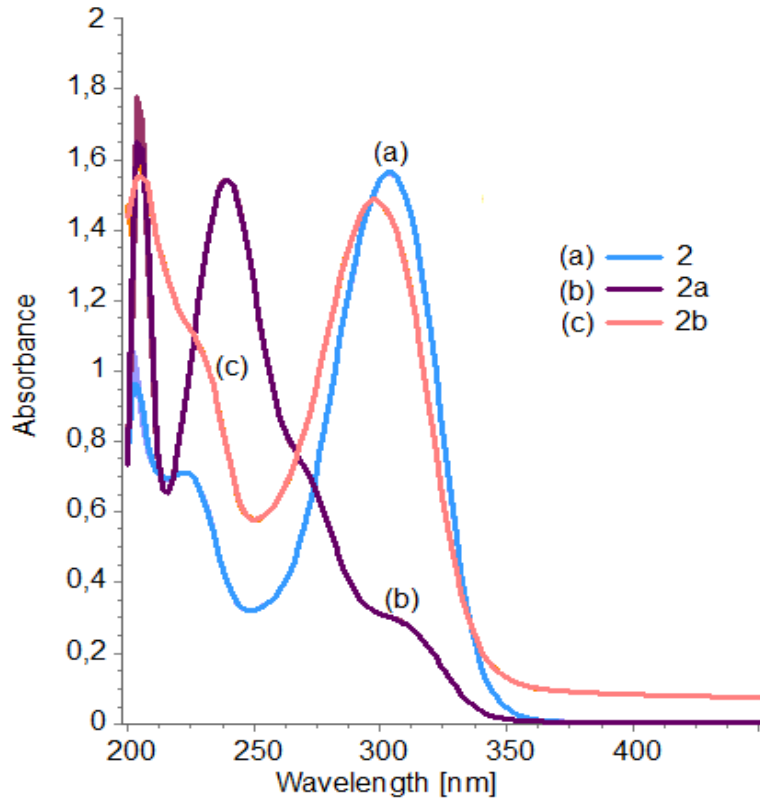
Şekil 4.30. N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerin **(2b)** FT-IR spektrumu

Hedeflenen bor içeren salen ligandları **(1 ve 2)** ve N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor temelli polimerlerin **(1a-b ve 2a-b)** elektronik geçişleri

UV-Vis spektroskopisi ile oda koşullarında etil alkol çözücüsünde 200-1100 nm aralığında ölçülmüştür. Tüm bor bileşiklerinin UV-Vis spektroskopik sonuçları Materyal ve Yöntem kısmında yer almakta ve Şekil 31'de sunulmaktadır. Bor içeren salen ligandlarının (**1** ve **2**) oda sıcaklıklarında alınan UV-Vis spektrumları C₂H₅OH çözücüsünde 202-317 nm aralığında üç absorpsiyon bandı olarak gözlemlenmiştir. Bu elektronik geçişlerin aromatik halkadan kaynaklı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, imin grubundan kaynaklı $n \rightarrow \pi^*$ geçişi veya bor merkezinin π orbitalinden boş p-orbitaline olan geçişten kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Aynı şekilde N $\rightarrow$ B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) spektroskopik sonuçları incelendiğinde, elektronik geçiş değerlerinin de benzer elektronik geçişi doğruladığını ve maksimum tepe noktaları 204-320 nm aralığında absorpsiyon bandı gösterdiği gözlemlendi. Bununla birlikte, C₂H₅OH çözücüsünde N $\rightarrow$ B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor temelli polimerlerinin (**1a-b** ve **2a-b**) ortaklaşmamış elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin $\lambda_{\max}$ değerleri, bor içeren salen ligandlarına (**1** ve **2**) kıyasla kırmızıya kaydığını ve doğru konjugasyonu gösterdiği söylenebilir (Kilic ve ark., 2022; Kilic ve ark., 2018; Zhan ve ark., 2016; Cheng ve ark., 2013).



Şekil 4.31. C_2H_5OH içinde salen ligandı (**1**) ve bunun bor polimerlerinin (**1a-b**) UV-Vis spektrumları

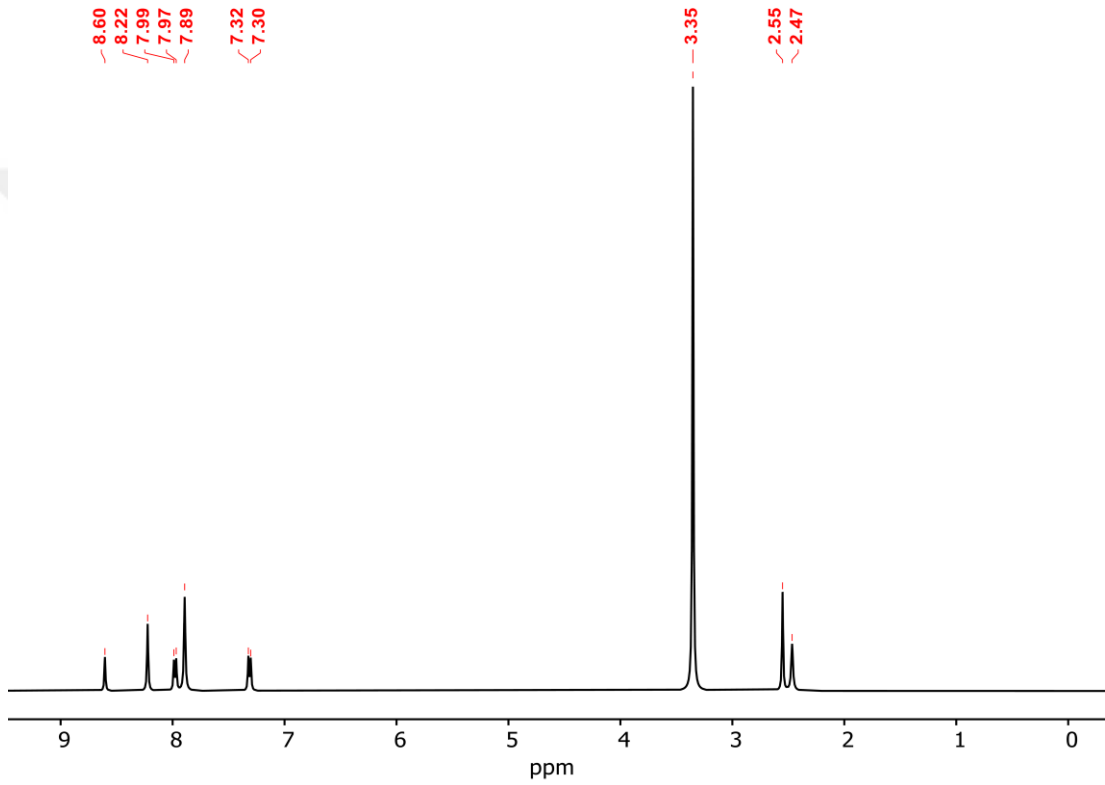


Şekil 4.32. C_2H_5OH içinde salen ligandı (**2**) ve bunun bor polimerlerinin (**2a-b**) UV-Vis spektrumları

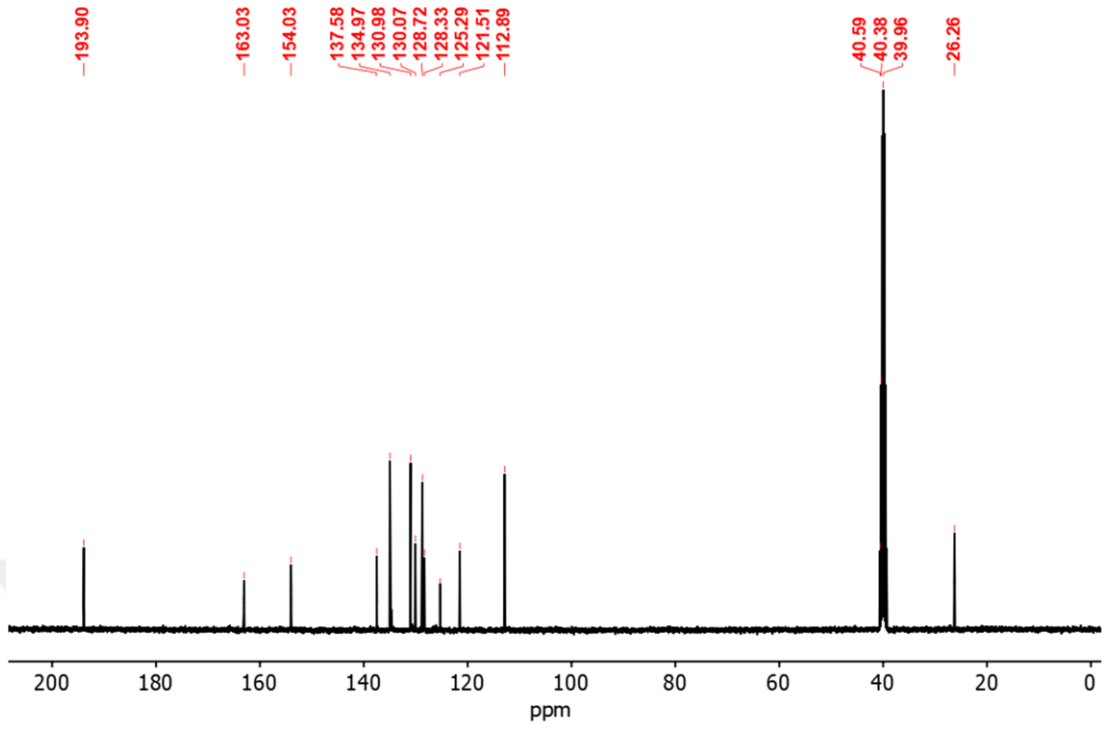
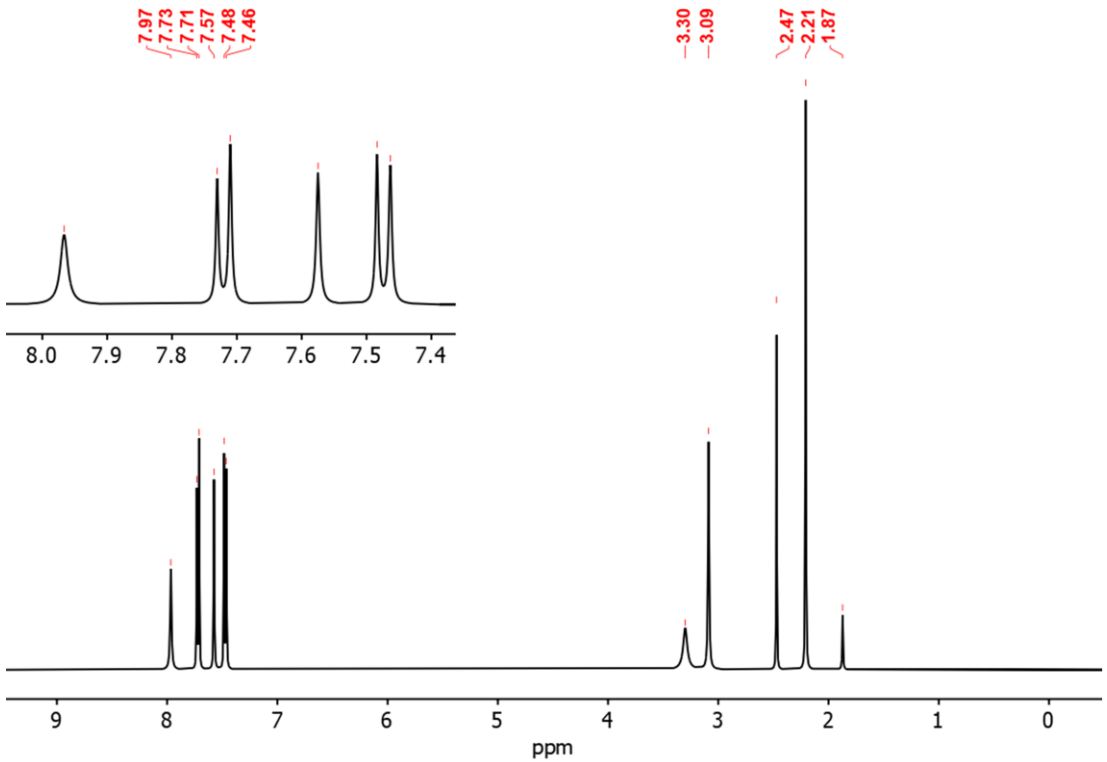
Bor içeren salen ligandlarının (**1** ve **2**) ve N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerlerinin (**1a-b** ve **2a-b**) oluştuğunu göstermek için NMR spektroskopisi tekniği kullanıldı. Bu tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen salen ligandlarının (**1** ve **2**) ve N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerlerinin (**1a-b** ve **2a-b**) ^1H , ^{13}C ve ^{11}B NMR spektrumları DMSO- d_6 içerisinde alınmıştır. Elde edilen NMR spektrum sonuçları Materyal ve Yöntem ile Şekil 4.33-4.50'de detaylı olarak sunulmuştur. Bor içeren salen ligandlarının (**1** ve **2**) ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, primer aminlerin 4-Formilfenil boronik asitle reaksiyona girmesiyle 4-Formilfenil boronik asitdeki aldehit ($\text{Ar}-\text{CHO}$) grubunun kimyasal kaymasının kondenzasyon reaksiyonu sonucunda kaybolduğu ve 8.60 ile 7.97 ppm'de ($\text{HC}=\text{N}$) imin gruplarına ait yeni proton kimyasal kaymaların gözlemlenmesi bor içeren salen ligandlarının (**1** ve **2**) oluştuğunu kanıtlamaktadır. Öte yandan, primer aminlerin ve boronik asidin fenil grubunun aromatik protonlarına ($\text{Ar}-\text{CH}$) ait piklerin 7.98-7.31 ve 7.72-7.47 ppm civarında gözlemlenen dublet sinyallerin ortaya çıkmış olması hedeflenen bor içeren salen ligandlarının (**1** ve **2**) oluştuğunun kanıtıdır. Ayrıca, 4'-Aminoasetofenon ve 1-Amino-4-metil piperazin üzerinde bulunan metil gruplarına ait protonların kimyasal kaymaları 2.55 ile 3.09-1.87 ppm arasında singlet olarak gözlemlendi. Bu yeni kimyasal kaymaların ortaya çıkışı, bor içeren salen ligandlarının (**1** ve **2**) oluştuğunu kanıtlamaktadır (Söylemez ve ark., 2022; Paşa ve ark., 2020). Bor içeren salen ligandlarının (**1** ve **2**) ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde sonuçların ^1H NMR çalışmaları ile uyumlu olduğu görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda 4-Formilfenil boronik asitte bulunan aldehitin karbonil ($\text{HC}=\text{O}$) karbonunun kaybolması, onun yerine 163.03 ve 138.19 ppm'de imin ($\text{HC}=\text{N}$) gruplarına ait yeni karakteristik karbon sinyallerinin ortaya çıkması bor içeren salen ligandlarının (**1** ve **2**) oluşumunun kanıtıdır. Bununla birlikte, 154.03-112.89 ve 135.49-125.11 ppm aralığında ortaya çıkan karbon sinyallerinin primer aminin ve boronik asidin aromatik karbonlarına ($\text{Ar}-\text{CH}$) ait olduğu gözlemlendi. Ayrıca, ligandların oluşumu sırasıyla 26.26 ve 54.31-45.88 ppm aralığında ortaya çıkan metil grubunun ($\text{CO}-\text{CH}_3$) ve ($\text{N}-\text{CH}_2$ ve $\text{N}-\text{CH}_3$) karbon sinyalleri ile de doğrulandı. Bu sonuçlarda hedeflenen salen ligandlarının sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin kanıtıdır. N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor temelli polimerlerinin (**1a-b** ve **2a-b**) ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları salen

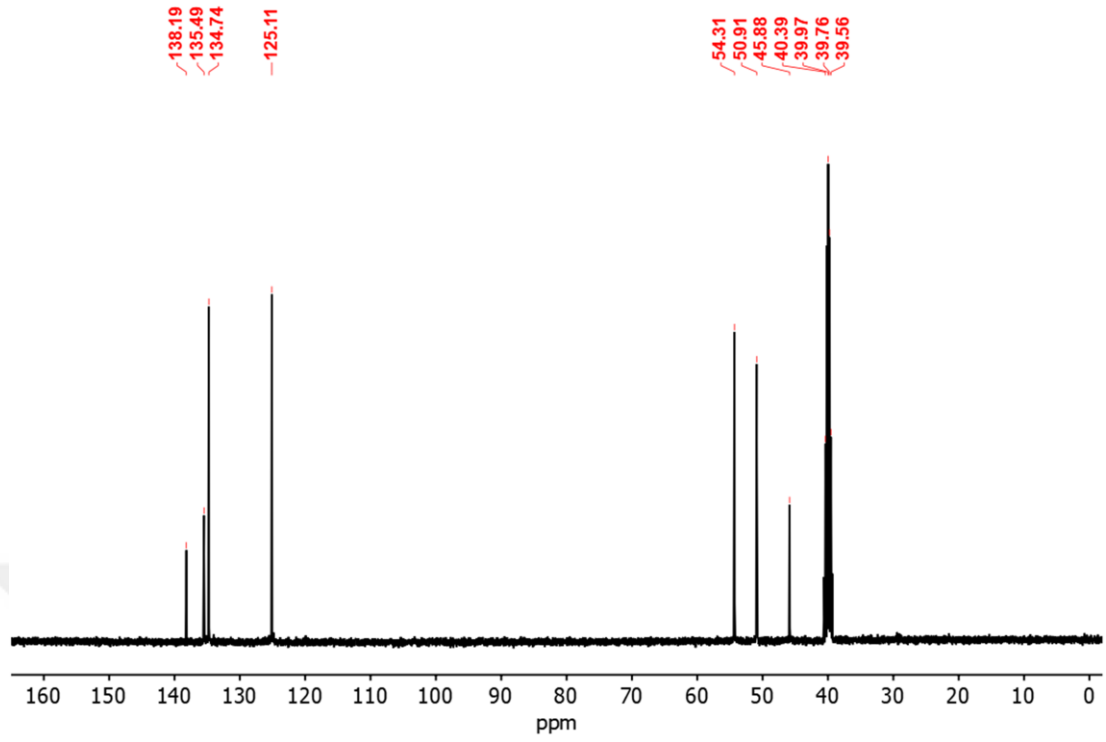
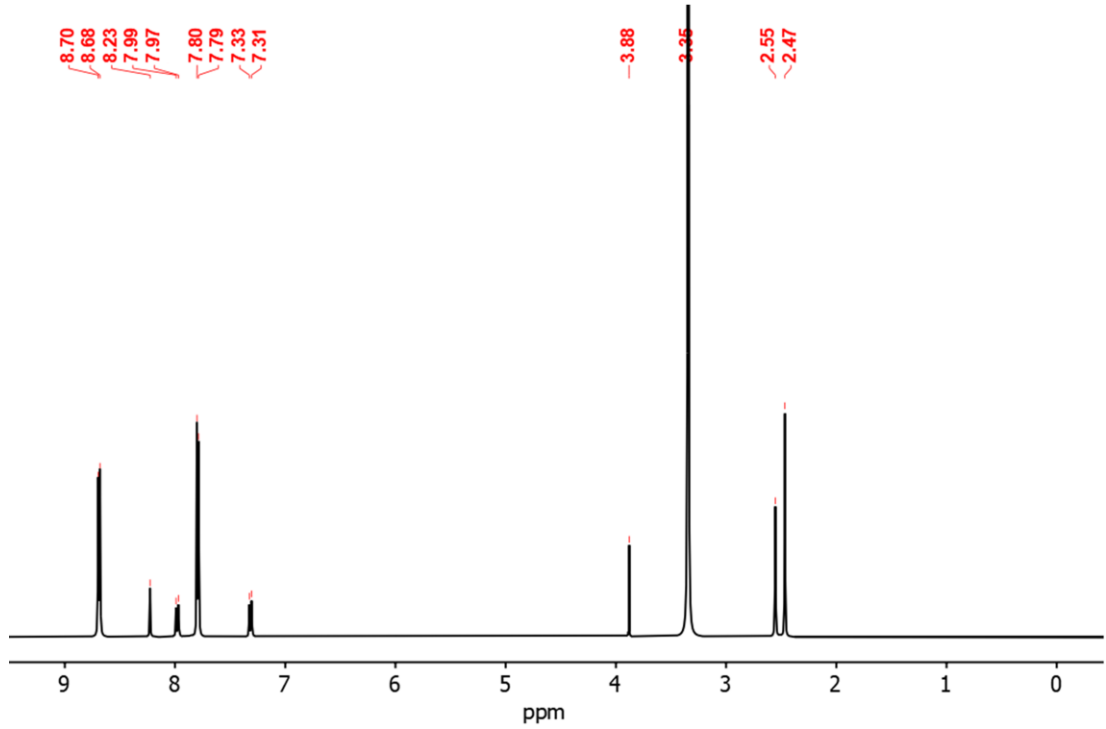
ligandları ile karşılaştırıldığında beklenen bölgede sinyalleri gösterdiği gözlemlendi. N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor temelli polimerler (**1a-b** ve **2a-b**), oda sıcaklığında yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde (kloroform, asetonitril, vb.) düşük çözünürlük gösterir iken, ısıtıldıklarında organik çözücüler içinde daha iyi çözündükleri gözlemlendi. Öte yandan, N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerler (**1a-b** ve **2a-b**), polar bir çözücü ortamında N→B koordinasyon bağlarının kırılma olasılığı nedeniyle oldukça sorunlu olduğu bilinmektedir (Sheepwash ve ark., 2013; Kilic ve ark., 2021; Söylemez ve ark., 2022; Kilic ve ark., 2022; Kilic ve ark., 2018; Luisier ve ark., 2016; Cruz-Huerta ve ark., 2016). Bu sebepten dört koordinasyonlu bor temelli polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) NMR sonuçları dikkate alındığında, trigonal düzlemsel ve tetrahedral yapı arasındaki hızlı değişim nedeniyle DMSO-*d*₆ çözücüsünde kısmi agregasyon meydana geldiği gözlemlendi. Bu dört koordinasyonlu bor temelli polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) ¹H ve ¹³C NMR spektrumlarında gözlemlenen kimyasal kaymaların, N-donör ligandların kimyasal kaymaları ile neredeyse benzer olduğu doğrulandı. N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) ¹H NMR spektrumlarında 4,4'-bpy ve 1,3-tris'in aromatik protonlarına (Ar-CH) ait karakteristik kimyasal kayma değerleri sırasıyla 8,69 ve 7,80 ppm'de (**1a**), 8,62 ve 7,62 ppm'de (**1b**), 8,70 ve 7,80 ppm'de (**2a**) ve 8,72 ve 7,77 ppm'de (**2b**) gözlemlendi. Bununla birlikte, (B-O-CH₂) protonlarının kimyasal kaymaları, dört koordinasyonlu bor bazlı polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) ¹H NMR spektrumlarında sırasıyla 3,88, 3,95, 4,17 ve 3,15 ppm'de tespit edildi. Benzer bir durum N→B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor temelli polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) ¹³C NMR spektrum sonuçlarında da görülmektedir. Dört koordinasyonlu bor temelli polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) ¹³C NMR spektrumlarında elde edilen sinyallere karşılık gelen kimyasal kaymalar, bor içeren salen ligandlarının (**1** ve **2**) kimyasal kaymaları ile hemen hemen aynıdır. Dört koordinasyonlu bor temelli polimerlerin (**1a-b**) ¹³C NMR spektrumlarında 197,43 ppm'de meydana gelen karbonil karbon (C=O) değerlerindeki artış ve salen ligandından (**1**) kaynaklanan 162,93 ve 162,98 imin (HC=N) değerlerindeki düşüş bu yapının oluşumunun kanıtıdır. Ek olarak, 4,4'-bpy ve 1,3-tris'ten kaynaklı 134,35 ve 164,35 ppm'de imin (HC=N) gruplarına ait yeni karakteristik karbon sinyallerinin ortaya çıkması, dört koordinasyonlu bor bazlı

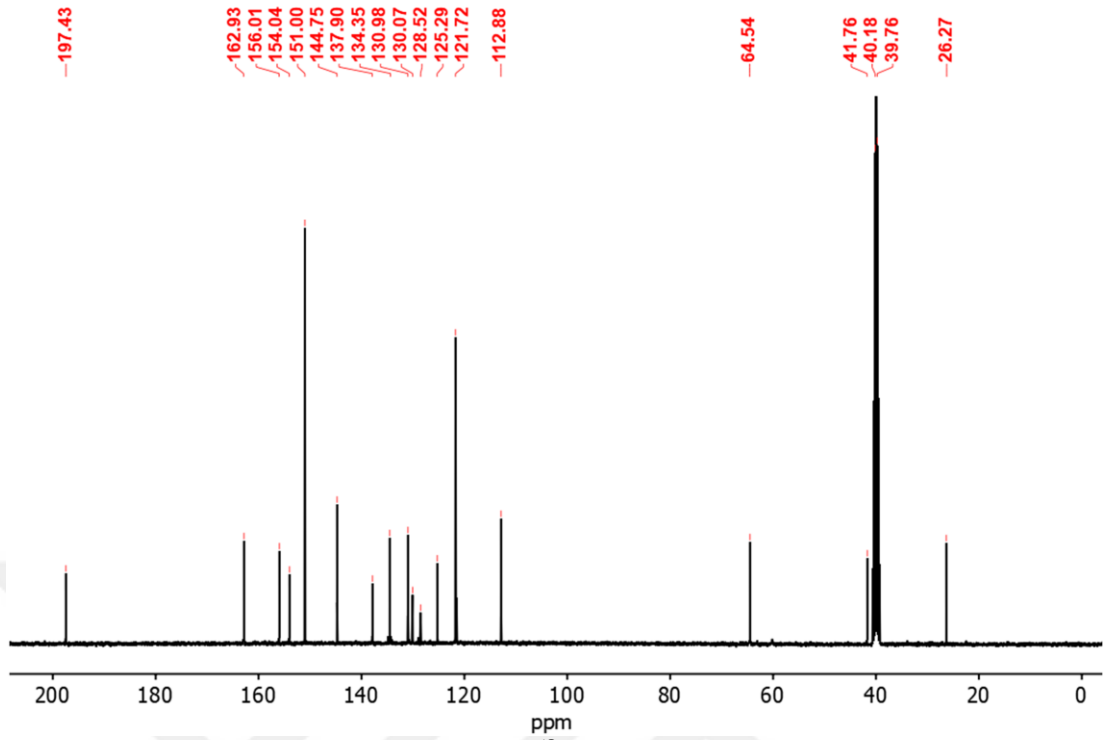
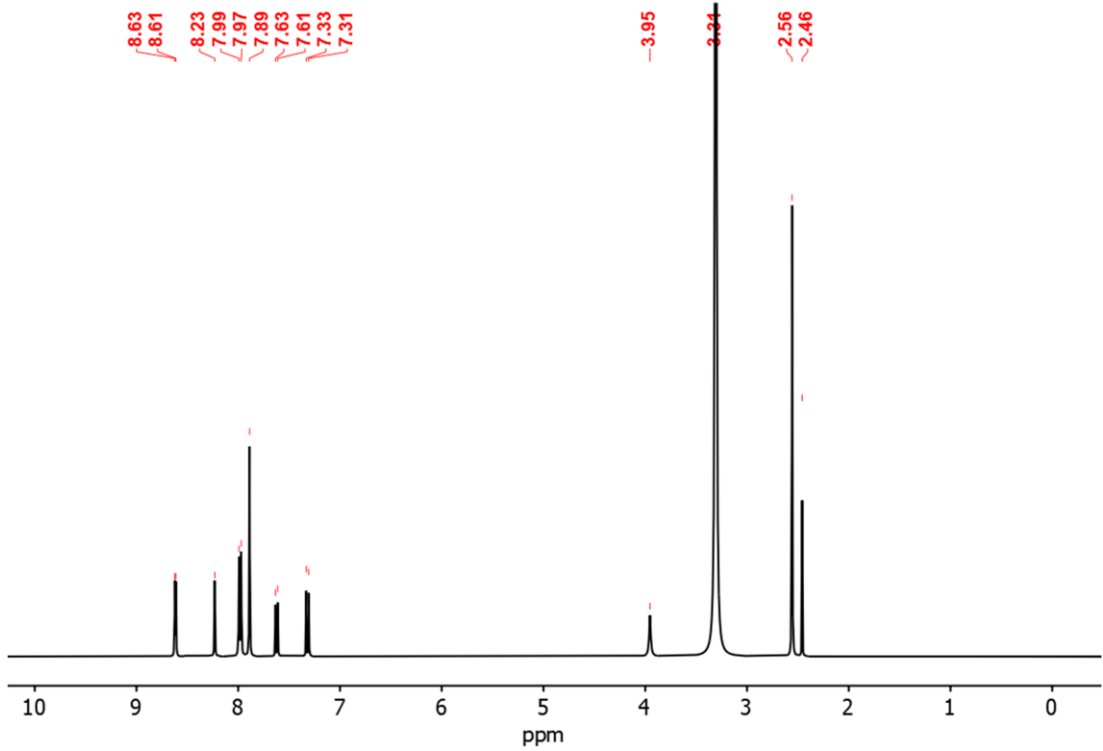
polimerlerin **(1a-b)** oluşumunun bir başka kanıtıdır. Aynı şekilde dört koordinasyonlu bor temelli polimerlerde **(2a-b)**, salen ligandından **(2)** kaynaklanan imin ($\text{HC}=\text{N}$) grubunun karbon pik değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. Bununla birlikte, 4,4-bpy ve 1,3-tris'ten kaynaklanan 151.00 ve 166.81 ppm'de imin ($\text{HC}=\text{N}$) gruplarına ait yeni karakteristik karbon kimyasal kaymaların ortaya çıkması, bu polimerlerin oluşumunun kanıtıdır.

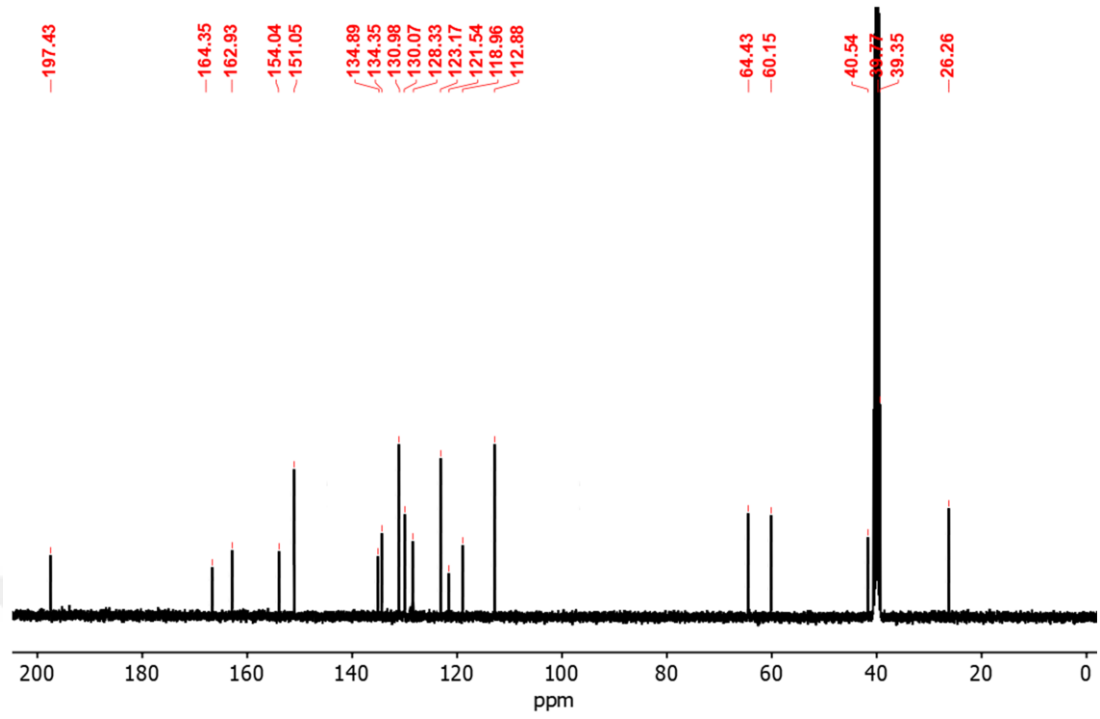
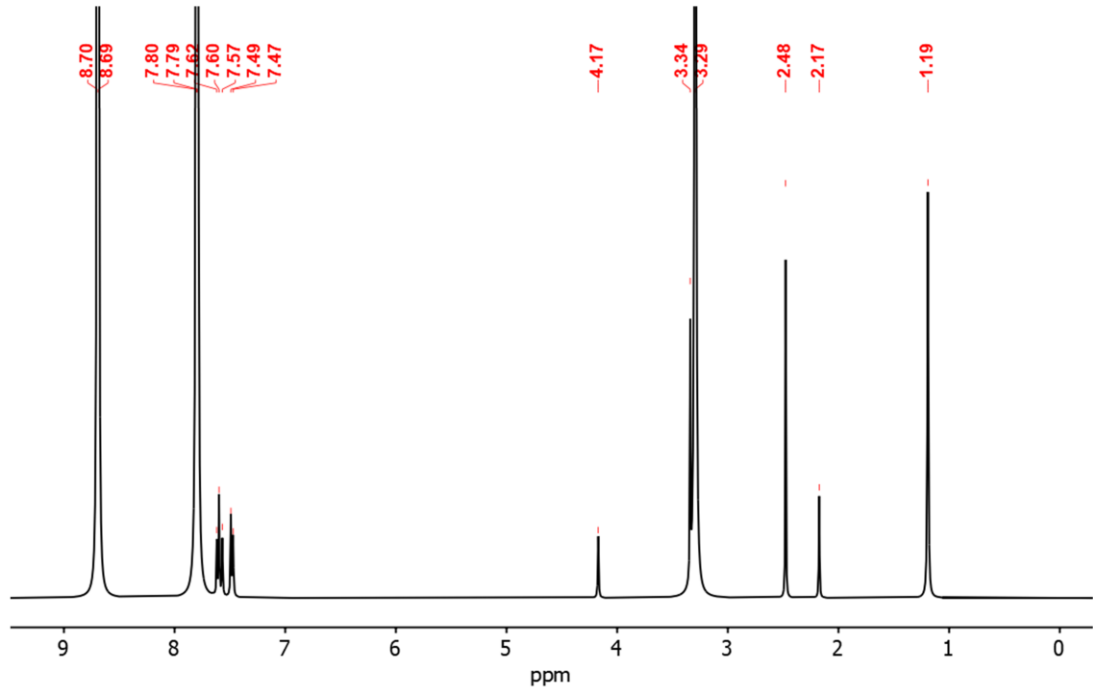


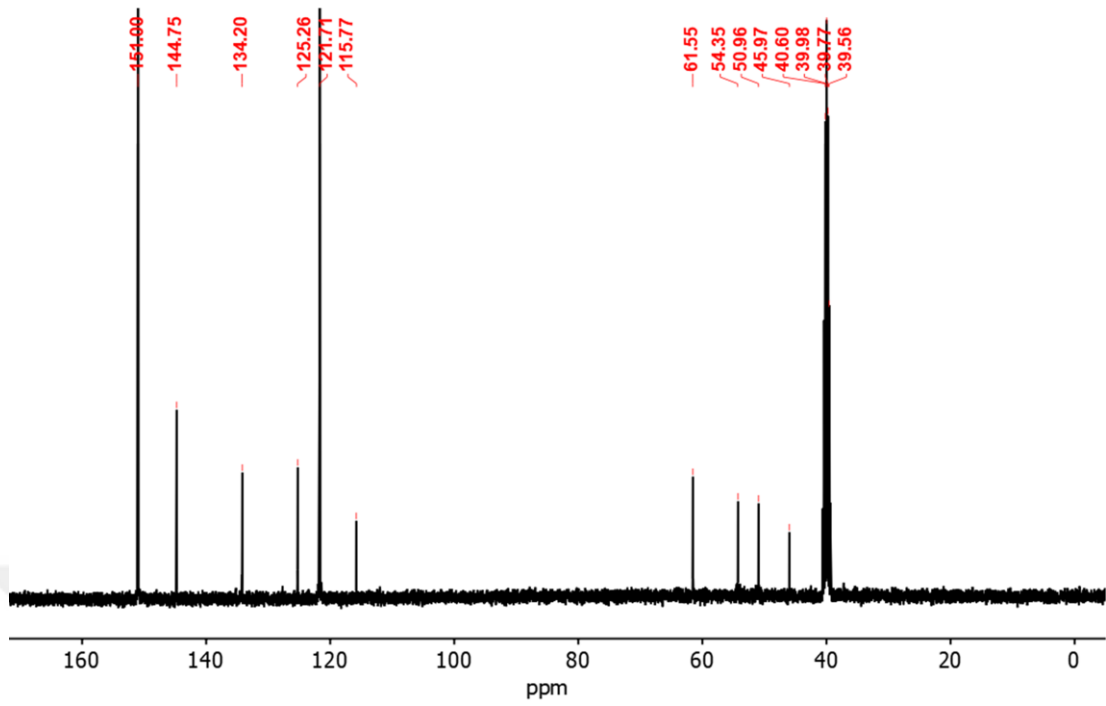
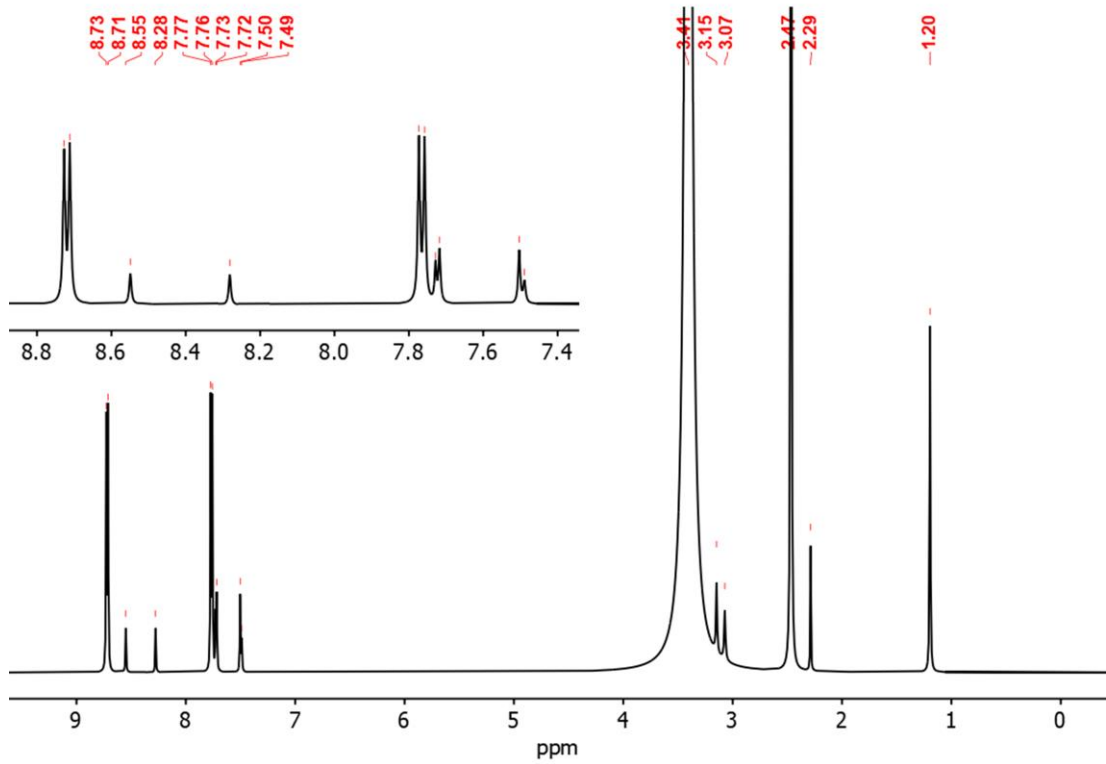
Şekil 4.33. $\text{DMSO}-d_6$ içinde salen ligandının **(1)** ve ^1H NMR spektrumu

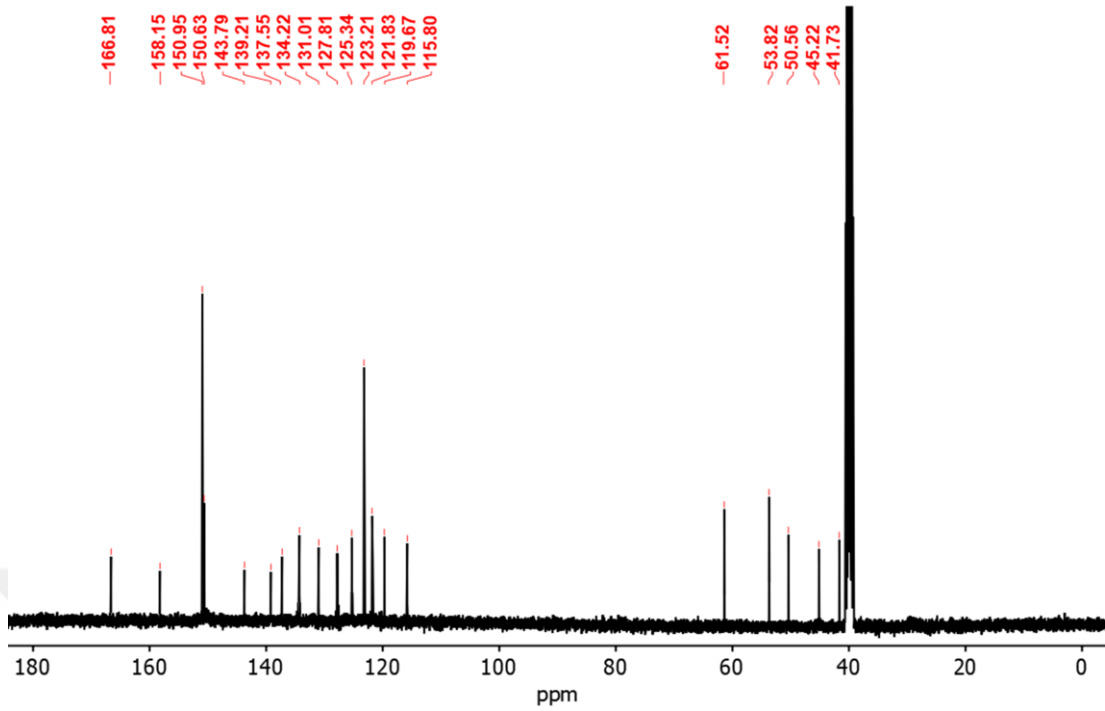
Şekil 4.34. DMSO- d_6 içinde salen ligandının (1) ve ^{13}C NMR spektrumuŞekil 4.35. DMSO- d_6 içinde salen ligandının (2) ve ^1H NMR spektrumu

Şekil 4.36. DMSO-*d*₆ içinde salen ligandının (2) ve ¹³C NMR spektrumuŞekil 4.37. DMSO-*d*₆ içinde bor polimerinin (1a) ¹H NMR spektrumu

Şekil 4.38. DMSO- d_6 içinde bor polimerinin (1a) ^{13}C NMR spektrumuŞekil 4.39. DMSO- d_6 içinde bor polimerinin (1b) ^1H NMR spektrumu

Şekil 4.40. DMSO- d_6 içinde bor polimerinin (1b) ^{13}C NMR spektrumuŞekil 4.41. DMSO- d_6 içinde bor polimerinin (2a) ^1H NMR spektrumu

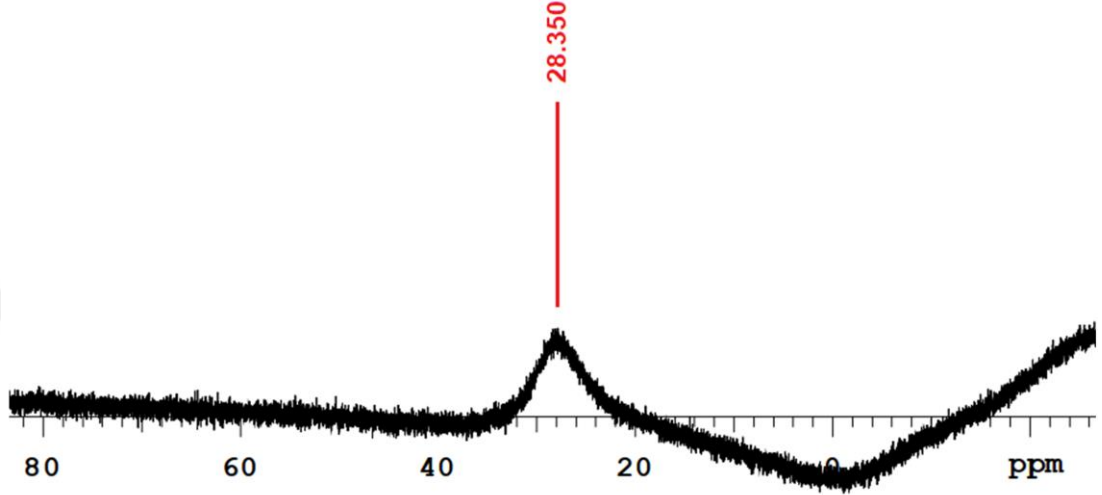
Şekil 4.42. DMSO-*d*₆ içinde bor polimerinin (2a) ¹³C NMR spektrumuŞekil 4.43. DMSO-*d*₆ içinde bor polimerinin (2b) ¹H NMR spektrumu



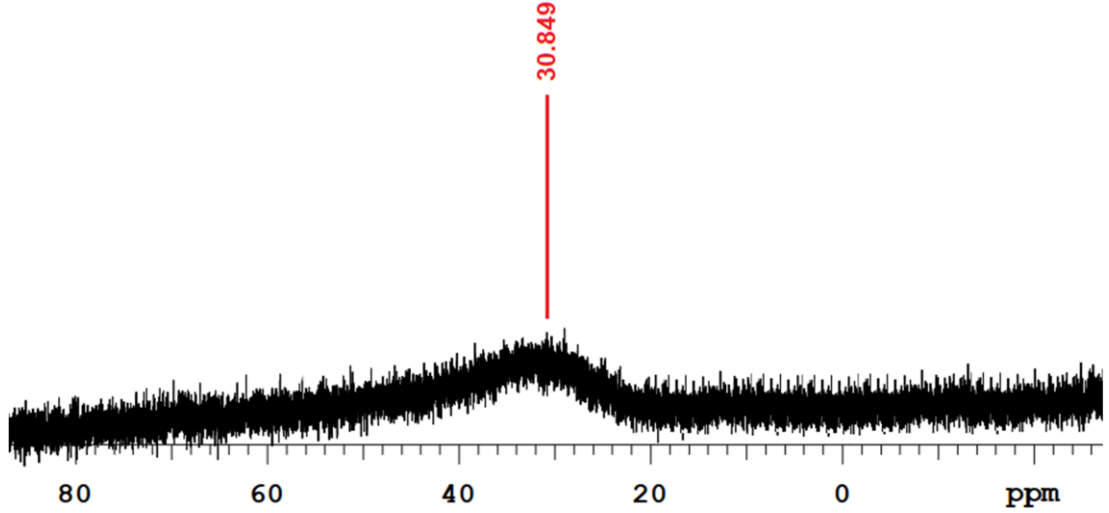
Şekil 4.44. DMSO- d_6 içinde bor polimerinin (**2b**) ^{13}C NMR spektrumu

sp^2 hibritleşmesine sahip bor bileşikleri ^{11}B NMR spektrumunda yaklaşık $\delta = 30$ ppm'de sinyal verirken sp^3 hibritleşmesine sahip N $\rightarrow$ B bağı içeren bor bileşikleri $\delta = 0$ ile 10 ppm aralığında kimyasal kayma verdiği bilinmektedir (Christinat ve ark., 2007; Wrackmeyer ve Köster, 1982). Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin ^{11}B NMR spektrumları DMSO- d_6 çözücüsünde alınmış olup elde edilen kimyasal kayma değerleri Şekil 4.45-4.50'te verilmiştir. Trigonal düzlemsel yapıya sahip salen ligandlarının (**1** ve **2**) ^{11}B NMR spektrumları 28.35 ve 30.85 ppm'de geniş bir sinyal olarak gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar salen ligandlarının (**1** ve **2**) beklenildiği gibi trigonal düzlemsel yapıya sahip olduğuna dair kanıt sağlamaktadır. N $\rightarrow$ B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor temelli polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) ^{11}B NMR spektrumları ise elde edilen kimyasal kayma değerlerinin beklenen değerden çok farklı olduğu gözlemlendi. DMSO- d_6 çözücü içerisinde alınan N $\rightarrow$ B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerlerin (**1a-b**) ^{11}B NMR spektrumları 28.51 ve 27.24 ppm'de ortaya çıkarken N $\rightarrow$ B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor bazlı polimerlerin (**2a-b**) ise 30.84 ve 30.06 ppm'de geniş bir sinyal olarak ortaya çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar dikkate alındığında N $\rightarrow$ B koordinasyon bağları içeren dört koordinasyonlu bor temelli polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) kimyasal kayma değerlerinin trigonal düzlemsel yapıdaki

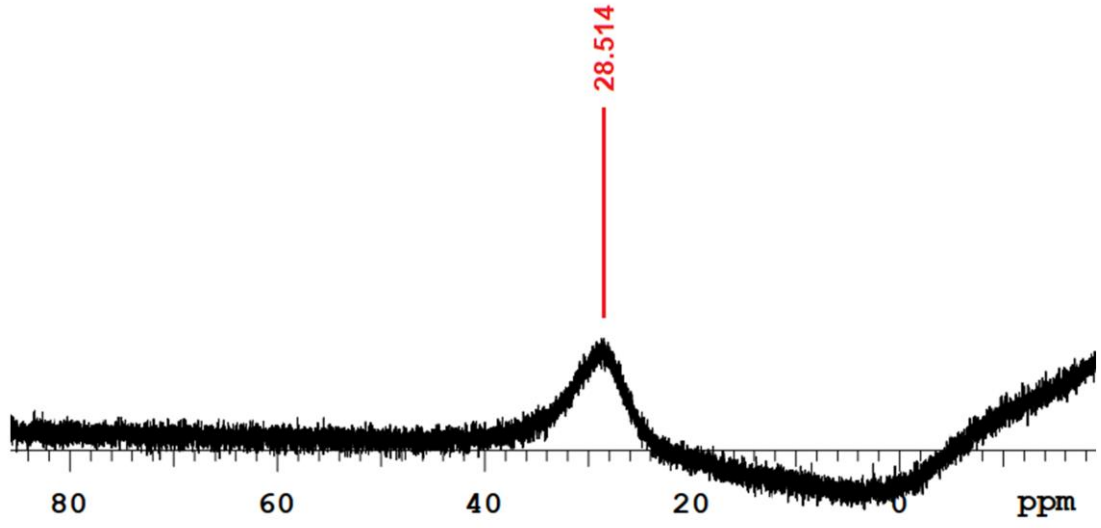
salen ligandlarının (**1** ve **2**) kimyasal kayma değerlerine yakın olması bu polimerlerin DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde N→B koordinasyon bağlarının kırıldığını göstermektedir. Bu kimyasal kaymalardaki fark, N→B koordinasyon bağı arasındaki hızlı bir dengenin varlığıyla açıklanabilir (Sheepwash ve ark., 2011).



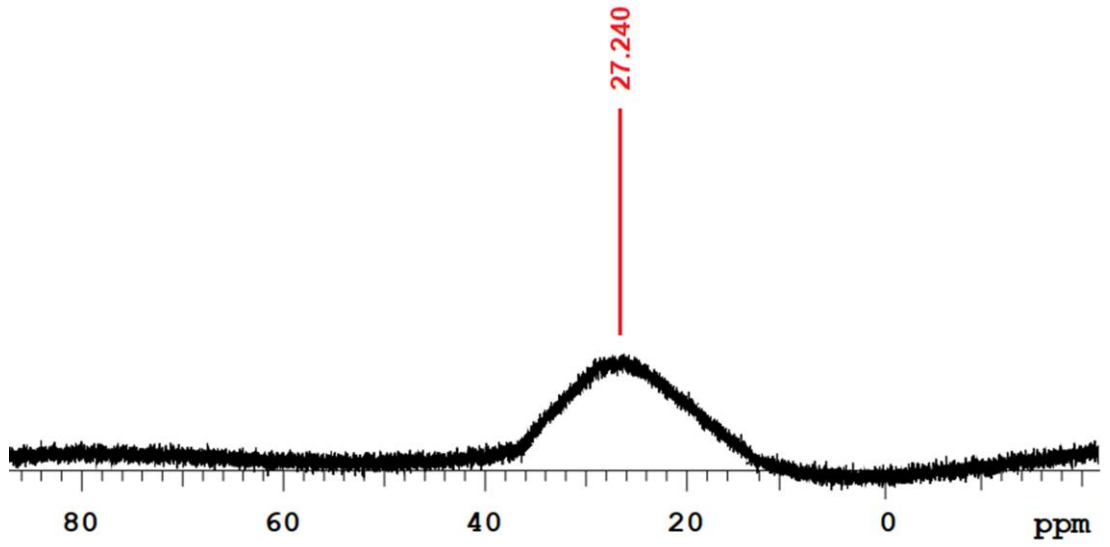
Şekil 4.45. DMSO- d_6 içinde salen ligandının (**1**) ^{11}B NMR spektrumu



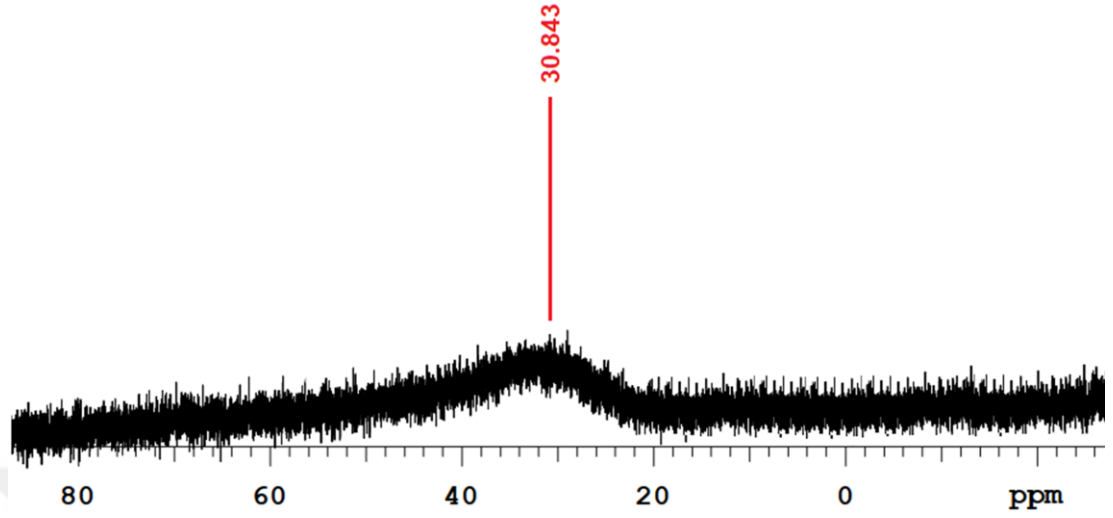
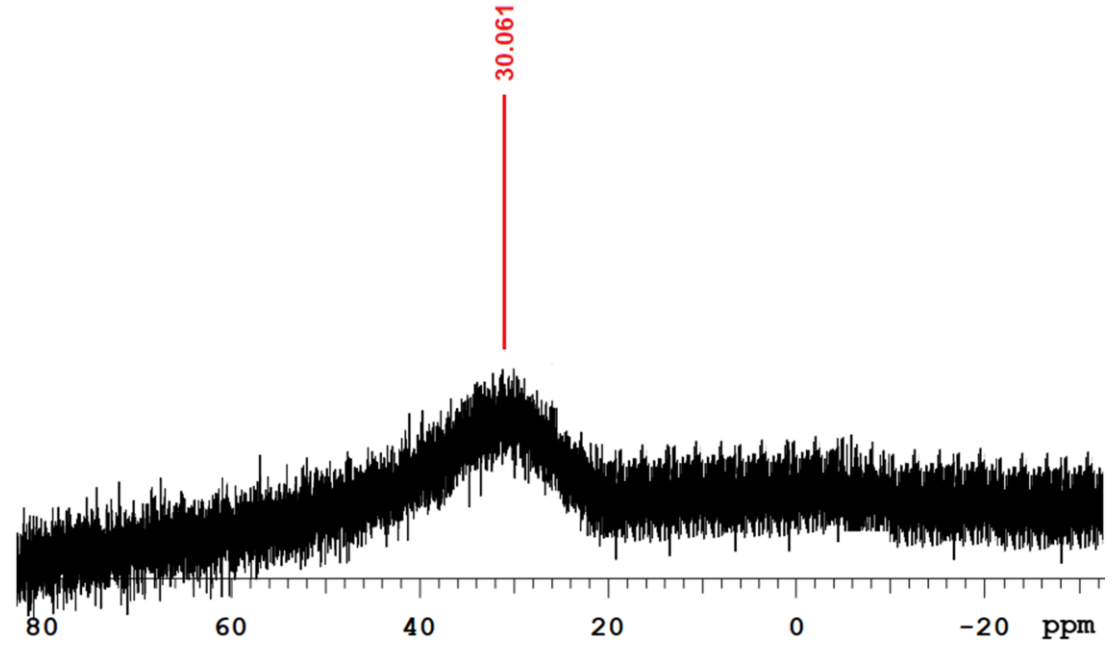
Şekil 4.46. DMSO- d_6 içinde salen ligandının (**2**) ^{11}B NMR spektrumu



Şekil 4.47. $\text{DMSO-}d_6$ içinde bor polimerinin (1a) ^{11}B NMR spektrumu

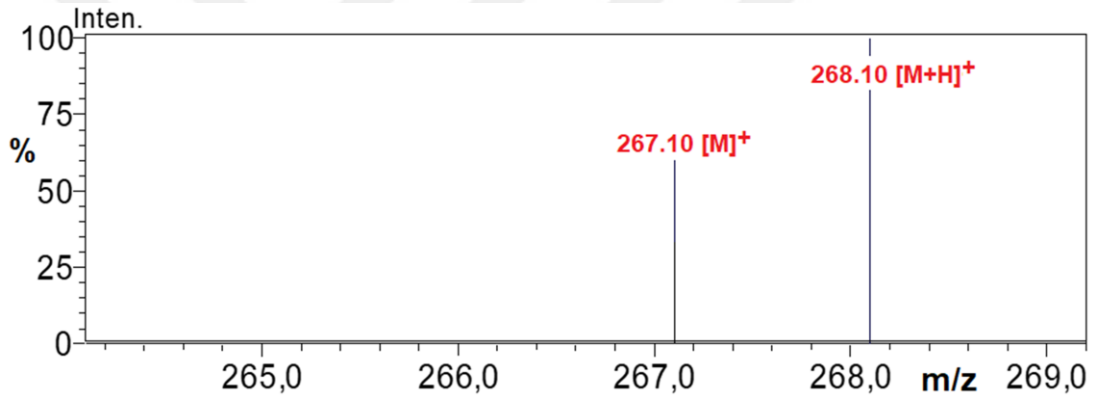


Şekil 4.48. $\text{DMSO-}d_6$ içinde bor polimerinin (1b) ^{11}B NMR spektrumu

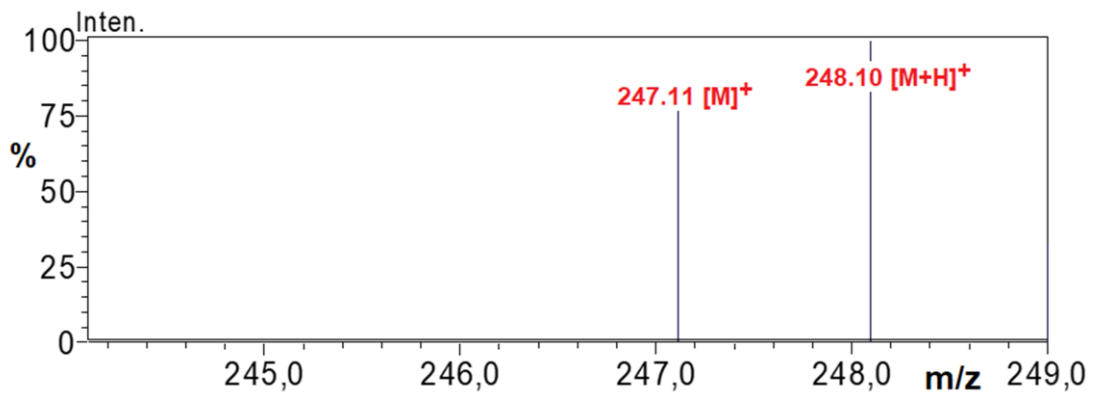
Şekil 4.49. DMSO- d_6 içinde bor polimerinin (2a) ^{11}B NMR spektrumuŞekil 4.50. DMSO- d_6 içinde bor polimerinin (2b) ^{11}B NMR spektrumu

Bor içeren salen ligandları (1 ve 2) ve dört koordinasyonlu bor temelli polimerlerin (1a-b ve 2a-b) oluştuğunu gösteren diğer bir spektroskopik yöntem ise LC-MS/MS spektrofotometresidir. Doğal bor atomunun iki izotopu olduğundan, bu yapıların oluşumu sırasıyla $[\text{M}]^+$ ve $[\text{M}+1]^+$ moleküler iyon pikini gösteren LC-

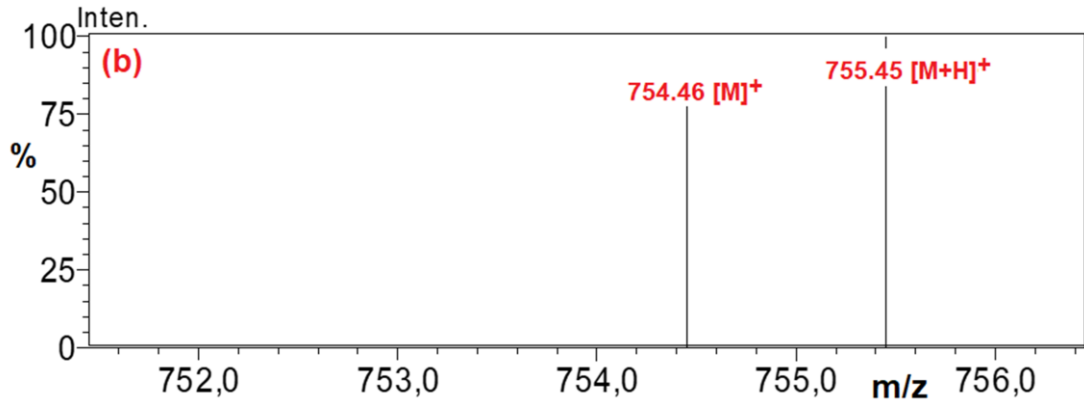
MS/MS analizi ile doğrulanmıştır. Elde edilen LC-MS/MS spektrum sonuçları Materyal ve Yöntem kısmı ve Şekil 4.51-4.56'da sunulmaktadır. Bu spektral sonuçlar ışığında, bor içeren salen ligandı **(1)** için $m/z = 267.10$ Da $[M]^+$ ve 268.10 Da $[M+1]^+$, salen ligandı **(2)** için $m/z = 247.11$ Da $[M]^+$ ve 248.10 Da $[M+1]^+$ iyon piki sergilediği gözlemlendi. Öte yandan, dört koordinasyonlu bor temelli polimerlerin **(1a-b ve 2a-b)** LC-MS/MS iyon pikleri sırasıyla **(1a)** için $m/z = 754.46$ Da $[M]^+$ ve 755.45 Da $[M+H]^+$, **(1b)** için $m/z = 922.00$ Da $[M]^+$ ve 923.00 Da $[M+H]^+$, **(2a)** için $m/z = 714.49$ Da $[M]^+$ ve 715.50 Da $[M+H]^+$, **(2b)** için $m/z = 882.04$ Da $[M]^+$ ve 883.04 Da $[M+H]^+$ ortaya çıktığı gözlemlendi. Elde edilen LC-MS/MS spektroskopi sonuçları incelendiğinde bor içeren salen ligandları **(1 ve 2)** ve dört koordinasyonlu bor temelli polimerlerin **(1a-b ve 2a-b)** önerilen yapıları desteklediği gözlemlendi.



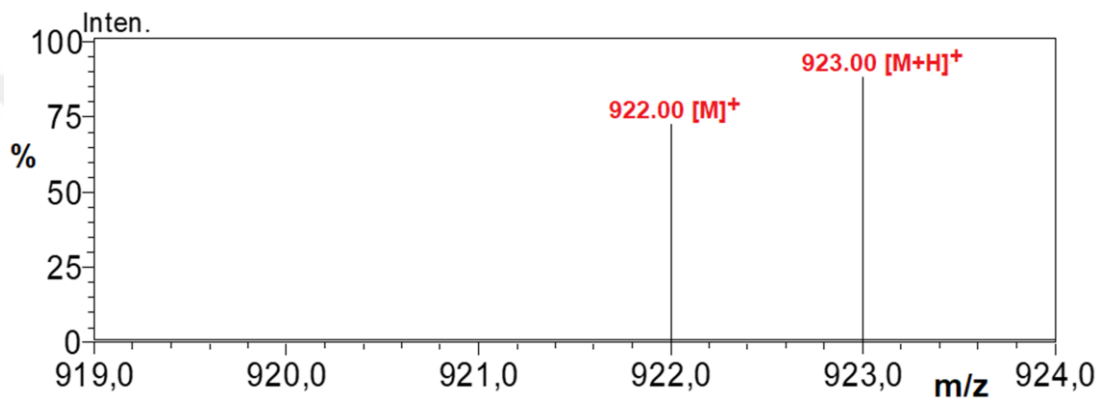
Şekil 4.51. Salen ligandının **(1)** LC-MS/MS spektrumu



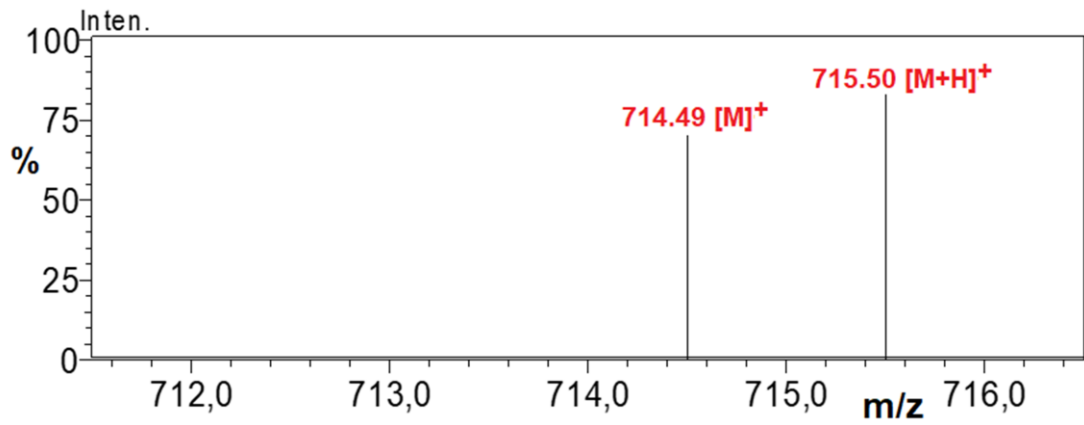
Şekil 4.52. Salen ligandının **(2)** LC-MS/MS spektrumu



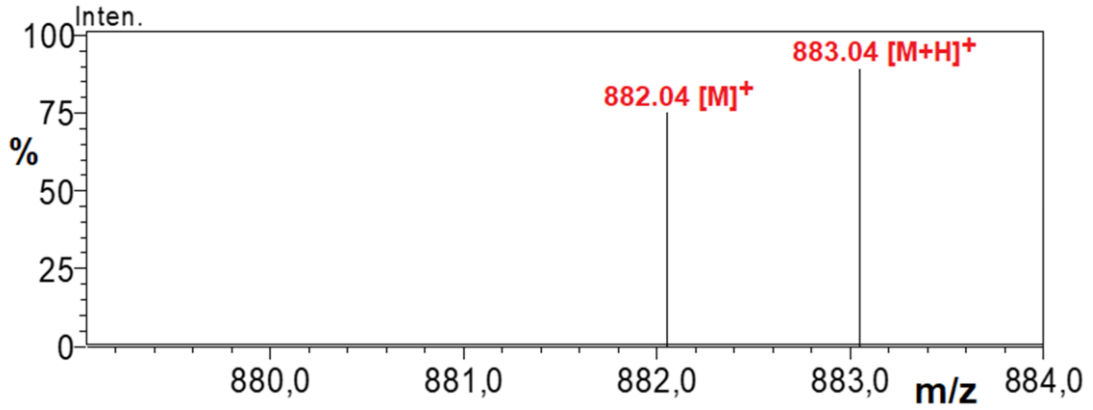
Şekil 4.53. Bor polimerinin (1a) LC-MS/MS spektrumu



Şekil 4.54. Bor polimerinin (1b) LC-MS/MS spektrumu



Şekil 4.55. Bor polimerinin (2a) LC-MS/MS spektrumu



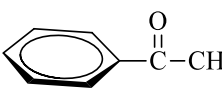
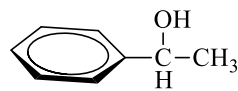
Şekil 4.56. Bor polimerinin (2b) LC-MS/MS spektrumu

4.2.3. Ketonların katalitik transfer hidrojenasyonu

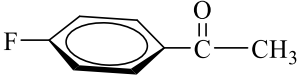
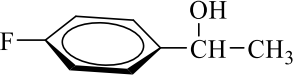
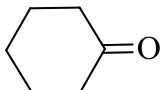
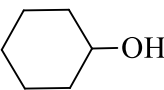
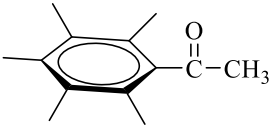
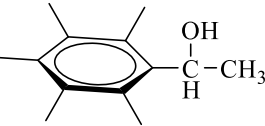
Kapsamlı endüstriyel uygulamalar için ketonların katalitik hidrojen transferi iyi bilinen bir yöntemdir ve stokiyometrik indirgemeye göre katalitik indirgeme tercih edilmektedir. Hidrojen, özellikle büyük ölçekli reaksiyonlarda önemli bir güvenlik riski oluşturur; bu zorluk, hidrojen atomları bağışlayan çözücüler kullanılarak aşılmaktadır (Poyatos ve ark., 2003; Corbean ve ark., 2007; Gnanamgari ve ark., 2007; Castarlenas ve ark., 2008; Gnanamgari ve ark., 2009). *i*PrOH, kullanım kolaylığı (bp 82 °C), toksik olmaması, çevre dostu olması ve düşük fiyatı nedeniyle hidrojen transfer reaksiyonları için genel bir çözücüdür. Olumsuz bir dengeyi değiştirebilen uçucu aseton ürünleri de kolaylıkla uzaklaştırılır. Asetofenon türevleri hidrojen transfer reaksiyonlarında aktif olduğundan, yeni sentezlenen bor içeren salen ligandları (**1** ve **2**) ve dört koordinasyonlu bor bazlı polimerlerin (**1a-b** ve **2a-b**) aromatik ketonlarının çeşitli hidrojen transferindeki aktiviteleri araştırıldı. Ketonların karşılık gelen alkollere indirgenmesi, yeni oluşturulan bor içeren salen ligandları (**1** ve **2**) ve dört koordinasyonlu bor temelli polimerler (**1a-b** ve **2a-b**) tarafından katalizlenir ve NaOH bir promotör görevi görür. Başlangıç noktası olarak, hidrojen transfer reaksiyonunda katalizörlerin performansını ölçmek için model substrat olarak asetofenon kullanıldı. Standart bir reaksiyonda, 0.005 mmol izole edilmiş kristal katalizör, 5 mL *i*PrOH içinde çözüldü. Katalizör tamamen parçalandığında 0.5 mmol asetofenon ve 0.025 mmol baz ilave edildi ve karışım 82 °C'ye ısıtıldı. Baz seçimi için ^tBuOK, Cs₂CO₃, KOH, Cs₂CO₃ ve NaOH'a bakıldı. KOH veya NaOH gibi bazlar eklenerek benzer nihai dönüşümler üretildi, ancak NaOH kullanımı en yüksek oranı üretti. Ketonlar, bir baz

yokluğunda transfer hidrojenasyonuna tabi tutulmadı. Reaksiyonlar için katalizör/baz/substrat (C/baz/S) molar oranı 0,005:0,025:0,5 olmuştur. Bor içeren salen ligandı **(2)**, bu reaksiyon koşullarında diğer bor katalizörlerinden daha iyi performans sergilediği gözlemlendi. Bor içeren salen ligandı **(2)** kullanılarak asetofenon 36 saat içinde %99 dönüşümle indirgenmiştir. Öte yandan asetofenon, bor katalizörleri **(1)**, **(1a)**, **(1b)**, **(2a)** ve **(2b)** kullanılarak sırasıyla %96, 90, 89, 91 ve %87'lik dönüşümlerle 36 saat içinde indirgenmiştir (Çizelge 4.4, Girişler 1-6). Çeşitli ketonlara karşılık gelen ikincil alkoller üretildi. Çizelge 4.4 tipik sonuçları göstermektedir. 4-metoksiasetofenon, 4-floroasetofenon, 4-kloroasetofenon ve sikloheksanonun tümü, bu koşullar altında iyi 2-propanol verimleri üretti (Çizelge 4.4, Giriş 7-12, 13-18, 19-24 ve 25-30). 2,3,4,5,6-pentametilasetoftenon kullandığımızda herhangi bir ürün görülmedi (Çizelge 4.4, Giriş 31-36). 4-kloroasetofenon yerine 4-floroasetofenon kullanıldığında daha az belirgin olmasına rağmen aktivitede bir artış da görülmüştür (Çizelge, Giriş 13-18, 19-24). Çizelge 4.4'e göre 4-floroasetofenon'un indirgenmesi 4-kloroasetofenon'a göre daha etkili olmuş ve en etkili bor temelli katalizör 36 saat sonra % 98 ve % 96 dönüşüm sağlayan salen ligandı **(2)** olmuştur (Çizelge, Giriş 15 ve 21). Son olarak, bu bor bileşiklerinin benzofenonun hidrojen transfer reaksiyonunda da etkili olduğu gözlemlendi (Çizelge 4.4, Giriş 34-36).

Çizelge 4.4. Bor bileşikleri **(1, 2, 1a-b ve 2a-b)** tarafından katalize edilen ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu

Giriş	Ürün	Substrat	Katalizör	Verim ^a (%)
1			(1)	96
2			(1a)	90
3			(2)	99
4			(1b)	89
5			(2a)	91
6			(2b)	87
7			(1)	78
8			(1a)	76
9			(2)	79

Çizelge 4.4' ün devamı

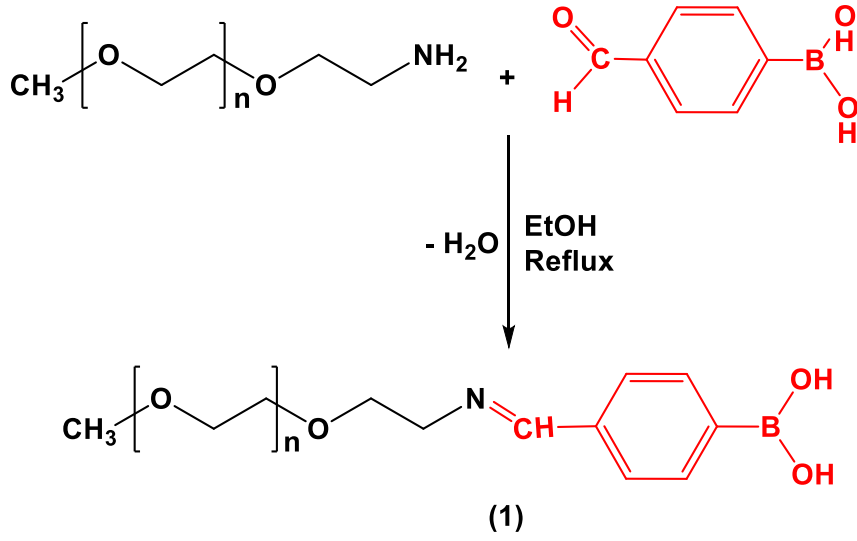
Giriş	Ürün	Substrat	Katalizör	Verim ^a (%)
10			(1b)	69
11			(2a)	77
12			(2b)	66
13			(1)	95
14			(1a)	94
15			(2)	98
16			(1b)	88
17			(2a)	94
18			(2b)	87
19			(1)	92
20			(1a)	94
21			(2)	96
22			(1b)	87
23			(2a)	92
24			(2b)	85
25			(1)	94
26			(1a)	92
27			(2)	99
28			(1b)	94
29			(2a)	93
30			(2b)	95
31			(1)	-
32			(1a)	-
33			(2)	-
34			(1b)	-
35			(2a)	-
36			(2b)	-

^aReaksiyon koşulları: Kat. (1, 2, 1a-b ve 2a-b) (0.005 mol%), NaOH (0.025 mmol), iPrOH (5 mL), substrat (0.5 mmol), 82 °C, 36 h. Bileşiklerin saflığı GC ile kontrol edilir ve verimler alkollere dayalıdır.

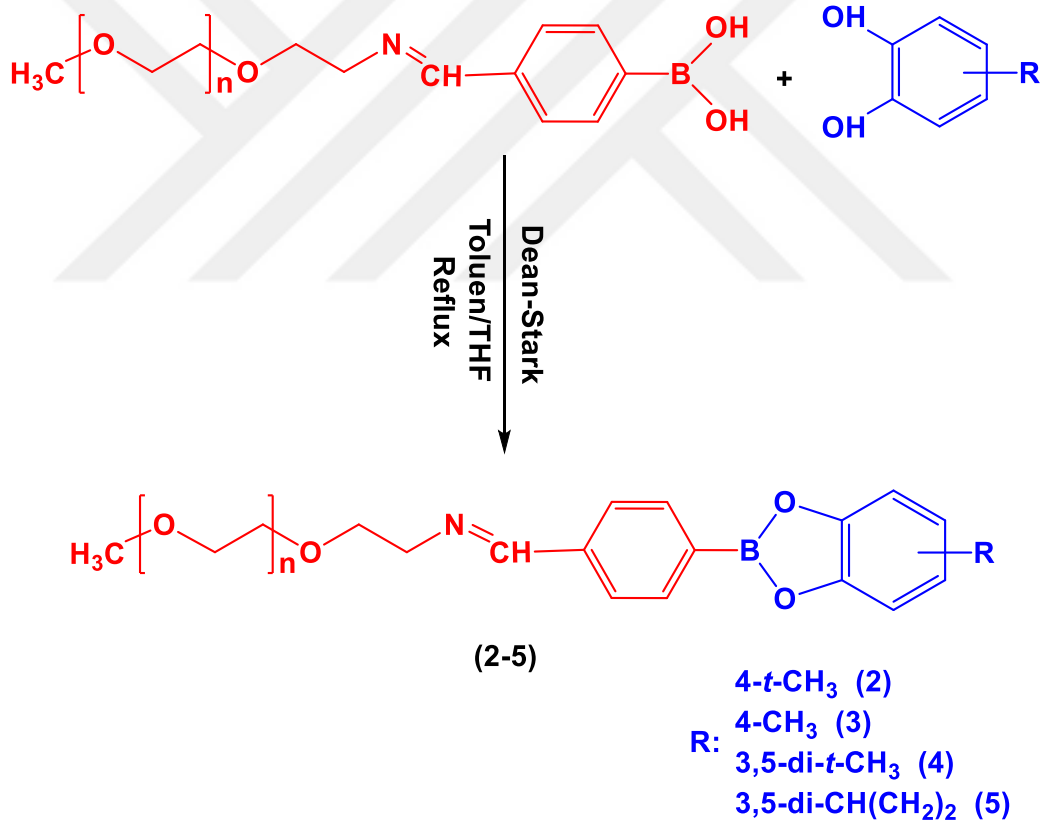
4.3. Üçüncü Grup Bileşiklerin Bulgu ve Tartışmaları

4.3.1. Sentez ve karakterizasyon

Yeni bor bazlı polimerin **(1)** sentezi 4-formilfenilboronik asidin metoksipolietilen glikol aminin 1:1 mol oranında kondenzasyon reaksiyonu ile geri soğutucu altında çözücü olarak etanol kullanılarak gerçekleştirilmiş ve hedeflenen boronik asit bazlı polimer elde edilmiştir (Şekil 4.57). Daha sonra, boronat ester bazlı polimerler **(2-5)** literatürde rapor edilen prosedüre göre (Kilic ve ark., 2020) sentezlendi. Boronat ester temelli polimerlerin **(2-5)** sentezi, bor temelli polimerin **(1)** 4-metilkatekol, 4-*tert*-butilkatekol, 3,5-Di-*tert*-bütilkatekol, 3,5-Diisopropilkatekol ile tepkimesinden elde edilmiştir. Boronat ester temelli polimerler **(2-5)** kuru toluen/tetrahidrofuran çözücüleri içinde 1:1 molar oranlarında kullanılmış olup reaksiyon sırasında ortamdaki suyu uzaklaştırmak için Dean-Stark sistemi kullanıldı (Şekil 4. 58). Sentezi gerçekleştirilen bor temelli polimer **(1)** ve boronat ester temelli polimerleri **(2-5)** saflaştırdıktan sonra farklı spektroskopik yöntemlerle örneğin; LC-MS/MS, FT-IR, UV-Vis, floresans ve NMR (^1H , ^{13}C ve ^{11}B) spektrofotometre cihazları kullanılarak elde edilen ürünlerin yapıları detaylı olarak açıklandı. Ancak, bor bazlı polimer **(1)** ve boronat ester bazlı polimerlerin **(2-5)** sentezi sonucu elde edilen yapıların tek kristalini elde etmek için farklı çözücü sistemleri kullanılmasına rağmen XRD'si gözlenmedi. Öte yandan, spektroskopik analiz sonuçları incelendiğinde bor bazlı polimer **(1)** ve boronat ester bazlı polimerlerin **(2-5)** önerilen yapıyı desteklediği görüldü. Bu çalışma kapsamında hedeflenen ürünlerin sentezi ve yapıları başarılı bir şekilde aydınlatıldı.



Şekil 4.57. Önerilen bor bazlı polimerin (1) yapısı



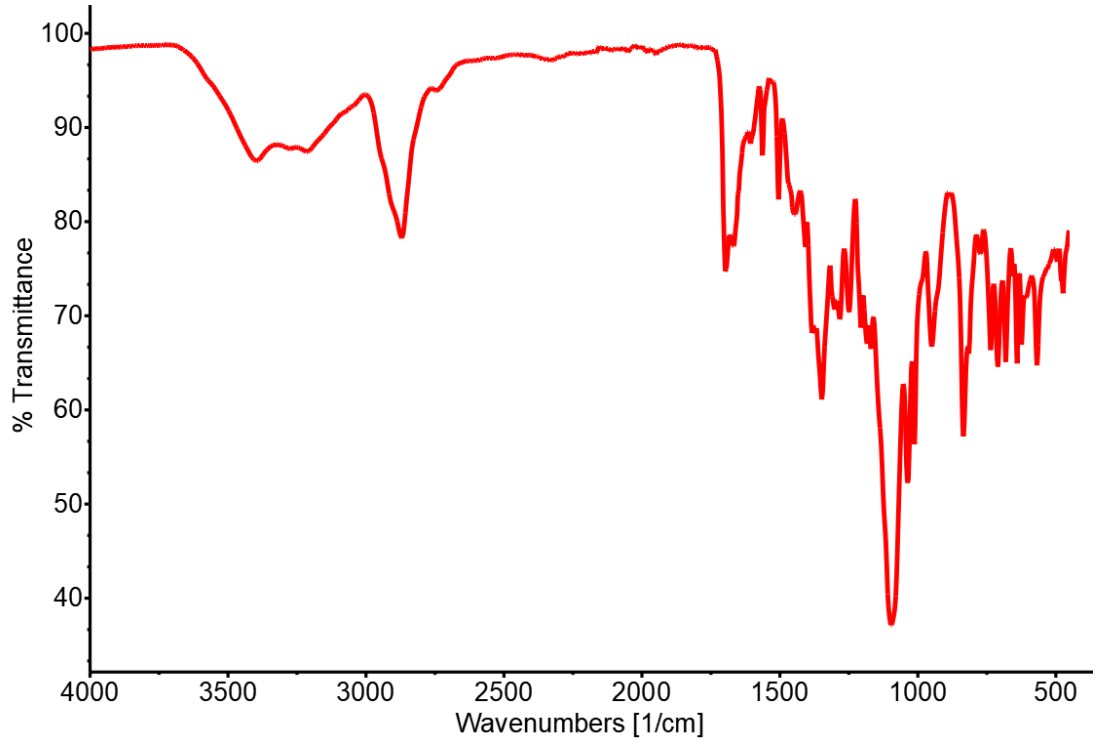
Şekil

4.58. Önerilen boronat ester bazlı polimerlerin (2-5) yapısı

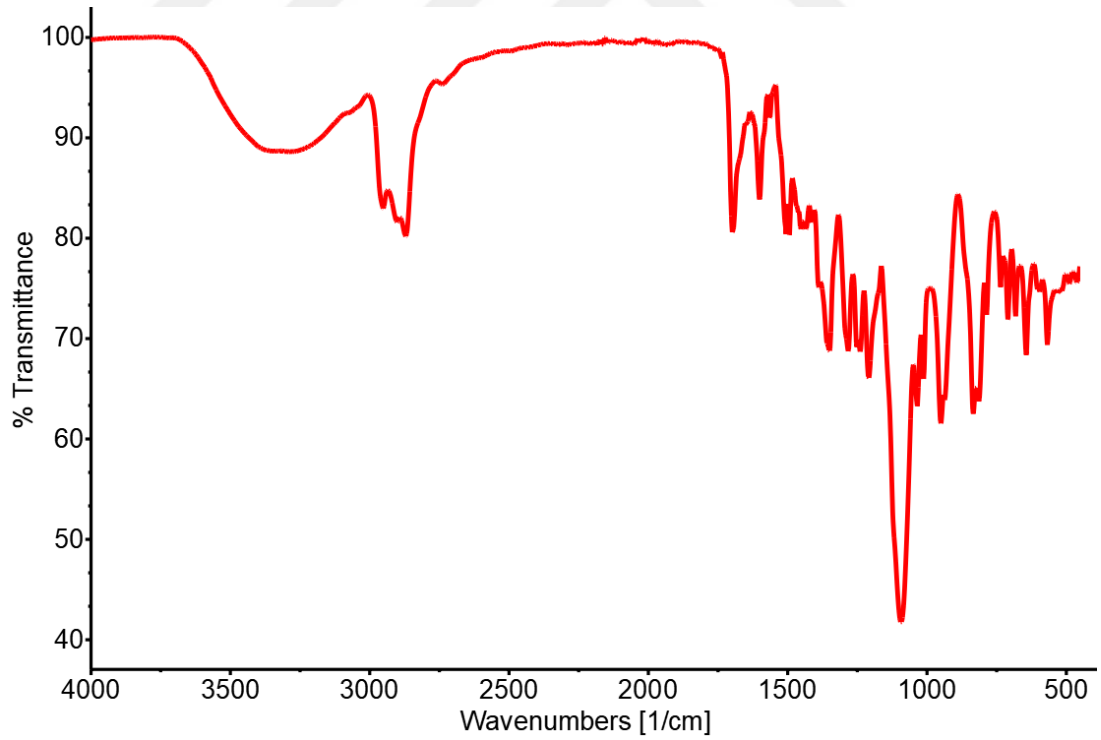
4.3.2. Spektroskopik çalışmalar

Bu çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen bor temelli polimerin (1) ve boronat ester bazlı polimerlerin (2-5) yapıları farklı spektroskopik tekniklerle

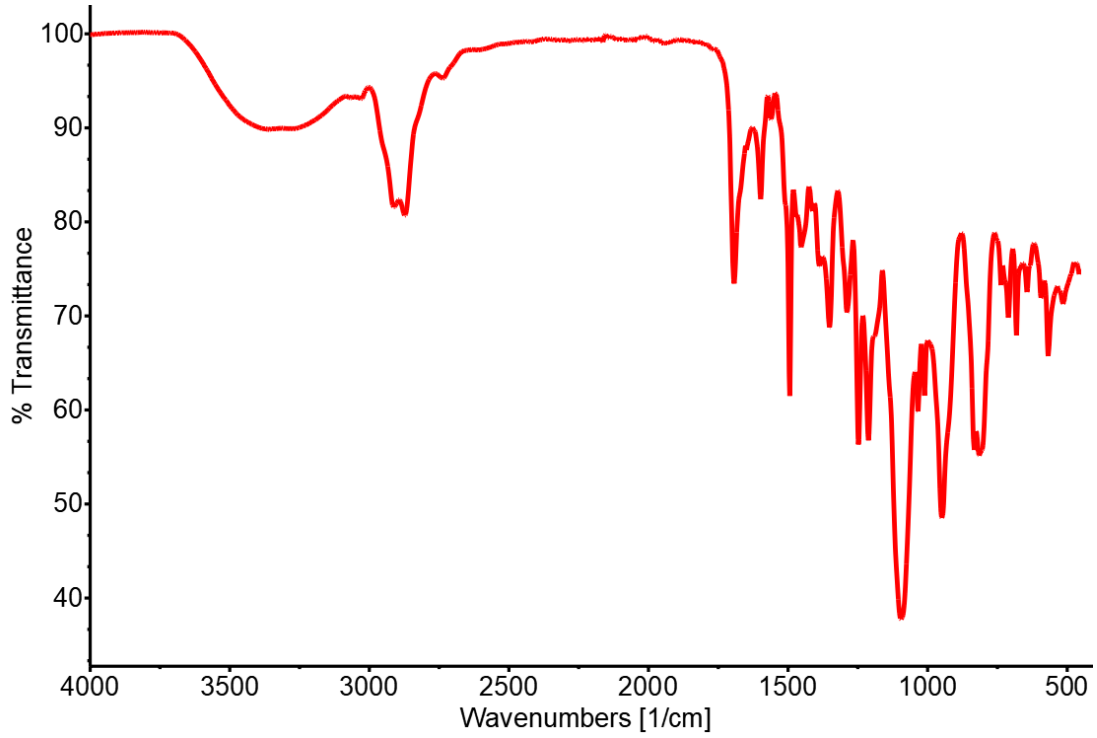
incelendi. Bor temelli polimerin (1) ve boronat ester bazlı polimerlerin (2-5) bağlanma yapısı ilk olarak FT-IR spektroskopisi ile doğrulandı. Elde edilen infrared spektrum verileri Materyal ve Yöntem kısmında ve Şekil 4.59-4.63’de detaylı olarak verilmiştir. Tüm polimerin (1-5) FT-IR verileri incelendiğinde birbirlerine benzer gerilme titreşimleri gösterirler, bu benzerlik muhtemelen bor merkezinin benzer kimyasal ortamından kaynaklanmaktadır. FT-IR spektrumunda bor bazlı polimerin (1) oluştuğunu gösteren ilk bulgular kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-formilfenilboronik asitten kaynaklı $\nu(\text{C}=\text{O})$ grubuna ait gerilme titreşim pikinin kaybolması ve karakteristik bant olarak 1664 cm^{-1} ’de imin $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme bandına ait yeni pikin ortaya çıkması oluşumunu doğrulamaktadır (Jimenez ve ark., 2014; Kilic ve ark., 2021). Bununla birlikte, 4-FPBA omurgasının tipik hidroksil grubu $\nu(\text{-OH})$ bandı, deneysel kısımda gösterildiği gibi FT-IR spektrumunda da $3591\text{-}3107\text{ cm}^{-1}$ ’de açıkça görülmektedir. Boronat ester bazlı polimerlerin (2-5) oluşumu ise bor bazlı polimer (1) ile dioller arasındaki esterleşme reaksiyonu geri soğutucu altında Dean Stark aparatının kullanımı sonucu ortamdaki $\nu(\text{-OH})$ titreşimlerinin ortadan kalkması ile sağlanmıştır. Elde edilen boronat ester bazlı polimerlerin spektrumunda (2-5), esterleşme reaksiyonu sonrası 4-formilfenilboronik asitten kaynaklı $\nu(\text{-OH})$ titreşimlerinin kaybolması ve polimer zincirinde $1361\text{-}1356\text{ cm}^{-1}$ aralığında $\nu(\text{B-O})$ gerilme titreşimine ait yeni piklerinin varlığı oluşumunu doğrulamaktadır (Kilic ve ark., 2020; Kilic ve ark., 2022; Schmidt ve ark., 2021; Yuan ve ark., 2016). Tüm polimerlerin (1-5) FT-IR spektrumlarında aromatik ve alifatik $\nu(\text{C-H})$ gruplarına ait karakteristik piklerin sırasıyla $3072\text{-}3024$ ve $2989\text{-}2814\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkması sentezlenen polimerlerin önerilen yapılarla uyum içinde olduğunu doğrulamaktadır.



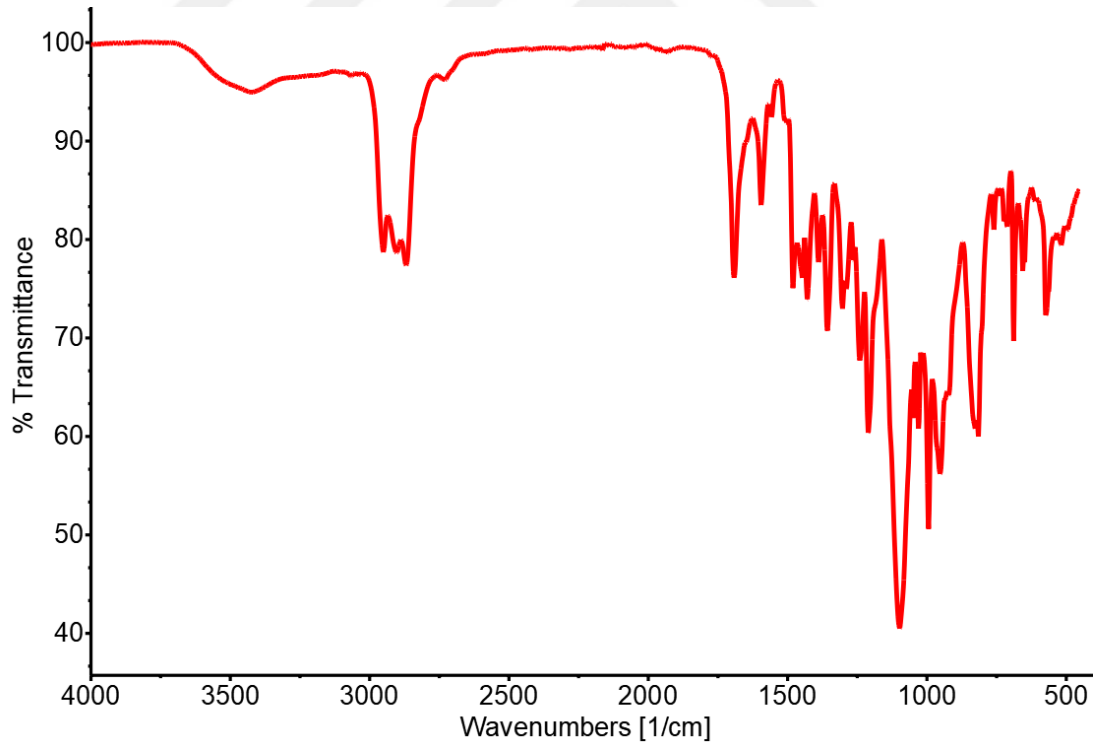
Şekil 4.59. Bor bazlı polimerin (1) FT-IR spekturumu



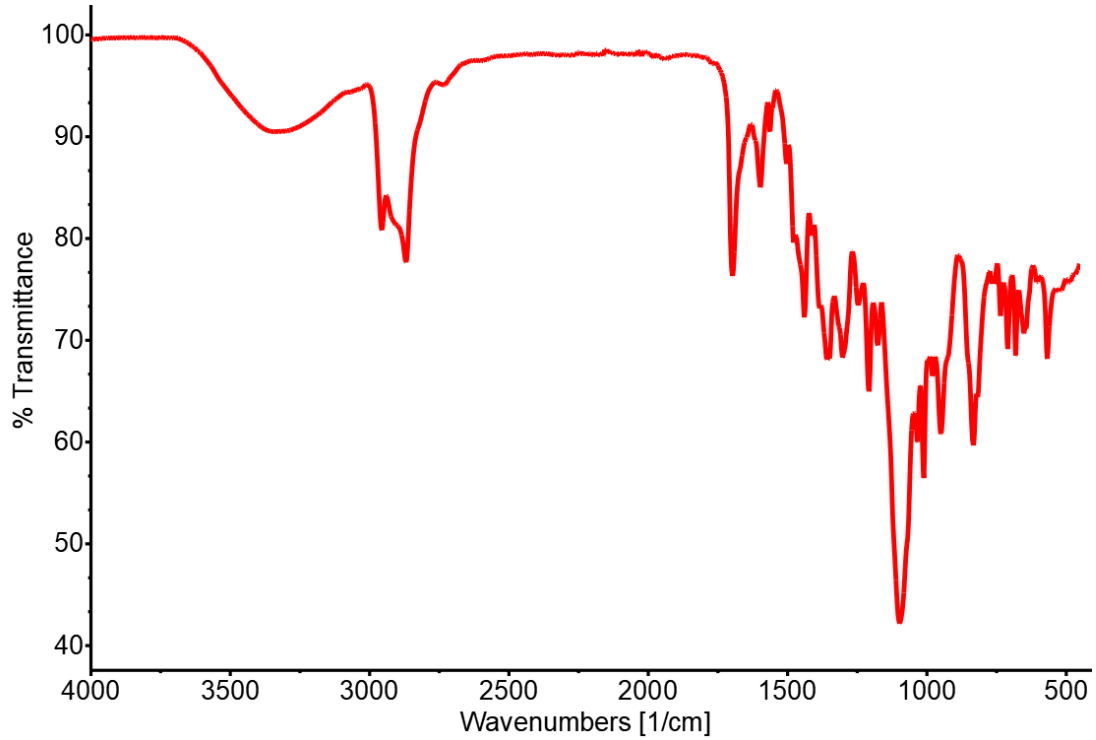
Şekil 4.60. Boronat ester bazlı polimerin (2) FT-IR spekturumu



Şekil 4.61. Boronat ester bazlı polimerin (3) FT-IR spekturumu

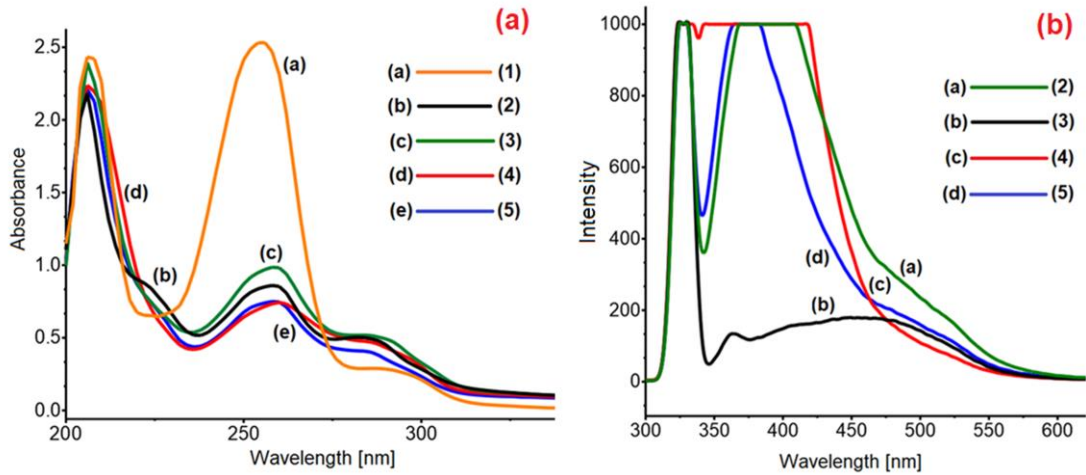


Şekil 4.62. Boronat ester bazlı polimerin (4) FT-IR spekturumu



Şekil 4.63. Boronat ester bazlı polimerin (5) FT-IR spekturumu

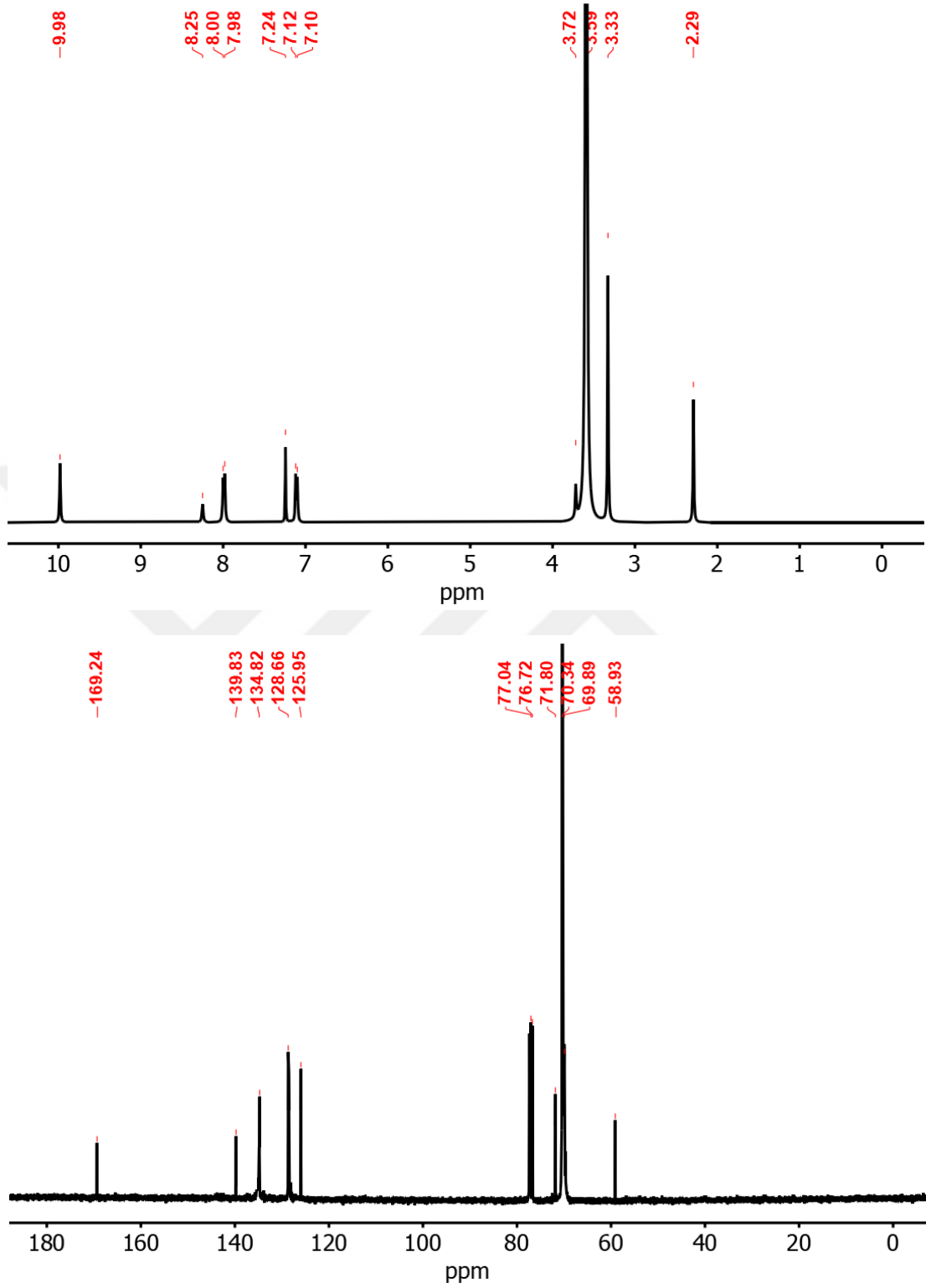
Hedeflenen bor temelli polimer (1) ve boronat ester temelli polimerlerin (2-5) elektronik geçişleri UV-Vis spektroskopisi ile oda koşullarında etil alkol çözücüsünde 200-1100 nm aralığında ölçülmüştür. Tüm bor polimerlerinin UV-Vis spektroskopik sonuçları Materyal ve Yöntem kısmında yer almakta ve Şekil 4.64'de sunulmaktadır. Bor temelli polimer (1) ve buna karşılık gelen boronat ester bazlı polimerlerin (2-5) oda sıcaklıklarında alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelendiğinde 205-295 nm arasında λ_{max} değeri gösterdiği gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bu absorpsiyon bantları, 205-207 nm'de aromatik halkadaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 254-260 nm'de imin grubunun (CH=N) eşleşmemiş elektronlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişine veya 285-295 nm'de π -boş B p-orbital geçişinden kaynaklandığı söylenebilir (Kilic ve ark., 2022; Cheng ve ark., 2013). Ayrıca, bu çalışma kapsamında sentezlenen bor bazlı polimer (1) ve buna karşılık gelen boronat ester bazlı polimerlerin (2-5) oda koşullarında etil alkol içinde floresans spektrokopi ile uyarma ve emisyon dalga boyları ölçülmüştür. Elde edilen floresans spektrum değerleri, Şekil 4.64'de verilmiştir. Floresans spektrumu incelendiğinde, bor bazlı polimer (1) 350 nm'de (λ_{ex}) uyarıldığında 392 ve 438 nm'de emisyon bandı (λ_{em}) gözlemlendi. Aynı şekilde boronat ester bazlı polimerler (2-5) 327 nm'de (λ_{ex}) uyarıldığında 363 ve 515 nm'de emisyon bandı (λ_{em}) gözlemlendi.

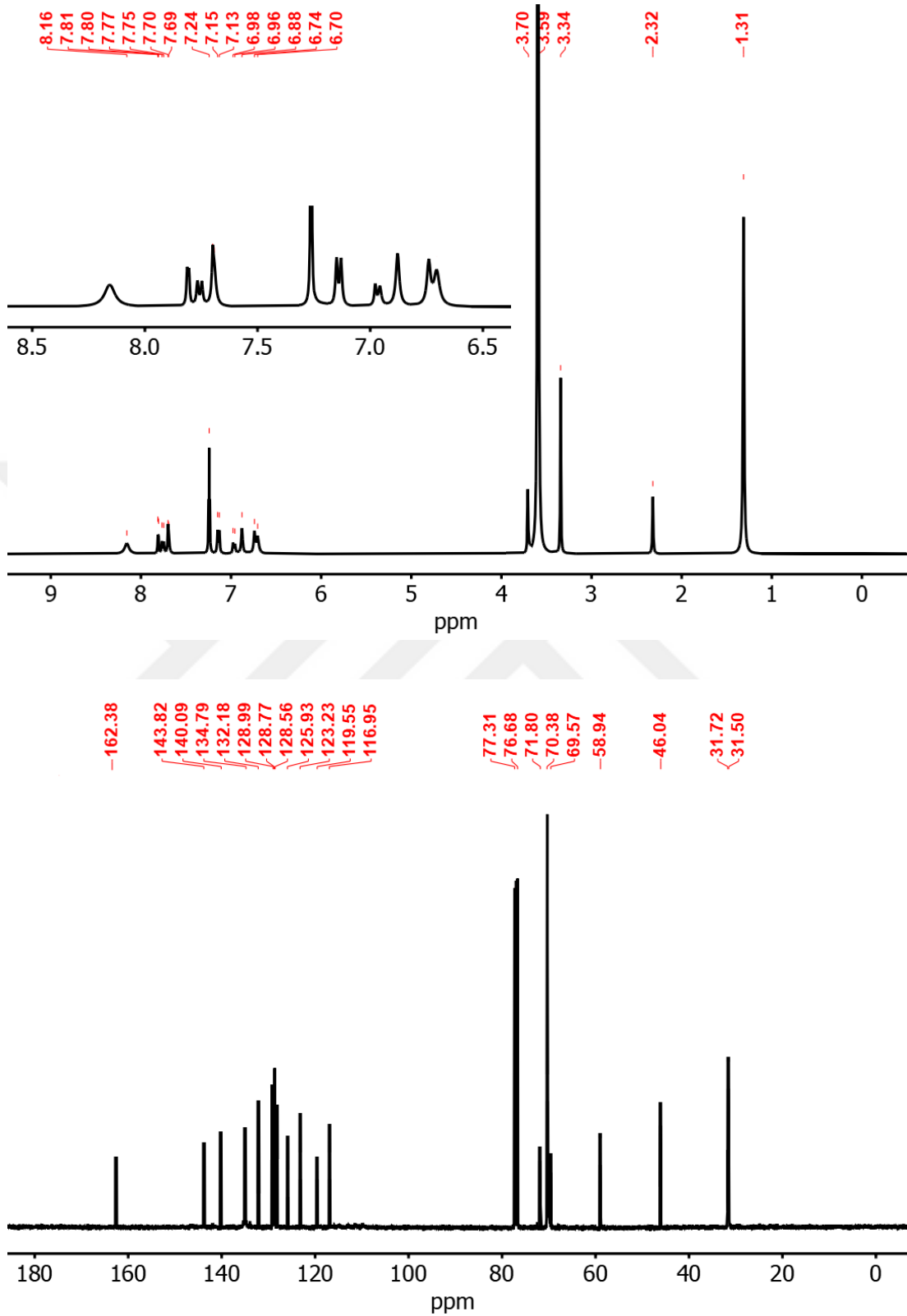


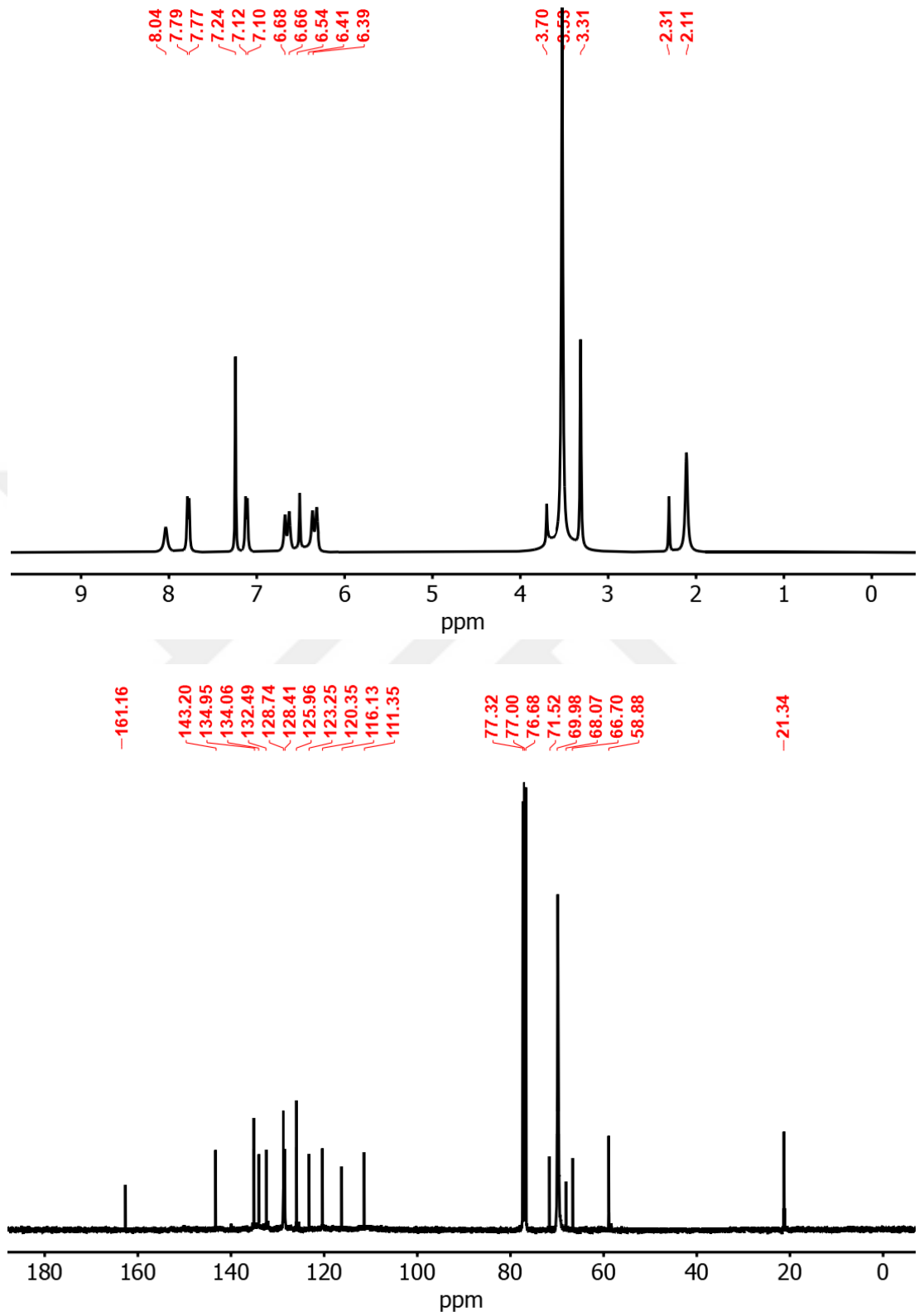
Şekil 4.64. C_2H_5OH içindeki tüm bor polimerlerinin (1-5) UV-Vis (sol taraf) ve floresans (sağ taraf) spektrumları

Sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilen bor temelli polimer (1) ve bu polimerin 1,2-diol grupları arasında bağ oluşumu sonucu elde edilen boronat ester temelli polimerlerin (2-5) yapıları NMR spektroskopisi tekniği kullanılarak detaylı olarak açıklandı. Bu tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen bor temelli polimer (1) ve boronat ester temelli polimerlerin (2-5) 1H , ^{13}C ve ^{11}B NMR spektrumları $CDCl_3$ içerisinde alınmıştır. Elde edilen NMR spektrum sonuçları Materyal ve Yöntem ile Şekil 4.65-4.69'de detaylı olarak sunulmuştur. Bor bazlı polimer (1) ile karşılık gelen katekol ile işlevselleştirilmiş boronat ester bazlı polimerler (2-5) arasındaki spesifik fark katekol grubundan kaynaklanan yeni kimyasal kayma değerlerinin oda sıcaklığında elde edilen NMR spektrumlarında ortaya çıkmasıyla kanıtlanmıştır. Bor bazlı polimerin (1) oluşumu, 4-FPBA'nın metoksipolietilen glikol amin ile reaksiyonunun bir sonucu olarak 4-FPBA'da bulunan aldehit grubuna ($HC=O$) ait kimyasal kaymaların hem 1H hem de ^{13}C NMR'da kaybolması ve onun yerine imin ($HC=N$) grubuna ait yeni karakteristik kimyasal kaymaların ortaya çıkması ile kanıtlanmıştır. Bor bazlı polimerin (1) 1H NMR spektrumu incelendiğinde bu polimerin oluşumunu 4-Formilfenilboronik asitte bulunan aldehit grubuna ($HC=O$) ait kimyasal kaymanın kaybolması ve 8.25 ppm'de imin grubuna ($HC=N$) ait yeni kimyasal kaymanın ortaya çıktığı gözlenmiştir (Kilic ve ark., 2021). Öte yandan, 4-formilfenilboronik asidin $Ar-B(OH)_2$ ve $(Ar-CH)$ gruplarına ait piklerin 9.98 ve 7.99-7.11 ppm'de gözlemlenen singlet ve dublet sinyallerin ortaya çıkmış olması hedeflenen bor temelli polimerin (1) oluştuğunun kanıtıdır. Ayrıca, metoksipolietilen

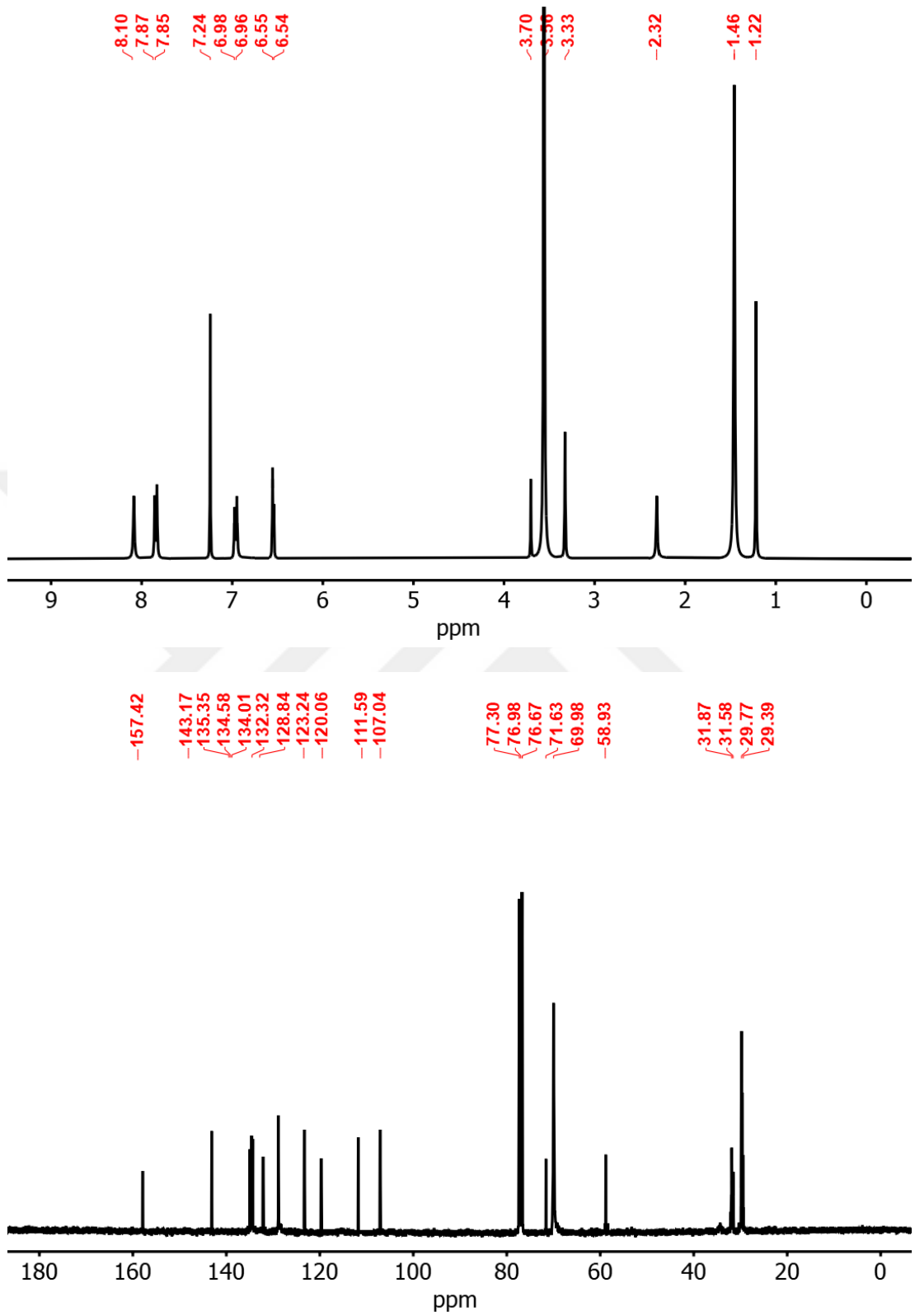
glikol amin üzerinde bulunan alifatik gruplara ait protonların kimyasal kayma değerleri 3.72-2.29 ppm aralığında singlet olarak gözlemlendi. Bu yeni kimyasal kaymaların ortaya çıkışı bor temelli polimerin **(1)** oluştuğunu desteklemektedir. Bor temelli polimerin **(1)** ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde sonuçların ^1H NMR çalışmaları ile uyumlu olduğu görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda 4-formilfenil boronik asitte bulunan aldehitin karbonil ($\text{HC}=\text{O}$) karbonunun kaybolması, onun yerine 169.24 ppm'de imin ($\text{HC}=\text{N}$) grubuna ait yeni karakteristik karbon rezonansının ortaya çıkması bor bazlı polimerin **(1)** oluşumunun en önemli kanıtıdır (Kilic ve ark., 2021; Şen, 2019). Bununla birlikte, 139.83-125.95 ppm aralığında ortaya çıkan karbon sinyallerinin boronik asitin aromatik karbonlarına ($\text{Ar}-\text{CH}$) ait olduğu ve 76.72-58.93 ppm aralığında ortaya çıkan karbon sinyallerinde metoksipolietilen glikol aminin alifatik karbonlarına ($\text{Alif}-\text{CH}$) ait olduğu doğrulandı bu da hedeflenen bor bazlı polimerin **(1)** sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin kanıtıdır. Katekol ile işlevselleştirilmiş boronat ester temelli polimerlerin **(2-5)** ^1H NMR spektrumlarında incelendiğinde, 1,2-diol grubunun proton sinyallerinin olmaması, reaksiyon sonucunda B-O bağının oluştuğunu kanıtlamaktadır. Bununla birlikte, farklı katekol gruplarından kaynaklanan $\delta=7.95\text{-}6.39$ ppm aralığında ortaya çıkan singlet, dublet veya multipler sinyallerinin varlığı sentezi gerçekleştirilen polimerlerin aromatik protonlarına ($\text{Ar}-\text{CH}$) ait olduğu ve bu da beklendiği gibi boronat ester bazlı polimerlerin **(2-5)** oluşumunu desteklediği görülmektedir. Ayrıca, katekol gruplarının alifatik protonlarının kimyasal kayma değerleri 2.11-1.22 ppm aralığında singlet veya dublet olarak ortaya çıkması bu polimerlerin oluşumunu doğrulamaktadır (Kilic ve ark., 2022). Bütün bunlara ek olarak boronat ester temelli polimerlerin **(2-5)**, diğer gruplardan kaynaklanan kimyasal kayma değerleri bu polimerlerin oluşumunu desteklemekte ve önerilen yapılarla oldukça uyumlu olduğu göstermiştir. Aynı şekilde boronat ester temelli polimerlerin **(2-5)** ^{13}C NMR spektrumu değerlendirildiğinde sonuçların ^1H NMR çalışmaları ile uyumlu olduğu görülmüştür. Boronat ester bazlı polimerlerin **(2-5)** ^{13}C NMR spektrumlarında, tüm polimerlerin aromatik karbonları ($\text{Ar}-\text{CH}$) için 143.82-107.04 ppm aralığında karbon sinyalleri ortaya çıkmış ve alifatik karbonlar ($\text{Alif}-\text{CH}$) için de 71.83-21.34 ppm aralığında karbon sinyalleri gözlemlenmiştir. Elde edilen bu veriler boronat ester temelli polimerlerin **(2-5)** başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamaktadır.

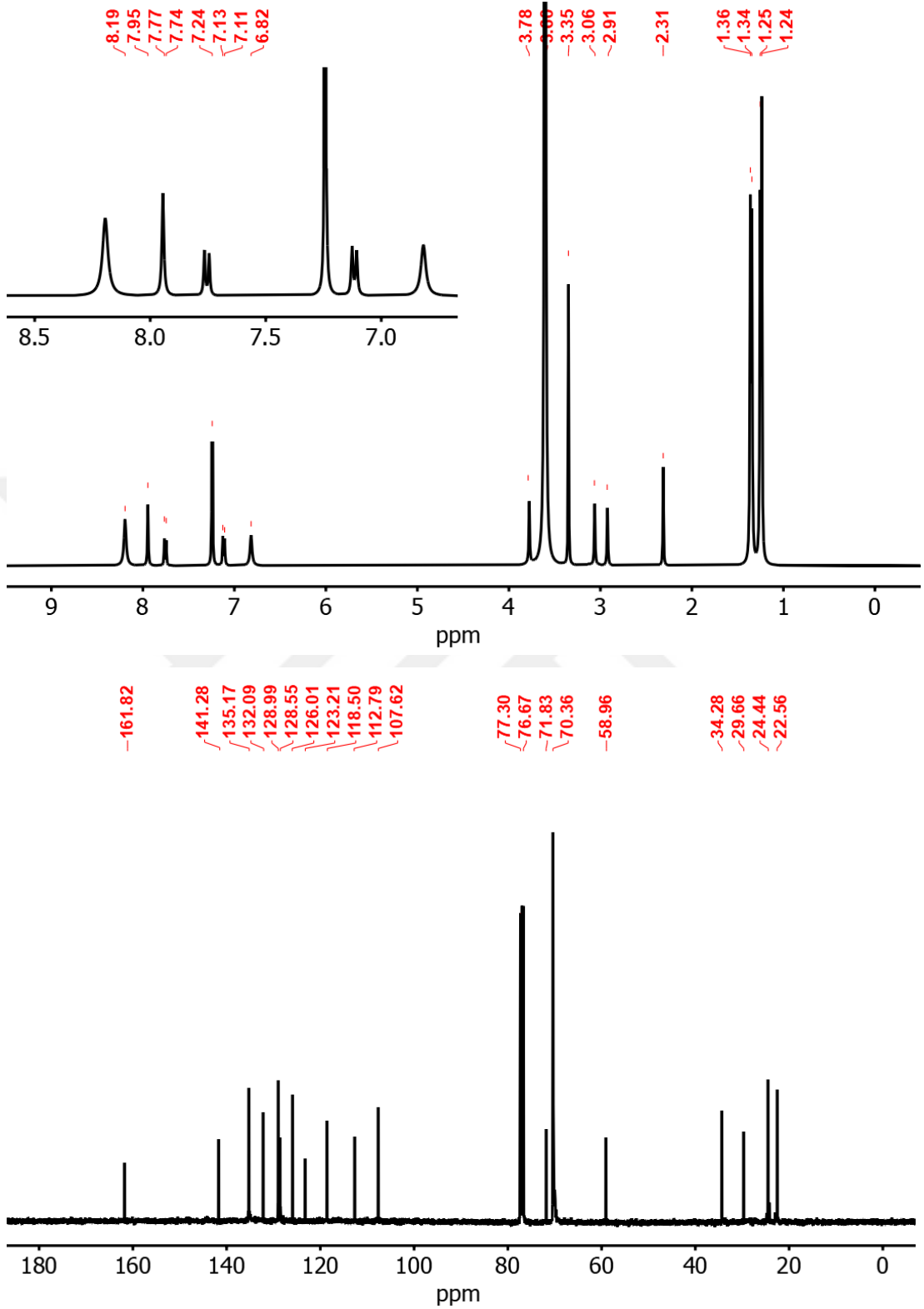
Şekil 4.65. Bor bazlı polimerin (1) ^1H ve ^{13}C NMR spekturumu

Şekil 4.66. Boronat ester bazlı polimerin (2) ^1H ve ^{13}C NMR spekturumu



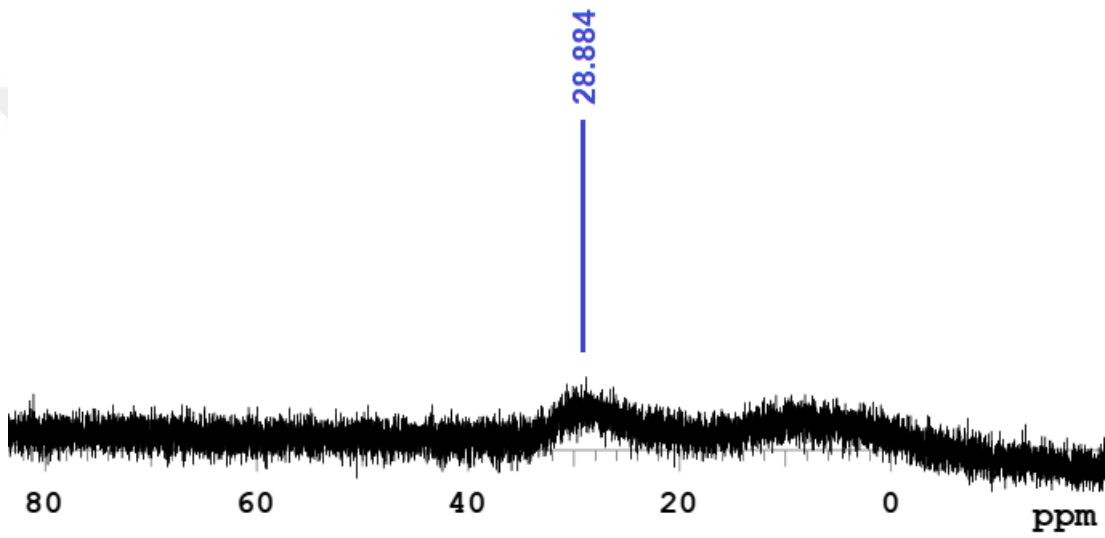
Şekil 4.67. Boronat ester bazlı polimerin (3) ¹H ve ¹³C NMR spekturumu

Şekil 4.68. Boronat ester bazlı polimerin (4) ^1H ve ^{13}C NMR spekturumu

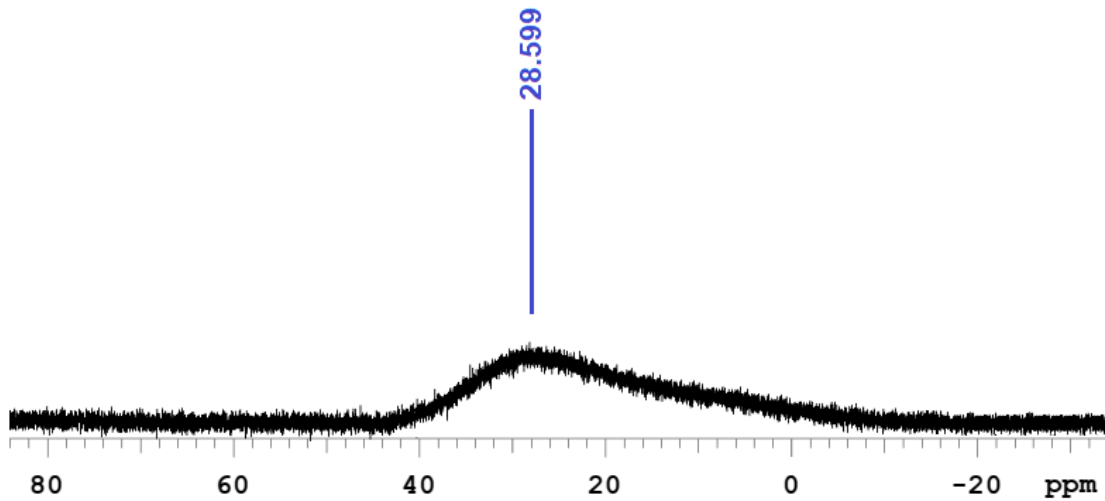
Şekil 4.69. Boronat ester bazlı polimerin (5) ¹H ve ¹³C NMR spekturumu

Sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilen boronat ester temelli polimerlerin (2-5) ¹H ve ¹³C NMR'nın yanı sıra ¹¹B NMR spektroskopisi tekniği ile de incelendi.

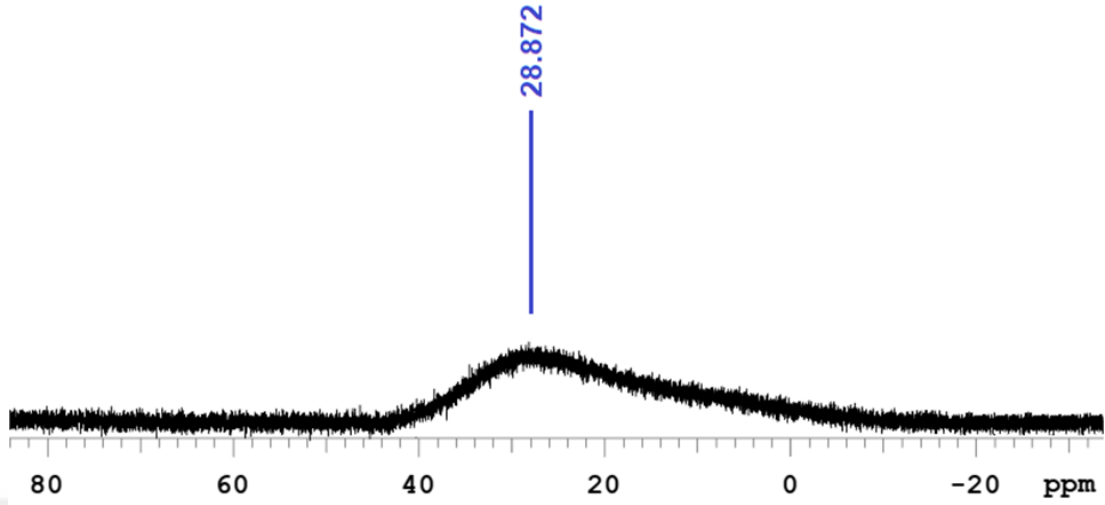
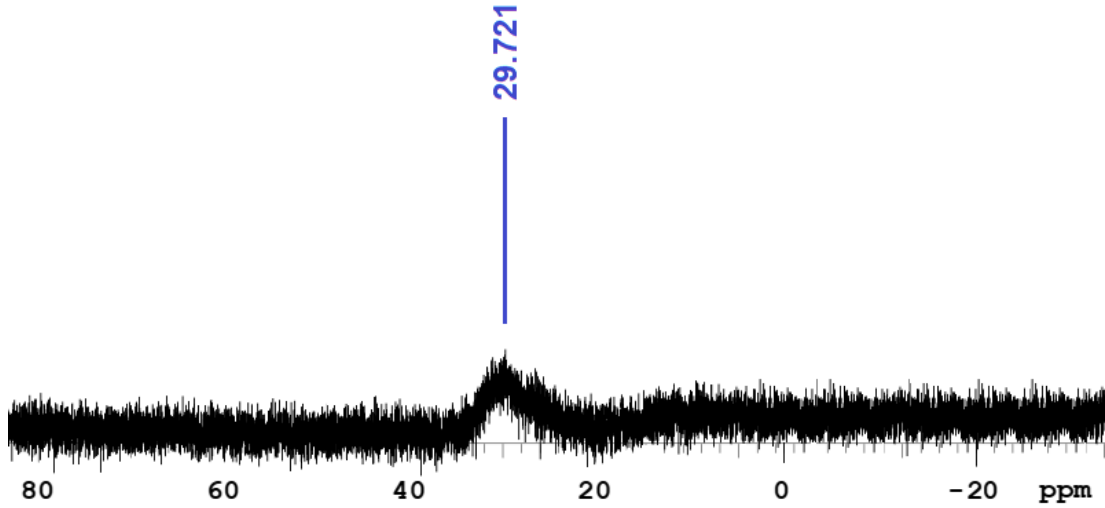
^{11}B NMR spektrumu bu polimerlerin trigonal düzlemsel bir geometriye sahip olduğuna dair güçlü bir gösterge sağladığı için ^{11}B NMR analizi yapıldı. CDCl_3 çözücüsünde alınan boronat ester bazlı polimerlerin (2-5) ^{11}B NMR spektrumunda, bor merkezi için benzer kimyasal ortam nedeniyle $\delta = 29.72\text{-}28.60$ ppm aralığında görülen geniş pikin boronat ester bazlı polimerlerin (2-5) oluştuğunu (Şekil 4.70-4.73) ve bu polimerlerin trigonal düzlemsel bir geometriye sahip olduğunu göstermektedir (Sahoo ve ark., 2020).



Şekil 4.70. Boronat ester bazlı polimerin (2) ^{11}B NMR spekturumu

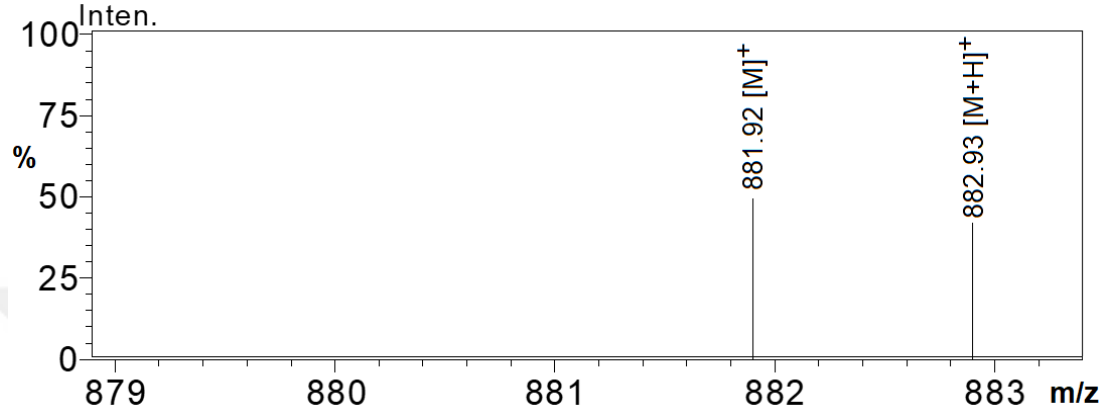


Şekil 4.71. Boronat ester bazlı polimerin (3) ^{11}B NMR spekturumu

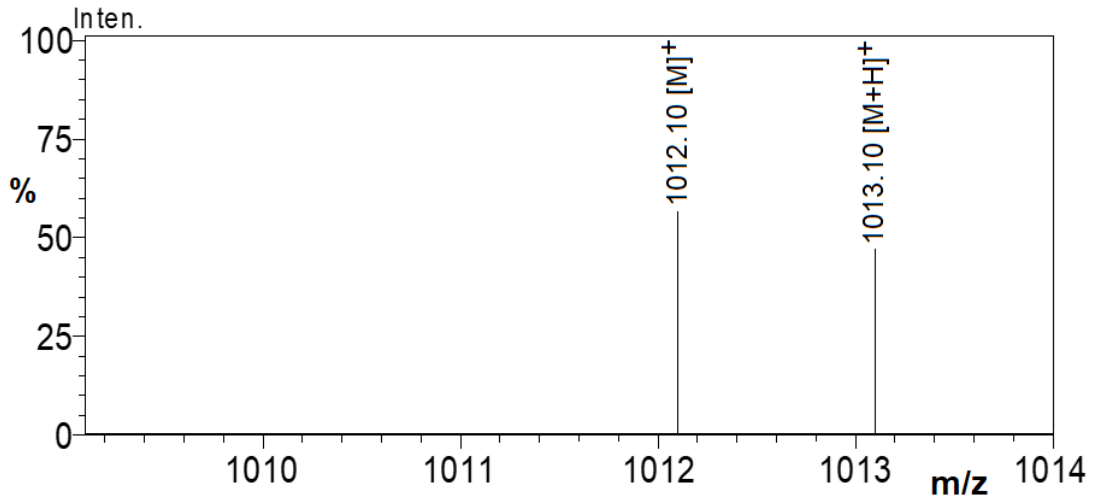
Şekil 4.72. Boronat ester bazlı polimerin (4) ^{11}B NMR spekturumuŞekil 4.73. Boronat ester bazlı polimerin (5) ^{11}B NMR spekturumu

Bor temelli polimer (1) ve boronat ester temeli polimerlerin (2-5) oluştuğunu gösteren diğer bir spektroskopik yöntem ise LC-MS/MS spektrofotometresidir. Doğal bor atomunun iki izotopu olduğundan, bu yapıların oluşumu sırasıyla $[\text{M}]^+$ ve $[\text{M}+1]^+$ moleküler iyon pikini gösteren LC-MS/MS analizi ile doğrulanmıştır. Elde edilen LC-MS/MS spektrum sonuçları Materyal ve Yöntem kısmı ve Şekil 4.74-4.78’de sunulmaktadır. Bu spektral sonuçlar ışığında, temelli polimer (1) için $m/z = 881.92$ $[\text{M}]^+$ ve 882.93 $[\text{M}+\text{H}]^+$ iyon piki sergilediği gözlemlendi. Öte yandan, boronat ester temelli polimerlerin (2-5) LC-MS/MS iyon pikleri sırasıyla (2) için $m/z = 1012.10$

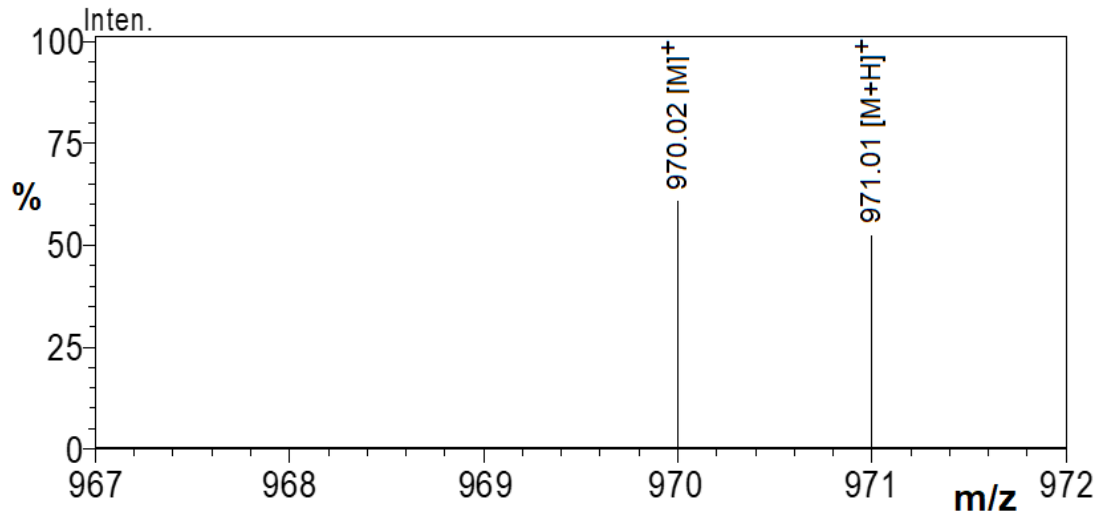
$[M]^+$ ve 1013.10 $[M+H]^+$, **(3)** için $m/z = 970.02 [M]^+$ ve 971.01 $[M+H]^+$, **(4)** için $m/z = 1068.20 [M]^+$ ve 1069.20 $[M+H]^+$, **(5)** için $m/z = 1040.15 [M]^+$ ve 1041.15 $[M+H]^+$ ortaya çıktığı gözlemlendi. Elde edilen LC-MS/MS spektroskopi sonuçları incelendiğinde bor bazlı polimerin **(1)** ve boronat ester bazlı polimerlerin **(2-5)** önerilen yapıları desteklediği gözlemlendi.



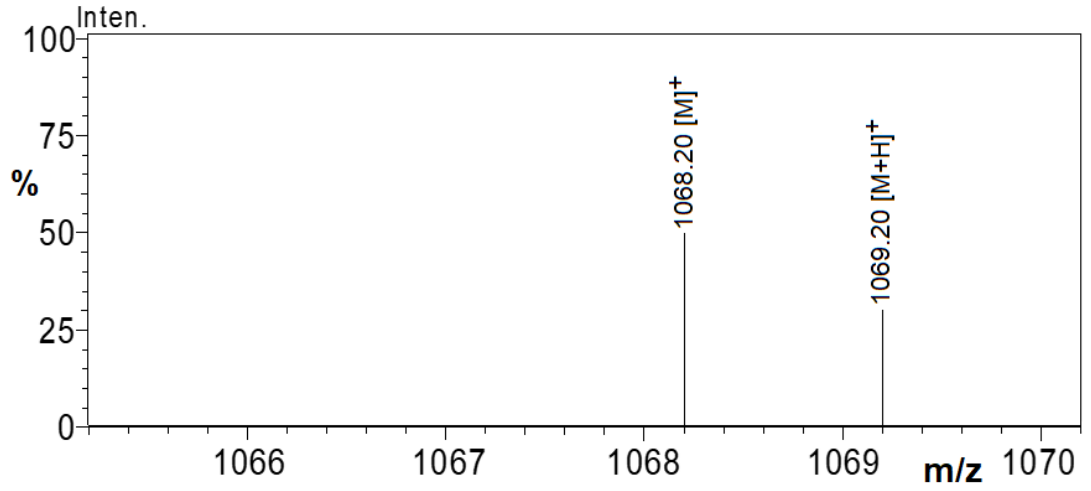
Şekil 4.74. Bor bazlı polimerin **(1)** LC-MS/MS spekturumu



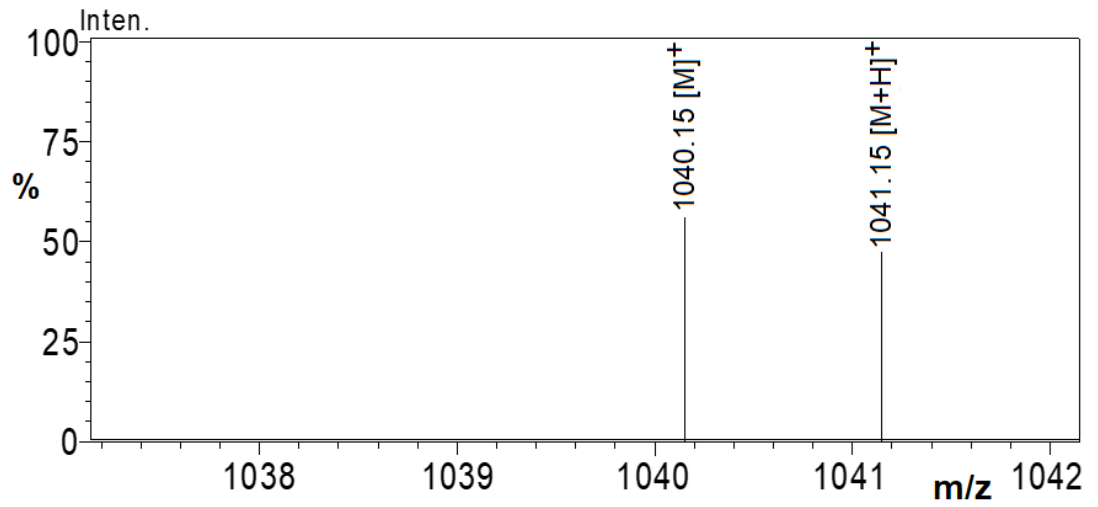
Şekil 4.75. Boronat ester bazlı polimerlerin **(2)** LC-MS/MS spekturumu



Şekil 4.76. Boronat ester bazlı polimerlerin (3) LC-MS/MS spekturumu



Şekil 4.77. Boronat ester bazlı polimerlerin (4) LC-MS/MS spekturumu



Şekil 4.78. Boronat ester bazlı polimerlerin (5) LC-MS/MS spekturumu

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Organobor bileşikleri, kendilerine özgü özellikleri nedeniyle erişilebilir karmaşık molekülerin yapı iskeletlerini geliştirmede muazzam bir etkiye sahip olması nedeniyle son zamanlarda giderek önemi artmaktadır. Bu sınıfın önemli üyelerinden biri hale gelen bor içeren salen ligandları ve boronat esterlerin üç ve dört koordinasyonlu kompleks oluşturma yetenekleri nedeniyle, organik sentezlerde ve bor kimyasında ilgi çekici hale gelmektedir. Bununla birlikte bu bileşiklerin polimer kimyası alanında da önemli rol oynadığı bilinmektedir. Bu zamana kadar bor polimerlerin sentezinin zor olduğu ve bu bileşiklerin yeterince kararlı olmadığı düşünülüp sentezlenememiş olsa da son zamanlarda yapılan kaynak taramaları sonucunda bunun önüne geçildiği görülmektedir. Yapılan çalışmalarda görüyoruz ki yüksek moleküler ağırlıklı bor içeren polimerlerin kontrollü/canlı polimerizasyon, halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve diğer polimerizasyon teknikleri yoluyla uygun veya zorlayıcı koşullar altında uzun süreler boyunca mükemmel bir şekilde sentezlenebildiği ve kararlı olduğunu açıkça görülmektedir. Bor içeren salen ligandları, boronat esterler ve bor grupları içeren fonksiyonel polimerin kendilerine özgü özellikleri nedeniyle genellikle yeni polimer (kopolimer gibi) ve malzemelerin sentezinde başlangıç maddesi olarak, bazı reaksiyonlarda katalizör olarak, iyon değiştirici madde olarak, güneş pillerinde, hücre ve enzimlerde destek maddesi olarak kullanılması nedeniyle günümüzde giderek ilgi görmeye devam etmektedir. Ayrıca bor bileşikleri kapsamlı endüstriyel uygulamalar için ketonların karşılık gelen alkollere indirgenmesinin gelecekteki gelişimi hakkında transfer hidrojenasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanımları nedeniyle de dikkat çekmektedir. Bu kapsamda bu tez çalışmasında farklı mimariye sahip bor bileşikleri ve bor içeren polimerler sentezlendi ve farklı spektroskopik analizlerle yapıları aydınlatıldı.

Bu tez çalışmasında ilk olarak yeni üç ve dört koordinasyonlu bor içeren biyolojik olarak parçalanabilen poli(ϵ -kaprolakton) ve poli(L-laktid) polimerleri üretmek için sürekli bir üretim süreci oluşturmaktı. Bu kapsamda, yapıları iyi tanımlanmış boronat ester (**1**) ve üç koordinasyonlu bor bazlı biyobozunur poli(ϵ -

kaprolakton) (PCL) (2) ve poli(L-laktid) (PLLA) (3) polimerleri ve bunların B←N koordinasyon bağları içeren (PCL-B←N) (4, 5, 6) ve (PLLA-B←N) (7, 8, 9) dört koordinasyonlu formları sentezlendi. Daha sonra hem PCL hem de PLLA bor analogları farklı spektroskopik tekniklerle detaylı olarak karşılaştırıldı. Tüm bor bazlı biyobozunur polimerler, CH₂Cl₂ çözeltisinde neredeyse aynı yoğun floresans özellikleri sergilediği gözlemlendi PCL-B (2) iki aşamalı bir bozunma mekanizması gösterirken, diğer polimerler tek aşamalı bir bozunma mekanizması sergilemiştir. SEM görüntüleri, boronat esterin PCL ve PLLA matrisinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir.

Bu tez çalışmasının ikinci kısmında, bor içeren salen ligandları (1 ve 2) ve dört koordinasyonlu bor bazlı polimer (1a-b ve 2a-b) katalizörlerin asetofenon ve türevlerinden hidrojen transfer reaksiyonundaki aktivitesi, gelecekteki gelişmelere ışık tutmak için araştırıldı. Bu amaçla ilk olarak 4-Formilfenilboronik asidin farklı aminlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucunda bor içeren salen ligandları (1 ve 2) sentezlendi. Daha sonra, bir Dean-Stark cihazı kullanılarak, bor içeren salen ligandları (1 ve 2), pentaeritritol ve piridil ligandları ile dört koordinasyonlu bor bazlı polimer (1a-b ve 2a-b) sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen maddelerin moleküler yapıları FT-IR, UV-Vis, NMR, LC-MS/MS spektrumu ve elementel analiz ile açıklandıktan sonra organobor katalizörleri olarak keton indirgemesinin transfer hidrojenasyonu açısından değerlendirilmiştir. Karşılık gelen ikame edilmiş ikincil alkoller, incelenen organoboron katalizörlerinin asetofenon ve türevlerinden hidrojen transfer reaksiyonu ile yüksek verimlerde elde edildi. Ancak sterik olarak devre dışı bırakılmış 2, 3, 4, 5, 6-pentametilasetofenon'da reaksiyonun oluşmadığı gözlemlendi.

Bu tez çalışmasında son olarak, yeni bor bazlı polimerin (1) ve boronat ester bazlı polimerlerin (2-5) sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen polimerlerin yapılarını NMR (¹H, ¹³C ve ¹¹B), LC-MS/MS spektrometre, FT-IR, UV-Vis absorbans spektroskopisi ve floresans spektroskopisi ile detaylı olarak ele alındı. Sentezi gerçekleştirilen bor bazlı polimer (1) ve boronat ester bazlı polimerlerin (2-5) kolaylıkla sentezlenebileceğini ve trigonal yapıda olduklarını göstermektedir.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında sentezlenen polimer grup içeren bor bileşiklerinin önemli katalitik sonuçlar gösterdiği ortaya çıkmıştır. Elde edilen bu sonuçlar neticesinde bu polimerlerin gelecekte bilimsel ve pratik uygulamalarda daha geniş bir yelpazede kullanılma potansiyeline sahip olacağını düşünüyoruz. Bununla birlikte bu tez gelecekte daha üst düzey araştırmaların yapılabilmesi için bilimsel çalışmalara ışık tututacağı ve yeni araştırmacıların yetişmesine imkân sağlayacağı açıktır.



KAYNAKLAR

- ABD-EL-AZIZ, A. S., CARRAHER, C. E., PITTMAN, C. U., and ZELDIN, M., 2009. Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements, Volume 9: Supramolecular and Self-Assembled Metal-Containing Materials, (6. Boronate-Linked Materials: Ranging from Amorphous Assemblies to Highly Structured Networks (RAMBO, B. M., TILFORD, R. W., LANNI, L. M., LIU, J., and LAVIGNE, J. J.)). John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, NJ, 552pp.
- ABD-EL-AZIZ, A. S., CARRAHER, C. E., PITTMAN, C. U., and ZELDIN, M., 2007. Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements: Volume 8: Boron-Containing Polymers. John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, NJ, 206pp.
- AGUIRRE-CHAGALA, Y. E., SANTOS, J. L., AGUILAR-CASTILLO, B. A., and HERRERA-ALONSO M., 2014. Synthesis of Copolymers from Phenylboronic Acid-Installed Cyclic Carbonates. *ACS Macro Lett.*, 3, 4, 353-358.
- ALAHMADI, A.F., LALANCETTE, R.A., and JAKLE, F., 2018. Highly Luminescent Ladderized Fluorene Copolymers Based on B-N Lewis Pair Functionalization. *Macromol. Rapid Commun.*, 39 (22),1800456.
- BABCOCK, L., and PIZER, R., 1980. Dynamics of boron acid complexation reactions. Formation of 1:1 boron acid-ligand complexes. *Inorg. Chem.*, 19(1), 56-61.
- BELANGER, M.C., ZHUANG, M., BALL, A.G., RICHEY, K.H., DEROSA, C.A., FRASER, C.L., and POMPANO, R. R., 2020. Labelling primary immune cells using bright blue fluorescent nanoparticles. *Biomater. Sci.*, 8, 1897-1909.
- BHATI, P., AHUJA, R., SRIVASTAVA, A., SINGH, P. S., VASHISTH, P., and BHATNAGAR, N., 2020. Physicochemical characterization and mechanical performance analysis of biaxially oriented PLA/PCL tubular scaffolds for intended stent application. *SN Appl. Sci.*, 2, 2089.
- BOSCH, L. I., FYLES, T. M., and JAMES, T. D., 2004. Binary and ternary phenylboronic acid complexes with saccharides and Lewis bases. *Tetrahedron*, 60(49), 11175-11190.
- BRANGER, C., LEQUAN, M., LEQUAN, R. M., LARGE, M., and KAJZAR, F., 1997. Polyurethanes containing boron chromophores as sidechains for nonlinear optics. *Chemical physics letters*, 272, 265-270.
- CAMBRE, J. N. and SUMERLIN, B. S., 2011. Biomedical applications of boronic acid polymers *Polymer*, 52(21), 4631-4643.
- CAO, J., LIU, S., CHEN, Y., SHIAB, L., and ZHANG, Z., 2014. Synthesis of end-functionalized boronic acid containing copolymers and their bioconjugates with rod-like viruses for multiple responsive hydrogels. *Polym. Chem.*, 5, 5029-5036.
- CASTARLENAS, R., ESTERUELAS, M. A., and ONATE, E., 2008. Preparation, X-ray Structure, and Reactivity of an Osmium-Hydroxo Complex Stabilized by an N-Heterocyclic Carbene Ligand: A Base-Free Catalytic Precursor

- for Hydrogen Transfer from 2-Propanol to Aldehydes. *Organometallics*, 27, 3240-3247.
- CEYLAN, Ü., YALCIN, S., KILIC, A., AYTAR, E., and AYGUN, M., 2021. Design, spectroscopy, quantum chemical study and Hirshfeld analysis of single crystal ferrocene-based boronate ester. *Journal of Molecular Structure*, 1243, 130767.
- CHENG, J., WEI, K., MA, X., ZHOU, X., and XIANG, H., 2013. Synthesis and photophysical properties of colorful salen-type schiff bases. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(32), 16552-16563.
- CHRISTINAT, N., 2008. Self-Assembly of Boron-Based Supramolecular Structures, École Polytechnique Fédérale De Lausanne, À La Faculte Sciences De Base, Programme Doctoral En Chimie Et Génie Chimique, Suisse, 212s.
- CHRISTINAT, N., CROISIER, E., SCOPELLITI, R., CASCELLA, M., RÖTHLISBERGER, U., and SEVERIN, K., 2007. Formation of Boronate Ester Polymers with Efficient Intrastrand Charge-Transfer Transitions by Three-Component Reactions. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5177-5181.
- CHRISTINAT, N., SCOPELLITI, R., and SEVERIN, K., 2004. A new method for the synthesis of boronate macrocycles. *Chem. Commun.*, 10, 1158-1159.
- CHRISTINAT, N., SCOPELLITI, R., and SEVERIN, K., 2007. Multicomponent Assembly of Boron-Based Dendritic Nanostructures. *J. Org. Chem.*, 72(6), 2192-2200.
- CHUJO, Y., 1997. Hydroboration, haloboration and phenylboration polymerizations. *Macromol. Symp.*, 118(1) 111-116.
- CHUJO, Y., TOMITA, I., and SAEGUSA, T., 1992. Allylboration polymerization. 1. Synthesis of boron-containing polymers by the reaction between triallylborane and dicyano compounds. *Macromolecules*, 25(11) 3005-3006.
- CHUJO, Y., TOMITA, I., ASANO, T., and SAEGUSA, T., 1994. Synthesis of Poly(cyclodiborazane)s by the Reaction of Bis(silylimine)s with Chlorodialkylboranes or with Methyl Dialkylborinates. *Polymer Journal*, 26, 85-92.
- CORBEAN, R., SANAU, M., and PERIS, E., 2007. "Cp*Ir(III)" Complexes with Hemicleaveable Ligands of the Type N-Alkenyl Imidazolin-2-ylidene. Reactivity and Catalytic Properties. *Organometallics*, 26, 3492-3498.
- CORRIU, R.J.P., DEFORTH, T., DOUGLAS, W.E., GUERRERO, G., and SIEBERT, W.S., 1998. Unsaturated polymers containing boron and thiophene units in the backbone. *Chem. Commun.*, 963-964.
- COTÉ, A.P., BENIN, A.I., OCKWIG, N.W., O'KEEFFE, M., MATZGER, A.J. and YAGHI, O.M., 2005. Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science*, 310, 1166-1170.
- CRUZ-HUERTA, J., CAMPILLO-ALVARADO, G., HÖPFL, H., RODRIGUEZ-CUAMATZI, P., REYES-MÁRQUEZ, V., GUERRERO-ÁLVAREZ, J., SALAZAR-MENDOZA, D., and FARFÁN-GARCÍA, N., 2016. Self-Assembly of Triphenylboroxine and the Phenylboronic Ester of Pentaerythritol with Piperazine, trans-1,4-Diaminocyclohexane, and 4-Aminopyridine. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3, 355-365.
- ÇANAK, T. Ç., AKPINAR, S., and SERHATLI, I. E., 2017. Homopolymerization and synthesis of a new methacrylate monomer bearing a boron side group:

- characterization and determination of monomer reactivity ratios with styrene. *Turkish Journal of Chemistry*, 41 (2), 209-220.
- DEORE, B. A., YU, I., and FREUND, M. S., 2004. A Switchable Self-Doped Polyaniline: Interconversion between Self-Doped and Non-Self-Doped Forms. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 52-53
- DING, L., MA, K., DÜRNER, G., BOLTE, M., DE BIANI, F.F., ZANELLO, P., and WAGNER, M., 2002. Reactions of ferrocenylboranes with 2,5-bis(pyridyl)pyrazine and quaterpyridine: charge-transfer complexes and redox-active macrocycles. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 1566-1573.
- DODGE, L., CHEN, Y., and BROOK, M.A., 2014. Silicone boronates reversibly crosslink using lewis acid– lewis base amine complexes. *Chem. Eur. J.*, 20, 9349-9356.
- DONGA, C. S., MENG, B., LIU, J., and WANG, L. X., 2023. Acceptor-acceptor-type Organoboron Conjugated Polymers: Effect of Backbone Configuration on Thermoelectric Performance. *Chinese J. Polym. Sci.*, 41, 108-116.
- DOU, C., LIU, J., and WANG, L., 2017. Conjugated polymers containing B←N unit as electron acceptors for all-polymer solar cells. *Science China Chemistry*, 60, 450-459.
- DVORAK, M. A., FORD, R. S., SUENRAM, R. D., LOVAS, F. J., and LEOPOLD, K. R., 1992. Van der Waals vs. covalent bonding: microwave characterization of a structurally intermediate case *J. Am. Chem. Soc.*, 114(1), 108-115.
- EL-KADERI, H.M., HUNT, J.R., MENDOZA-CORTES, J. L., COTE, A. P., TAYLOR, R. E., O'KEEFE, M., and YAGHI, O. M., 2007. Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks. *Science*, 316(5822), 268-272.
- ENTWISTLE, C. D., and MARDER, T. B., 2002. Boron Chemistry Lights the Way: Optical Properties of Molecular and Polymeric Systems. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41(16), 2927-2931.
- ENTWISTLE, C. D., and MARDER, T. B., 2004. Applications of Three-Coordinate Organoboron Compounds and Polymers in Optoelectronics. *Chem. Mater.*, 16(23), 4574-4585.
- FABRE, B., 2001. Trifluoroborate-substituted polythiophene as a novel conjugated polymer promising for sensing and solid-state reactions. *Electrochemistry Communications*, 3, 549-552.
- FABRE, B., and Douglade, G., 2002. Synthesis of a boron-containing conducting polymer from the anodic oxidation of Tris(pyrrolyl)borane. *Synthetic Metals*, 129(3), 309-314.
- FALBE, J., BAHRMANN, H., LIPPS, W., MAYER, D., and FREY, G.D., 2013. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Alcohols, Aliphatic. Wiley-VCH Weinheim.
- FISHER, F. C., and HAVINGA, E., 1974. Thermal and photoinduced deboronation of some pyridine- and benzenboronate anions. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 93, 21-24.
- FRANOT, C., STONE, G.B., ENGELI, P., SPÖNDLIN, C., and WALDVOGEL, G., 1995. A polymer-bound oxazaborolidine catalyst: Enantioselective borane reductions of ketones. *Tetrahedron: Asymmetry*, 6, 2755-2766.

- GALBRAITH, E., and JAMES, T. D., 2010. Boron based anion receptors as sensor. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 3831-3842.
- GELLER, S., 1960. On the Structure of Trimethylamine-Trimethylboron. *J. Chem. Phys.*, 32, 1569-1570.
- GNANAMGARI, D., MOORES, A., RAJASEELAN, E., and CRABTREE, R. H., 2007. Transfer Hydrogenation of Imines and Alkenes and Direct Reductive Amination of Aldehydes Catalyzed by Triazole-Derived Iridium(I) Carbene Complexes. *Organometallics*, 26, 1226-1230.
- GNANAMGARI, D., SAUER, E. L. O., SCHLEY, N. D., BUTLER, C., INCARVITO, C. D., and CRABTREE, R. H., 2009. Iridium and Ruthenium Complexes with Chelating N-Heterocyclic Carbenes: Efficient Catalysts for Transfer Hydrogenation, β -Alkylation of Alcohols, and N-Alkylation of Amines. *Organometallics*, 28, 321-325.
- GÓMEZ-JAÍMES, G., and BARBA, V., 2014. Boronate esters: Synthesis, characterization and molecular base receptor analysis. *Journal of Molecular Structure*, 1075, 594-598.
- GULYUZ, S., YAGCI, Y., and KISKAN, B., 2022. Exploiting the Reversible Covalent Bonding of Boronic Acids for Self-Healing/Recycling of Main-Chain Polybenzoxazines. *Polym. Chem.*, 13, 3631-3638.
- GUO, S., PETERS, F., DE BIANI, F.F., BATS, J.W., HERDTWECK, E., ZANELLO, P., and WAGNER, M., 2001. Electronic communication in oligometallic complexes with ferrocene-based tris(1-pyrazolyl) borate ligands. *Inorg. Chem.*, 40, 4928-4936.
- HALL, D. G., 2005. Boronic Acids: Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp 5.
- HALL, D.G., 2011. Boronic Acids: Preparations and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials, 2nd ed.; Weinheim: Wiley-VCH; Chapter 1.
- HAWTHORNE, M. F., 1995. 79th Faculty Research Lecture, University of California at Los Angeles, November 29.
- HE, C., and PAN, X., 2020. MIDA Boronate Stabilized Polymers as a Versatile Platform for Organoboron and Functionalized Polymers. *Macromolecules*, 53, 10, 3700-3708.
- HUDNALL, T. W., CHIU, C.W., and GABBAI, F. P., 2009. Fluoride ion recognition by chelating and cationic boranes. *Acc. Chem. Res.*, 42(2), 388-397.
- HUDSON, Z. M., and WANG, S., 2009. Impact of Donor-Acceptor Geometry and Metal Chelation on Photophysical Properties and Applications of Triarylboranes. *Acc. Chem. Res.*, 42(10), 1584-1596.
- ICLI, B., SOLARI, E., KILBAS, B., SCOPELLITI, R., and SEVERIN, K., 2012. Multicomponent Assembly of Macrocycles and Polymers by Coordination of Pyridyl Ligands to 1,4-Bis(benzodioxaborole)benzene. *Chem. Eur. J.*, 18, 14867-14874.
- IKESHITA, M., OKA, T., KITAHARA, M., SUZUKI, S., IMAI, Y., and TSUNO, T., 2023. Circularly polarized luminescence of chiral schiff-base boron difluoride complexes liquefied with polyethylene glycol chains. *Chem. Lett.*, 52, 556-559.

- JAKLE, F., 2005. Borylated polyolefins and their applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 15, 293-307.
- JAKLE, F., 2006. Lewis acidic organoboron polymers. *Coord. Chem. Rev.*, 250(9-10), 1107-1121.
- JAKLE, F., 2010. Advances in the Synthesis of Organoborane Polymers for Optical, Electronic, and Sensory Applications. *Chem. Rev.*, 110(7), 3985-4022.
- JIMÉNEZ, C. C., FARFÁN, N., ROMERO-AVILA, M., RODRIGUEZ, M., APARICIO-IXTA, L., RAMOS-ORTIZ, G., MALDONADO, J. L., SANTILLAN, R., MAGANA-VERGARA, N.E., and OCHOA, M. E., 2014. Synthesis and chemical-optical characterization of novel two-photon fluorescent borinates derived from Schiff bases. *Journal of Organometallic Chemistry*, 755, 33-40.
- KAUFMANN, D., and MATTESON, D. S., 2005. *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods Of Molecular Transformations Category 1 Organometallics Volume 6 Boron Compounds*. Georg Thieme Verlag: Stuttgart/New York, 1277-1287pp.
- 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 BF_2 and BPh_2 chelation. *Spectrochim Acta A*, 42:62-72.
- KILIC, A., DURGUN, M., DURAP, F., and AYDEMİR, M., 2019. The chiral boronate-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of various aromatic ketones to high-value alcohols: Preparation and spectroscopic studies. *Journal of Organometallic Chemistry*, 890, 1-12.
- KILIC, A., ERSAYAN BALCI, T., ARSLAN, N., AYDEMİR, M., DURAP, F., OKUMUŞ, V., and TEKİN, R., 2020. Synthesis of cis-1,2-diol-type chiral ligands and their dioxaborinane derivatives: Application for the asymmetric transfer hydrogenation of various ketones and biological evaluation. *Applied Organometallic Chemistry*, 34 (10), e5835.
- KILIC, A., KARATAS, M. E., BEYAZSAKAL, L., and OKUMUŞ, V., 2022. Preparation and spectral studies of boronate ester modified magnetite iron nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES-B}$) as a new type of biological agents. *Journal of Molecular Liquids*, 361: 119602.
- KILIC, A., KAYA, I. H., OZASLAN, I., AYDEMİR, M., and DURAP, F., 2018. Catechol-type ligand containing new modular design dioxaborinane compounds: Use in the transfer hydrogenation of various ketones. *Catalysis Communications*, 111, 42-46.
- KILIC, A., KAYAN, C., AYDEMİR, M., DURAP, F., DURGUN, M., BAYSAL, A., TAS, E., and GÜMGÜM, B., 2011 Synthesis of new boron complexes: application to transfer hydrogenation of acetophenone derivatives. *Applied Organometallic Chemistry*, 25:390-394.
- KILIC, A., PATLAK, B., AYDEMİR, M., and DURAP, F., 2022. Preparation of catechol boronate esters enabled by $\text{N} \rightarrow \text{B}$ dative bond as efficient, stable, and green catalysts for the transfer hydrogenation of various ketones. *Inorganica Chimica Acta*, 534, 120812.
- KILIC, A., SAVCI, A., ALAN, Y., and BEYAZSAKAL, L., 2020. The synthesis of novel boronate esters and N-Heterocyclic carbene (NHC)-stabilized

- boronate esters: spectroscopy, antimicrobial and antioxidant studies. *J. Organomet. Chem.*, 917, 121268.
- KILIC, A., SAVCI, A., ALAN, Y., and BIRSEN, H., 2021. Synthesis and spectroscopic properties of 4,4'-bipyridine linker bioactive macrocycle boronate esters: photophysical properties and antimicrobial with antioxidant studies. *Journal of Organometallic Chemistry*, 941(7), 121807.
- KILIC, A., SOBAY, B., AYTAR, E., and SÖYLEMEZ, R., 2020. Synthesis and effective catalytic performance in cycloaddition reactions with CO₂ of boronate esters versus N-heterocyclic carbene (NHC)-stabilized boronate esters. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(11), 5682-5696.
- KILIC, A., SÖYLEMEZ, R., and OKUMUŞ, V., 2022. Design, spectroscopic properties and effects of novel catechol spiroborates derived from Schiff bases the antioxidant, antibacterial and DNA binding activity. *Journal of Organometallic Chemistry*, 960, 122228.
- KOLEL-VEETIL, M. K., and KELLER, T. M., 2006. In *The State of the Art in Boron Polymer Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 1-76 pp.
- KUIVILA, H.G., KEOUGH, A.H., and SOBOCZENKI, E.J., 1954. Areneboronates From Diols And Polyols. *J. Org. Chem.*, 19(5), 780-783.
- LANNI, M. L., TILFORD, R. W., BHARATHY, M., and LAVIGNE, J. J., 2011. Enhanced Hydrolytic Stability of Self-Assembling Alkylated Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(35), 13975-13983.
- LI, T., LIU, J., SUN, X. L., WAN, W.M., XIAO, L., and QIAN, Q., 2022. Boronic acid-containing polymeric nanomaterials via polymerization induced self-assembly as fructose sensor. *Polymer*, 253, 125005.
- LORAND, J. P., and EDWARDS, J. O., 1959. Polyol Complexes and Structure of the Benzeneboronate Ion. *J. Org. Chem.*, 24(6), 769-774.
- LUISIER, N., BALLY, K., SCOPELLITI, R., FADAEI, F. T., SCHENK, K., PATTISON, P., SOLARI, E., and SEVERIN, K., 2016. Crystal Engineering of Polymeric Structures with Dative Boron-Nitrogen Bonds: Design Criteria and Limitations. *Cryst. Growth Des.*, 16 (11), 6600-6604.
- MA, K., SCHEIBITZ, M., SCHOLZ, S., and WAGNER, M., 2002. Applications of boron-nitrogen and boron-phosphorus adducts in organometallic chemistry. *J. Organomet. Chem.*, 652 (1-2) 11-19.
- MASTALERZ, M., 2008. The Next Generation of Shape-Persistent Zeolite Analogues: Covalent Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47(3), 445-447.
- MATSUMI, N., and CHUJO, Y., 2008. π -Conjugated Organoboron Polymers via the Vacant p-Orbital of the Boron Atom. *Polymer Journal*, 40, 77-89.
- MATSUMI, N., MIYATA, M., and CHUJO, Y., 1999. Synthesis of Organoboron π -Conjugated Polymers by Hydroboration Polymerization between Heteroaromatic Diynes and Mesitylborane and Their Light Emitting Properties. *Macromolecules*, 32, 4467-4469.
- MATSUMI, N., UMEYAMA, T., and CHUJO, Y., 2000. π -Conjugated Poly(cyclodiborazane)s with Intramolecular Charge Transferred Structure. *Macromolecules*, 33(11), 3956-3957.

- MATTA, A.K., RAO, R. U., SUMAN, K.N.S., and RAMBABU, V., 2014. Preparation and characterization of biodegradable PLA/PCL Polymeric blends. *Procedia Mater. Sci.*, 6, 1266-1270.
- MIAO, J., WANG, Y., LIU, J., and WANG, L., 2022. Organoboron molecules and polymers for organic solar cell applications. *Chem. Soc. Rev.*, 51, 153-187.
- MOU, X., LIU, S. J., DAI, C. L., MA, T. C., ZHAO, Q., LING, Q. D., HUANG, W., 2010. A class of fascinating optoelectronic materials: triarylboron compounds. *Sci. China Chem.*, 53(6): 1235-1245.
- NAGAI, A., and CHUJO, Y., 2010. Luminescent Organoboron Conjugated Polymers. *Chem. Lett.*, 39(5), 430-435.
- NAKA, K., UMEYAMA, T., and CHUJO, Y., 2000. Synthesis and Properties of Alternating Acceptor–Donor π -Conjugated Copolymers of Cyclodiborazane with Dithiafulvene. *Macromolecules*, 33(20) 7467-7470.
- NIU, W., O’SULLIVAN, C., RAMBO, B.M., SMITH, M. D., and LAVIGNE, J. J., 2005. Self-repairing polymers: poly(dioxaborolane)s containing trigonal planar boron. *Chem. Commun.*, 34, 4342.-4344
- NIU, W., SMITH, M.D., and LAVIGNE, J.J., 2006. Self-Assembling Poly(dioxaborole)s as Blue-Emissive Materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(51), 16466-16467.
- NÖTH, H., and WRACKMEYER, B., 1978. NMR spectroscopy of boron compounds. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Eds.), *NMR-Basic Principles and Progress*, 14, Springer-Verlag, Berlin.
- ÖZÇELİK, Ş., ve GÜL, A., 2012. Boronic ester of a phthalocyanine precursor with a salicylaldimino moiety, *Journal of Organometallic Chemistry* 699:87-91.
- PAŞA, S., ARSLAN, N., MERİÇ, N., KAYAN, C., BİNGÜL, M., DURAP, F., and AYDEMİR, M., 2020. Boron containing chiral Schiff bases: Synthesis and catalytic activity in asymmetric transfer hydrogenation (ATH) of ketones. *Journal of Molecular Structure*, 1200, 1270642.
- PAŞA, S., GÜRLER, N., TEMEL, H., RAFIKOVA, K., and AYDEMİR, M., 2017. Developments in transfer hydrogenations of aromatic ketones catalyzed by boron compounds. *Journal of Coordination Chemistry*, 70:8, 1357-1367.
- PERSENAIRE, O., ALEXANDRE, M., DEGEE, P., and DUBOIS, P., 2001. Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly(epsilon-caprolactone). *Biomacromolecules* 2, 288-294.
- POYATOS, M., MATA, J. A., FALOMIR, E., CRABTREE, R. H., and PERIS, E., 2003. New Ruthenium (II) CNC-Pincer Bis(carbene) Complexes: Synthesis and Catalytic Activity. *Organometallics*, 22, 1110-1114.
- QIN, Y., 2006. Synthesis, Characterization and Complexation of Well-Defined Organoboron Polymers with Different Architectures. The State University of New Jersey, Graduate School-Newark Rutgers, PhD Thesis, 254pp.
- QIN, Y., CHENG, G., SUNDARARAMAN, A., and JAKLE, F., 2002. Well-defined boron-containing polymeric Lewis acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12672-12673.
- RAMAKRISHNAN, S., and CHUNG, T., 1989. Poly (exo-5-hydroxynorbornene): a functional polymer using metathesis polymerization of an organoborane derivative. *Macromolecules*, 22, 3181-3183.

- REDDY, E. R., TRIVEDI, R., KUMAR, B. S., SIRISHA, K., SARMA, A. V. S., SRIDHAR, B., and PRAKASHAM, R. S., 2016. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of novel Schiff base tethered boronate esters of 1,2-O-isopropylidene- α -D-xylofuranose. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 26, 3447-3452.
- RUELAS-ÁLVAREZ, G. Y., CÁRDENAS-VALENZUELA, A. J., GALAVIZ-MORENO, L.L., CRUZ-ENRÍQUEZ, A., CAMPOS-GAXIOLA, J. J., HÖPFL, H., BALDENEBRO-LÓPEZ, J., VARGAS-OLVERA, E. C., MIRANDA-SOTO, V., GARCÍA GRAJEDA, B. A., and GLOSSMAN-MITNIK, D., 2022. Four-Coordinate Monoboron Complexes with 8-Hydroxyquinolin-5-Sulfonate: Synthesis, Crystal Structures, Theoretical Studies, and Luminescence Properties. *Crystals*, 12(6), 783.
- SAHOO, S., SAIKAT, M., PODDAR, P., and DHARA, D., 2020. Cationic cross-linked polymers containing labile disulfide and boronic ester linkages for effective triple responsive DNA release. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 191, 110988.
- SAMONINA-KOSICKA, J., DEROSA, C. A., MORRIS, W. A., FAN, Z., and FRASER, C. L., 2014. Dual-Emissive Difluoroboron Naphthyl-Phenyl β -Diketone Poly(lactide) Materials: Effects of Heavy Atom Placement and Polymer Molecular Weight. *Macromolecules*, 47 (11), 3736-3746.
- SAVE, M., SCHAPPACHER, M., and SOUM, A., 2002. Controlled ring-opening polymerization of lactones and lactides initiated by lanthanum isopropoxide, 1. General aspects and kinetics. *Macromol. Chem. Phys.*, 203, 889-899.
- SCHMIDT, M. P., SICILIANO, S. D., and PEAK, D., 2021. The role of monodentate tetrahedral borate complexes in boric acid binding to a soil organic matter analogue. *Chemosphere*, 276, 130150.
- SEVERIN, K., 2009. Boronic acids as building blocks for molecular nanostructures and polymeric materials. *Dalton Trans.*, 5254-5264.
- SHEEPWASH, E., KRAMPL, V., SCOPELLITI, R., SEREDA, O., NEELS, A., and SEVERIN, K., 2011. Molecular Networks Based on Dative Boron-Nitrogen Bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 3034-3037.
- SHEEPWASH, E., ZHOU, K., SCOPELLITI, R., and SEVERIN, K., 2013. Self-assembly of arylboronate esters with pyridyl side chains. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2558-2563.
- SHEN, C., WANG, Y., LI, M., and HU, D., 2011. Crystal modifications and multiple melting behavior of poly (L-lactic acid-co-D-lactic acid). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 49, 409-413.
- SOYLEMEZ, R., UYAR, Z., DEGIRMENCI, M., and KILIC, A., 2022. N $\rightarrow$ B stabilized and simplified synthesis for multi-functional boron-containing biodegradable poly (ϵ -caprolactone) and poly (L-lactide) polymers. *Materials Today Communications*, 32, 103886.
- STEPHENS, A. J., SCOPELLITI, R., TIRANI, F. F., SOLARI, E., and SEVERIN K., 2019. Crystalline Polymers Based on Dative Boron-Nitrogen Bonds and the Quest for Porosity. *ACS Materials Lett.*, 1, 3-7.
- STOCK, A., MASSENEZ, C., 1912. Borwasserstoffe. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 45(3), pp. 3539.

- SUNDARARAMAN, A., VICTOR, M., VARUGHESE, R., and JAKLE, F., 2005. A Family of Main-Chain Polymeric Lewis Acids: Synthesis and Fluorescent Sensing Properties Of Boron-Modified Polythiophenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (40), 13748-13749.
- SVISHCHEVA, N. B., KHAPTAKHANOVA, P. A., KASATOV, D. A., and USPENSKII, S. A., 2021. Preparation and study of properties of boron-containing polymer based on lactic and boric acids. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, Vol. 70, No. 9, pp. 1725-1728.
- ŞEN, P., 2019. Synthesis of a new boron complex with imine ligand: Synthesis, characterization and fluorescent properties. *Journal of Boron*, 4(1), 46-52.
- TAKACS, T., ABDELGHAFOR, M. M., LAMCH, L., SZENTI, I., SEBOK, D., JANOVAK, L., and KUKOVECZ, A., 2022. Facile modification of hydroxyl group containing macromolecules provides autonomously self-healing polymers through the formation of dynamic Schiff base linkages. *European Polymer Journal*, 168, 111086.
- TEMEL, H., PASA, S., and AYDEMİR, M., 2015. The application of novel boron complexes in asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones. *Tetrahedron Asymmetry*, 26:1058-1064.
- TSUKAMOTO, Y., KIDA, J., AOKI, D., and OTSUKA, H., 2021. Post-polymerization modification of polybenzoxazines with boronic acids supported by B-N interactions. *Polym. Chem.*, 12, 5266-5270.
- UYAR, Z., DURGUN, M., YAVUZ, M.S., ABACI, M.B., ARSLAN, U., and DEGİRMENCI, M., 2017. Two-arm PCL and PLLA macrophotoinitiators with benzoin end-functional groups by combination of ROP and click chemistry and their use in the synthesis of A2B2 type miktoarm star copolymers. *Polymer*, 123, 153-168.
- VEİSİ, H., MOHAMMADI, P., and GHOLAMI, J., 2014. Sulfamic acid heterogenized on functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles with diaminoglyoxime as a green, efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of substituted pyrroles in aqueous phase. *Appl. Organomet. Chem.*, 28, 868-873.
- WADE, C. R., BROOMSGROVE, A. E. J., ALDRIDGE, S., and GABBAI, F. P., 2010. Fluoride ion complexation and sensing using organoboron compounds. *Chem. Rev.*, 110(7), 3958-3984.
- WAN, S., GUO, J., KIM, J., IHEE, H., and JIANG, D., 2008. A Belt-Shaped, Blue Luminescent, and Semiconducting Covalent Organic Framework. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47(46), 8826-8830.
- WANG, M., HOLLAND, J., HORTON, Thomas A.R., YOLSAL, U., and Shaver, Michael P., 2022. A Novel Borinate Ester Copolymer for Poly(Frustrated Lewis Pair) Gels. *Polymer*, 242, 124576.
- WANG, T., DOU, C., LIU, J., and WANG, L., 2018. Effects of the Substituents of Boron Atoms on Conjugated Polymers Containing B←N Units. *Chem. Eur. J.*, 24, 13043-13048.
- WANG, Y., LIU, L., QIN, C., WANG, Y., LIU, C., and SHEN, C., 2021. Effect of a small amount of poly (ethylene oxide) on crystal polymorphism of poly (L-lactic acid). *Polym. Bull.*, 78, 6837-6846.

- WRACKMEYER, B., and KÖSTER, R., 1982. Borverbindungen, LIV. ^{17}O -NMR-Untersuchungen an Organo-Bor-Sauerstoff-Cyclen, Chem. Ber., 115, 2022-2034.
- WULFF, G., 1982. Selective binding to polymers via covalent bonds. The construction of chiral cavities as specific receptor sites. Pure & Appl. Chem., 54(11), 2093-2102.
- XU, C., ZHAN, W., TANG, X., MO, F., FU, L., and LIN, B., 2018. Self-healing chitosan/vanillin hydrogels based on Schiff-base bond/hydrogen bond hybrid linkages. Polymer Testing, 66, 155-163.
- YAMAGUCHI, S. and WAKAMIYA, A., 2006. Boron as a key component for new π -electron materials. Pure Appl. Chem., 78(7), 1413-1424.
- YAMAGUCHI, S., AKIYAMA, S., and TAMAO, K., 2002. A new approach to photophysical properties control of main group element π -electron compounds based on the coordination number change. Journal of Organometallic Chemistry, 652(1-2), 3-9.
- YILDIRIM-TIRGİL, N., KALKAN, Z., and ÖZTÜRK, S., 2022. Synthesis, electrochemical characterization and biosensor application of a novel organoboron monomer. Boron, 7(2), 467- 474.
- YUAN, P., CAI, C., TANG, J., QIN, Y., JIN, M., FU, Y., LI, Z., and MA X., 2016. Anion acceptors dioxaborinane contained in solid state polymer electrolyte: preparation, character- ization, and DFT calculations. Advanced Functional Materials, 26(32), 5930-5939.
- ZHAN, Y., XU, Y., YANG, P., ZHANG, H., LI, Y., and LIU, J., 2016. Carbazole-based salicylaldimine difluoroboron complex with crystallization-induced emission enhancement and reversible piezofluorochromism characteristics. Tetrahedron Letters 57, 5385-5389.
- ZHANG, G., CHEN, J., PAYNE, S.J., KOOL, S.E., DEMAS, J.N., and FRASER, C.L., 2007. Multi-emissive difluoroboron dibenzoylmethane polylactide exhibiting intense fluorescence and oxygen-sensitive room-temperature phosphorescence. J. Am. Chem. Soc., 129, 8942-8943.
- ZHANG, G., FIORE, G.L., CLAIR, ST., T.L., and FRASER, C.L., 2009. Difluoroboron dibenzoylmethane PCL-PLA block copolymers: matrix effects on room temperature phosphorescence. Macromolecules, 42, 3162-3169.