

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YENİ ÜÇ VE DÖRT KOORDİNASYONLU BORONAT
ESTERLERİN SENTEZİ VE KETONLARIN TRANSFER
HİDROJENASYONUNDA ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Bekir PATLAK

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2022**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv-v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Bor Elementi.....	3
1.2. Bor Minarelleri	4
1.3. Borun Kullanım Alanları	5
1.4. Dünya’da ve Türkiye’de Bor Rezervlerinin Dağılımı	5
1.5. Hidrojen Transferi	6
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	8
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	23
3.1. Materyal	23
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	23
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar	23
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	26
3.2. Yöntem	27
3.2.1. Boronat esterlerin (B_1 ve B_4) hazırlanması	27
3.2.2. Tetrahedral katekol boronat esterlerinin (B_1N - B_4N) hazırlanması	29
3.3. Boronat Ester Katalizörleri ile Ketonların Transfer Hidrojenasyonu	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	33
4.1. Sentez ve Karakterizasyon	33
4.2. Spektroskopik Çalışmalar.....	34
4.3. Ketonların Katalitik Transfer Hidrojenasyonu	59
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	64
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	71

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ ÜÇ VE DÖRT KOORDİNASYONLU BORONAT ESTERLERİN SENTEZİ VE KETONLARIN TRANSFER HİDROJENASYONUNDA ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bekir PATLAK

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Yıl: 2022, Sayfa: 71

Çeşitli ketonların transfer hidrojenasyonu için tasarlanan ve sentezlenen (**B₁-B₄**) ve (**B₁N-B₄N**) genel bileşimine sahip, N→B koordinasyon bağı tarafından etkinleştirilen katekol boronat esterlerin yapısal olarak yeni bir paneli, katalizör olarak gösterildi. Sentezlenen yapılar NMR (¹H, ¹³C ve ¹¹B), FT-IR, UV-Vis, floresans spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi, erime noktası analizi ve mikroanaliz yöntemleri tarafından iyi bir şekilde karakterize edilmiştir. Ketonların transfer hidrojenasyonu için daha aktif ve kararlı bir katalitik sistemin geliştirilmesi göz önünde bulundurularak, tüm katekol boronat esterleri, aromatik ketonların transfer hidrojenasyonu için katalizör olarak test edildi ve bu reaksiyonda yüksek dönüşüm gösterdi. Özellikle, tek çekirdekli moleküller, karşılık gelen çift çekirdekli boronat esterleri ile karşılaştırıldığında, transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında iyi bir katalitik dönüşüm sağlayabildiği ortaya konulmuştur. İncelenen katalizörler arasında (**B₄**) ve (**B₄N**) en aktif katalizörlerdir ve (**B₄**)'ün katalitik aktivitesi, çalışılan transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında genellikle *iso*-PrOH'de ılımlı koşullar altında (**B₄N**)'den çok daha yüksekti. Bu sonuçlar, katekol boronat esterlerinin uygun katalizör adaylarından biri olduğunu ortaya koyarak araştırmaya değer olduğunu açıkça göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELEER: Katekol boronat ester, B←N koordinasyon bağı, Spektroskopi, Transfer hidrojenasyon, Ketonlar

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF NEW THREE- AND TETRA-COORDINATION BORONATE ESTERS AND INVESTIGATION OF THEIR EFFICIENCY IN TRANSFER HYDROGENATION OF KETONES

Bekir PATLAK

HarranUniversity
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Year: 2022, Page: 71

A structurally new panel of catechol boronate esters with the general composition (**B₁-B₄**) and (**B₁N-B₄N**), activated by the N→B coordination bond, designed and synthesized for the transfer hydrogenation of various ketones, demonstrated as catalysts. The synthesized structures were well characterized by NMR (¹H, ¹³C and ¹¹B), FT-IR, UV-Vis, fluorescence spectra, LC-MS/MS spectrometry, melting point analysis and microanalysis methods. With the development of a more active and stable catalytic system for transfer hydrogenation of ketones in mind, all catechol boronate esters have been tested as catalysts for the transfer hydrogenation of aromatic ketones, showing good activity in this reaction. Particularly, it was proved that the mononuclear molecules can afford an efficient catalytic conversion compared to corresponding dinuclear boronate esters in transfer hydrogenation catalytic studies. Among the catalysts studied, (**B₄**) and (**B₄N**) are the most active catalysts and catalytic activity of (**B₄**) was generally much higher in the studied hydrogen transfer reactions than that of (**B₄N**) under mild conditions in isoPrOH. This clearly suggests that catechol boronate esters are also one of the propitious catalyst candidates and are worthy of further investigations.

KEYWORDS: Catechol boronate ester, B←N dative bond, Spectroscopy, Transfer hydrogenation, Ketones

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde gerek maddi gerekse de manevi konularda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ahmet KILIÇ'a teşekkür ederim. Ayrıca, Ketonların transfer hidrojenasyonu çalışmalarında yardımcı olan Prof. Dr. Murat AYDEMİR, Prof. Dr. Feyyaz DURAP hocalarıma da çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Levent BEYAZSAKAL ve Rahime SÖYLEMEZ'e teşekkür ederim. Bununla birlikte, her zaman yanımda olan maddi manevi yardımlarını esirgemeyen ve bana gösterdikleri sabırdan dolayı sevgili aileme çok teşekkür ederim.



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Trigonal Lewis asitinden Tetrahedral geometriye sahip bor bileşiğinin Sentezi	4
Şekil 1.2. Katalitik transfer hidrojenasyon reaksiyonları	7
Şekil 2.1. Sentezlenen B-N koordinasyon bağı içeren polimerler	8
Şekil 2.2. Boronik asit ve lewis bazından sentezlenen B-N koordinasyon bağı içeren ortogonal yapı ..	9
Şekil 2.3. Sıvı destekli öğütme ve kristalizasyon yöntemleriyle sentezlenen B-N koordinasyon bağı içeren moleküllerin yapısı	10
Şekil 2.4. Boronik asit, katekol ve piridil ligandlarından sentezlenen B-N koordinasyon bağı içeren yapılar	11
Şekil 2.5. Arilboronat ester ve bir dialkil-4-aminopiridin grubu içeren heteroditopik monomerlerin Bor-azot koordinasyon bağ oluşumuyla supromoleküler polimer yapısı	12
Şekil 2.6. Üç bileşenli reaksiyon sonucunda sentezlenen boronat ester polimeri yapısı	13
Şekil 2.7. 1,2-diklorobenzen içinde farklı diboronat esterler ve bisimidazolil ligandların kombinasyonları sonucunda oluşan jel yapıları.....	14
Şekil 2.8. Triboronat ester sentezi ve B-N koordinasyon bağı oluşumu kullanılarak kafes bileşiği sentezi	15
Şekil 2.9. Hetero-arilboroksinlerin sentezi	16
Şekil 2.10. Boroksin ve boronat ester sentezi, boroksin ve boronat esterlere B-N koordinasyon bağı bağlanması sonucunda oluşan yapılar	17
Şekil 2.11. Trifenilboroksin ve pentaeritritolün fenilboronik esterine çift çekirdekli N içeren ligandlarla reaksiyonu sonucunda B-N koordinasyon ve hidrojen bağı polimerlerin sentezi	18
Şekil 2.12. Polikondenzasyon reaksiyonları ile Bor-azot koordinasyon bağı içeren İki boyutlu ağların sentezi	19
Şekil 2.13. Kristal Katılar Olarak PAH İçeren N→B Katkı Maddelerini Birleştirmek İçin Kullanılan Moleküler Bileşenler	20
Şekil 2.14. 3,5-di-tert-bütilkatekol kullanarak boronat ester serisinin sentezi	21
Şekil 2.15. Aril boronik asitlerin vicinal diollerle ve piperidin ile reaksiyonu sonucunda B-N koordinasyon bağı içeren bileşikler	22
Şekil 2.16. $[L_{(1,2)}BF_2]$ ve $[L_{(1,2)}BPh_2]$ Flor / Fenil şelatlı bor komplekslerinin sentezi	23
Şekil 2.17. TFACP'nin hidrojenasyon transferi	23
Şekil 2.18. Kiral Schiff Baz Bileşikler İçeren Bor Sentezi	24
Şekil: 3.1. Trigonal boranat esterlerin sentezi (B_1-B_4)	27
Şekil 3.2. N→B koordinasyon bağı içeren Tetrahedral boranat esterlerin sentezi (B_1N-B_4N)	30
Şekil 4.1. Boronat ester (B_1) bileşiğinin FT-IR spektrumu	35
Şekil 4.2. Boronat ester (B_2) bileşiğinin FT-IR spektrumu	35
Şekil 4.3. Boronat ester (B_3) bileşiğinin FT-IR spektrumu	35
Şekil 4.4. Boronat ester (B_4) bileşiğinin FT-IR spektrumu	36
Şekil 4.5. Boronat ester (B_1N) bileşiğinin FT-IR spektrumu	36
Şekil 4.6. Boronat ester (B_2N) bileşiğinin FT-IR spektrumu	36
Şekil 4.7. Boronat ester (B_3N) bileşiğinin FT-IR spektrumu	37
Şekil 4.8. Boronat ester (B_4N) bileşiğinin FT-IR spektrumu	37
Şekil 4.9. C_2H_5OH içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (B_1-B_4) UV-Vis spektrumlar	38
Şekil 4.10. $CHCl_3$ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (B_1-B_4) UV-Vis spektrumlar	39
Şekil 4.11. C_2H_5OH içinde tetrahedral katekol boronat esterinin (B_1N-B_4N) UV-Vis spektrumları	39
Şekil 4.12. $CHCl_3$ içinde tetrahedral katekol boronat esterinin (B_1N-B_4N) UV-Vis spektrumları	40
Şekil 4.13. C_2H_5OH içindeki trigonal katekol boronat esterinin (B_1-B_4) floresans spektrumlar	40
Şekil 4.14. C_2H_5OH içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (B_1N-B_4N) floresans spektrumları	41
Şekil 4.15. $CHCl_3$ içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (B_1N-B_4N) floresans spektrumları	41
Şekil 4.16. $CDCl_3$ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (B_1) 1H NMR spektrumları ...	43
Şekil 4.17. $CDCl_3$ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (B_2) 1H NMR spektrumlar ...	44
Şekil 4.18. $CDCl_3$ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (B_3) 1H NMR spektrumları ...	44
Şekil 4.19. $CDCl_3$ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (B_4) 1H NMR spektrumları ...	45
Şekil 4.20. $DMSO-d_6$ içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (B_1N) 1H NMR spektrumları	45

Şekil 4.21. DMSO-d ₆ içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (B₂N) ¹ H NMR spektrumları.....	46
Şekil 4.22. DMSO-d ₆ içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (B₃N) ¹ H NMR spektrumu	46
Şekil 4.23. DMSO-d ₆ içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (B₄N) ¹ H NMR spektrumları.....	47
Şekil 4.24. CDCl ₃ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (B₁) ¹³ C NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.25. CDCl ₃ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (B₂) ¹³ C NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.26. CDCl ₃ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (B₃) ¹³ C NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.27. CDCl ₃ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (B₄) ¹³ C NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.28. DMSO-d ₆ içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (B₁N) ¹³ C NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.29. DMSO-d ₆ içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (B₂N) ¹³ C NMR spektrumu.....	50
Şekil 4.30. DMSO-d ₆ içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (B₃N) ¹³ C NMR spektrumu.....	50
Şekil 4.31. DMSO-d ₆ içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (B₄N) ¹³ C NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.32. CDCl ₃ 'de katekol boronat esterleri (B₁) 'nin ¹¹ B NMR spektrumu	52
Şekil 4.33. CDCl ₃ 'de katekol boronat esterleri (B₂) ¹¹ B NMR spektrumları	52
Şekil 4.34. CDCl ₃ 'de katekol boronat esterleri (B₃) ¹¹ B NMR spektrumları	53
Şekil 4.35. CDCl ₃ 'de katekol boronat esterleri (B₄) ¹¹ B NMR spektrumları	53
Şekil 4.36. CDCl ₃ 'de katekol boronat esterleri (B₁N) ¹¹ B NMR spektrumları	54
Şekil 4.37. CDCl ₃ 'de katekol boronat esterleri (B₂N) ¹¹ B NMR spektrumları	54
Şekil 4.38. CDCl ₃ 'de katekol boronat esterleri (B₃N) ¹¹ B NMR spektrumları	55
Şekil 4.39. CDCl ₃ 'de katekol boronat esterleri (B₄N) ¹¹ B NMR spektrumları	55
Şekil 4.40. Trigonal-düzlemsel katekol boronat esterinin (B₁) LC-MS/MS spektrumları	56
Şekil 4.41. Trigonal-düzlemsel katekol boronat esterinin (B₂) LC-MS/MS spektrumları	56
Şekil 4.42. Trigonal-düzlemsel katekol boronat esterinin (B₃) LC-MS/MS spektrumları	57
Şekil 4.43. Trigonal-düzlemsel katekol boronat esterinin (B₄) LC-MS/MS spektrumları	56
Şekil 4.44. Tetrahedral katekol boronat esterinin (B₁N) LC-MS/MS spektrumları	57
Şekil 4.45. Tetrahedral katekol boronat esterinin (B₂N) LC-MS/MS spektrumları	58
Şekil 4.46. Tetrahedral katekol boronat esterinin (B₃N) LC-MS/MS spektrumları	58
Şekil 4.47. Tetrahedral katekol boronat esterinin (B₄N) LC-MS/MS spektrumları	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Bor elementinin atomik yapısı	3
Çizelge 1.2. Bor elementinin özellikleri	3
Çizelge 1.3. Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı (2017).....	6
Çizelge 1.4. Türkiye Bor Rezervlerinin Dağılımı (2017)	6
Çizelge 4.1. Asetofenonun katekol boronat esterleri (B₁-B₄ ve B₁N-B₄N) tarafından katalize edilen izoPrOH ile hidrojenasyon sonuçları.....	61
Çizelge 4.2. Katalizör sistemleri, (B₄) ve (B₄N) ^[a] ile ikame edilmiş asetofenonlar için transfer hidrojenasyon sonuçları.....	61
Çizelge 4.3. Katalizör sistemleri (B₄) ve (B₄N) ^[a] ile ikame edilmiş alkil fenil ketonlar için hidrojenasyon sonuçları.....	63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

BOREN	Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
CHCl ₃	Kloroform
DMSO	Dimetil Sülfoksit
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografi-Kütle Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Alan Spektroskopisi



1. GİRİŞ

Ana grup Lewis asitleri, organik dönüşümleri kolaylaştırmak için modern sentetik kimyada yaygın olarak kullanılmaktadır. BF_3 ve AlCl_3 gibi ucuz, ticari olarak temin edilebilen grup 13 trihalojenürlerin yanı sıra basit organoboranlar, etkinleştiriciler ve katalizörler olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu türler tipik olarak, Lewis bazik kısımlarından veya doymamışlıktan elektron yoğunluğunu çekerek substrat üzerindeki reaktif bölgelerin elektrofilikliğini arttırmaya hizmet eder. Son zamanlarda, daha karmaşık ana grup Lewis asit türleri, daha geniş bir dönüşüm aralığına aracılık etme yetenekleri nedeniyle dikkat çekmiştir (Bentley ve Caputo., 2019). Bor merkezinin nispeten zayıf Lewis asiditesi, zengin bir sentetik kimya yaratmaktadır. Bu durum aynı zamanda borun, sert anyonlar özellikle siyanür, hidroksit ve florür için bir reseptör görevi görmesine izin verir. Dinamik kovalent işlevselliğe sahip, tersine çevrilebilir bor içeren çok bileşenli sistemlerin sentezlenmesinde ve geliştirilmesinde, dioller ve bunların türevleri ile boronik asitlerin reaksiyonu büyük umut vaat etmektedir. Boronat esterlerin kovalent B-O bağlarının stabilitesine rağmen, oluşumları belirli koşullar altında veya belirli dış kimyasal uyarıların etkisi altında tersine çevrilebilir. Boronat esterlerin oluşumunun tersinir doğası, tersinir moleküler birleşmeyi mümkün kılar (Nishiyabu ve ark., 2011).

Boronik asitlerin, bor esterleri oluşturmak için diollerle kolayca ve geri dönüşümlü olarak yoğunlaştığı bilinmektedir. Bu tür bir reaksiyon, boronik asitlerin reseptörlerin ve sensörlerin ayrılmaz bir parçası olarak veya koruma grupları olarak kullanıldığı karbonhidrat kimyasında yaygın olarak kullanılmıştır. Makrosiklikler, dendrimerler, helikatlar, nanotüpler ve gözenekli kovalent organik çerçeveler gibi karmaşık yapılar oluşturmak için boronik esterlerin tersinir oluşumu kullanılmıştır. Kararsız bor-oksijen bağları burada supramoleküler koordinasyon kimyasında metal-ligand etkileşimlerine benzer şekilde kullanılır (Christinat ve ark., 2007). Boronik asitler, moleküler ve polimerik nanoyapıların montajı için çok yönlü yapı taşlarıdır. Boronat esterin dinamik yapısı, hata düzeltme işlemlerinin gerçekleşmesine izin verir. Böylece termodinamik olarak kontrol edilen reaksiyonlarda nicel verimler

mümkündür (İcli ve ark., 2011). Bor-Azot koordinasyon bağının en eski örneği, ilk olarak 1862'de belgelenen amonyak ve trimetilboran arasında oluşan kompleksir. Molekül içi N-B bağı içeren bir bileşiğin en eski örneklerinden biri 1968'de Dunn ve diğerleri tarafından rapor edilmiştir (Nishiyabu ve ark., 2011). Supramoleküler düzenekler oluşturmak için bir araç olarak bor-azot koordinasyon bağlarının ($B \leftarrow N$ bağları) kullanımı son yıllarda giderek daha popüler hale gelmiştir. Bu etkileşimler, bir N-verici ligandan bir bor alıcısına elektron bağışından kaynaklanmaktadır. $B \leftarrow N$ bağlarının ısıl kararsızlığı, gözenekli ağların tamamen çözülmesini ve ısıtma-soğutma döngüleri ile çözeltiden yeniden şekillendirilmesini sağlar ve bu ağları çözelti işlenebilir hale getirir. Bu çözünme $B \leftarrow N$ ağlarını MOF'lerden ve COF'lerden ayırmanın yanı sıra, aynı zamanda ağda yapılan herhangi bir yapısal hasarı onarmak için bir fırsat sunar (Stephens ve ark., 2019). Hem boroksinlerde hem de boronik esterlerde, $N \rightarrow B$ bağı oluşumu, borun geometrisinde trigonal-düzlemden tetrahedrale yapısal bir değişiklikle sonuçlanır. $N \rightarrow B$ etkileşiminin gücü, çözeltideki çözücüye, reaksiyon ortaklarının sterik ve elektronik özelliklerine bağlıdır. (Cruz-Huerta ve ark., 2016). Prensip, boronat esterleri ve Azot nükleofilleri arasındaki Lewis asit/baz etkileşimlerinin aracılık ettiği B-N koordinasyon bağları, güçlü fakat aynı zamanda geri çevrilebilir kafes oluşumu elde etmek için uygun bir bağlanma motifi sağlamaktadır (Dhara ve Beuerle., 2015).

Boronat esterleri ve N-donör ligandları arasındaki Lewis asit-baz eklentileri uzun zamandır bilinmesine rağmen, yakın zamanda Bor-Azot bağları, yapısal supramoleküler kimya bağlamında daha yaygın olarak kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin NMR spektroskopisi, izotermal titrasyon kalorimetrisi ve X-ışını kristalografisi ile analizleri, imidazolil ligandlarının boronat esterleri ile özellikle güçlü datif bağlar oluşturduğunu ortaya koymaktadır (Luisier ve ark., 2016). $B \leftarrow N$ bağının oluşumu katı halde bir $[2+2]$ fotodimerizasyonu desteklemek için kullanılmıştır (Campillo-Alvarado ve ark., 2019). Koordinatif N-B bağlarına sahip 144 bileşik üzerinde yapılan bir çalışmada, halka gerilimi (siklik diesterler durumunda) ile birlikte sterik etkileşimlerin, bor atomunun tetrahedral geometrisinde bir azalma ile birlikte N-B bağı zayıflatığı ve uzattığı sonucuna varmıştır (Nishiyabu ve ark., 2011). Boronat esterleri ve N-donör ligandları ile sentezlenen polimerlerin benzersiz

özelliği yapının B-N koordinasyon bağı içermesidir. Bor-Azot koordinasyon bağı içeren polimerler, ısıtıldıktan sonra kloroform veya toluen gibi organik çözücüler içinde çözülebilir ve çözeltide B-N bağları kırılmaktadır (Sheepwash ve ark., 2012). Nispeten basit reaktiflerden başlayarak, boronik esterler arasında $N \rightarrow B$ bağ oluşumu yoluyla köprü oluşturma, cımbız tipi komplekslerin, makrosikliklerin, kafeslerin, rotaksanların, polimerlerin, jellerin ve kovalent organik çerçeve tipi yapıların yapımında başarıyla kullanılmıştır. (Cruz-Huerta ve ark., 2016).

1.1. Bor Elementi

Saf bor elementi ilk kez, 1808 yılında Fransız kimyager J. L. Gay-Lussac ve Baron L. J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir (Boren.tenmak, 2022). Bor'un kimyası diğer grup on üç elementlerinden o kadar farklıdır ki ayrı bir değerlendirmeyi hak eder. Kimyasal olarak bor ametaldir; kovalent bağ oluşturma eğilimindedir. Bor elementi karbon ve silisyum elementlerine, alüminyum ve diğer grup on üç elementlerine oranla daha fazla benzerlik gösterir. Karbon gibi bor da birçok hidrit oluşturur; silisyum gibi karmaşık yapılara sahip oksijen içeren mineraller (boratlar) oluşturur. Bor bileşikleri, sırların ve borosilikat camların hazırlanmasında eski zamanlardan beri kullanılmaktadır, ancak elementin kendisinin saflaştırılmasının son derece zor olduğu kanıtlanmıştır. Aşağıda (Çizelge 1.1. ve 1.2) Bor elementinin atomik yapısı ve bazı özellikleri verilmiştir: (Miessler ve ark., 2003).

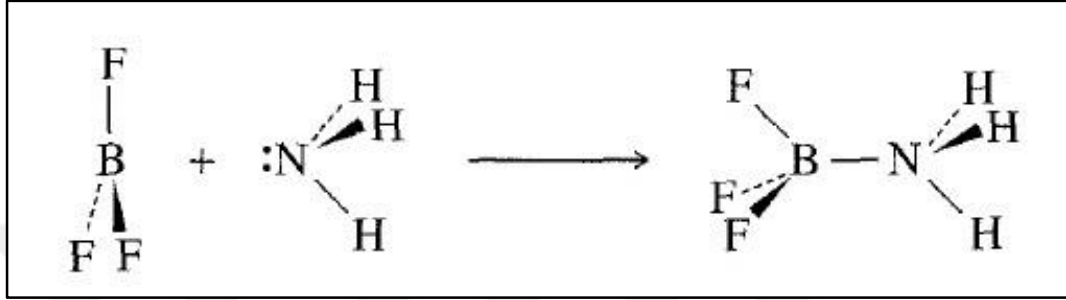
Çizelge 1.1. Bor elementinin atomik yapısı (Eti maden, 2022)

BOR ELEMENTİNİN ATOMİK YAPISI		
Atomik Çapı: 1,17 Å	Atomik Hacmi: 4,6 cm ³ /mol	Kristal yapısı: Rhombohedral
İyonik Çapı: 0,23 Å	Elektron Sayısı (yüksüz): 5	Elektron Konfigürasyonu: 1s ² 2s ² 2p ¹
Nötron Sayısı: 6	Proton sayısı: 5	Valans Elektronları: 2s ² 2p ¹

Çizelge 1.2. Bor elementinin özellikleri (Miessler ve ark., 2003)

Element	İyonlaşma Enerjisi (kJ mol ⁻¹)	Elektron İlgisi (kJ mol ⁻¹)	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	Elektronegatiflik
B	801	27	2180	3650	2051

13. Grup elementlerinden özellikle bor elementi, bir elektron çiftini kabul edebilen ve koordinasyon sayılarını arttırabilen üç koordinatlı Lewis asiti oluşturabilir. Öte yandan, yalnız bir çift elektrona (Lewis bazları) katkıda bulunabilen diğer moleküllerle kolayca birleşerek dört bağla kabaca tetrahedral bir yapı oluşturabilir (Miessler ve ark., 2003).



Şekil 1.1. Trigonal Lewis asitinden tetrahedral geometriye sahip bor bileşiğinin sentezi (Miessler ve ark., 2008)

Boronik asitler, toksik olmadığı kadar havaya ve suya dayanıklıdır. Bu nedenle ilaç endüstrisi, yan ürün olarak oluşan bor türlerinin nispeten toksik olmadığından dolayı tercih etmektedir (Miessler ve ark., 2003). Oksijen içeren bor bileşikleri, elementin doğal olarak oluşan hemen hemen tüm formlarını içeren borun en önemli bileşikleri arasındadır. Bu tür bileşiklerin yapıları, ara sıra tetrahedral (BO_4) birimlerden oluşurken esas olarak trigonal (BO_3) birimlerinden oluşur (Cotton ve Wilkinson., 1980).

1.2. Bor Minarelleri

Bor madeni çok sert, ısıya dayanıklı ve beyaz renklidir. Bor elementi doğada bileşikleri halinde ve tuz şeklinde bulunurken serbest bir element olarak bulunmaz. Bunun nedeni bor elementinin diğer elementlere olan yüksek kimyasal ilgisidir. Yaklaşık 230 çeşit bor minareli ile doğada karşılaşmaktayız. Oksijenle bağ yapma eğilimi yüksek olan bor elementinin oksitlerine borat adı verilmektedir (Boren.tenmak, 2022). Yapılarında farklı oranlarda bor oksit içeren bor minarelleri doğal bileşiklerdir. Ticari açıdan en önemli bor mineralleri; Tinkal, Kolemanit, Kernit, Üleksit, Pandemit, Borasit, Szaybelit ve Hidroborasit'tir (Eti maden, 2022).

1.3. Borun Kullanım Alanları

Bor içeren bileşikler hayatımızın birçok alanında kullandığımız maddeler arasında bulunur. Borun önemli kullanım alanları aşağıda belirtilmiştir.

- ✓ Cam sanayi
- ✓ Cam elyafı
- ✓ Optik cam elyafı
- ✓ Seramik sanayi
- ✓ Temizlik ve beyazlatma sanayi
- ✓ Yanmayı geciktirici maddeler
- ✓ Tarım sektörü
- ✓ Metalurji sanayi
- ✓ Nükleer uygulamalar
- ✓ Enerji depoları
- ✓ Otomobil hava yastıkları ve antifiriz
- ✓ Atık temizleme
- ✓ Yakıt
- ✓ Sağlık (Alçay, 2013).

1.4. Dünya’da ve Türkiye’de Bor Rezervlerinin Dağılımı

Yeryüzünde toprak, kayalar ve suda genel olarak bor elementi bulunmaktadır. Ortalama 10 ppm ile 20 ppm arasında toprakta bor içeriği bulunmaktadır. Bor içeriği Akdeniz’den Kazakistan’a kadar uzanan bölgede ve ABD’nin batı bölgelerinde yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm aralığındayken Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm aralığında bulunmaktadır. Borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri ekonomik değeri yüksek ve yüksek konsantrasyonlarda bor içermektedir. Türkiye ve ABD’nin kurak ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerdeki bor yataklarında bor oksijen ile bağlanmış, yüksek konsantrasyonlu ve ekonomik değeri yüksek bor yatakları bulunmaktadır (Boren.tenmak, 2022). Türkiye, Rusya ve ABD’de Dünya’nın önemli bor yatakları bulunmaktadır. Dünya ticari bor rezervleri ABD’nin Kaliforniya Eyaletinde yer alan “Mojave Çölü”, Güney Amaerkida yer alan “And Kemerı”, Türkiye’nin de yer aldığı “Güney-Orta Asya

Orojenik Kemer” ve Doğu Rusya olmak üzere 4 bölgede toplanmıştır. Aşağıda yer alan Çizelge 1.3’de Dünya bor rezervlerinin dağılımı verilmiştir (Boren.tenmak, 2022).

Çizelge 1.3. Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı (2017)

ÜLKE	TOPLAM REZERV (Bin ton B ₂ O ₃)	TOPLAM REZERV (% B ₂ O ₃)
Türkiye	948.712	73,4
Rusya	100.000	7,7
A.B.D.	80.000	6,2
Şili	41.000	3,2
Çin	36.000	2,8
Peru	22.000	1,7
Sırbistan	21.000	1,6
Bolivya	19.000	1,5
Kazakistan	15.000	1,2
Arjantin	9.000	0,7
TOPLAM	1.310.300	100

Kırka/Eskişehir, Emet/Kütahya, Bigadiç/Balıkesir ve Kestelek/Bursa; Türkiye’de önemli bor yataklarının bulunduğu başlıca yerlerdir. Türkiye’de, Kırka’da önemli tinkal yatakları, Emet ve Bigadiç civarında kolemanit yatakları bunun yanında Bigadiç’te ise az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek ‘te bazen üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Türkiye Rezerv miktarları mineral bazında aşağıda Çizelge 1.4.’de verilmiştir (Boren.tenmak, 2022).

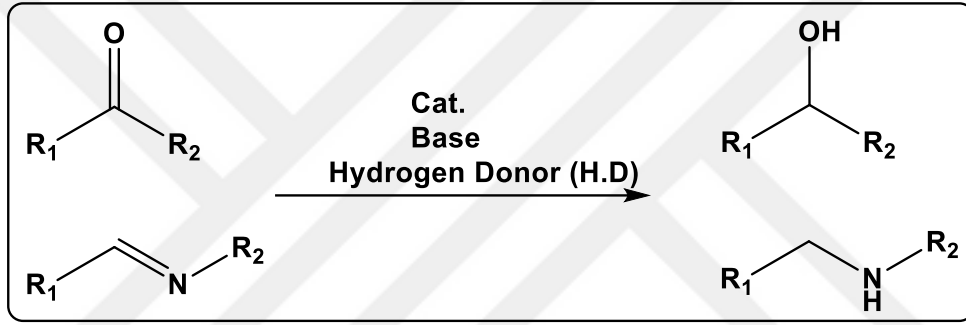
Çizelge 1.4. Türkiye Bor Rezervlerinin Dağılımı (2017) (Boren.tenmak, 2022)

BÖLGE	CEVHER CİNSİ	TOPLAM (TON)
EMET	Kolemanit-Üleksit-Probertit	1.811.072.520
KIRKA	Tinkal	824.720.950
BİGADİÇ	Kolemanit-Üleksit	628.350.480
KESTELEK	Kolemanit	5.254.920
	TOPLAM	3.269.398.870

1.5. Hidrojen Transferi

Çoklu bağların hidrojenasyonu, organik sentezde çok faydalı bir dönüşümdür. Hidrojenasyon reaksiyonlarından farklı olarak Transfer Hidrojenasyonu (Şekil 1.2), hidrojenin bir baz ile birlikte H_2 dışındaki bir hidrojen kaynağından bir moleküle aktarılması olarak tanımlanabilir ve H_2 ile hidrojenasyona önemli bir alternatif yöntem olarak kullanılmıştır:

- Basınçlı ve yanıcı H_2 gazı kullanmaya gerek yoktur.
- Kullanılan hidrojen donörleri ucuzdur ve kolaylıkla temin edilebilir.
- Ayrıca yan ürün ana reaksiyonda geri dönüştürülebilir (Arslan, 2019).

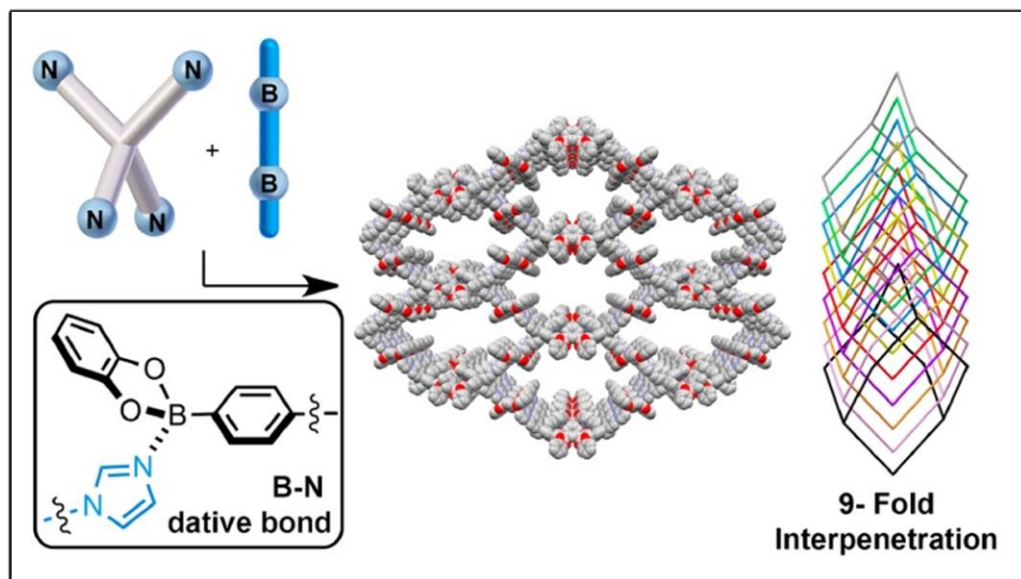


Şekil 1.2. Katalitik transfer hidrojenasyon reaksiyonları (Arslan, 2019)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

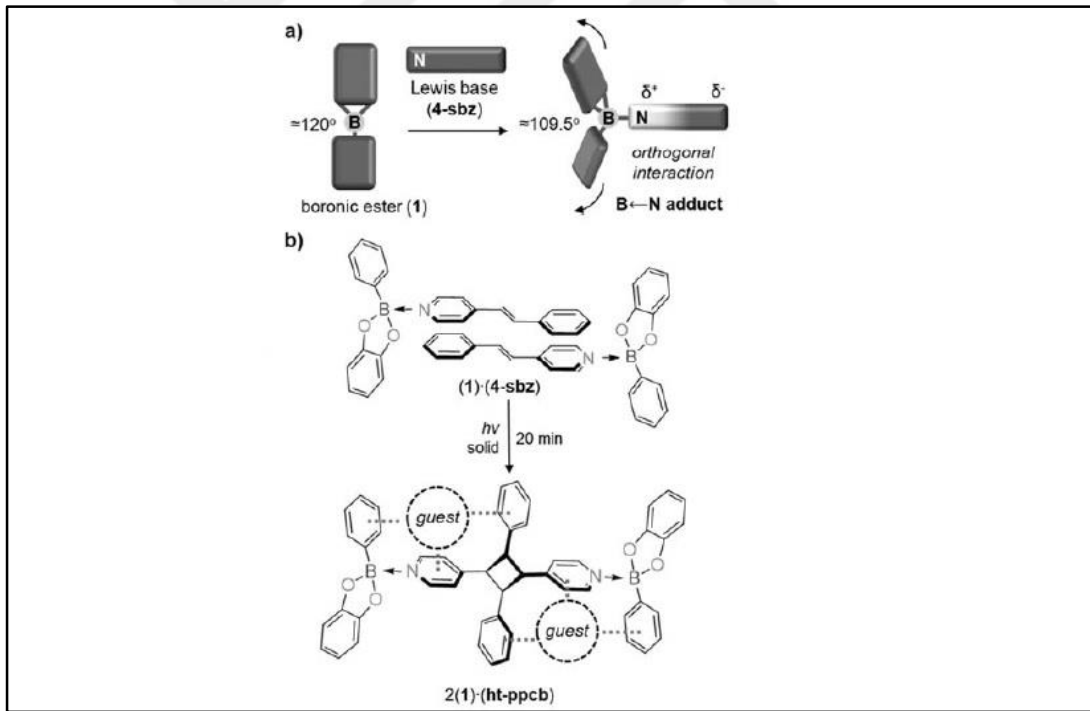
Literatür taramasında trigonal geometriye sahip boronat esterler ve B-N koordinasyon bağı içeren tetrahedral geometriye sahip boronat esterlerin sentezi ve uygulama alanları gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak yeni trigonal ve tetrahedral geometriye sahip boronat esterlerin sentezi ve uygulama alanlarıyla ilgili çalışmalar halen devam etmektedir.

Stephens ve arkadaşları politopik N donör ligandları ile poliboronik esterlerin birleştirilmesiyle bor-azot koordinasyon bağlarına dayalı kristal ağlar elde etmişlerdir. Elmas benzeri yapıların oluşumunu desteklemeleri beklendiği için tetrahedral geometrilere sahip yapı taşlarını kullanmışlardır. Tetrahedral boronat esterinin kullanımıyla bir tabaka yapısı oluşurken, tetrahedral N donör ligandı için ya doğrusal bir polimer ya da elmas benzeri bir ağ gözlemlenmiştir. Bor-Azot bağlantılarının ($B \leftarrow N$) içsel esnekliğinin sıkı moleküller arası paketlenme ve iç içe geçmeyi desteklediğini ifade etmişlerdir. Amorf $B \leftarrow N$ ağlarının basit ve ölçeklenebilir sentezi, onlara kristal muadillerine göre açık bir avantaj sağladığını ifade etmişlerdir. Bunun yanında basit ısıtma-soğutma döngüleri ile hidrolitik onarılması olasılığı da bu maddelerin önemli özelliklerinden olduğu vurgulanmıştır (Stephens ve ark., 2019).



Şekil 2.1. Sentezlenen B-N koordinasyon bağı içeren polimerler (Stephens ve ark., 2019)

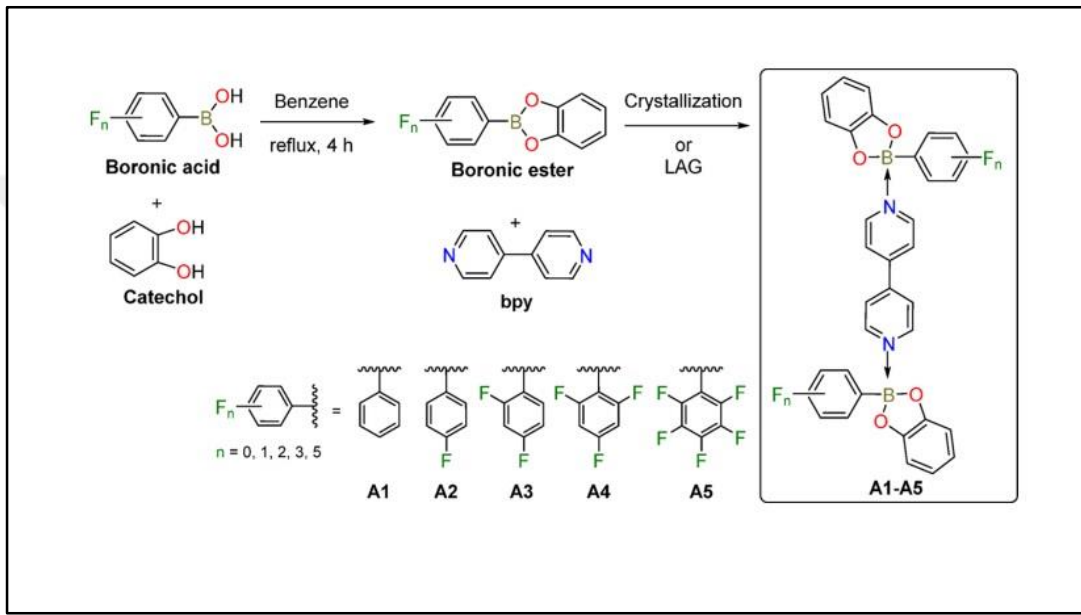
Alvarado ve arkadaşları B-N koordinasyon bağına katı halde reaktiviteyi desteklemek için kullanmışlardır. Ditopik bir boronik ester katkısı üreten bir [2+2] fotodimerizasyon elde etmişlerdir. Ditopik eklenti, benzen ve tiyofen içeren bir bis-cımbız konakçısı oluşturmak için hızlı, bölge seçici ve nicel bir siklo ekleme yoluyla oluşturulmuştur. Tiyofen ve benzenin ayrılması, diboron konakçısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fotoreaksiyonu yönlendirmek için hidrojen bağları halojen bağları ve geçiş metal iyonlarını içeren koordinasyon bağları kullanmışlardır. Supramoleküler strateji, kimyagerlerin katı halde reaktiviteyi yönlendirmek, katıların toplu fiziksel özelliklerini değiştirmek ve neredeyse mükemmel stereokimya kontrolü ile yeni molekülleri sentezlemek için kovalent bağ oluşturan reaksiyonu kullanmalarını sağlamıştır. Gerçekleştirdikleri çalışmada supramoleküler bor bazlı B-N koordinasyon bağı tarafından katılara verilen reaktivite, optik ve adsorpsiyon özelliklerini incelenmiştir (Campillo-Alvarado ve ark., 2019).



Şekil 2.2. Boronik asit ve lewis bazından sentezlenen B-N koordinasyon bağı içeren ortogonal yapı (Campillo-Alvarado ve ark., 2019)

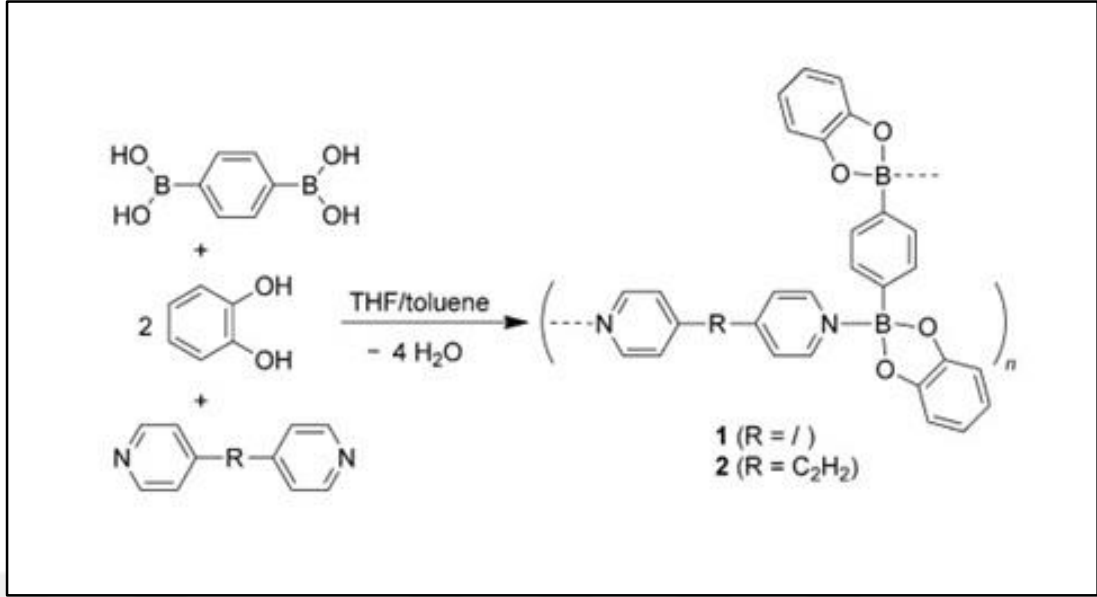
Alvarado ve arkadaşları boronik asit ile katekolün tepkimesinden florlu aril boronik ester sentezlemişlerdir. 4,4'-bipiridin ile katekolden türetilen florlu arilboronik

esterlerin kendiliğinden birleşmesinin, N→B bağ oluşumu yoluyla 2:1 cımbız tipi supramoleküler yapılar verdiğini göstermişlerdir. Elde edilen maddeler, çözelti içinde iki veya çok bileşenli reaksiyonlar, ardından kristalizasyon veya sıvı destekli öğütme yoluyla mekanokimya kullanılarak hazırlanmıştır. Sentezlenen maddeler ^{11}B NMR, tek kristal X ışını, FT-IR ve elementel analiz yöntemleriyle yapıları aydınlatmışlardır (Campillo-Alvarado ve ark., 2018).



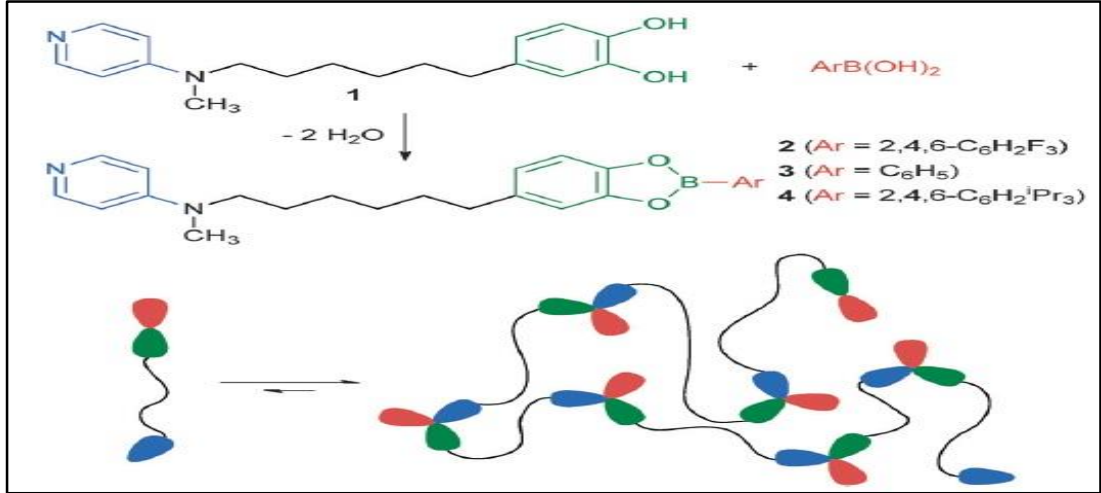
Şekil 2.3. Sıvı destekli öğütme ve kristalizasyon yöntemleriyle sentezlenen B-N koordinasyon bağı içeren moleküllerin yapısı (Campillo-Alvarado ve ark., 2018)

İcli ve arkadaşları 1,4-benzen-diboronik asit, katekol ve farklı piridil ligandların Dean-Stark sistemi kullanılarak yapılan reaksiyon sonucunda piridil ligandlarının yapısına bağlı olarak B-N koordinasyon bağı içeren polimerik ve makrosiklik yapılar sentezlenmişlerdir. Sentezlenen maddeleri kristal halde elde etmişlerdir. Daha sağlam maddeler elde etmek için iki strateji takip edilebileceğini ya uygun şekilde tasarlanmış yapı taşları 2D'den 3D'ye bağlantıyı genişletmek ya da daha güçlü B-N bağları kullanmak olduğu ifade etmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada B-N bağlarının yapısal supramoleküler kimya ve kristal mühendisliği uygulamalarına katkı sağladığı belirtilmiştir (İcli ve ark., 2012).



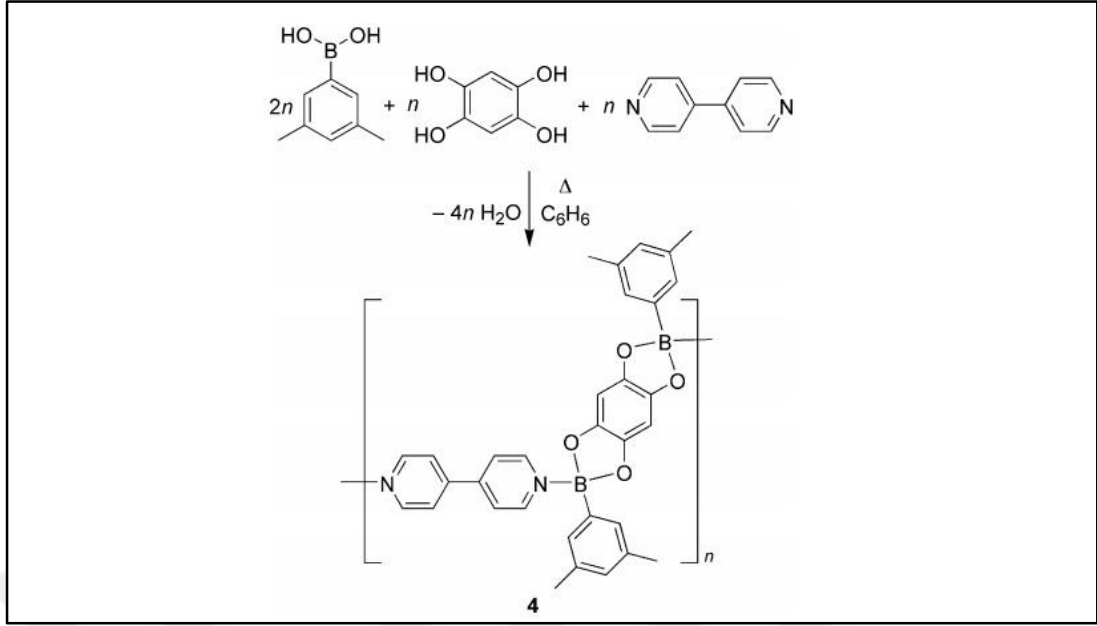
Şekil 2.4. Boronik asit, katekol ve piridil ligandlarından sentezlenen B-N koordinasyon bağı içeren yapılar (İçli ve ark., 2012)

Sheepwash ve arkadaşları bir arilboronat ester ve bir dialkil-4-aminopiridin grubu içeren heteroditopik monomerleri, bor-azot koordinasyon bağları yoluyla toplanarak ana zincir supramoleküler polimerleri oluşturmuşlardır. Ayrıca elektronik etkileri kullanılarak piridil ligandlarının boronat esterlerine bağlanma gücünü önemli ölçüde arttırmanın mümkün olduğunu göstermişlerdir. Ortogonal kendiliğinden bağlanabilen karmaşık polimer yapıları oluşturmak için B-N koordinasyon bağlarını hidrojen bağları gibi diğer supramoleküler etkileşimlerle birleştirmenin mümkün olabileceğini ileri sürmüşlerdir (Sheepwash ve ark., 2012).



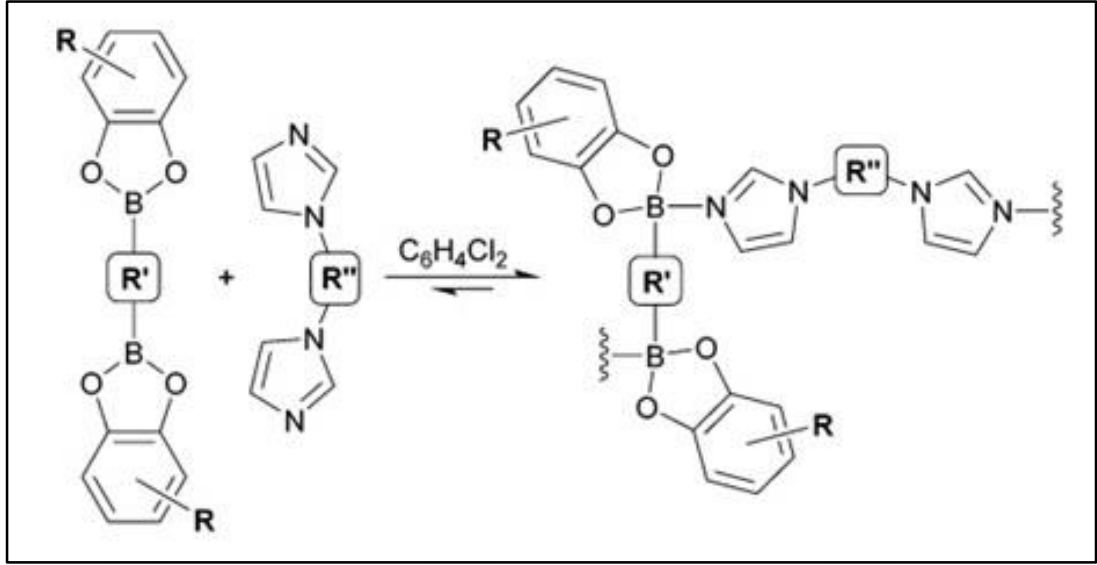
Şekil 2.5. Arilboronat ester ve bir dialkil-4-aminopiridin grubu içeren heteroditopik monomerlerin bor-azot koordinasyon bağ oluşumuyla supromoleküler polimer yapısı (Sheepwash ve ark., 2012)

Christinat ve arkadaşları aril boronik asitlerin 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen ve 1,2-bis(4-piridil)etilen veya 4,4-bipiridin ile üç bileşenli reaksiyonu sonucunda koyu mor renkli B-N koordinasyon bağı içeren boronat ester polimerleri sentezlemişlerdir. Ayrıca gerçekleştirilen kristalografik analizlerin polimer şeritlerinin zikzak bir geometriye sahip olduğunu ve bis(dioksaborol) birimlerinin, ilgili B-N etkileşimleri yoluyla dipiridil bağlayıcılarla bağlandığını gösterdiğini ifade etmişlerdir. Çalışmanın, ilginç yeni yapılara ve özelliklere sahip polimerlerin üretimi için yapı taşları olarak boronik asitlerin potansiyeli vurgulanmıştır (Christinat ve ark., 2007).



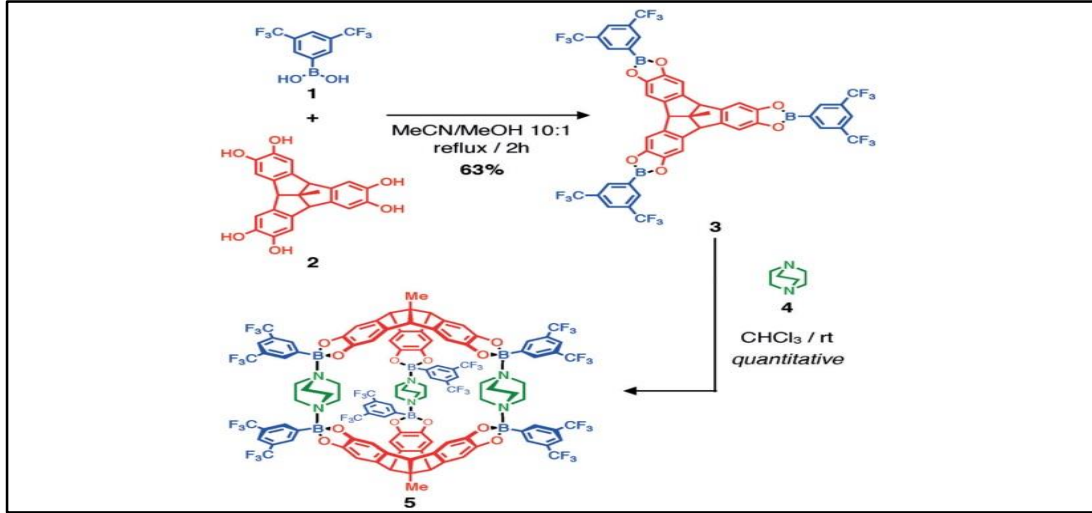
Şekil 2.6. Üç bileşenli reaksiyon sonucunda sentezlenen boronat ester polimeri yapısı (Christinat ve ark., 2007)

Luisier ve arkadaşları boronat ester ve N-donör ligandlarının kontrollü bağlanmasıyla bor-azot koordinasyon bağlarını oluşturmuşlardır. Daha önceki çalışmalarda daha çok kristal yapıların sentezlendiğini ve B-N koordinasyon bağı içeren yumuşak maddelerle çok az sayıda çalışma yapıldığını ifade etmişlerdir. Diboronat esterler ve ditopik bisimidazolil donör ligandlarıyla jel biçiminde yapılar sentezlemişlerdir. NMR spektroskopisi, izotermal titrasyon kalorimetrisi ve X-ışını kristalografisi ile analizleri ile imidazolil ligandlarının boronat esterlerine normal piridil ligandlarından göre daha güçlü koordinasyon bağları oluşturduğunu ortaya çıkarmışlardır (Luisier ve ark., 2016).



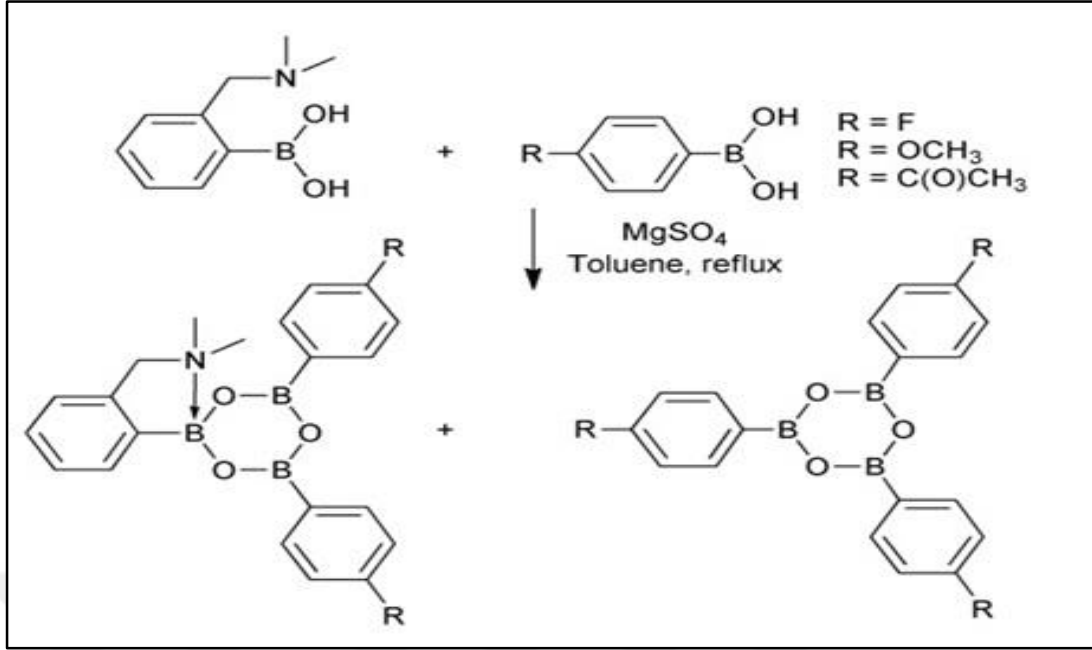
Şekil 2.7. 1,2-diklorobenzen içinde farklı diboronat esterler ve bisimidazolil ligandların kombinasyonları sonucunda oluşan jel yapıları (Luisier ve ark., 2016)

Dhara ve arkadaşları bor-azot koordinasyon bağlarının, küçük yapı taşlarının supramoleküler kafes yapılarına yüksek verimli bir şekilde kendiliğinden bağlanmasını sağlamakta olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca bor-azot koordinasyon bağlarının tersine çevrilebilir olduğunu, ancak güçlü ve yönlendirilmiş etkileşimler için uygun motif sağladığını belirtmişlerdir. Dhara ve arkadaşları B-N koordinasyon bağı içeren supramoleküler kafes yapıları sentezlemişlerdir. Kafes oluşumunun termodinamik dengeleri izotermal titrasyon kalorimetrisi ile araştırmışlar ve yüksek sıcaklıklarda tamamen tersinin kafes açıklığı gözlemlemişlerdir (Dhara ve Beuerle., 2015).



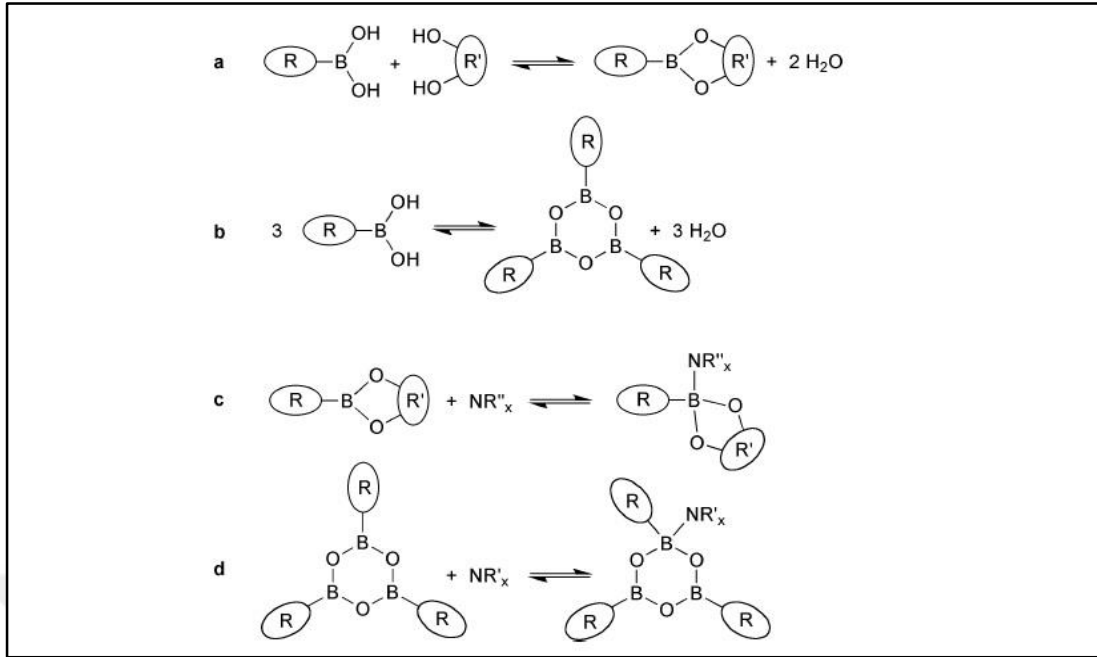
Şekil 2.8. Triboronat ester sentezi ve B-N koordinasyon bağı oluşumu kullanılarak kafes bileşiği sentezi (Dhara ve Beuerle., 2015)

Nishiyabu ve arkadaşları boronik asitlerin dioller ve bunların türevleri ile reaksiyonları sonucunda dinamik kovalent işlevselliğe sahip tersinir yapılar sentezlemişlerdir. Yapıyı yönlendirme potansiyeli sadece makrosiklik hücreler ve kapsülleri içermemekte aynı zamanda gözenekli kovalent organik çerçeveler ve polimerleri de içermektedir. Bu durum çeşitli öz-örgütlenmelerin gelişmesini de sağlamıştır. Bu çalışmada borun dinamik kovalent işlevselliğine dayalı olarak kendi kendine bağlanabilen çeşitli sistemlere genel bir bakış açısı sunulmaktadır. Öte yandan boronik asitlerin kolaylaştırılmış kendi kendine birleşmesi ve kendi kendine organizasyonu için, trigonal dioksaborolanın keşfedilmeyi beklediği vurgulanmıştır (Nishiyabu ve ark., 2011).



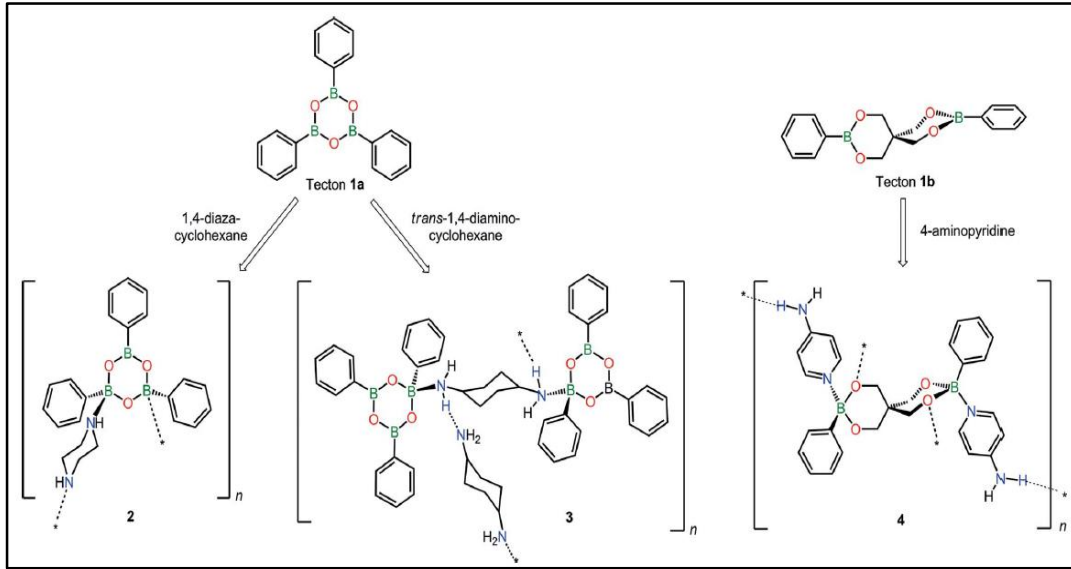
Şekil 2.9. Hetero-arilboroksinlerin sentezi (Nisyabu ve ark., 2011)

Kay Severin gerçekleştirdiği çalışmada boronik asitlerin karmaşık moleküler mimarilerinin inşası için çok yönlü yapı taşları olduğunu ifade etmiştir. Basit başlangıç malzemelerinden tek kap reaksiyonlarıyla makro döngüler, kafesler, dendritik yapılar ve rotaksanların yanı sıra 1-, 2- ve 3 boyutlu polimerler elde etmenin mümkün olduğunu belirtmiştir. Potansiyel uygulamalar açısından, boronik asitlere dayalı polimerik malzemeler çok umut verici görmektedir. Özellikle çok hafif ve gözenekli COF'lerin gelecekte çok fazla ilgi görmesinin muhtemel olduğunu vurgulamıştır (Severin., 2009).



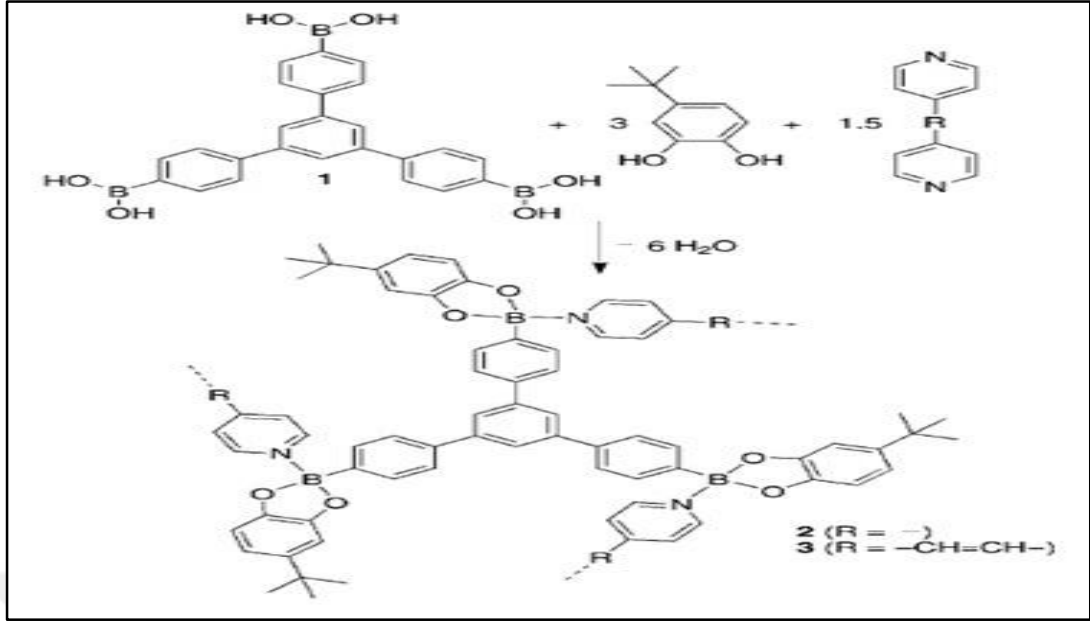
Şekil 2.10. Boroksin ve boronat ester sentezi, boroksin ve boronat esterlere B-N koordinasyon bağı bağlanması sonucunda oluşan yapılar (Severin., 2009)

Cruz-Huerta ve arkadaşları Pentaeritritol ve trinükleer trifenilboroksinden türetilen dinükleer fenilboronik ester, supramoleküler $\text{N} \rightarrow \text{B}'$ 'ye bağına bağlı düzenekler oluşturmak için üç diamin tektonu, yani 1,4-diazasikloheksan (pz), trans-1,4-diaminosikloheksan (1,4-chda) ve 4-aminopiridin (4-apy) ile birleştirmişlerdir. Dört yeni kompleks elde edilmiş element analizi, FT-IR, NMR spektroskopisi ve tek kristalli X-ışını kırınım analizi ile yapıları aydınlatılmıştır. Yalnızca birincil ve ikincil alifatik aminler ve piridinler gibi güçlü N-Lewis bazlarının boronik esterdeki bor atomlarına koordinasyon bağları ile bağlandığını, Aril halkalarına bağlı amino gruplarının koordinasyonu, burada incelenen sistemler için $\text{N} \rightarrow \text{B}$ bağ oluşumunu sağlayacak kadar güçlü görünmediği belirtilmiştir. Birincil aminlerden türetilen amin tektonlarının, hidrojen-bağ etkileşimleri oluşturmaya güçlü bir şekilde duyarlı olduğu ve bu nedenle ortaya çıkan supramoleküler yapıda önemli bir rol oynadığı ifade edilmiştir (Cruz-Huerta ve ark., 2016).



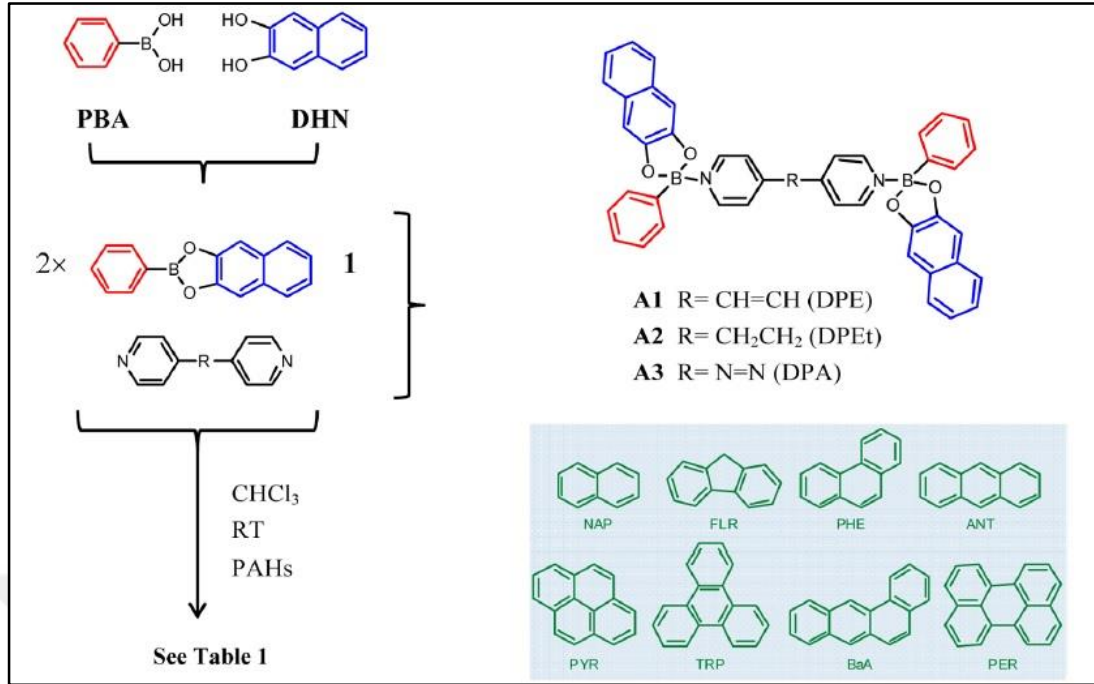
Şekil 2.11. Trifenilboroksin ve pentaeritritolün fenilboronik esterine çift çekirdekli N içeren ligandlarla reaksiyonu sonucunda B-N koordinasyon ve hidrojen bağlı polimerlerin sentezi (Cruz-Huerta ve ark., 2016)

Sheepwash ve arkadaşları boronat esterlerin B-N koordinasyon bağları yoluyla bağlanmasıyla yumuşak ve kristal ağlar elde etmişlerdir. Sentezlenen polimerler ya tek aşamalı, üç bileşenli yoğunlaştırma reaksiyonlarında ya da önceden oluşturulmuş boronat esterlerin bipiridil bağlayıcılarla bağlanmasıyla elde edilmiştir. Sıcaklık artırılmasıyla polimer oluşumunun tersine çevrilebildiğini ilgi çekici bir özellik olduğu belirtilmiştir. Öte yandan sterik ve elektronik etkiler yoluyla B-N etkileşiminin gücünü modüle ederek ağların kararlılığını ayarlamanın mümkün olduğunu ve bu yönde çalışmaları sürdürdüklerini belirtmişlerdir (Sheepwash ve ark., 2011).



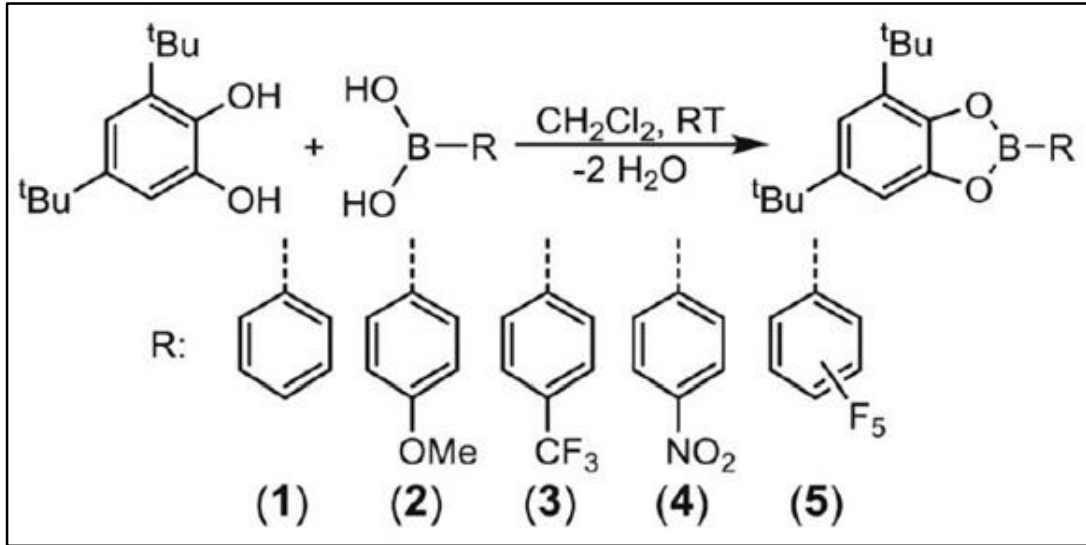
Şekil 2.12. Polikondenzasyon reaksiyonları ile Bor-azot koordinasyon bağı içeren İki boyutlu ağların sentezi (Sheepwash ve ark., 2011)

Herrera-Espana ve arkadaşları bir dipiridil bağlayıcının [1,2-di (4-piridil) etilen (BPE), 1,2-di (4-piridil) etan (Pet) veya 4,4'-azopiridin (DPA)] iki arilboronat ester 1 molekülü ile kombinasyonu sonucunda dinükleer Lewis tipi $N \rightarrow B$ koordinasyon bağı oluşturmuşlardır. Gerçekleştirilen çalışmada oda sıcaklığında kristalli katılara tek veya bir polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) karışımını dahil edebilen tek adımda bir araya getirilen bir dizi tersinir organik klatrat açıklanmaktadır. Bu katılarda, tanıma cepleri, bir arilboronik asit, bir diol ve uygun bir diamin bağlayıcının $N \rightarrow B$ koordinasyon bağı kombinasyonuna dayalı düzenek tarafından oluşturulduğu ifade edilmiştir. Bu oluşumun oktahedral şekilli bir boşluk oluşturan $CH \cdots \pi$ etkileşimleriyle bağlantılı olduğu vurgulanmıştır (Herrera-Espana ve ark., 2015).



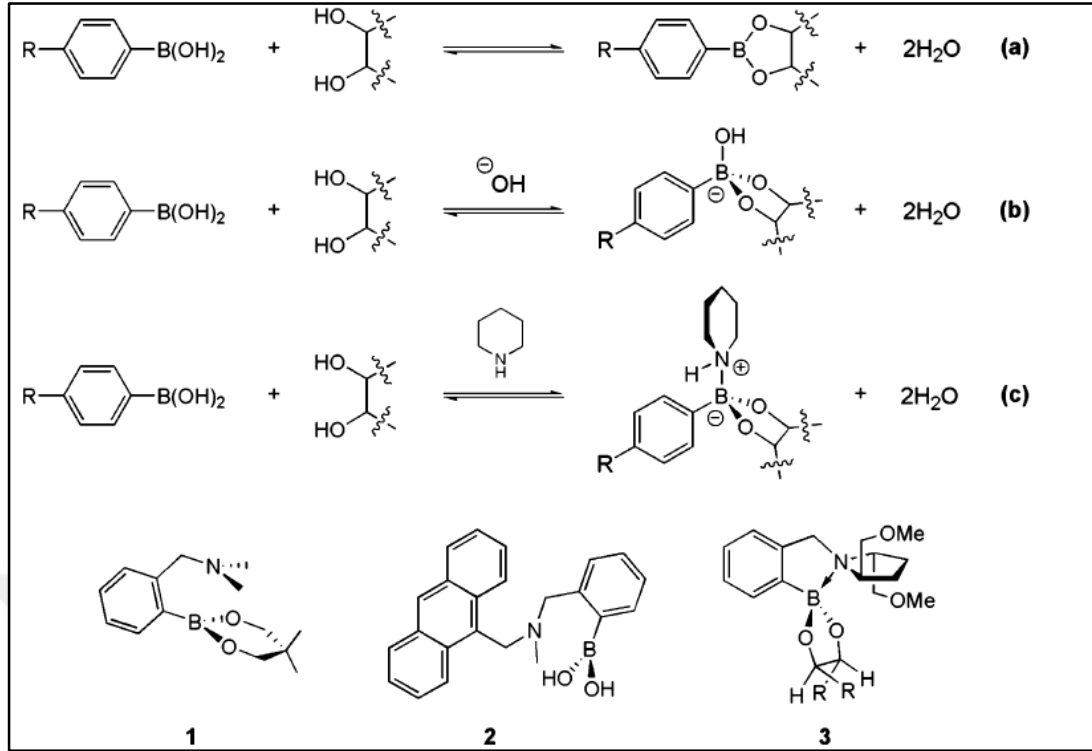
Şekil 2.13. Kristal katılar olarak PAH İçeren N→B katkı maddelerini birleştirmek için kullanılan moleküler bileşenler (Herrera-Espana ve ark., 2015)

Bentley ve Caputo organobor bileşiklerinin lewis asiditesine katkıda bulunan faktörleri incelemişler, metal içermeyen kataliz amaçlı yeni Lewis asitlerinin tasarımına yönelik yaklaşımları araştırmışlardır. 3,5-di-tert-bütilkatekol kullanarak bir dizi boronat esteri sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerdeki ikinci aromatik halkadaki çeşitli fonksiyonel grupların bağlı Lewis asitliğini nasıl etkilediğini analiz etmişlerdir. Sentezlenen maddelerdeki aromatik halkanın para pozisyonunda elektron veren ya da çeken grupların bulunmasının, nispi Lewis asitlik üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Gutmann-Beckett yöntemi aracılığıyla Lewis asitliği eğilimi sıralaması $5 > 3 > 4 > 1 > 2$ olarak bulmuşlardır (Şekil 2.14.). Kararlı Lewis asitlerinin katalizör görevi görme yeteneklerini keşfetmek için çalışmalarının sürdüğünü belirtmişlerdir (Bentley ve Caputo., 2019).



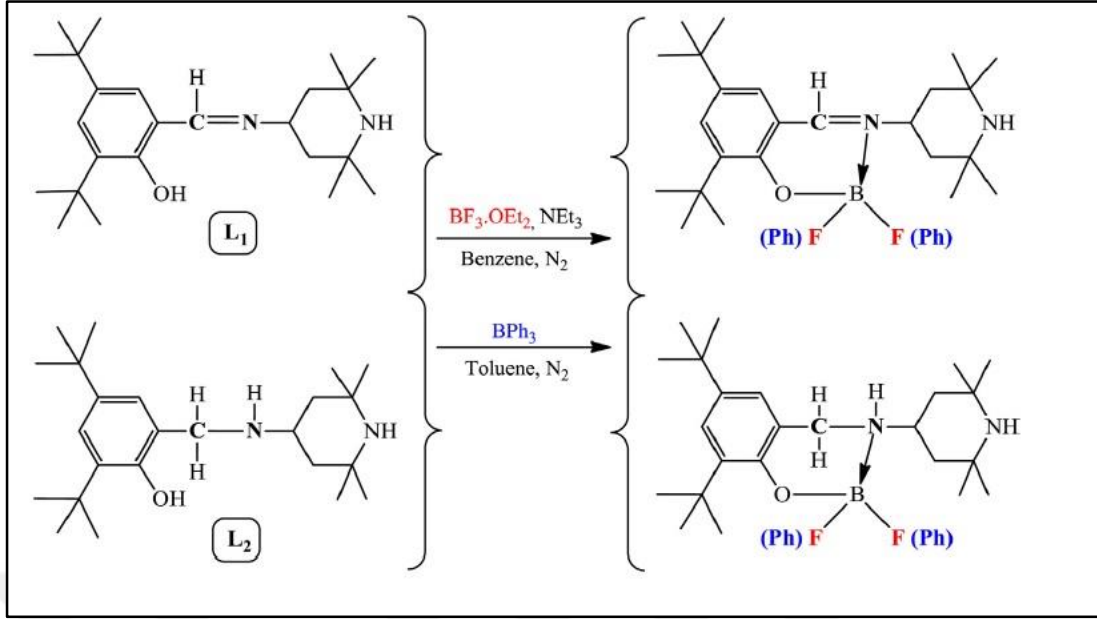
Şekil 2.14. 3,5-di-tert-bütilkatekol kullanarak boronat ester serisinin sentezi (Bentley ve Caputo., 2019)

Zhu ve arkadaşları o-(Pirolidinilmetil) fenilboronik asit (4) ve katekol, R-hidroksiizobütirik asit ve hidrobenzoin gibi iki işlevli substratlarla olan kompleksler sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu kompleksleri X-ışını kristalografisi, ^{11}B NMR ve hesaplamalı analiz ile incelemişlerdir. Bu çalışmanın odak noktasının molekül içi bir N-B koordinasyon bağının oluşumuyla ilgili faktörlerin belirlenmesi olduğu ifade edilmiştir. N-B koordinasyon bağı oluşumu veya tetrahedral boronat ester elde etmenin çözücü ve mevcut kompleksleştirici substrata bağlı olduğunu öngörmüşlerdir. Moleküler reseptör ve sensör tasarımında yaygın olarak kullanılan bir motif olan o-(N, N-dialkilaminometil) fenilboronatların yapılarının nispeten eksiksiz bir resminin sağlayarak, mevcut verilerin doğru yorumlanması sağlanabileceği ve bu durumun gelecekteki algılama teknolojilerinin tasarımları kolaylaştırılacağı ifade edilmiştir (Zhu ve ark., 2006).



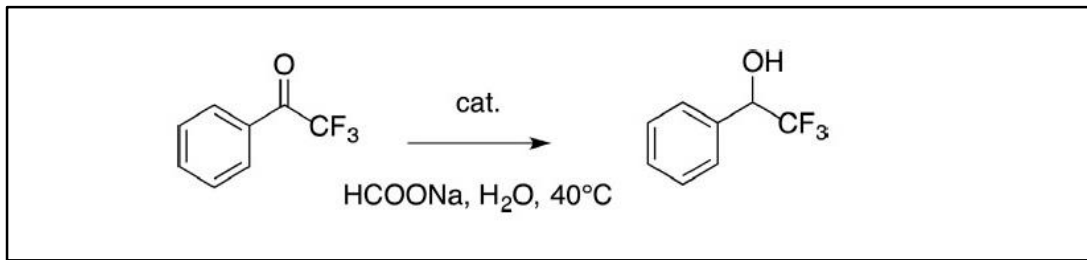
Şekil 2.15. Aril boronik asitlerin vicinal diollerle ve piperidin ile reaksiyonu sonucunda B-N koordinasyon bağı içeren bileşikler (Zhu ve ark., 2006)

Kilic ve arkadaşları salen ligandlarının (L_1 ve L_2) $BF_3 \cdot OEt_2$ veya BPh_3 ile farklı çözücülerde reaksiyonu sonucunda flor/fenil şelatlı bor kompleksleri ($[L_{(1,2)}BF_2]$ ve $[L_{(1,2)}BPh_2]$) sentezlemişlerdir. Sentezlenen flor/fenil şelatlı bor kompleksleri, 1H , ^{13}C ve ^{19}F NMR spektrumları, FT-IR spektrumları, UV-vis spektrumları, LC-MS spektrumları, erime noktası ve element analizi ile yapıları karakterize etmişlerdir. Bor kompleksleri, yapılarında B-N koordinasyon ve B-O kovalent bağlarının varlığından dolayı yüksek stabilite gösterirler. Bor kompleksleri $[L_{(1,2)}BF_2]$ veya $[L_{(1,2)}BPh_2]$, hidrojen kaynağı olarak izo-PrOH varlığında aromatik ketonların karşılık gelen alkol türevlerine hidrojenasyonuna da uygulandı. Gerçekleştirilen katalitik çalışmalar, 0.1 M izo-PrOH çözeltisi içinde aril alkil ketonların transfer hidrojenasyonu için tüm komplekslerin iyi katalitik öncüler olduğunu göstermiştir. Bu transfer hidrojenasyonu, bu koşullar altında düşük tersinirlik ile karakterize edildiği belirtilmiştir (Kilic ve ark., 2014).



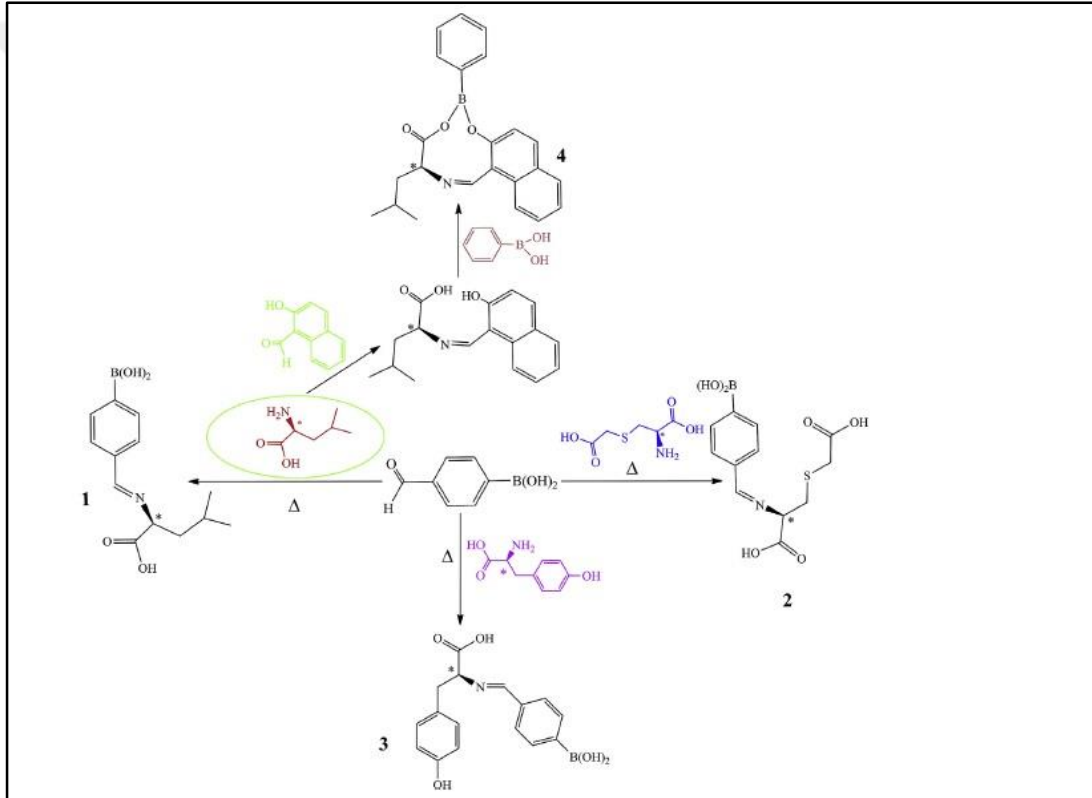
Şekil 2.16. [L(1,2) BF₂] ve [L(1,2)BPh₂] Flor / Fenil şelatlı bor komplekslerinin sentezi (Kilic ve ark., 2014)

Madern ve arkadaşları Papaine kovalent bağlama için bir tiyol reaktif fonksiyon içeren iki yarım sandviç polipiridin rodyum III kompleksi sentezlendiler. Sentezlenen kompleksler spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Her iki kompleksin de ılık sıcaklık ve pH koşulları altında aktive edilmiş bir aril ketonların sulu transfer hidrojenasyonunu katalize ettiğini ifade etmişlerdir. Her iki metalik türün de papain içine kovalent olarak eklenmesi, onu bir transfer hidrojenazına dönüştürdüğünü belirtmişlerdir. Papain içine kovalent eklendikten sonra düşük konformasyonel özgürlüğe sahip bileşikleri tanımlamak amacıyla geniş bir polipiridin rodyum III kompleksleri hakkında literatür taradıklarını ifade etmişlerdir. Devam eden bu girişimin, daha seçici hibrit katalizin gelecekteki tasarımını ele almaya yardımcı olabileceğine inanmaktadırlar (Madern ve ark., 2015).



Şekil 2.17. TFACP'nin hidrojenasyon transferi (Madern ve ark., 2015)

Paşa ve arkadaşları, 4-formilfenilboronik asidin kiral aminlerle reaksiyonu ile dört adet bor içeren Schiff bazı sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşikler, ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi ve element analizi ile yapıları karakterize edilmiştir. Bor içeren yapıların kovalent B-O bağlarının varlığından dolayı kararlı bileşikler olduğunu belirtmişlerdir. Çeşitli ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini araştırmışlardır. Ketonları yüksek dönüşümlü ve düşük enantiyo seçicilikli ilgili alkol türevlerine transfer hidrojenasyonda katalizör olarak kullanmışlardır. Ayrıca ketonlar için katalitik yeteneğin sınırlı olduğu ve bir baz varlığında daha yüksek dönüşüm elde edildiğini bulmuşlardır (Paşa ve ark., 2020)



Şekil 2.18. Kiral schiff baz bileşikleri içeren bor sentezi (Paşa ve ark., 2020)

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Dean-Stark sistemi, farklı hacimlerdeki reaksiyon balonları, geri soğutucu sistemleri, damlatma hunisi, ayırma hunisi, erlenmayer, kılcal borular, beherler, büretler, evaporatör.
- Sıcaklığı ayarlanabilir manyetik karıştırıcılar, farklı boyutlardaki manyetik balıklar.
- Soğutucular
- Sıcaklık ölçücü aletler -10 ile 350 °C arası ölçümlerini gösteren dijital termometre.
- Termostat, ısıtıcı mantolar.
- Otomatik pipetler, pipet uçları.
- Erime Noktası için kılcal tüpler
- Argon gazı
- Azot gazı
- FT-IR spektroskopisi için ATR ünitesi
- UV-Vis spektroskopisi quartz küvetler.
- Reaksiyonların takibi için TLC kâğıtları
- Dijital terazi
- Farklı çalışmalarda kullanılmak üzere tasarlanmış çeker ocak

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

- Diklorometan
- Saf su
- n-hekzan
- P₂O₅

- Etanol
- THF
- Dietileter
- Toluen
- Kloroform
- 4-tert-bütilkatekol
- Benzen-1,4-diboronik asit
- 4-tert-bütilfenilboronik asit
- 3,5-di-tert-bütilkatekol
- 4-hidroksipiridin
- Kullanılan kimyasal maddelerin tamamı ticari olarak sunulan çeşitli Sigma-Merck, Aldrich ve Fluka firmalarından satın alınmıştır ve aksi bir durum belirtilmedikçe herhangi bir kimyasal işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

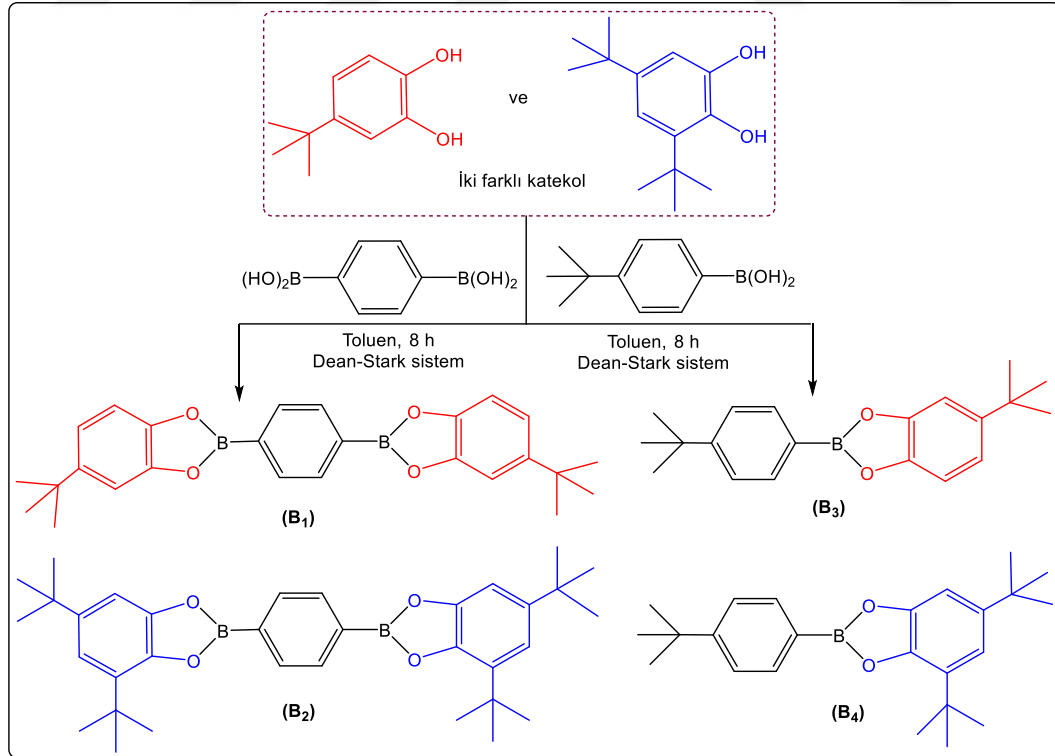
3.1.3.Kullanılan Cihazlar

- **¹H NMR:** Agilent Technologies 400 MHz NMR Spektroskopisi
- **¹³C NMR:** Agilent Technologies 400 MHz NMR Spektroskopisi
- **¹¹B NMR:** Agilent Technologies 400 MHz NMR Spektroskopisi
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spektroskopisi.
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR Spektroskopisi.
- **Etüv:** Nüve F N 500, Safety Termostat.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO ölçüm cihazı
- **Hassas Terazisi:** Sartorius BP 110 S.
- **Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS):** Shimadzu LC-MS 8040 model Kütle Spektrometresi
- **Gaz Kromatografisi (GC):** Shimadzu 2010 Plus Gas Chromatograph equipped with a capillary column (5% biphenyl, 95% dimethylsiloxane) (30 m × 0.32 mm × 0.25 mm)
- **RotaryEvaporator:** BuchiRotavapor-Waterbath R-114.

3.2. Yöntem

3.2.1. Boronat esterlerin (**B₁** ve **B₄**) hazırlanması

(**B₁**) için; bir 4-tert-bütilkatekol (0.40 g, 2.4 mmol) ve benzen-1,4-diboronik asit (0.20 g, 1.2 mmol) karışımı, (**B₂**) için; 3,5-di-tert-bütilkatekol (0.27 g, 1.2 mmol) ve benzen-1,4-diboronik asit (0.10 g, 0.6 mmol) karışımı, (**B₃**) için; 4-tert-butilkatekol (0.20 g, 1.2 mmol) ve 4-tert-butilfenilboronik asit (0.22 g, 1.2 mmol) karışımı (**B₄**) için 3,5-di-tert-bütilkatekol (0.27 g, 1.2 mmol) ve 4-tert-bütilfenilboronik asit (0.22 g, 1.2 mmol) karışımı, stokiyometrik 1:2 (**B₁** ve **B₂**) veya 1:1 (**B₃** ve **B₄**) molar oranlarda toluen (35 mL) içinde, 8 saat boyunca bir Dean Stark sisteminde kaynatıldı. Tüm reaksiyonların takibi, iyi tanımlanmış tek bir tepe gözlemlenene kadar TLC tekniği ile izlendi. Bu süreden sonra tüm reaksiyonlar oda sıcaklığına soğutuldu ve toluenin fazlası buharlaştırıldı. Daha sonra elde edilen beyaz kristal ürünler n-hekzan ile yıkandı ve toluen/hekzan çözücü sisteminde yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı. Çökelti, karşılık gelen katekol boronat esterlerini (**B₁-B₄**) saf olarak vermek üzere vakum altında süzüldü.



Şekil: 3.2.1. Trigonal düzlemsel boronat esterlerin sentezi (**B₁-B₄**)

(B₁) için spektroskopik sonuçlar: Renk: Kirli beyaz, Verim (%): 87, E.N = 223-227 °C, Elementel Analiz (C₂₆H₂₈B₂O₄) (MA: 426.22 g/mol) Teorik (%): C, 73.28; H, 6.61. Deneyisel: C, 73.23; H, 6.61. FT-IR (ATR, $\nu_{\max}$ -cm⁻¹): 3077 ν (Ar-CH), 2956-2864 ν (Alif-CH), 1611 ν (C=C), 1320 ν (B-O), 1156 ν (C-O) ve 1083 ν (B-C). LC-MS/MS (Scan ESI⁺): m/z = 426.22 [M]⁺ ve 427.21 [M+1]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (s, 4H, Ar-CH), 7.23 (d, 2H, J = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.16 (d, 2H, J = 8,4 Hz, Ar-CH), 6,79 (dd, 2H, J = 8,8, 2,0 Hz, Ar-CH) 1,35 ve 1.26 (s, 18H, C-CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 148.28, 146.74, 146.08, 134.41, 119.63, 117.65, 114.86, 112.82, 111.59 ve 109.97 (Ar-CH) (Kuadrupol genişlemesi nedeniyle B-C gözlenmedi), 34.86 (C-CH₃), 31.72 ve 31.45 (C-CH₃). ¹¹B NMR (CDCl₃): δ = 30.84 ppm. UV-Vis ($\lambda_{\max}$ /(nm)): 208, 227 ve 281 (C₂H₅OH); 242 ve 280 (CHCl₃). Floresans spektrumu (nm): λ_{ex} = 326, λ_{em} = 366, Stokes kayması = 40 (C₂H₅OH); λ_{ex} = 326, λ_{em} = 382, Stokes kayması = 56 (CHCl₃).

(B₂) için spektroskopik sonuçlar: Renk: Kirli Beyaz, Verim (%): 92, E.N = 206 °C, Elementel Analiz (C₃₄H₄₄B₂O₄) (M.A: 538.34 g/mol) Teorik (%): C, 75.86; H, 8.24. Deneyisel: C, 75.83; H, 8.20. FT-IR (ATR, $\nu_{\max}$ -cm⁻¹): 3091 ν (Ar-CH), 2962-2864 ν (Alif-CH), 1602 ν (C=C), 1316 ν (B-O), 1143 ν (C-O) ve 1089 ν (B-C). LC-MS/MS (Scan ESI⁺): m/z = 538.34 [M]⁺ ve 539.35 [M+1]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 8.19 (s, 4H, Ar-CH), 7.25 (s, 2H, Ar-CH), 7.09 (s, 2H, Ar-CH), 1.51 (s, 18H, C-CH₃) ve 1.35 (s, 18H, C-CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 148.34, 145.89, 144.03, 135.07, 134.32, 116.65, 110.36 ve 107.67 (Ar-CH) (Kuadrupol genişlemesi nedeniyle B-C gözlenmedi), 35.01 ve 34.48 (C-CH₃), 31.79 ve 29.82 (C-CH₃). ¹¹B NMR (CDCl₃): δ = 31.67 ppm. UV-Vis ($\lambda_{\max}$ /(nm)): 207, 224 ve 280 (C₂H₅OH); 242, 251 ve 287 (CHCl₃). Floresans spektrumu (nm): λ_{ex} = 326, λ_{em} = 372, Stokes kayması = 46 (C₂H₅OH içinde); λ_{ex} = 326, λ_{em} = 388, Stokes kayması = 62 (CHCl₃).

(B₃) için spektroskopik sonuçlar: Renk: Beyaz, Verim (%):93, E.N.=103°C, Elementel Analiz (C₂₀H₂₅BO₂) (M.A: 308.20 g/mol) Teorik (%): C, 77.94; H, 8.18. Deneyisel: C, 77.89; H, 8.16. FT-IR (ATR, $\nu_{\max}$ -cm⁻¹): 3083 ν (Ar-CH), 2955-2866 ν (Alif-CH), 1608 ν (C=C), 1325 ν (B-O), 1118 ν (C-O) ve 1069 ν (B-C). LC-MS/MS

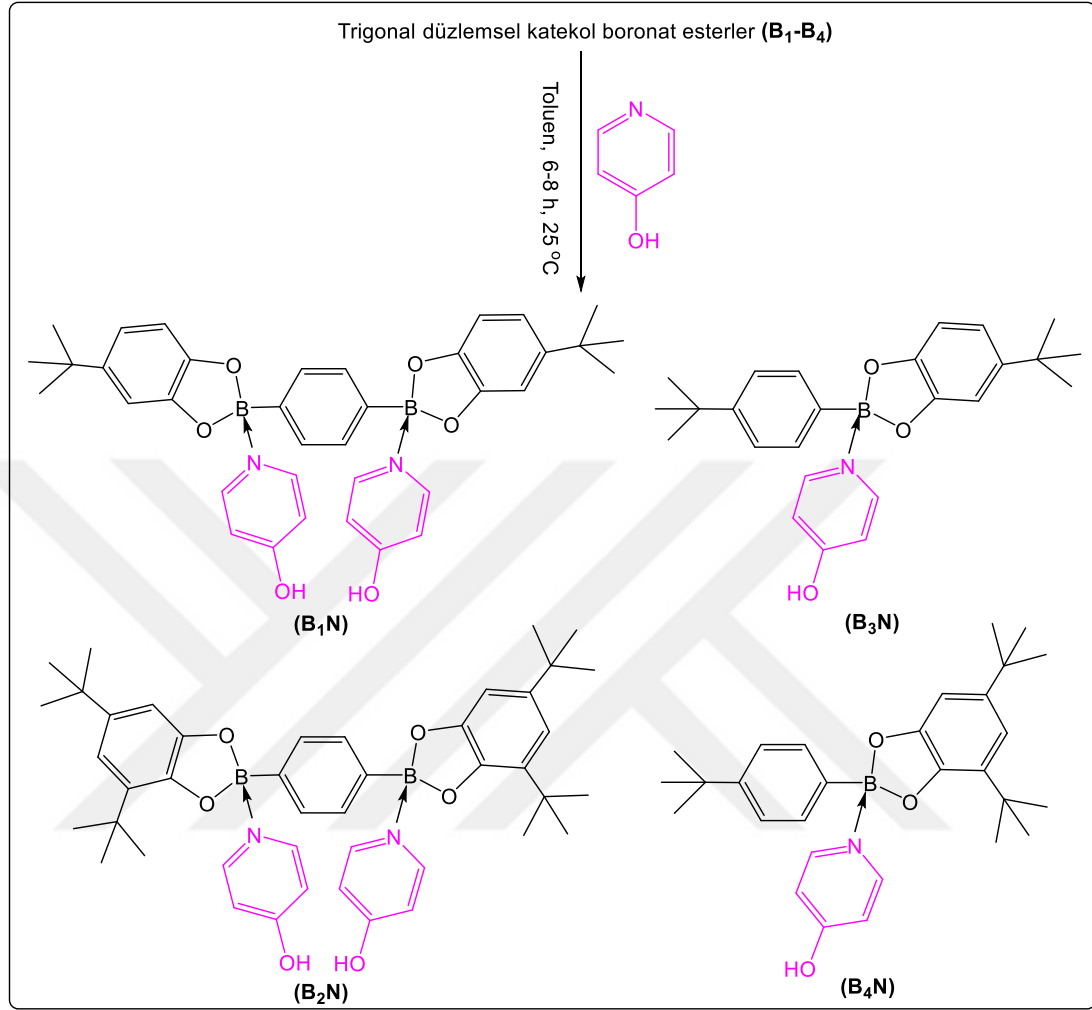
(Scan ESI⁺): m/z = 308.20 [M]⁺ ve 309.20 [M+1]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 8.01 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ar-CH), 7.52 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ar-CH), 7.37 (s, 1H, Ar-CH), 7.21 (d, 1H, J = 8.4 Hz, Ar-CH), 7.14 (dd, 2H, J = 6.8, 1.6 Hz, Ar-CH) 1.36 ve 1.35 (s, 18H, C-CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 155.63, 148.40, 146.42, 146.22, 134.86, 125.21, 119.32, 117.42 ve 109.83 (Ar-CH) (Kuadropol genişlemesi nedeniyle B-C gözlenmedi), 35.06 ve 34.82 (C-CH₃), 31.73 ve 31.20 (C-CH₃). ¹¹B NMR (CDCl₃): δ = 31.91 ppm. UV-Vis (λ_{max}/(nm)): 210, 224 ve 283 (C₂H₅OH); 240 ve 278 (CHCl₃ içinde). Floresans spektrumu (nm): λ_{ex} = 326, λ_{em} = 361, Stokes kayması = 35 (C₂H₅OH); λ_{ex} = 326, λ_{em} = 365, Stokes kayması = 39 (CHCl₃).

(B₄) için spektroskopik sonuçlar: Renk: Kirli Beyaz, Verim (%): 90, E.N. = 128 °C, Elementel Analiz (C₂₄H₃₃BO₂) (M.A: 364.34 g/mol) Teorik (%): C, 79.12; H, 9.13. Deneysel: C, 79.09; H, 9.10. FT-IR (ATR, ν_{max}-cm⁻¹): 3086 ν(Ar-CH), 2969-2870 ν(Alif-CH), 1616 ν(C=C), 1324 ν(B-O), 1115 ν(C-O) ve 1071 ν(B-C). LC-MS/MS (Scan ESI⁺): m/z = 364.34 [M]⁺ ve 365.35 [M+1]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 8.02 (d, 2H, J = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.51 (d, 2H, J = 8.8 Hz, Ar-CH), 7.22 (s, 1H, Ar-CH), 7.07 (s, 1H, Ar-CH), 1.49 (s, 9H, C-CH₃), 1.35 ve 1.34 (s, 18H, C-CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 155.40, 148.46, 145.57, 144.12, 134.86, 134.79, 125.12, 116.38 ve 107.53 (Ar-CH) (Kuadropol genişlemesi nedeniyle B-C gözlenmedi), 35.02 ve 34.43 (C-CH₃), 31.79, 31.14 ve 29.77 (C-CH₃). ¹¹B NMR (CDCl₃): δ = 31.51 ppm. UV-Vis (λ_{max}/(nm)): 204, 226 ve 279 (C₂H₅OH); 244 ve 280 (CHCl₃). Floresans spektrumu (nm): λ_{ex} = 326, λ_{em} = 363, Stokes kayması = 37 (C₂H₅OH); λ_{ex} = 326, λ_{em} = 397, Stokes kayması = 71 (CHCl₃).

3.2.2. Tetrahedral katekol boronat esterlerinin (B₁N-B₄N) hazırlanması

Tetrahedral katekol boronat esterlerin (B₁N-B₄N) sentezi, trigonal-düzlemsel katekol boronat esterleri (B₁-B₄) (2.0 mmol) ile 4-hidroksipiridin (B₁N ve B₂N için 4.0 mmol, B₃N ve B₄N için 2.0 mmol) işlenmesiyle iyi bir verimle hazırlandı. 25 mL toluen içerisinde yuvarlak reaksiyon balonunda karıştırıldı ve elde edilen karışımlar oda sıcaklığında 6-8 saat karıştırıldı ve reaksiyonların takibi TLC tekniği ile izlendi.

Daha sonra elde edilen saf bileşikler, n-hekzan ile yıkandı ve susuz P_2O_5 üzerinde bir desikatörde vakum altında kurutuldu.



Şekil 3.2.2. N→B koordinasyon bağı içeren tetrahedral boronat esterlerin sentezi (B_1N - B_4N)

(B_1N) için spektroskopik sonuçlar: Renk: Beyaz, Verim (%): 78, M.p. = 213-216 °C, Elementel Analiz ($C_{36}H_{38}B_2N_2O_6$) (M.A: 616.29 g/mol) Teorik (%): C, 70.16; H, 6.21; N, 4.55. Deneysel: C, 70.12; H, 6.17; N, 4.63. FT-IR (ATR, ν_{max} -cm⁻¹): 3214 ν (Py-OH), 3090 ve 3056 ν (Ar-CH), 2955-2861 ν (Alif-CH), 1638 ν (C=N), 1590 ν (C=C), 1362 ν (B-O), 1127 ν (C-O), 1068 ν (B-C) ve 1034 ν (B-N). LC-MS/MS (Scan ES⁺): m/z = 616.29 [M]⁺ ve 617.30 [M+1]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 8.62 ve 8.57 (bs, 2H, Py-OH), 7.99 (s, 4H, Ar-CH), 7.71 (d, 4H, *J* = 8.4 Hz, Ar-CH), 6.71 (d, 2H, *J* = 2.4 Hz, Ar-CH), 6.58 (s, 2H, Ar-CH), 6.57 (d, 4H, *J* = 2.0 Hz, Ar-CH), 6.20 (d, 2H, *J* = 6.4 Hz, Ar-CH) ve 1.16 (s, 18H, C-CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) 144.95, 143.17, 142.15, 139.63, 133.41, 129.32, 128.62, 125.73,

116.56, 161.00, 115.45, and 113.35 (Ar-CH) (Kuadrupol genişlemesi nedeniyle B-C gözlenmedi) 34.01 (C-CH₃) ve 31.86 (C-CH₃). ¹¹B NMR (CDCl₃): δ = 14.06 ppm. UV-Vis ($\lambda_{\max}/(\text{nm})$ * = omuz tepe noktası): 206, 230, 256 ve 286* (C₂H₅OH); 240, 261 ve 287* (CHCl₃). Floresans spektrumu (nm): λ_{ex} = 326, λ_{em} = 361, Stokes kayması = 35 (C₂H₅OH içinde); λ_{ex} = 326, λ_{em} = 383, Stokes kayması = 57 (CHCl₃).

(B₂N) için spektroskopik sonuçlar: Renk: Beyaz, Verim (%): 80, E.N. = 228-232 °C °C, Elementel Analiz (C₄₄H₅₄B₂N₂O₆) (M.A: 728.55 g/mol) Teorik (%): C, 72.54; H, 7.47; N, 3.85. Deneysel: C, 72.50; H, 7.42; N, 3.92. FT-IR (ATR, $\nu_{\max}\text{-cm}^{-1}$): 3212 ν (Py-OH), 3094 ve 3051 ν (Ar-CH), 2954-2867 ν (Alif-CH), 1644 ν (C=N), 1582 ν (C=C), 1361 ν (B-O), 1117 ν (C-O), 1085 ν (B-C) ve 1037 ν (B-N). LC-MS/MS (Scan ESI⁺): m/z = 728.55 [M]⁺ ve 729.55 [M+1]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 9.11 (bs, 2H, Py-OH), 7.97 (d, 4H, J = 6.4 Hz, Ar-CH), 7.70 (s, 4H, Ar-CH), 6.66-6.39 (m, 8H, Ar-CH), 1.29 (s, 18H, C-CH₃) ve 1.17 (s, 18H, C-CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) 147.28, 144.73, 141.25, 140.35, 138.71, 133.41, 133.37, 130.91, 115.88, 113.53, 110.61, 110.21, ve 104.10 (Ar-CH) (Kuadrupol genişlemesi nedeniyle B-C gözlenmedi), 34.86 ve 34.44 (C-CH₃), 32.32 ve 29.94 (C-CH₃). ¹¹B NMR (CDCl₃): δ = 13.98 ppm. UV-Vis ($\lambda_{\max}/(\text{nm})$ * = omuz tepe noktası): 205, 227, 256 ve 287* (C₂H₅OH); 238, 261 ve 292* (CHCl₃). Floresans spektrumu (nm): λ_{ex} = 326, λ_{em} = 363, Stokes kayması = 37 (C₂H₅OH); λ_{ex} = 326, λ_{em} = 393, Stokes kayması = 67 (CHCl₃).

(B₃N) için spektroskopik sonuçlar: Renk: Kirli Beyaz, verim (%): 75, E.N. = 112-115 °C, Elementel Analiz (C₂₅H₃₀BNO₃) (M.A: 403.30 g/mol) Teorik (%): C, 74.45; H, 7.50; N, 3.47. Deneysel: C, 74.42; H, 7.46; N, 3.53. FT-IR (ATR, $\nu_{\max}\text{-cm}^{-1}$): 3225 ν (Py-OH), 3069 ν (Ar-CH), 2959-2868 ν (Alif-CH), 1636 ν (C=N), 1598 ν (C=C), 1363 ν (B-O), 1114 ν (C-O), 1078 ν (B-C) ve 1032 ν (B-N). LC-MS/MS (Scan ESI⁺): m/z = 403.30 [M]⁺ ve 404.30 [M+1]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 8,65 ve 8,60 (bs, 2H, Py-OH), 7,68 (d, 2H, J = 8,0 Hz, Ar-CH), 7,31 (d, 2H, J = 8.0 Hz, Ar-CH), 6,71 (d, 2H, J = 2.4 Hz, Ar-CH), 6,60-6,54 (m, 4H, Ar-CH), 6,17 (d, 1H, J = 6.8 Hz, Ar-CH), 1,23 ve 1,16 (s, 18H, C-CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 152.89, 144.96, 143.18, 142.14, 140.01, 134.43, 124.51, 116.58, 115.99,

115.45 ve 113.34 (Ar-CH) (Kuadropol genişlemesi nedeniyle B-C gözlenmedi), 34.82 ve 34.01 (C-CH₃), 31.86 ve 31.49 (C-CH₃). ¹¹B NMR (CDCl₃): δ = 22.76 ppm. UV-Vis ($\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$ * = omuz tepe noktası): 204, 227, 256 ve 291 (C₂H₅OH); 243 261 ve 278* (CHCl₃). Floresans spektrumu (nm): λ_{ex} = 326, λ_{em} = 361, Stokes kayması = 35 (C₂H₅OH); λ_{ex} = 326, λ_{em} = 397, Stokes kayması = 71 (CHCl₃).

(B₄N) için spektroskopik sonuçlar: Renk: Kirli Beyaz, Verim (%): 76, E.N. = 82-85 °C, Elementel Analiz (C₂₉H₃₈BNO₃) (M.A.: 459.44 g/mol) Teorik (%): C, 78.81; H, 8.34; N, 3.05. Deneyisel: C, 78.79; H, 8.31; N, 3.12. FT-IR (ATR, $\nu_{\text{max}}\text{-cm}^{-1}$): 3227 ν (Py-OH), 3072 ν (Ar-CH), 2958-2864 ν (Alif-CH), 1632 ν (C=N), 1578 ν (C=C), 1361 ν (B-O), 1116 ν (C-O), 1076 ν (B-C) ve 1030 ν (B-N). LC-MS/MS (Scan ESI⁺): m/z = 459.45 [M]⁺ ve 460.44 [M+1]⁺. ¹H-NMR (400 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 9.19 (bs, 2H, Py-OH), 7.81 (d, 2H, *J* = 6.0 Hz, Ar-CH), 7.68 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.32-7.26 (q, 3H, *J* = 11.0 Hz, Ar-CH), 7.17 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 6.34 (s, 1H, Ar-CH), 1.31 (s, 9H, C-CH₃), 1.19 ve 1.16 (s, 18H, C-CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz; DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 152.89, 152.01, 144.74, 140.60, 140.36, 134.43, 131.63, 130.10, 124.51, 124.17, 116.30, 113.52, 111.38, 110.62 ve 105.16 (Ar- CH) (Kuadropol genişlemesi nedeniyle B-C gözlenmedi), 34.85, 34.46 ve 34.08 (C-CH₃), 32.32, 31.49 ve 29.95 (C-CH₃). ¹¹B NMR (CDCl₃): δ = 28.50 ppm. UV-Vis ($\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$ * = omuz tepe noktası): 206, 225, 256 ve 286* (C₂H₅OH); 240 ve 256 (CHCl₃). Floresans spektrumu (nm): λ_{ex} = 326, λ_{em} = 361, Stokes kayması = 35 (C₂H₅OH içinde); λ_{ex} = 326, λ_{em} = 366, Stokes kayması = 40 (CHCl₃).

3.3. Boronat Ester Katalizörleri ile Ketonların Transfer Hidrojenasyonu

Trigonal-düzlemsel veya tetrahedral katekol boronat ester katalizörleri (0.005 mmol), NaOH (0.025 mmol) ve karşılık gelen keton (0.5 mmol), gazdan arındırılmış inert atmosfer koşullarında teflon septumla kapatılmış bir şişe (reaksiyon şişesi) içinde tartıldı. *iso*-PrOH (5.0 mL) ve ardından reaksiyon karışımının bir numunesi alınır, aseton ile seyreltilir ve hemen GC ile analiz edildi. Elde edilen dönüşümler reaksiyona girmemiş keton ile kıyaslanarak belirlendi.

4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA

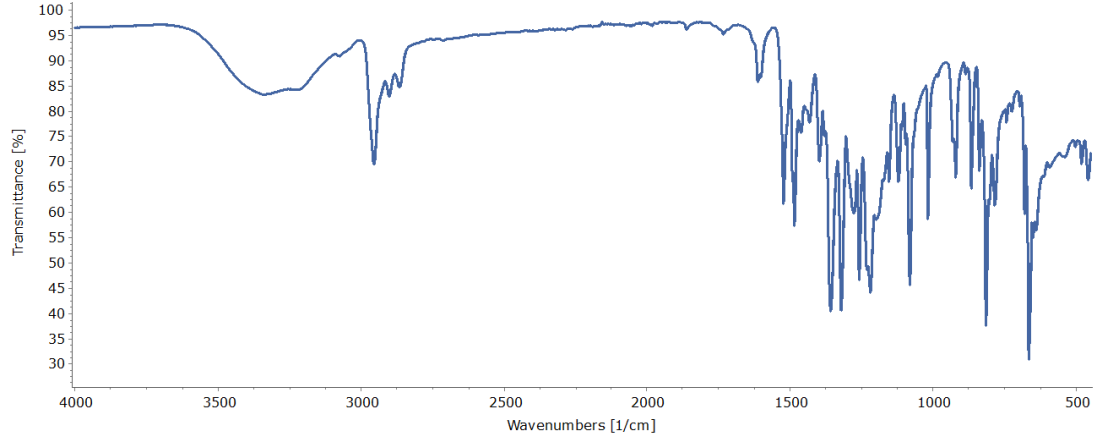
4.1. Sentez ve Karakterizasyon

Trigonal-düzlemsel yapıdaki katekol boronat ester (**B₁**) ve (**B₂**) bileşikleri daha önce Severin ve ark. tarafından literatürde (Luisier ve ark., 2016) sentezlenmiş olup, bu çalışmada bazı modifikasyonlar yapılarak bu bileşikler yeniden sentezlendi ve bunların dört koordineli türevleri başarıyla hazırlandı. Benzen-1,4-diboronik asit ve 4-tert-bütilfenilboronik asidin 4-tert-bütilkatekol ve 3,5-di-tert-bütilkatekol ile tepkimesinden türetilen trigonal-düzlemsel katekol boronat esterleri (**B₁-B₄**) toluen içindeki 2:1 veya 1:1 molar oranlarında ve reaksiyonlar sırasında oluşan suyu uzaklaştırmak için Dean Stark sisteminde reaksiyonlar gerçekleştirildi. Tüm reaksiyonlar TLC tekniği ile izlendi ve kimyasal saflaştırmadan sonra hedefler bileşikler % 87-93 verim aralığında elde edildi. Trigonal-düzlemsel boronat esterlerin (**B₁-B₄**) farklı spektroskopik tekniklerle sentezlendiğinin anlaşılmasından sonra, bu boronat esterlerin 4-hidroksipiridin ile reaksiyonu sonucunda B←N koordinasyon bağı içeren tetrahedral katekol boronat esterleri (**B₁N-B₄N**) elde edilmiştir. Tetrahedral geometrideki bu boronat esterler hekzan ile yıkandıktan sonra %75-80 verim aralığında beyaz veya kirli beyaz kristaller elde edilmiştir. Başarılı bir şekilde sentezlenen katekol bor esterleri, oda sıcaklığında hem katı hem de sıvı halde havada kararlı olduğu ve CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN, DMF ve DMSO gibi yaygın organik çözücülerde çözüldüğü tespit edildi. Sentezlenen tüm katekol boronat esterlerin yapıları NMR (¹H, ¹³C ve ¹¹B), FT-IR, UV-Vis, floresans spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi, erime noktası analizi ve mikroanaliz yöntemleri aydınlatıldı. Tüm spektroskopik sonuçlar incelendiği zaman sentezlenen katekol boronat esterlerin önerilen moleküler formülle iyi bir uyum içinde olduğu görüldü. X-ışını tek kristal yapıları elde edilmemesine rağmen, diğer analitik veriler, hedeflenen katekol boronat esterlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve önerilen yapılarla uyumlu olduğunu göstermektedir.

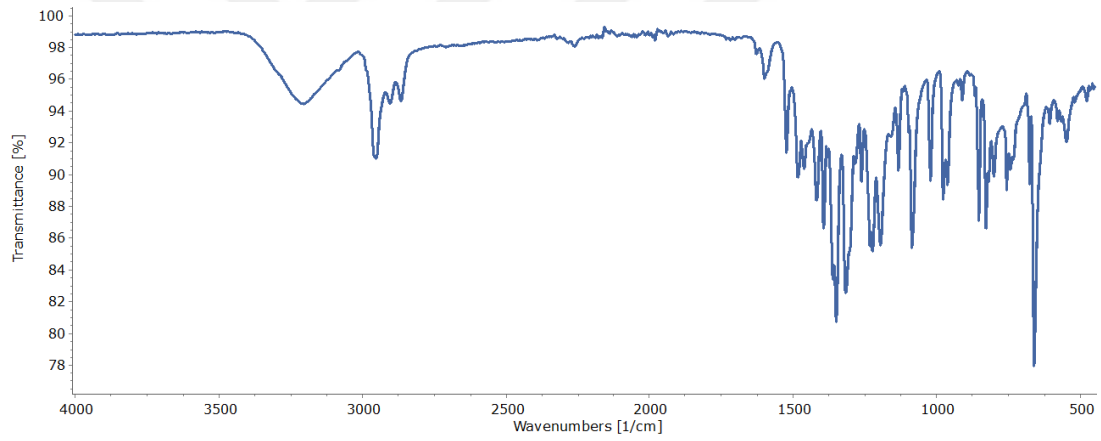
4.2. Spektroskopik Çalışmalar

İnfrared spektroskopisi (FT-IR) yöntemi, hedef bileşikler olan trigonal-düzlemsel katekol boronat esterler (**B₁-B₄**) ve tetrahedral katekol boronat esterlerinin (**B₁N-B₄N**) yapılarını karakterize etmek için kullanıldı. Elde edilen tüm infrared sonuçları Materyal ve Yöntem bölümü ile Şekil 4.1-4.8.'de verilmiştir. Tüm katekol boronat esterlerinin fonksiyonel gruplarının gerilme titreşimleri, benzer bor bileşikleri için literatür sonuçları ile uyumlu olduğu görüldü. Bununla birlikte, FT-IR spektral sonuçları, trigonal-düzlemsel katekol boronat esterlerinin (**B₁-B₄**) spektrumları ile tetrahedral katekol boronat esterlerinin (**B₁N-B₄N**) spektrumları arasında dikkate değer farklılıkları ortaya çıkarmıştır. Bu farklılığın nedeni bor geometrilerinin farklılığına ve N→B koordinasyon bağ oluşumuna atfedilebilir. Bor atomu çevresinde trigonal düzlemsel geometriye sahip katekol boronat esterlerinin oluşumu (**B₁-B₄**), iki boronik asitin (benzen-1,4-diboronik asit ve 4-tert-bütilfenilboronik asit) 4-tert-bütilkatekol veya 3,5-di-tert-bütilkatekol ile esterleşme reaksiyonu sonucu $\nu(-OH)$ titreşimlerinin kaybolmasıyla $1291-1276\text{ cm}^{-1}$ arasında $\nu(B-O)$ bağına karşılık gelen yeni bir bandın ortaya çıkmasıyla kanıtlanmıştır (Kilic ve ark., 2021; Yuan ve ark., 2016). (**B₁-B₄**) bileşikleri için $\nu(C-O)$ ve $\nu(B-O)$ bandlarına ait gerilme ve eğilme titreşim frekansları, $1156-1115$ ve $1089-1069\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde gözlemlenirken, (**B₁N-B₄N**) bileşikleri boronat ester (**B₁-B₄**) bileşiklerine kıyasla biraz farklılık göstererek $1127-1114$ ve $1078-1068\text{ cm}^{-1}$ frekanslarına kaydığı tespit edildi (Podda ve ark., 2021). Bu spektral sonuçlar, N→B koordinasyon bağ oluşumundan sonra bor geometrisindeki değişime ve tetrahedral katekol boronat esterlerinin (**B₁N-B₄N**) oluşumuna atfedilebilir. Ayrıca, 4-hidroksipiridin ile birleştirilmiş tetrahedral boronat esterlerinin (**B₁N-B₄N**) FT-IR spektrumlarında, $\nu(B-N)$ gerilme titreşimleri nedeniyle $1037-1030\text{ cm}^{-1}$ arasında yeni bir karakteristik pik gözlenmiştir ve bu pikin varlığı, katı haldeki N→B koordinasyon bağların kırılmadığını ve bor geometrisinin trigonal düzlemde tetrahedral geometriye dönüştüğünü göstermektedir (Kilic ve ark., 2021; Singh ve ark., 1986; Colthup ve ark., 1995). Bununla birlikte, aromatik ve alifatik fonksiyonel grupların diğer gerilme ve eğilme titreşimleri de trigonal-düzlemsel (**B₁-B₄**) ve tetrahedral katekol boronat esterlerinin (**B₁N-B₄N**) oluşumunu göstermekte

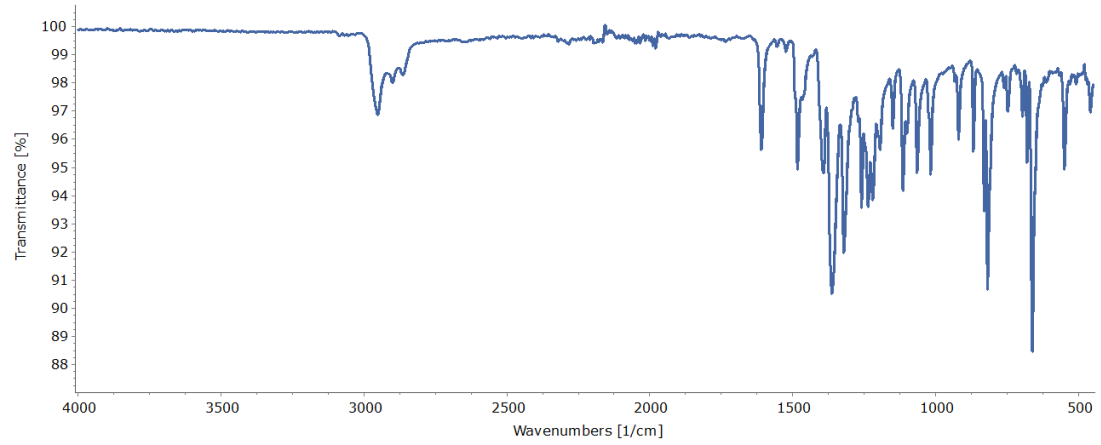
olup ve elde edilen infrared spektroskopi sonuçları önerilen yapılarla iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür.



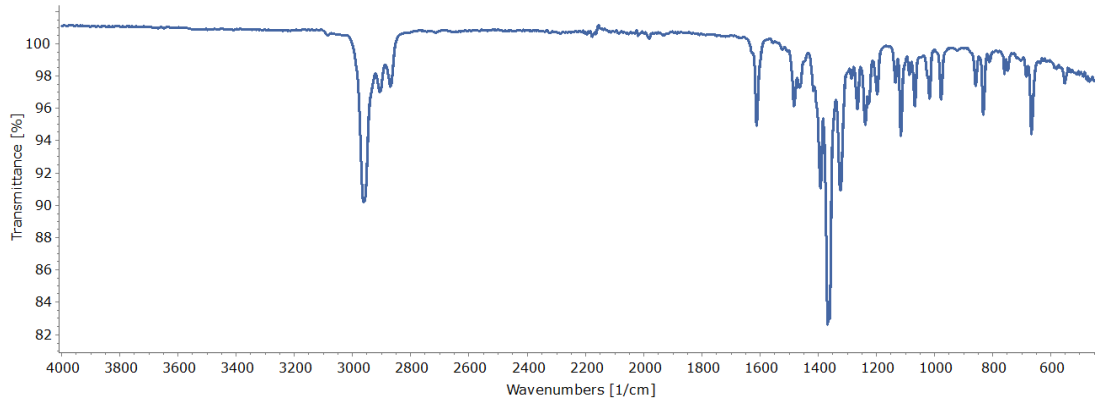
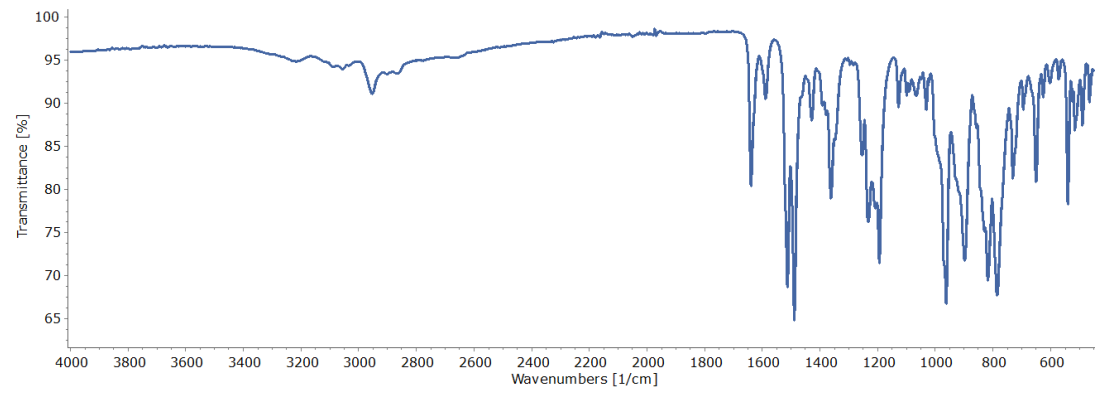
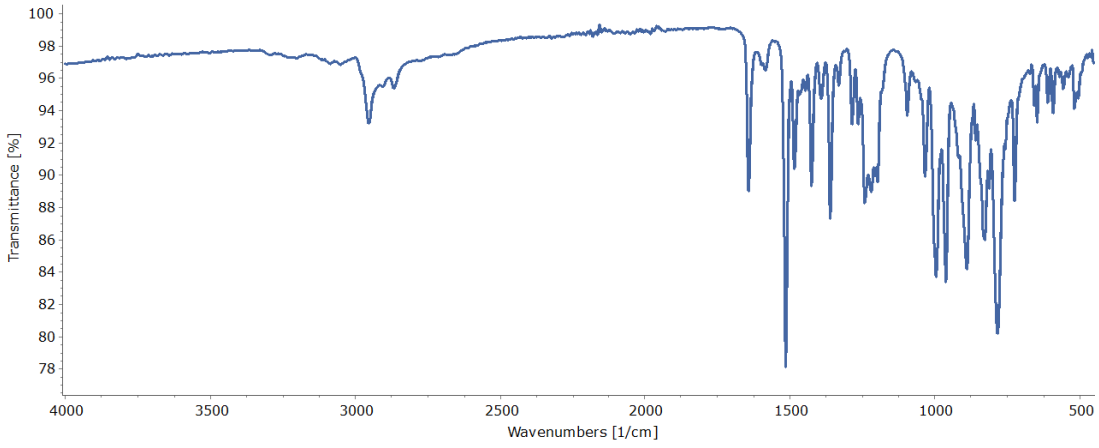
Şekil 4.1. Boronat ester (**B₁**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

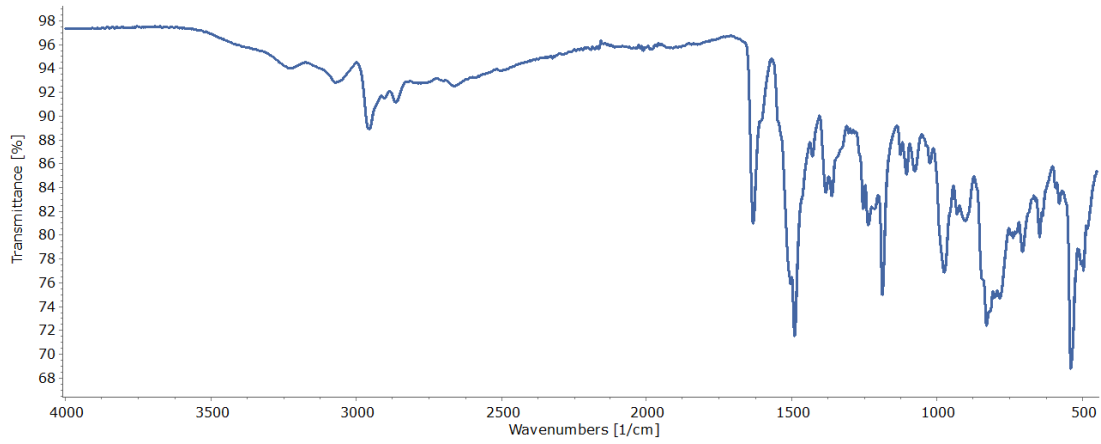
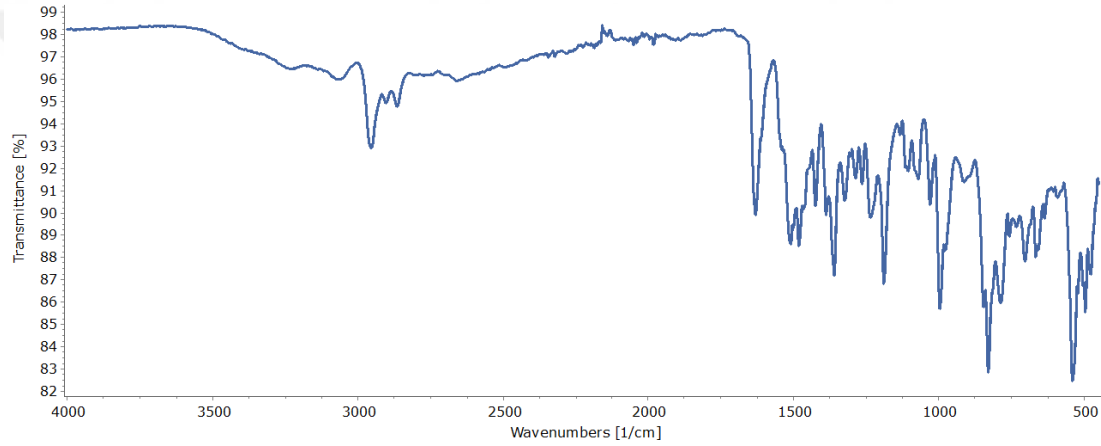


Şekil 4.2. Boronat ester (**B₂**) bileşiğinin FT-IR spektrumu



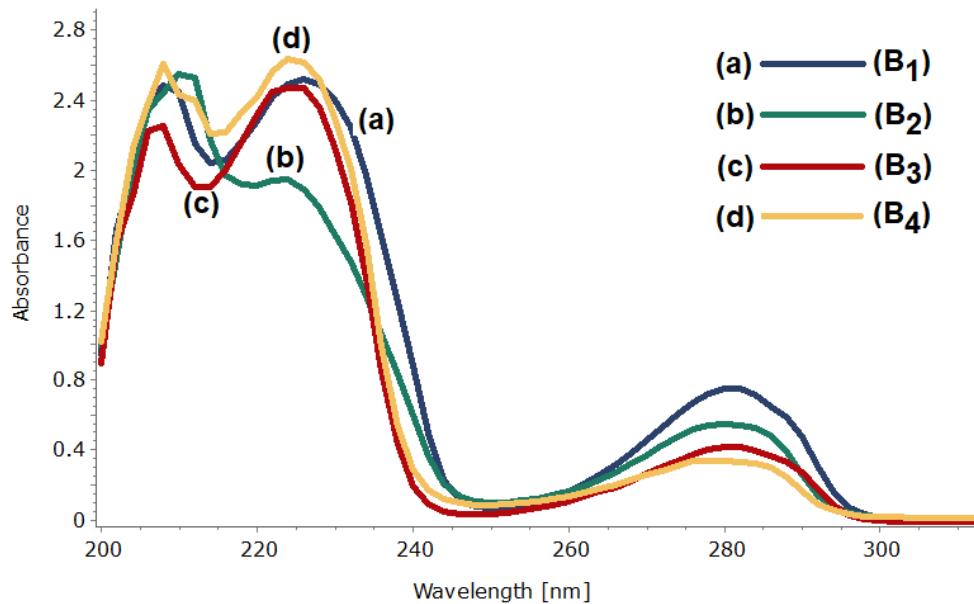
Şekil 4.3. Boronat ester (**B₃**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.4. Boronat ester (**B₄**) bileşiğinin FT-IR spektrumuŞekil 4.5. Boronat ester (**B_{1N}**) bileşiğinin FT-IR spektrumuŞekil 4.6. Boronat ester (**B_{2N}**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

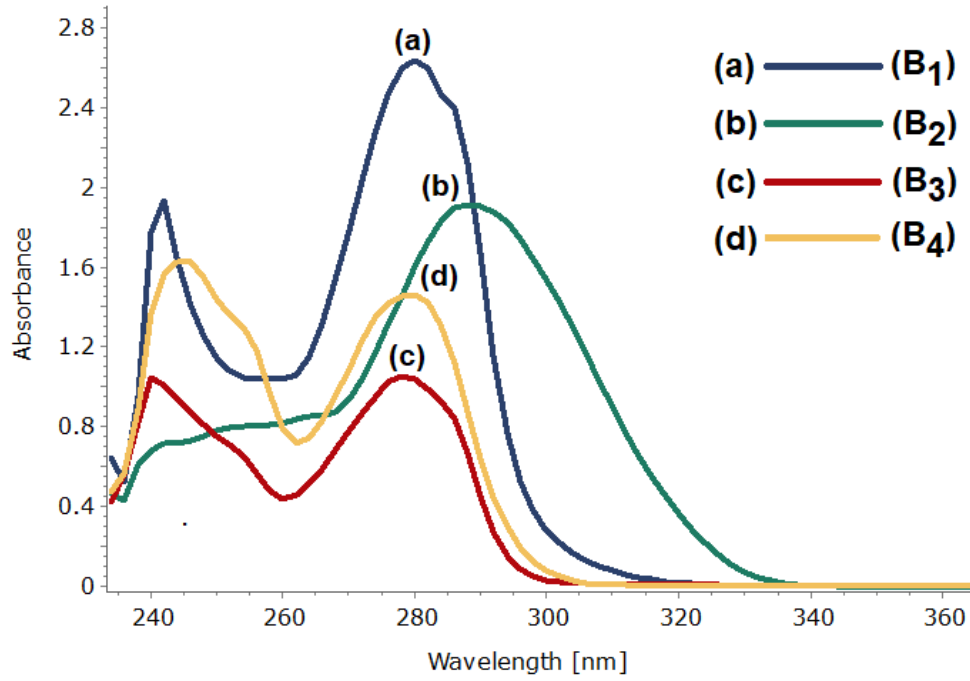
Şekil 4.7. Boronat ester (**B₃N**) bileşiğinin FT-IR spektrumuŞekil 4.8. Boronat ester (**B₄N**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Sentezlenen trigonal-düzlemsel (**B₁-B₄**) ve tetrahedral katekol boronat esterlerinin (**B₁N-B₄N**) UV-Vis ve floresans spektrumları oda sıcaklığında C₂H₅OH ve CHCl₃ çözücüleri içerisinde alınarak fotofiziksel özellikleri araştırılmıştır. Trigonal-düzlemsel (**B₁-B₄**) ve tetrahedral katekol boronat esterlerinin (**B₁N-B₄N**) elde edilen spektrumlar Şekil 4.9-4.15.'de verilmiştir. Trigonal-düzlemsel (**B₁-B₄**) ve tetrahedral katekol boronat esterlerin (**B₁N-B₄N**) C₂H₅OH ve CHCl₃ ($\sim 4.5 \times 10^{-6}$ M) çözücüleri içinde alınan UV-Vis spektrumları incelendiği zaman aromatik halkadaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve eşleşmemiş elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişi veya π -boş B p-orbital geçişlerinden kaynaklanan ve 204-291 ve 238-292 nm aralıklarından gözlemlenen bandların benzer davranış gösterdiği görüldü (Cheng ve ark., 2013; Zhan ve ark., 2016; Kilic ve ark., 2021). Ayrıca, tetrahedral katekol boronat esterlerin (**B₁N-B₄N**) eşleşmemiş elektronlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin maksimum absorpsiyon bandları, trigonal-

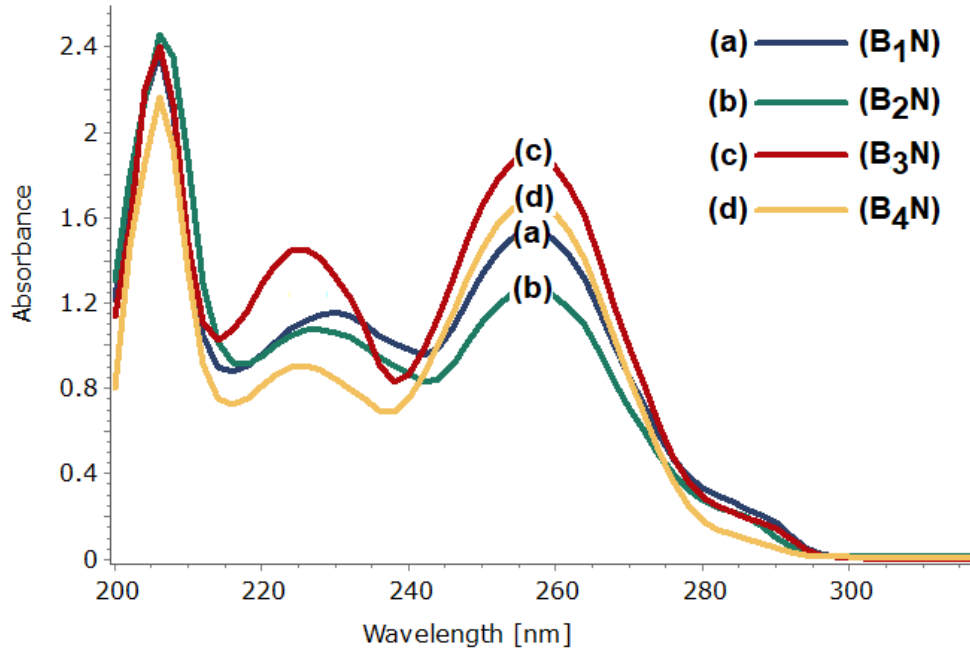
düzlemsel katekol boronat esterlerin (**B₁-B₄**) ile karşılaştırıldığında daha kırmızıya kaydığı gözlemlendi. Bor atomu üzerindeki katekol ve nötr bazların varlığı absorpsiyon özellikleri üzerinde belirli bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Floresans spektroskopisi ile yapılan çalışmalarda $\lambda_{ex} = \sim 326$ nm de yapılan uyarmada tüm katekol boronat esterleri için gözlenen emisyon değerleri (λ_{em}) sırasıyla C₂H₅OH'de 372-361 nm ve CHCl₃'te 397-365 nm aralığında ortaya çıkmıştır. Trigonal-düzlemsel ve tetrahedral katekol boronat esterleri, katekol ve nötr bazdan bor merkezine doğru uyarılmış durum CT süreci nedeniyle C₂H₅OH ve CHCl₃'te zayıf bir yayıcı olduğu, bu da yayıcı olmayan bir CT durumuna yol açtığı söylenebilir (Li ve ark., 2018; Liu ve ark., 2013). Ayrıca $\lambda_{ex} = \sim 326$ nm de uyarılan tüm katekol boronat esterlerin ya temel durumda tipik gevşemeye ya da daha önce bahsedilen uyarılmış durum molekül içi proton transferi (ESIPT) işlemine uğrayacağı tahmin edilmiş olup, bu da farklı emisyon bantlarının ortaya çıkmasına sebep olmuştur (Kutniewska ve ark., 2018; Ren ve ark., 2007). Bunun yanında elektron yoğunluğu değişikliği nedeniyle hem C₂H₅OH hem de CHCl₃ çözücüsünde, tetrahedral katekol boronat esterlerinin (**B₁N-B₄N**) λ_{em} 'inin, trigonal-düzlemsel katekol boronat esterlerinin (**B₁-B₄**) λ_{em} 'ine göre daha kırmızıya kaydığı görüldü. Bu durumun organik nötral bazların bor merkezlerine bağlanması sonucu oluşan B $\leftarrow$ N koordinasyon bağlarından kaynaklandığı söylenebilir.



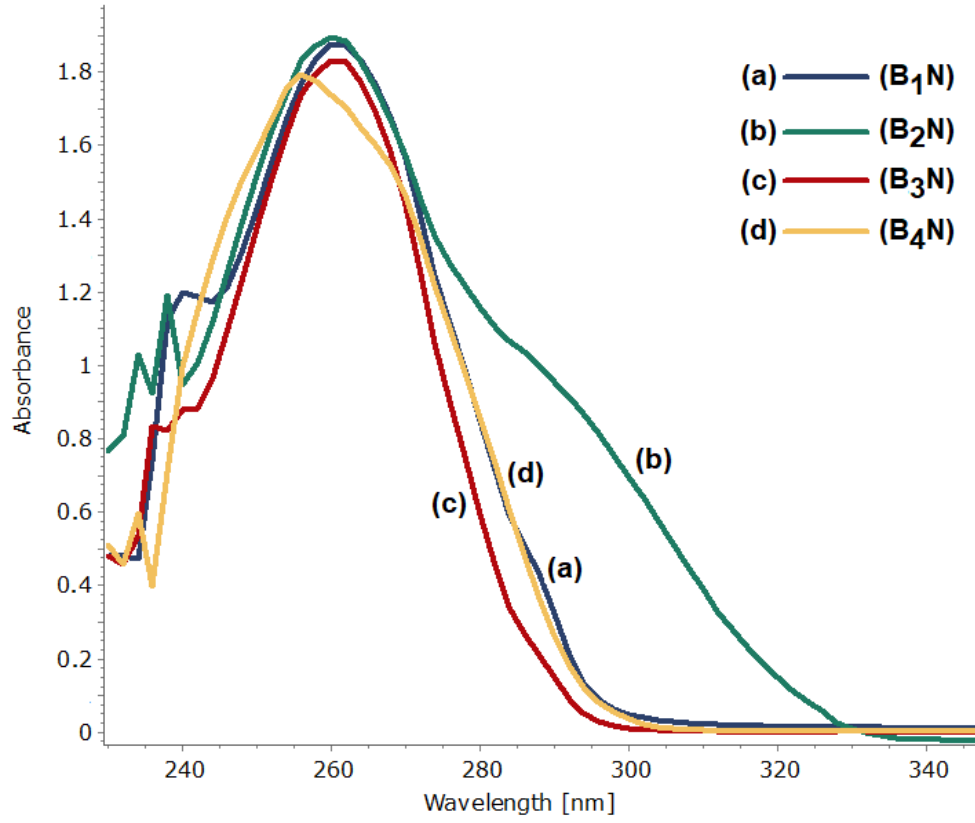
Şekil 4.9. C₂H₅OH içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (**B₁-B₄**) UV-Vis spektrumları



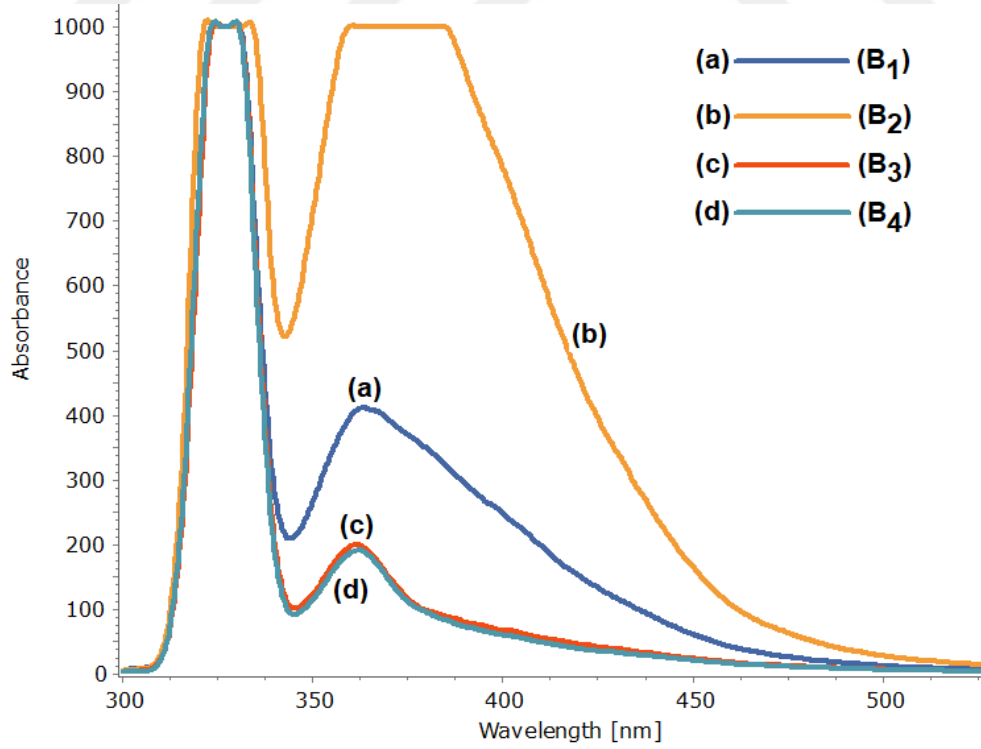
Şekil 4.10. $CHCl_3$ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterin (B_1 – B_4) UV-Vis spektrumları



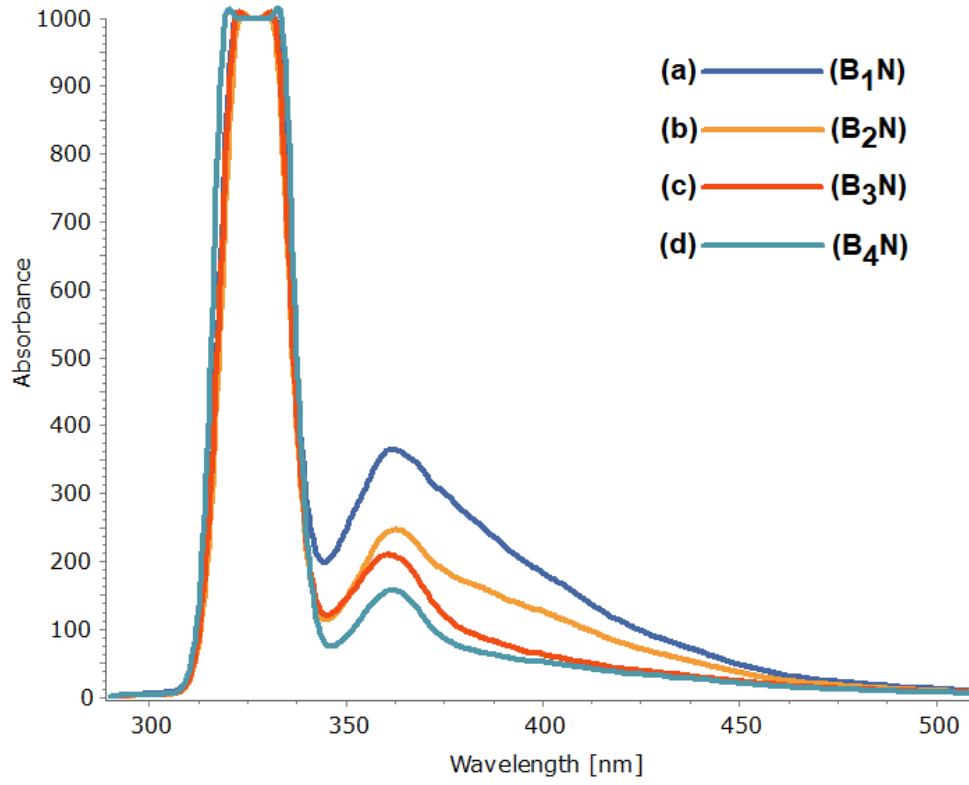
Şekil 4.11. C_2H_5OH içinde tetrahedral katekol boronat esterin (B_1N – B_4N) UV-Vis spektrumları



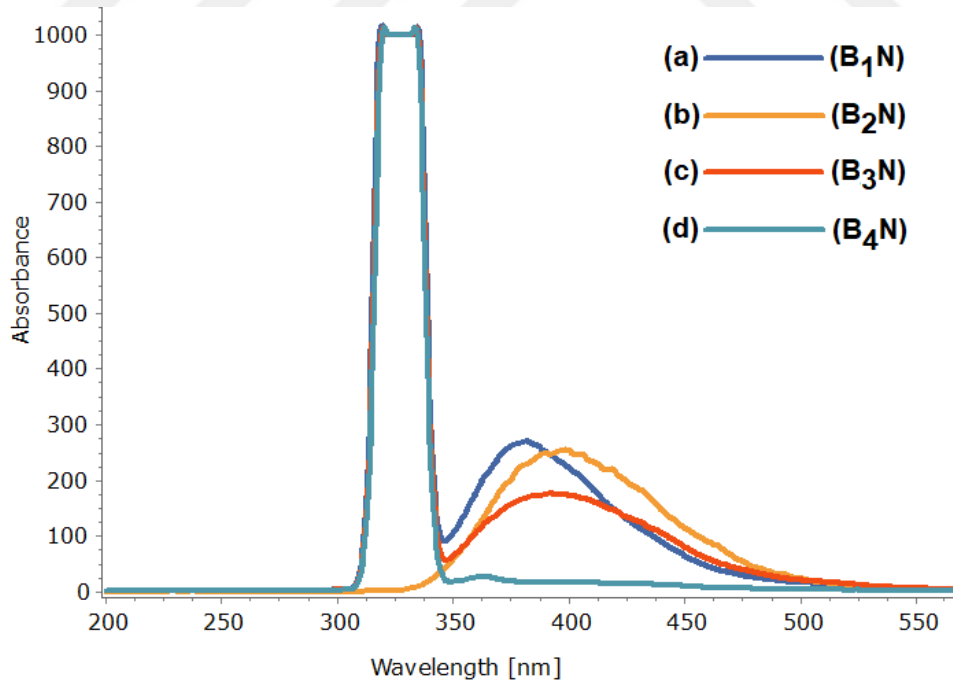
Şekil 4.12. CHCl_3 içinde tetrahedral katekol boronat esterinin (B_1N - B_4N) UV-Vis spektrumları



Şekil 4.13. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (B_1 - B_4) floresans spektrumları



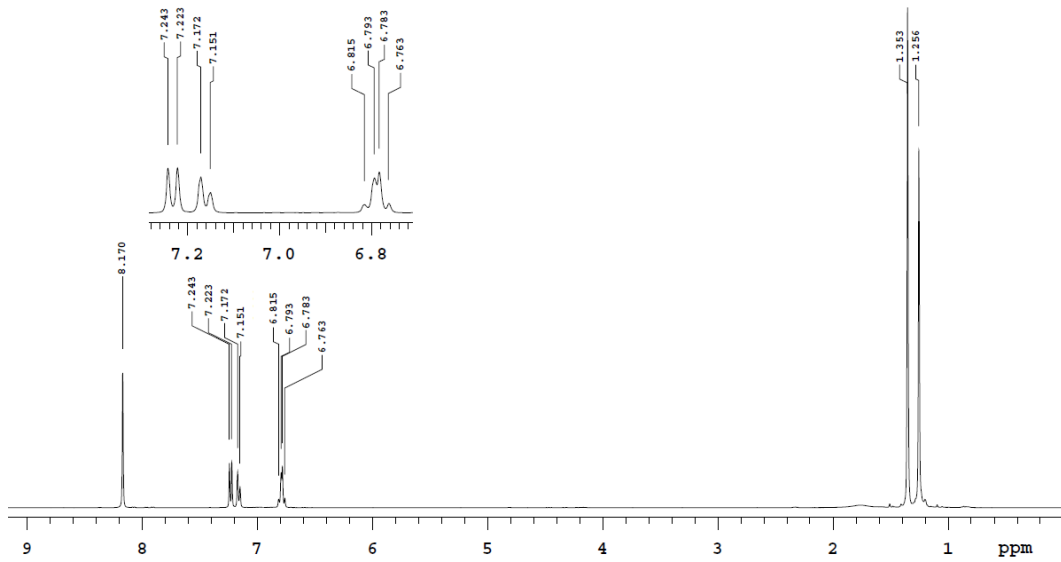
Şekil 4.14. C_2H_5OH içindeki içinde tetrahedral katekol boronat esterinin (B_1N - B_4N) floresans spektrumları



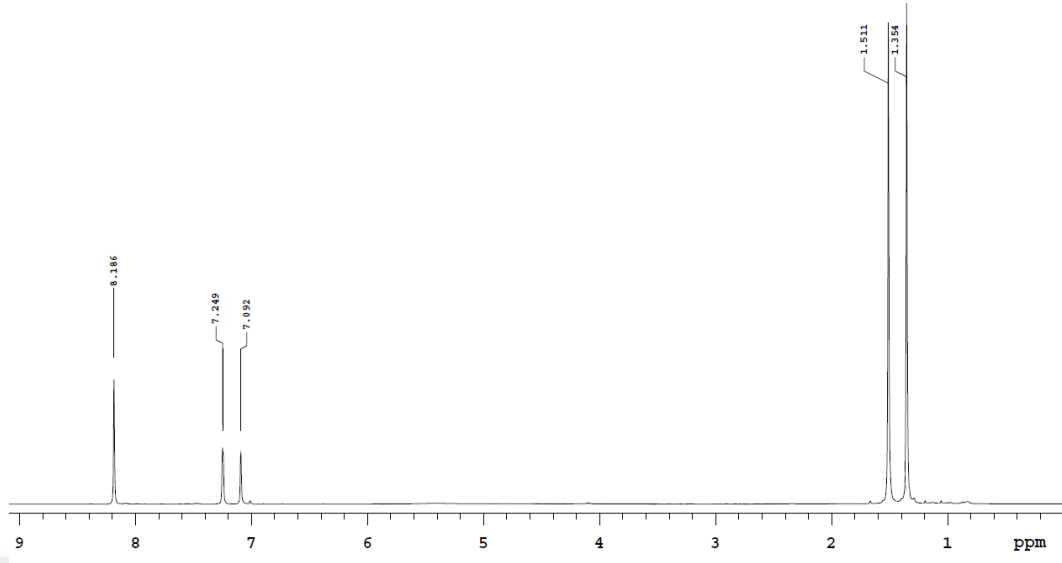
Şekil 4.15. $CHCl_3$ içindeki içinde tetrahedral katekol boronat esterinin (B_1N - B_4N) floresans spektrumları

Trigonal düzlemsel (**B₁-B₄**) ve tetrahedral katekol boronat esterlerinin (**B₁N-B₄N**) oluşumu ayrıca ¹H, ¹³C ve ¹¹B NMR spektroskopisi ile doğrulandı. NMR verileri hem materyal ve yöntem kısmında hem de Şekil 4.16-4.31'de verilmiştir. CDCl₃ çözücüsünde alınan ¹H NMR spektral sonuçları incelendiğinde, trigonal düzlemsel katekol boronat esterlerinin (**B₁-B₄**) oluştuğunu gösteren ilk kanıt, iki farklı butil katekol ve boronik asit türevinin OH kimyasal kaymalarına ait piklerin olmaması ve iki oksijen atomunun esterleşmesiyle B-O bağlarının oluşumudur. Ayrıca, tüm katekol boronat esterlerinin (**B₁-B₄**) ¹H NMR spektrumlarında, yaklaşık 7.07-8.19 ppm'de gözlemlenen singlet veya doublet sinyaller, farklı butilkatekol ve boronik asit türevlerinin fenil grubunun aromatik protonlarından kaynaklandığı söylenebilir. Bununla birlikte, fenil grupları üzerindeki *tert*-butil protonları, 1.26-1.51 ppm arasında singlet olarak ortaya çıktığı belirlendi. Trigonal düzlemsel katekol boronat esterlerinin (**B₁-B₄**) ¹³C-NMR spektrumlarında, iki butilkatekol ve boronik asit türevlerinin tüm aromatik karbonları için sinyaller 155.63-107.53 ppm aralığında görüldü ve ayrıca B-C karbon rezonanslarının kuadropol genişlemesi nedeniyle gözlenmediği görüldü. Ayrıca trigonal düzlemsel boronat esterlerinin (**B₁-B₄**) oluşumu, ¹³C-NMR spektrumları 35.06-34.43 ve 31.79-29.77 ppm aralığında iki butil katekol ve boronik asit türevinin (C-CH₃) ve (C-CH₃) karbon rezonansları ile doğrulanmıştır. Tetrahedral katekol boronat esterlerinin (**B₁N-B₄N**) tüm ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kaymaları, beklenen bölgede uygun kimyasal kaymalar gösterdiği belirlendi. Bununla birlikte, koordinasyon N→B bağlarına dayalı tetrahedral katekol boronat esterlerinin NMR analizi, polar çözücülerin varlığında N→B koordinasyon bağlarının kırılma olasılığı nedeniyle oldukça problemlidir (Luisier ve ark., 2016; Cruz-Huerta ve ark., 2016; Sheepwash ve ark., 2013; Grosche ve ark., 1999; Farfán ve ark., 1987; Sheepwash ve ark., 2011; Rodríguez ve ark., 2009). Tetrahedral katekol bor esterlerinin (**B₁N-B₄N**) NMR sonuçları incelendiğinde, **B₄N** dışındaki diğer tetrahedral bor esterlerinin (belki de düşük Lewis asitliği nedeniyle) trigonal ve tetrahedral bor esterleri arasındaki hızlı değişim nedeniyle DMSO-*d*₆ çözeltisinde N→B koordinasyon bağlarının kırıldığı görülmektedir. N→B koordinasyon bağlarının kırılmasından dolayı ¹H ve ¹³C NMR spektrumlarında gözlemlenen kimyasal kaymalar trigonal düzlemsel katekol boronat esterlerin (**B₁-B₄**) ve serbest 4-hidroksipiridin grubuna ait olduğu görüldü. Tetrahedral katekol boronat esterlerin (**B₁N-B₄N**) ¹H NMR spektrumunda 9.19-8.57 ve 7.99-6.17

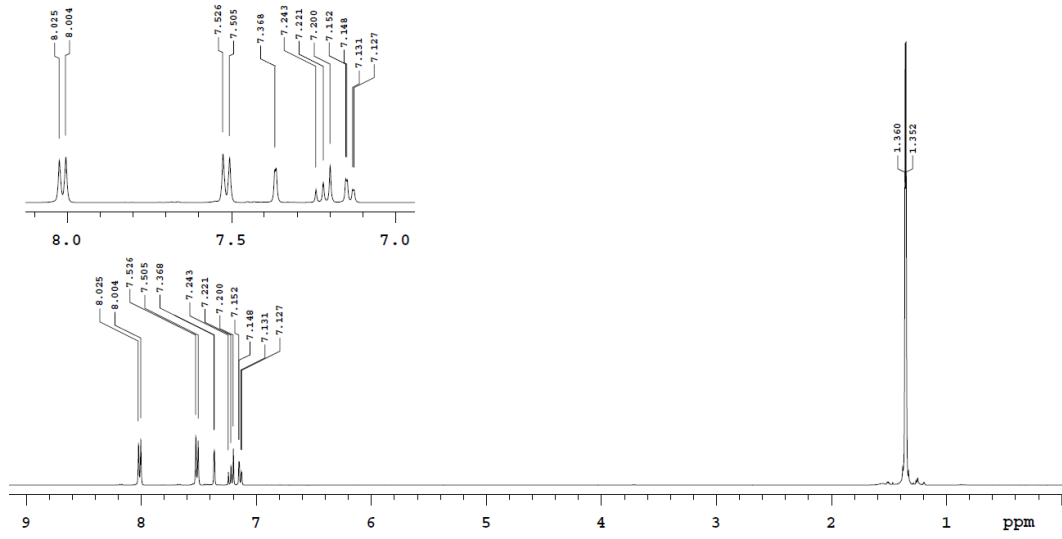
ppm aralığında ortaya çıkan karakteristik kimyasal kaymaların -OH ve aromatik protonlardan kaynaklandığı söylenebilir. Düşük frekanslarda ortaya çıkan sinyallerin ise fenil grupları üzerindeki *tert*-butil protonlarına (C-CH₃) atfedilir ve bu rezonanslar 1.31-1.16 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. Tetrahedral katekol boronat esterlerin (**B₁N-B₄N**) ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde; iki bütül katekol, boronik asit ve 4-hidroksipiridin gruplarının aromatik karbonlarından kaynaklı kimyasal kaymaların 152.89-104.10 ppm aralığında ortaya çıktığı ve bununla birlikte B-C'nin karbon rezonansları kuadrupol genişleme nedeniyle gözlenmediği görüldü. Ayrıca, iki bütül katekol ve boronik asit türevinin (C-CH₃) ve (C-CH₃) karbonlarının kimyasal kayma değerleri ¹³C NMR spektrumlarında sırasıyla 34.86-34.01 ve 32.32-29.94 ppm aralığında ortaya çıkması ile tetrahedral katekol boronat esterlerinin (**B₁N-B₄N**) sentezlendiğini ortaya koymaktadır.



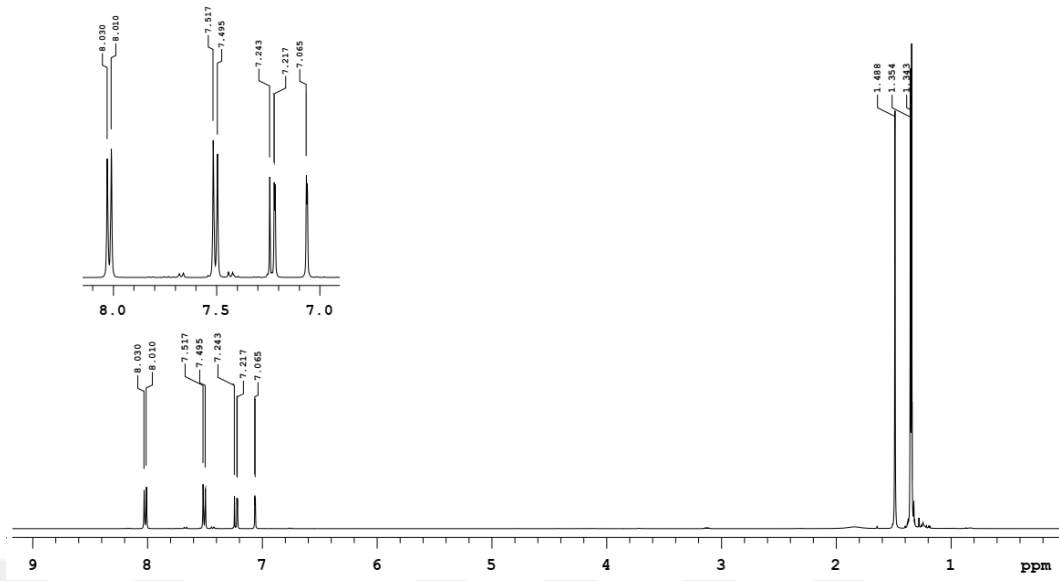
Şekil 4.16. CDCl₃ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (**B₁**) ¹H NMR spektrumları



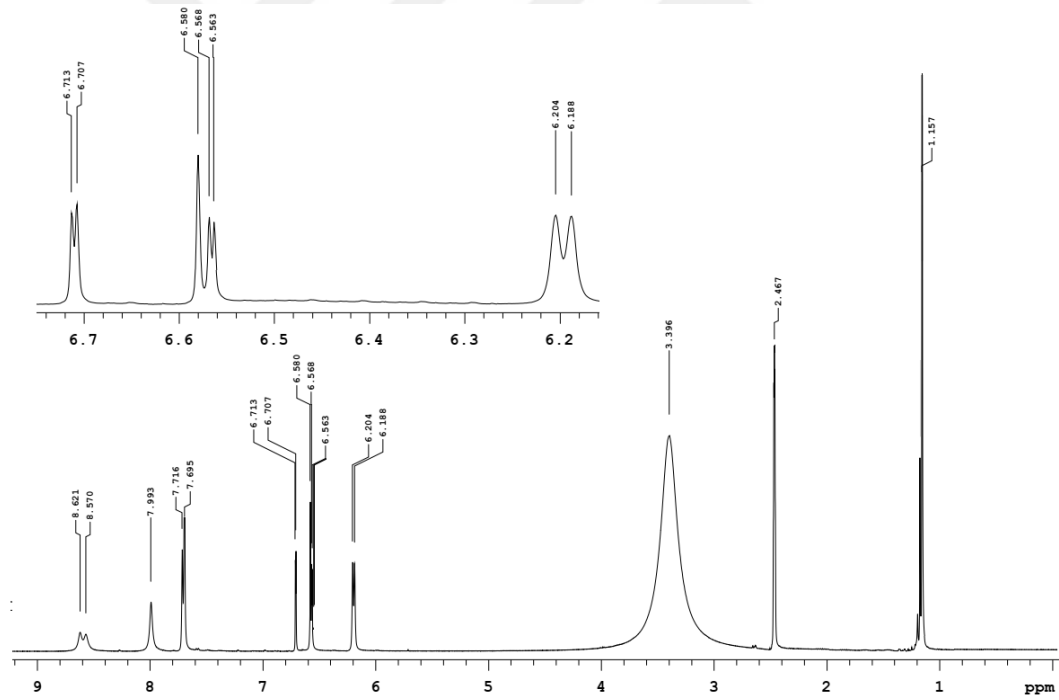
Şekil 4.17. CDCl₃ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (**B₂**) ¹H NMR spektrumları



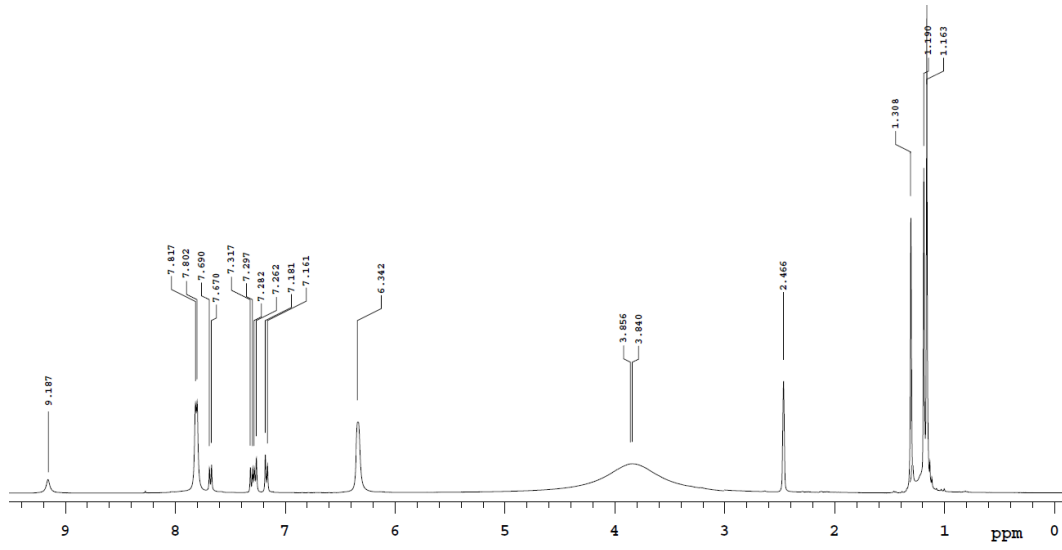
Şekil 4.18. CDCl₃ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (**B₃**) ¹H NMR spektrumları



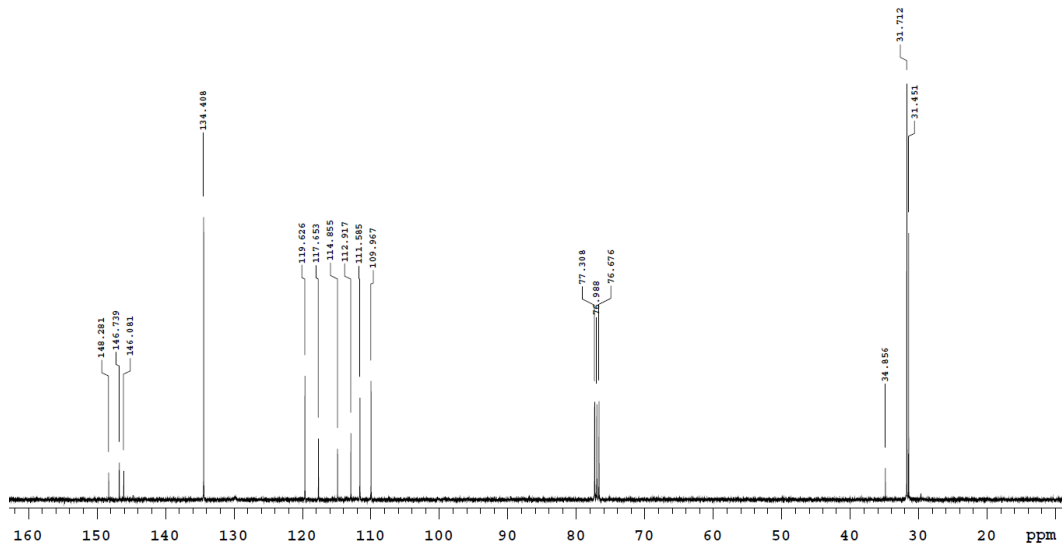
Şekil 4.19. CDCl_3 içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (**B₄**) ^1H NMR spektrumları



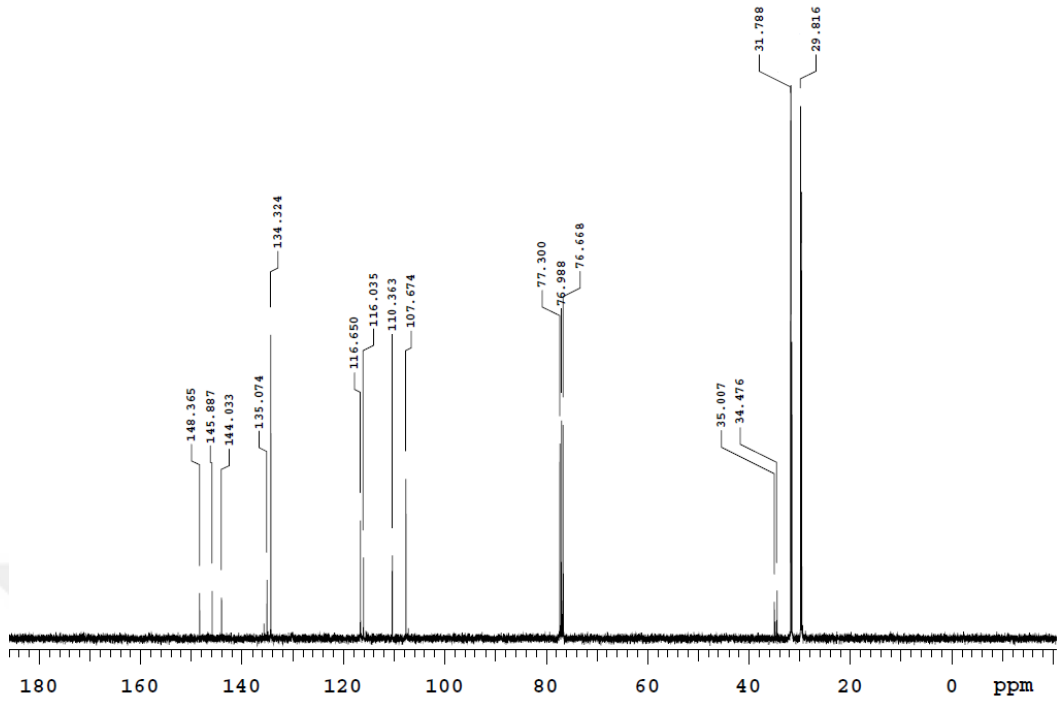
Şekil 4.20. DMSO-d_6 içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (**B_{1N}**) ^1H NMR spektrumları



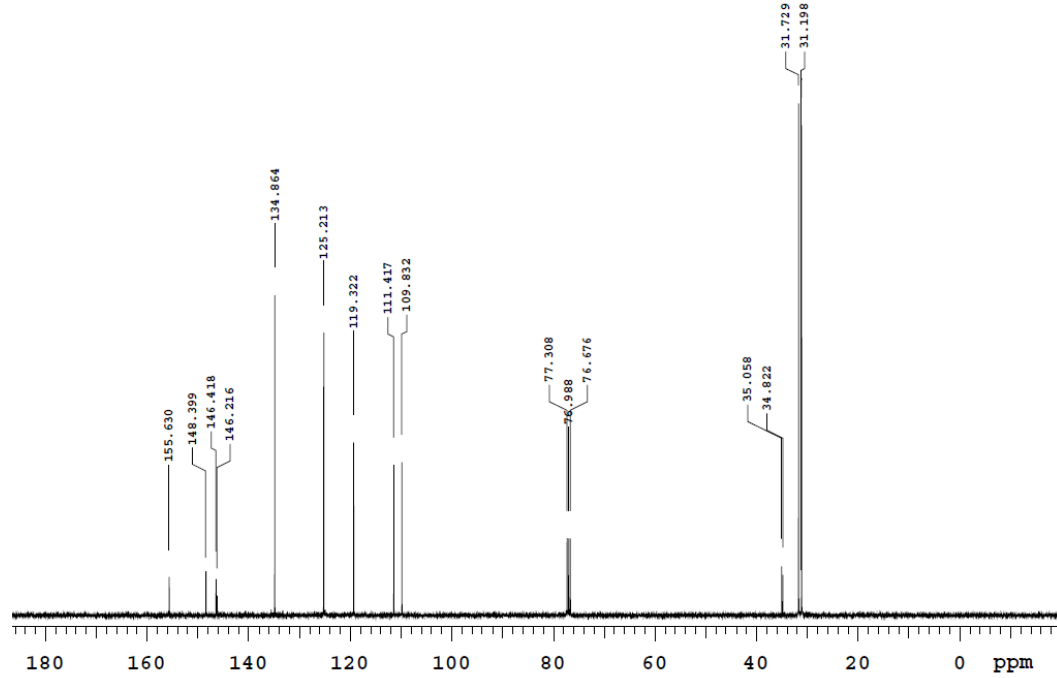
Şekil 4.23. DMSO-d₆ içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (**B₄N**) ¹H NMR spektrumları



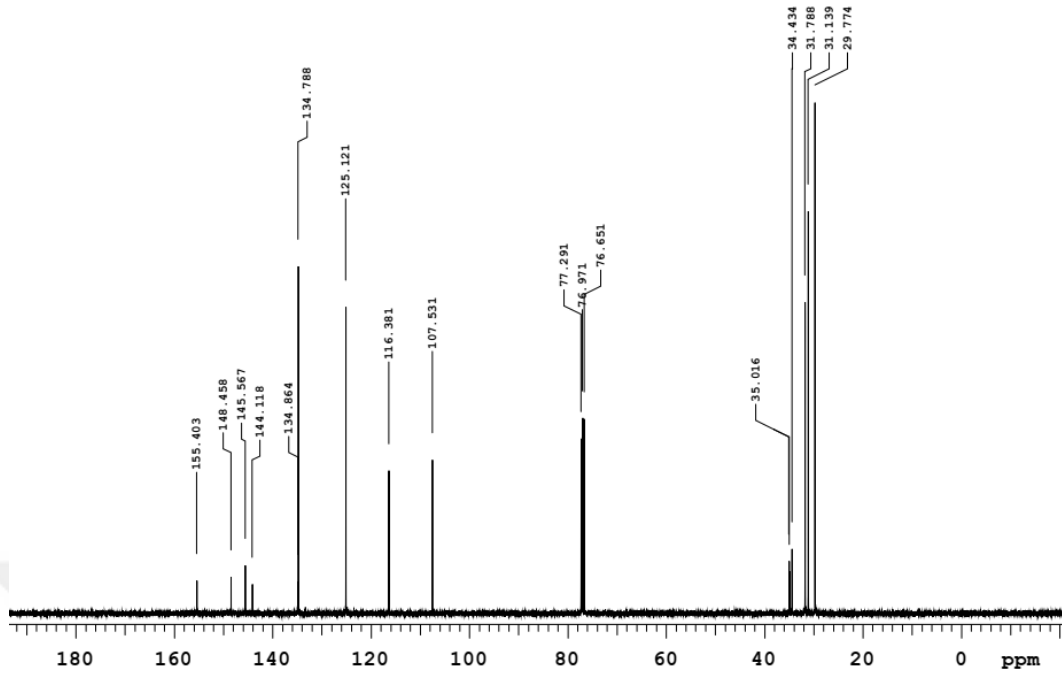
Şekil 4.24. CDCl₃ içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (**B₁**) ¹³C NMR spektrumu



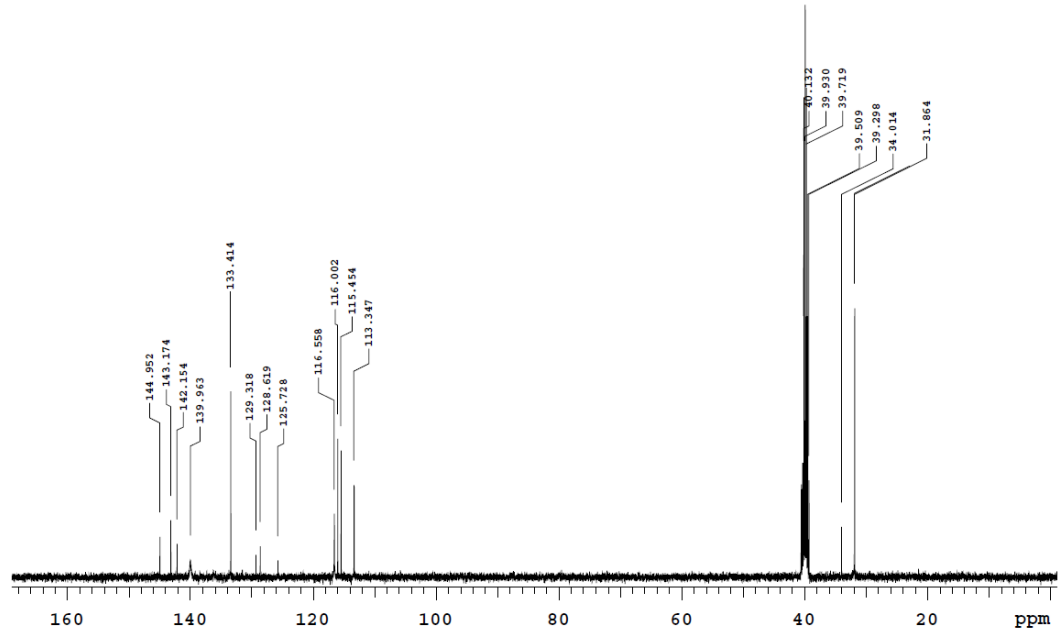
Şekil 4.25. CDCl_3 içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterin (B_2) ^{13}C NMR spektrumu



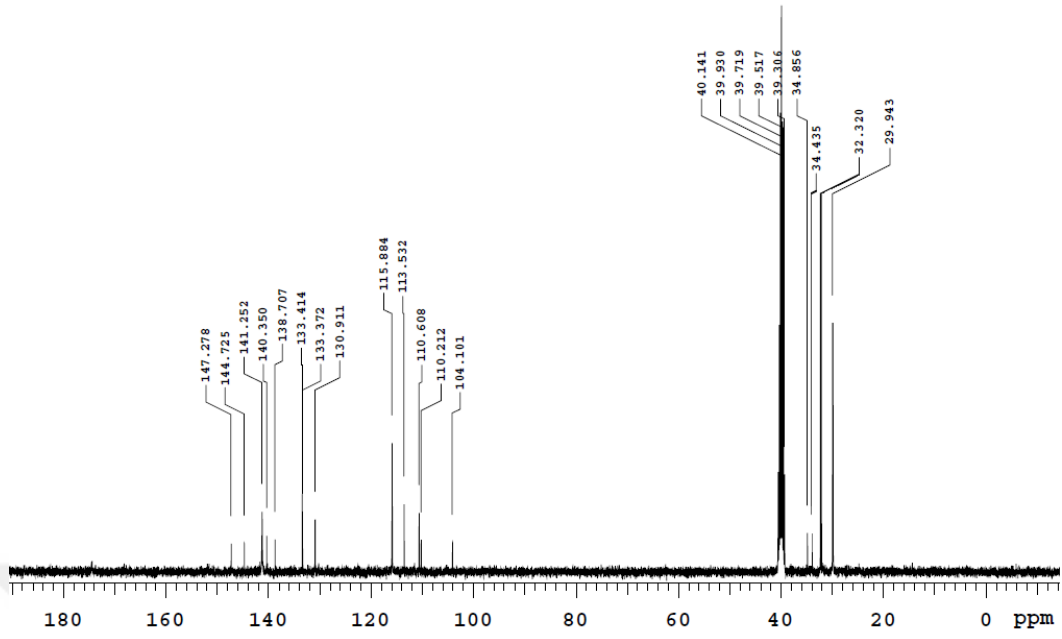
Şekil 4.26. CDCl_3 içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterin (B_3) ^{13}C NMR spektrumu



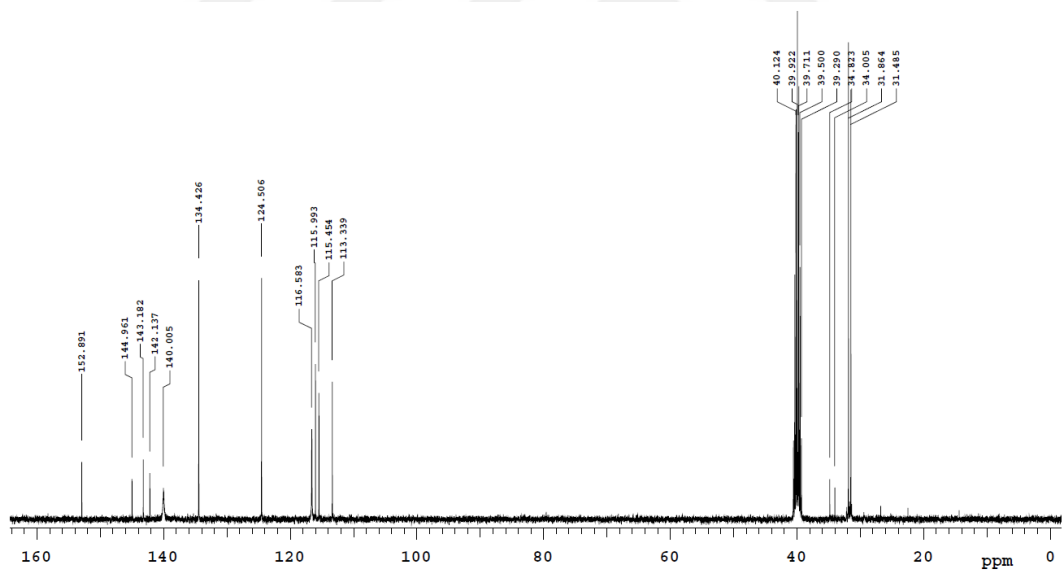
Şekil 4.27. CDCl_3 içindeki trigonal düzlemsel katekol boronat esterinin (B_4) ^{13}C NMR spektrumu



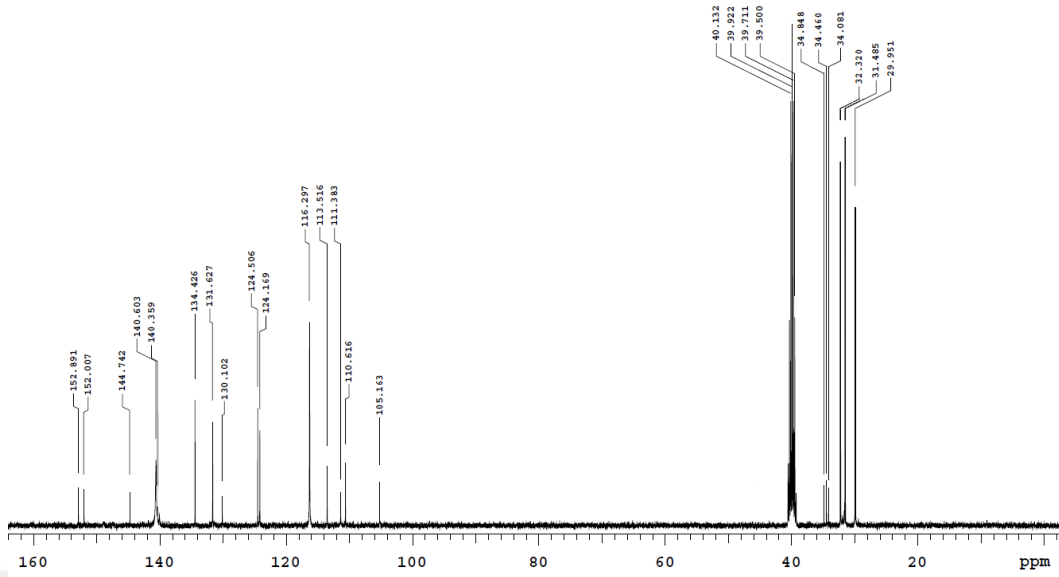
Şekil 4.28. DMSO-d_6 içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (B_1N) ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.29. DMSO-d₆ içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (**B₂N**) ¹³C NMR spektrumu



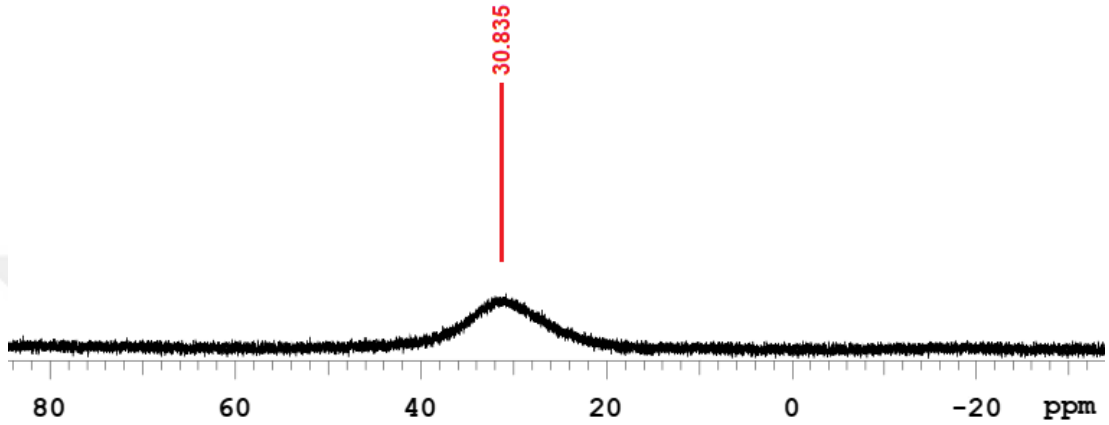
Şekil 4.30. DMSO-d₆ içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (**B₃N**) ¹³C NMR spektrumu



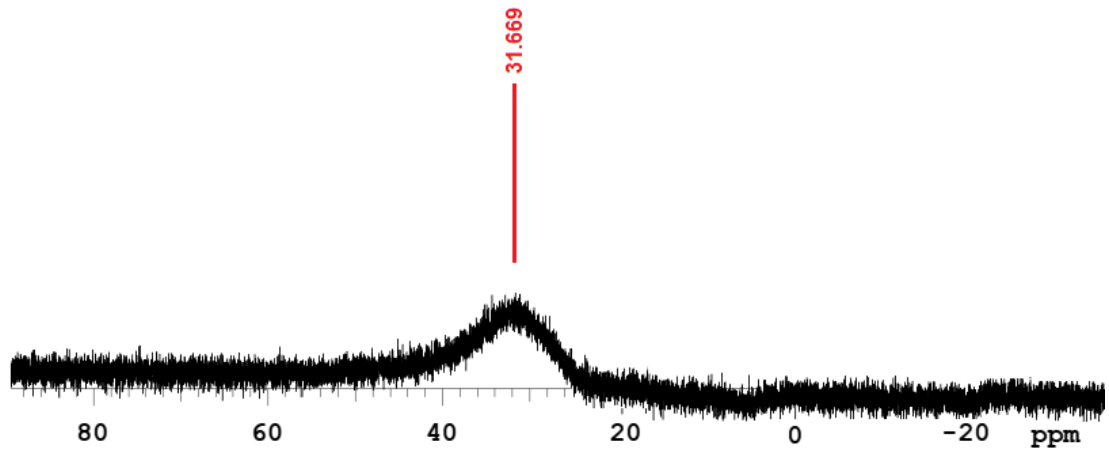
Şekil 4.31. DMSO-d₆ içindeki tetrahedral katekol boronat esterinin (**B₄N**) ¹³C NMR spektrumu

Trigonal düzlemsel ve tetrahedral katekol boronat esterlerinin (**B₁-B₄** ve **B₁N-B₄N**) sentezlendiğini anlamak CDCl₃ çözücüsünde ¹¹B NMR spektrumları alındı. Elde edilen ¹¹B NMR kimyasal kaymalarının rezonansı, boronat esterin trigonal düzlemsel mi yoksa tetrahedral geometri mi olduğuna dair güçlü bir kanıt vermektedir (Sheepwash ve ark., 2013; Jutzi, 1978; Roy ve Brown., 2007; Lindl ark., 2021). ¹¹B NMR spektral sonuçlarından elde edilen kimyasal kayma değerleri, Şekil 4.32-4.39’te verilmiştir. Trigonal düzlemsel katekol boronat esterlerinin (**B₁-B₄**) ¹¹B NMR spektrumları, 30.84-31.91 ppm aralığında geniş bir sinyal olarak ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar (**B₁-B₄**) boronat esterlerinin beklenildiği gibi trigonal düzlemsel geometride olduğuna dair güçlü kanıtlar sunmaktadır. CDCl₃ çözücüsünde gözlemlenen tetrahedral katekol boronat esterleri (**B₃N-B₄N**) için karakteristik ¹¹B NMR spektroskopik kimyasal kaymaları $\delta = 22.76$ ve 28.50 ppm ortaya çıkmıştır. Gözlemlenen bu kimyasal kayma değerlerinin trigonal düzlemsel yapıdaki boronat esterlerin değerlerine yakın olması tetrahedral (**B₃N-B₄N**) boronat esterlerinin çözücü ortamında molekül içi N→B koordinasyon bağının kırıldığını göstermektedir (Farfán ve ark., 1987; Sheepwash ve ark., 2011). Buna karşılık, tetrahedral boronat ester **B₁N** ve **B₂N** bileşiklerinin ¹¹B NMR spektroskopik kimyasal kayması $\delta = 14.06$ ve 13.98 ppm gözlemlenmiş olup, bu yapılarda 4-hidroksipiridin-boronat ester kompleksinin arasındaki N→B kaynaklı bağların kırılmadığını ve 4-hidroksipiridinli boronat ester kompleksinin dayanıklı ve kararlı olduğunu göstermektedir (Fontani ve ark., 1998).

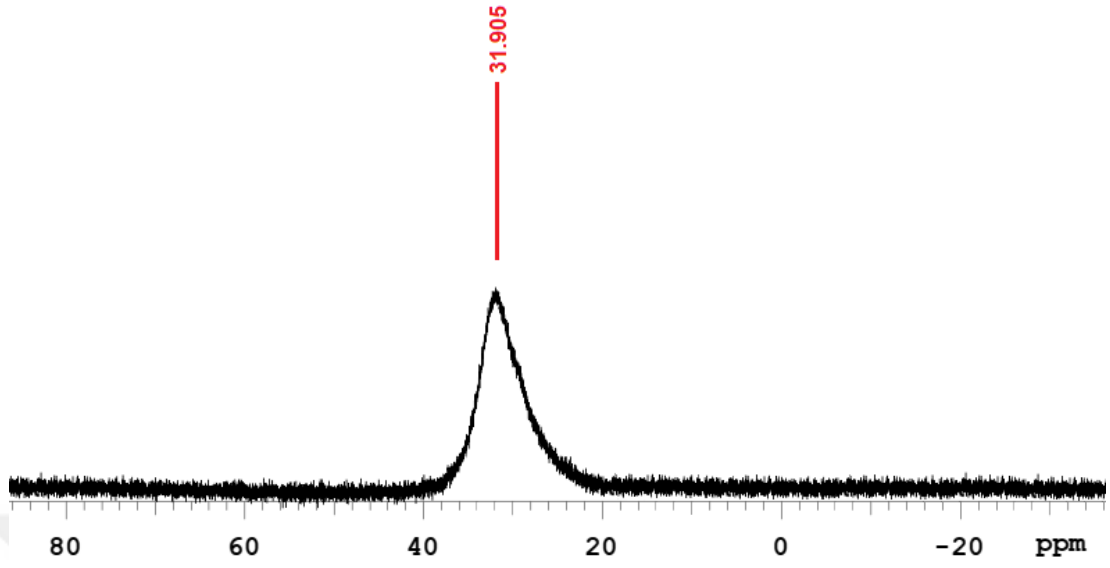
B₁N ve **B₂N** bileşiklerinin ¹¹B NMR spektrumundaki değişiklik, doğrudan tetrahedral katekol boronat esterlerinin oluşumuna ve N→B koordinasyon bağlarının oluşumuna bağlanabilir. N→B koordinasyon bağlarının varlığı, katı halde alınacak NMR analizi veya sıvı destekli öğütme yöntemleri kullanılarak hazırlanan numunelerden katı NMR alınması ile anlaşılabilir (Campillo-Alvarado ve ark., 2018).



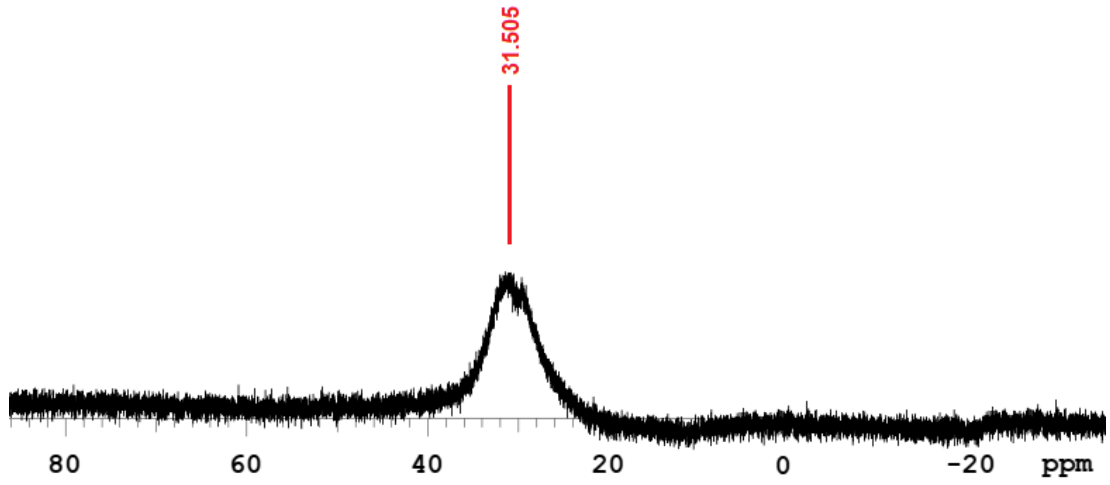
Şekil 4.32. CDCl₃'de katekol boronat esterleri (**B₁**) 'nin ¹¹B NMR spektrumu



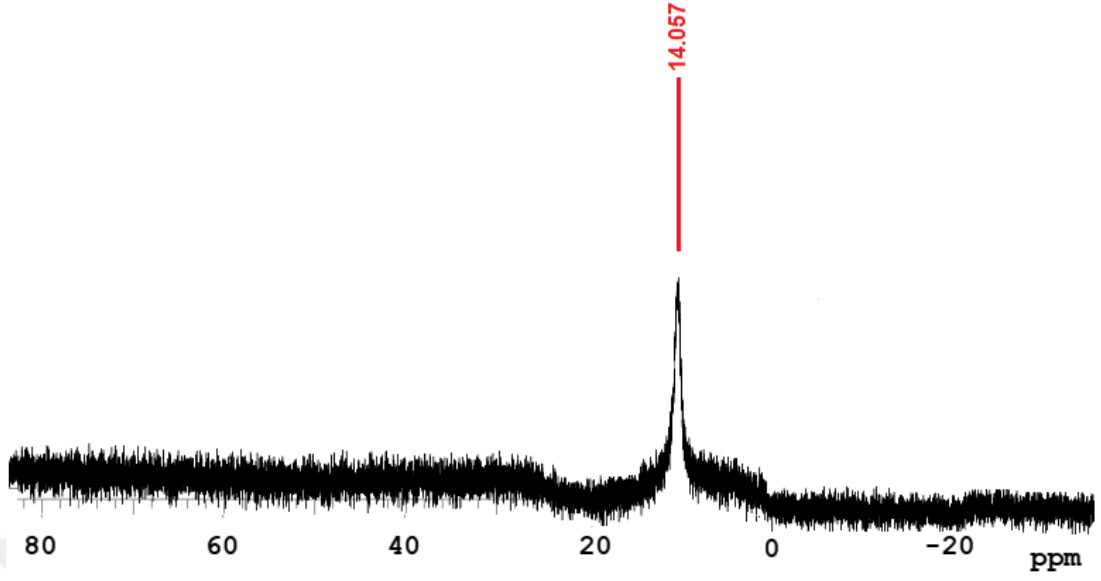
Şekil 4.33. CDCl₃ 'de katekol boronat esterleri (**B₂**) ¹¹B NMR spektrumları



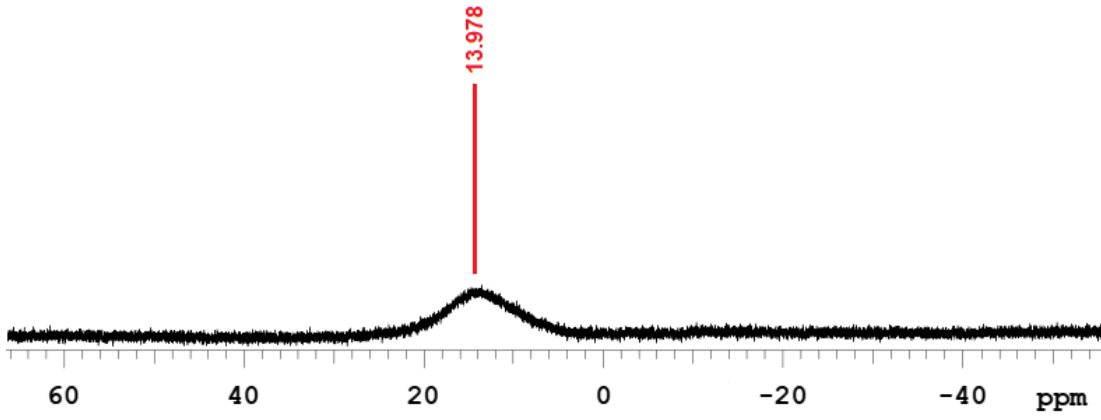
Şekil 4.34. CDCl_3 'de katekol boronat esterleri (**B**₃) ^{11}B NMR spektrumları



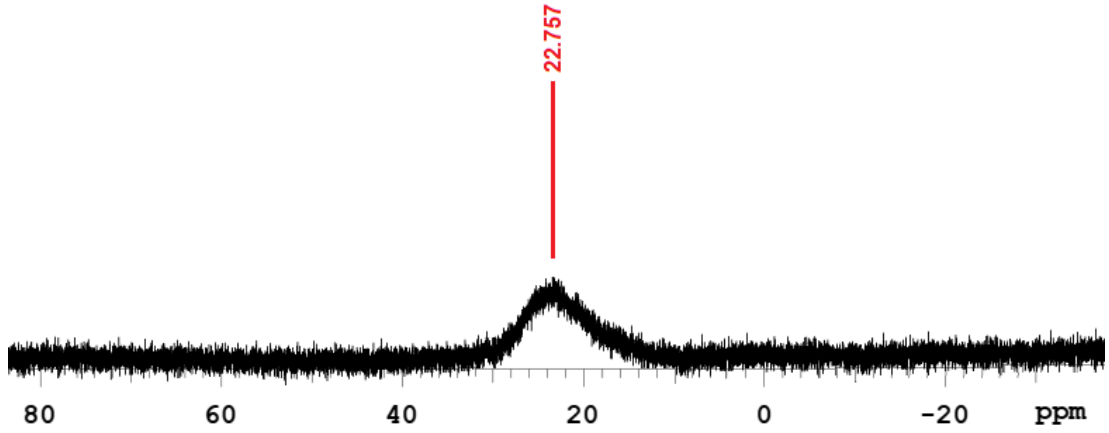
Şekil 4.35. CDCl_3 'de katekol boronat esterleri (**B**₄) ^{11}B NMR spektrumları



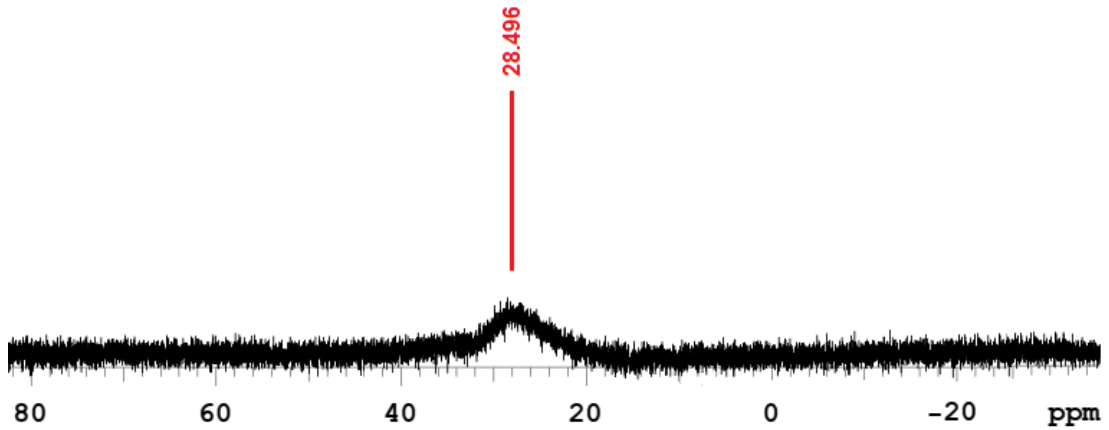
Şekil 4.36. CDCl_3 'de katekol boronat esterleri (B_1N) ^{11}B NMR spektrumları



Şekil 4.37. CDCl_3 'de katekol boronat esterleri (B_2N) ^{11}B NMR spektrumları



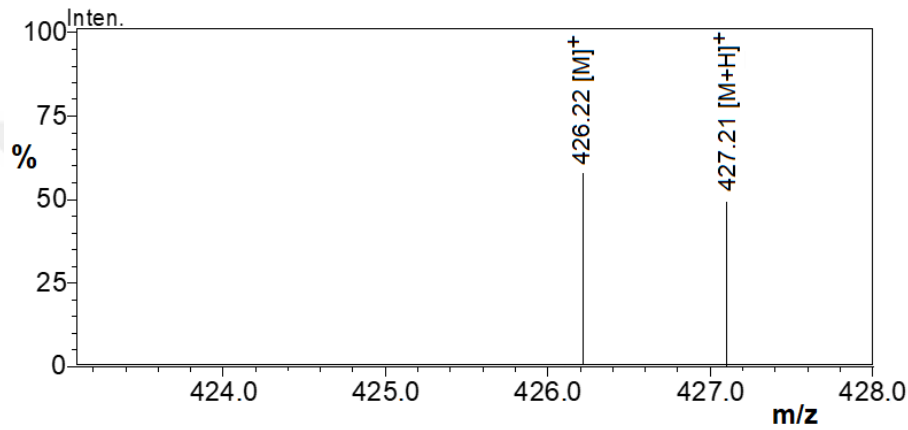
Şekil 4.38. CDCl_3 'de katekol boronat esterleri (**B₃N**) ^{11}B NMR spektrumları



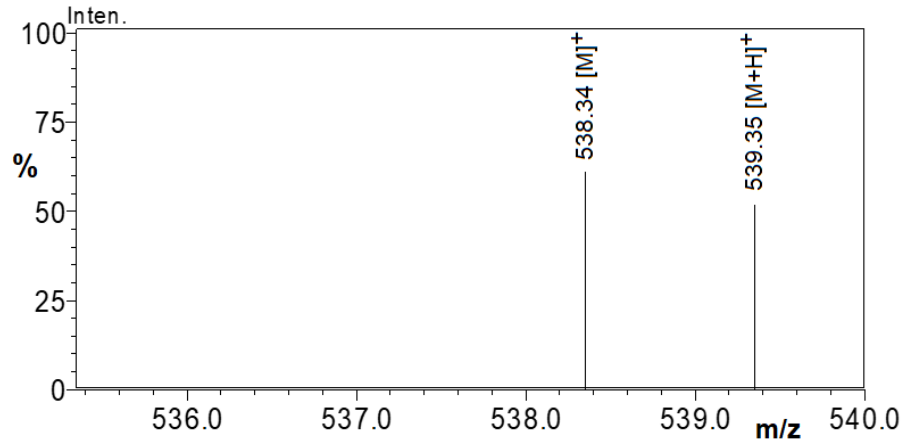
Şekil 4.39. CDCl_3 'de katekol boronat esterleri (**B₄N**) ^{11}B NMR spektrumları

Trigonal düzlemsel (**B₁-B₄**) ve tetrahedral katekol boronat esterlerinin (**B₁N-B₄N**) karakterizasyonu için seçilen bir diğer yöntem de pozitif iyon ESI-MS modunda metanol içinde alınan LC-MS/MS tekniğidir. Yapılan analizler sonucu elde edilen LC-MS/MS sonuçları materyal ve yöntem kısmı ve Şekil 4.40-4.47 de gösterilmiştir. LC-MS/MS spektral sonuçları, sentezlenen trigonal düzlemsel (**B₁-B₄**) ve tetrahedral katekol bor esterlerinin (**B₁N-B₄N**) meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Sırasıyla, hedef bileşiklerin moleküller iyon pikleri (**B₁**) için $m/z = 426.22$ ve 427.21 amu'da, (**B₂**) için $m/z = 538.34$ ve 539.35 amu'da, (**B₃**) için $m/z = 308.20$ ve 309.20 amu'da,

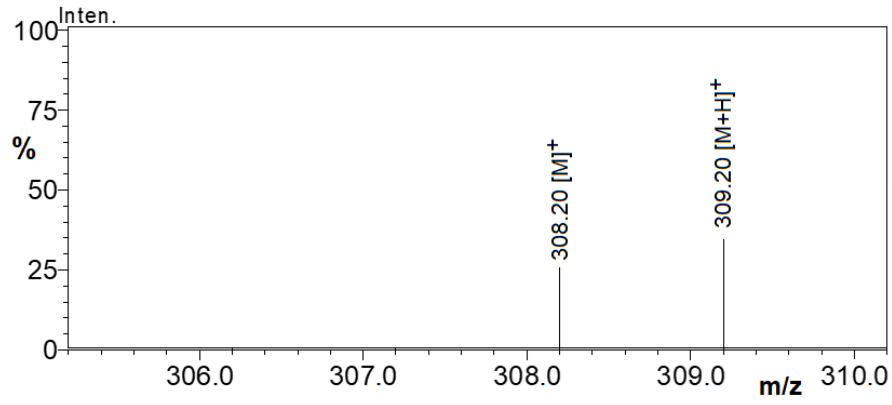
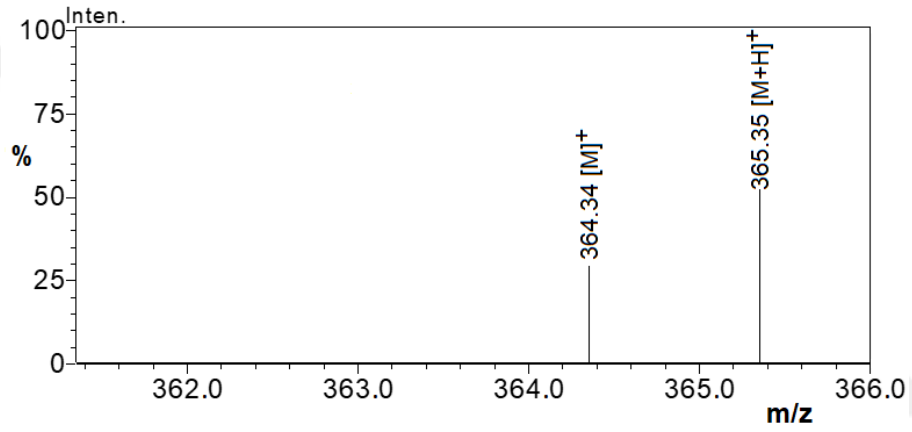
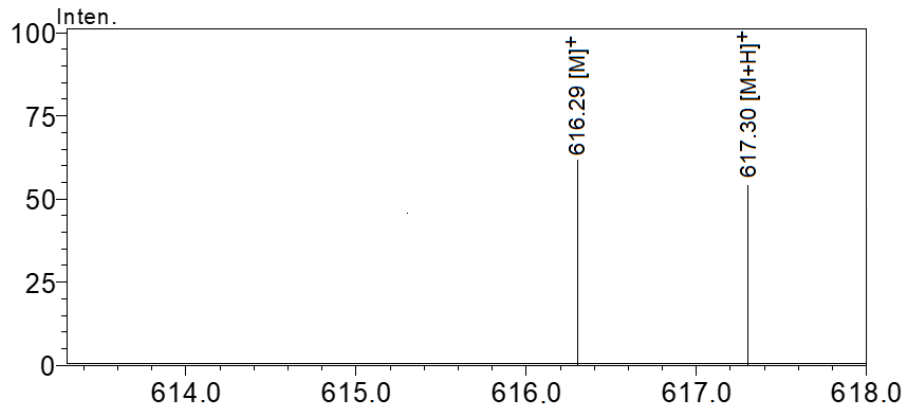
(**B₄**) için $m/z = 364.34$ ve 365.35 amu'da, (**B_{1N}**) için $m/z = 616.29$ ve 617.30 amu'da, (**B_{2N}**) için $m/z = 728.55$ ve 729.55 amu'da, (**B_{3N}**) için $m/z = 403.30$ ve 404.30 amu'da ve (**B_{4N}**) için $m/z = 459.45$ ve 460.44 amu'da ortaya çıkmıştır. Bu piklerin konumu ve izotopik dağılım modeli, doğal bor atomunun iki izotopa sahip olması nedeniyle tüm katekol boronat esterleri için $[M]^+$ ve $[M+1]^+$ bölüme karşılık gelir. Gözlemlenen LC-MS/MS spektral sonuçlar, tüm katekol boronat esterler (**B₁-B₄** ve **B_{1N}-B_{4N}**) için önerilen moleküler formülleri ile uyum içinde olduğunu göstermektedir.

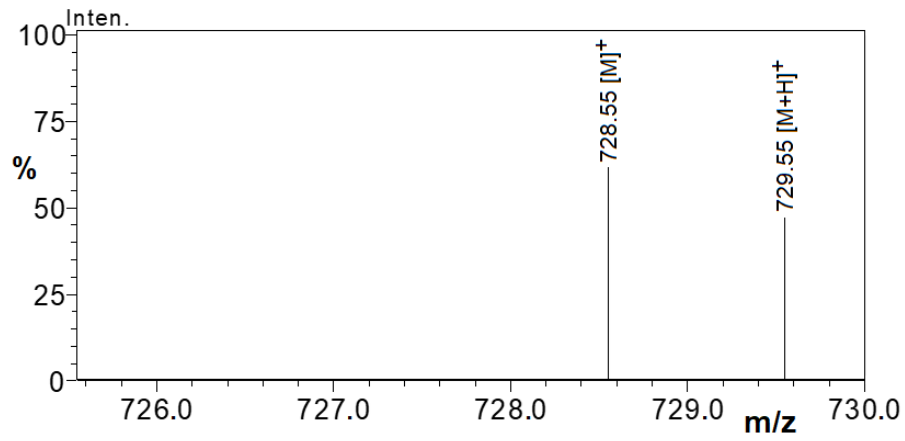
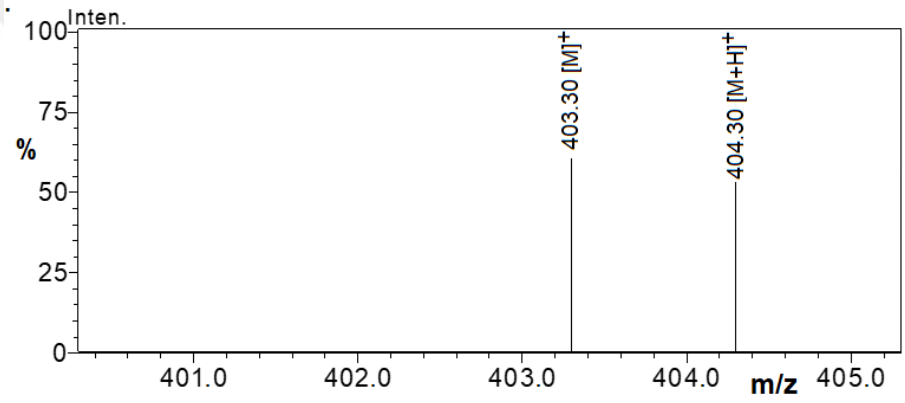
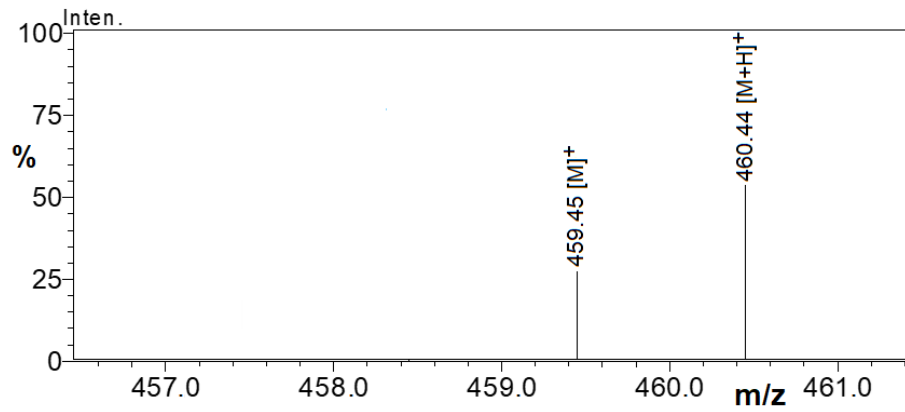


Şekil 4.40. Trigonal-düzlemsel katekol boronat esterinin (**B₁**) LC-MS/MS spektrumu



Şekil 4.41. Trigonal-düzlemsel katekol boronat esterinin (**B₂**) LC-MS/MS spektrumu

Şekil 4.42. Trigonal-düzlemsel katekol boronat esterin (**B₃**) LC-MS/MS spektrumuŞekil 4.43. Trigonal-düzlemsel katekol boronat esterin (**B₄**) LC-MS/MS spektrumuŞekil 4.44. Tetrahedral katekol boronat esterin (**B_{1N}**) LC-MS/MS spektrumu

Şekil 4.45. Tetrahedral katekol boronat esterin (**B₂N**) LC-MS/MS spektrumuŞekil 4.46. Tetrahedral katekol boronat esterin (**B₃N**) LC-MS/MS spektrumuŞekil 4.47. Tetrahedral katekol boronat esterin (**B₄N**) LC-MS/MS spektrumu

4.3. Ketonların Katalitik Transfer Hidrojenasyonu

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen katekol trigonal düzlemsel (**B₁-B₄**) ve tetrahedral katekol boronat esterler (**B₁N-B₄N**) aromatik ketonların *iso*-PrOH varlığında alkollere dönüşümlerinde katalizör olarak transfer hidrojenasyon tepkimelerinde test edildi. Katekol boronat esterlerin farklı grupları içermesi nedeniyle farklı katalitik dönüşümler elde edilmiştir. Son zamanlarda transfer hidrojenasyon tepkimelerinde yaygın olarak kullanılan metal katalizörlerin yanında organokatalizörlerde kullanılmaya başlanılmıştır. Bu organokatalizör gruplarından biride bor içeren organokatalizör olup, bor içeren bileşiklerin aromatik ketonların indirgenmesinde aktif katalizörler olduğu görülmüştür (Kilic ve ark., 2015; Kilic ve ark., 2014; Kilic ve ark., 2019; Kilic ve ark., 2011). Bu bor içeren bileşiklerin gözlemlenen yüksek katalitik aktiviteleri nedeniyle bizleri benzer yeni bor içeren katalizörlerin sentezi ve katalitik uygulamalarının incelenmesine teşvik etti. Bu nedenle, aromatik ketonların *iso*-PrOH varlığında transfer hidrojenasyon tepkimesi ile alkollere dönüşümlerinde çeşitli katekol boronat esterlerinin katalitik aktivitesi araştırıldı. Yapılan bu katalitik deneylerde, 0,0025 mmol katekol boronat ester ve 0,5 mmol asetofenon ile *iso*-PrOH (5 mL *iso*-PrOH içinde 0,0125 mmol NaOH) içindeki bir NaOH çözeltisine ilave edildi. Reaksiyonlar 82 °C'de geri soğutucu altında kaynatıldı ve reaksiyonların takibi gaz spektroskopisi (GC) ile kontrol edildi. Yapılan tüm reaksiyonlarda, katalizör olarak katekol boronat esterler 2-propanolden hidrojen transferi ile ketonların karşılık gelen alkollere indirgenmesini katalize ettiği görüldü. Ayrıca, 1/5'lik bir katalizör/NaOH oranı ile katekol bor esterleri çok aktif olduğu ve asetofenonun iyi bir dönüşümüne yol açtığı görüldü (Çizelge 4.1). Oda sıcaklığında yapılan katalitik denemelerde ürün olarak kayda değer bir 1-feniletanol oluşumu gözlemlenmedi (Çizelge 4.1). Ayrıca, Çizelge 4.1'den görüleceği gibi, kayda değer dönüşümleri gözlemlemek için yardımcı katalizörler ve baz olarak NaOH'nin varlığı gereklidir. Seçilen bazın alkolün protonunu çekerek boron alkoksit oluşumunu kolaylaştırdığı ve daha sonra alkoksitin bu reaksiyonda aktif bir tür olan boron hidriti vermek üzere β -eliminasyonunu üstlendiği iyi bilinmektedir. Yani, bazın rolü, *iso*-PrOH'nin dehidrojenasyonundan sorumlu katekol boronat esterlerine hızla saldıracak olan daha nükleofilik bir alkoksit iyonu üretmektir (Zassinovich ve ark., 1992; Ok ve

ark., 2014; Chaudret ve ark., 1977). Çizelge 4.1'de gösterildiği gibi, kullanılan katekol boronat ester katalizörleri arasında (**B₄**) ve (**B₄N**) bileşiklerinin katalitik sistemlerle en iyi katalitik dönüşümler gösterdiği görüldü. Optimizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar, katalitik öncül olarak bor bileşikleri olarak katekol boronat ester (**B₄**) ve (**B₄N**) kullanıldığında, bir substrat katalizörü ile asetofenonun 1-feniletanole indirgenmesinde iyi dönüşümlerin elde edildiğini 82 °C'de *iso*-PrOH içinde molar oranı (200:1) açıkça görülmektedir (Çizelge 4.1). Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi, çalışılan hidrojen transfer reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteler, katekol boronat ester (**B₄**) ve (**B₄N**) için genellikle diğer katekol boronat esterlerinden çok daha yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Örneğin, aynı koşullar altında, asetofenon türevlerinin trigonal düzlemsel geometrideki (**B₄**) katalizörü ile transfer hidrojenasyonu 8 saat içinde %98 dönüşüme neden olurken, buna karşılık gelen tetrahedral geometrideki (**B₄N**) katalizörü ise %97 dönüşümler [TOF(h⁻¹): 24] ancak 4 saatlik periyottan [TOF(h⁻¹): 48] sonra gerçekleştirildiği görülmektedir (Çizelge 4.1).

Katekol boronat esterlerin (**B₄**) ve (**B₄N**) organokatalizör olarak transfer hidrojenasyon etkinliği ortaya koymak için asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik dönüşümleri ayrıca incelenmiştir. Asetofenon türevlerinin katalitik indirgemesi, asetofenon için optimize edilmiş koşullarla çalışıldı ve (**B₄**) ve (**B₄N**) katalizörlerinin NaOH içeren 0.05 M'lik bir 2-propanol çözeltisinde gerçekleştirilen indirgemenin dönüşümleri için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2.'de gösterilmiştir (Keton: Kat.: NaOH = 200:1:5). Ketonun aril halkasının *para*-pozisyonuna F, NO₂, Cl ve Br gibi elektron çeken sübstitüentlerin eklenmesi C=O bağının elektron yoğunluğunu azaltığından dolayı katalitik aktivitelerinde daha iyi katalitik dönüşümler görüldü (Pelagatti ve ark., 2005; Faller ve Lavoie, 2001). Ancak ketonun fenil halkasındaki sübstitüentlerin elektronik özellikleri, indirgeme oranında değişikliklere neden olmuştur. Bir elektron verici sübstitüent ile *orto*- veya *para*- sübstitüe edilmiş bir asetofenon, yani 2-metoksi veya 4-metoksi, asetofenondan daha yavaş indirgendiği görüldü (Çizelge 4.2.) (Guo ve ark., 2005). Sonuç olarak, test edilen trigonal düzlemsel ve tetrahedral katekol boronat esterleri ile en iyi dönüşümün, katalizör öncüsü olarak tetrahedral boronat ester (**B₄N**)

kullanıldığında asetofenon türevlerinin indirgenmesinde elde edildiğini açıkça göstermektedir (Çizelge 4.2.).

Çizelge 4.1. Asetofenonun katekol boronat esterleri (**B₁-B₄** ve **B₁N-B₄N**) tarafından katalize edilen *iso*-PrOH ile hidrojenasyon sonuçları

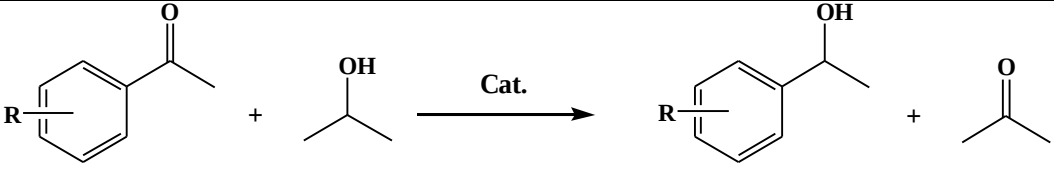
Giriş	Katalizör	S/K/NaOH	Zaman	Dönüşüm(%) ^[d]	TOF(h ⁻¹) ^[e]
1	(B₁) ^[a]	200:1:5	48 h	<5	
2	(B₁N) ^[a]	200:1:5	48 h	<5	
3	(B₂) ^[a]	200:1:5	48 h	<5	
4	(B₂N) ^[a]	200:1:5	48 h	<5	
5	(B₃) ^[a]	200:1:5	48 h	<5	
6	(B₃N) ^[a]	200:1:5	48 h	<5	
7	(B₄) ^[a]	200:1:5	48 h	<5	
8	(B₄N) ^[a]	200:1:5	48 h	<5	
9	(B₁) ^[b]	200:1	30 h	<5	
10	(B₁N) ^[b]	200:1	30 h	<5	
11	(B₂) ^[b]	200:1	30 h	<5	
12	(B₂N) ^[b]	200:1	30 h	<5	
13	(B₃) ^[b]	200:1	30 h	<5	
14	(B₃N) ^[b]	200:1	30 h	<5	
15	(B₄) ^[b]	200:1	30 h	<5	
16	(B₄N) ^[b]	200:1	30 h	<5	
17	(B₁) ^[c]	200:1:5	16 h	99	<15
18	(B₁N) ^[c]	200:1:5	16 h	96	<15
19	(B₂) ^[c]	200:1:5	16 h	99	<15
20	(B₂N) ^[c]	200:1:5	16 h	99	<15
21	(B₃) ^[c]	200:1:5	16 h	96	<15
22	(B₃N) ^[c]	200:1:5	16 h	98	<15
23	(B₄) ^[c]	200:1:5	8 h	98	24
24	(B₄N) ^[c]	200:1:5	4 h	97	48

Reaksiyon koşulları: ^[a]Oda sıcaklığında; asetofenon/Kat./NaOH, 200:1:5; ^[b]Baz yokluğunda *iso*-PrOH, asetofenon/Kat, 200:1 içinde geri akış; ^[c]*iso*-PrOH içinde geri akış; asetofenon/Kat./NaOH, 200:1:5; ^[d]GC ile belirlendi (üç bağımsız katalitik deney); ^[e]Sütunda belirtilen reaksiyon süresine atıfta bulunulmuştur; TOF= (mol ürün/mol Kat.) x h⁻¹.

Alkil gruplarının hacminin katalitik aktivite üzerindeki etkisini araştırmak için başka katalitik deneyler de gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3.'te verildi. Bu katalitik testlerde çeşitli basit aril alkil ketonlar, karşılık gelen ikincil alkollere dönüşümü incelendi. Katalitik aktivitenin yüksek oranda alkil grubunun sterik etkisine bağlı olduğu görüldü. Alkil gruplarının hacmini artmasına paralel olarak reaktivitenin de düzenli olarak azaldığı görüldü (Gao ve ark., 2000; Chen ve ark., 2004; Dong ve ark., 2005). Sonuç olarak, alkil grupların sterik etkisinin katalitik dönüşüm üzerindeki etkisi incelendiği zaman trigonal düzlemsel boronat ester (**B₄**)

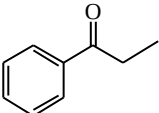
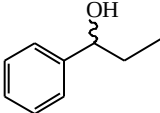
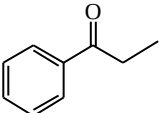
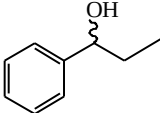
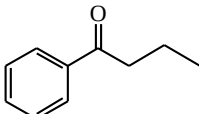
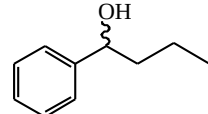
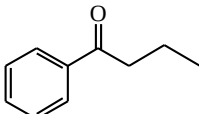
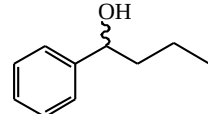
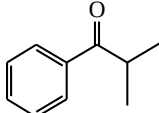
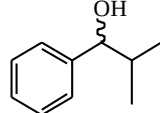
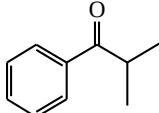
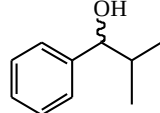
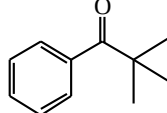
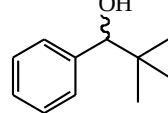
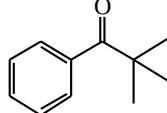
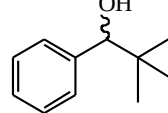
katalitik aktivitesinin, genellikle aynı koşullarda çalışılan tetrahedral boronat esterin (**B₄N**) aktivitesinden çok daha yüksek olduğu görüldü.

Çizelge 4.2. Katalizör sistemleri, (**B₄**) ve (**B₄N**)^[a] ile ikame edilmiş asetofenonlar için transfer hidrojenasyon sonuçları

				
Giriş	R	Zaman	Dönüşüm(%) ^[b]	TOF(h ⁻¹) ^[c]
Cat: (B₄)				
1	4-F	4 h	98	50
2	4-NO ₂	5 h	99	40
3	4-Cl	5 h	99	20
4	4-Br	6 h	99	17
5	2-MeO	22 h	97	<10
6	4-MeO	18 h	99	<10
Cat: (B₄N)				
7	4-F	2 h	99	99
8	4-NO ₂	2 h	98	98
9	4-Cl	5/2 h	98	78
10	4-Br	3 h	97	65
11	2-MeO	12 h	98	16
12	4-MeO	10 h	95	19

Reaksiyon koşulları: ^[a]Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.25 mmol), *iso*-PrOH (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, sırasıyla, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.05 M'dir; ^[b]Bileşiklerin saflığı, ¹H NMR ve GC (üç bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilir, verimler metil aril keton bazındadır; ^[c]TOF = (mol ürün/mol Kat.) x h⁻¹.

Çizelge 4.3. Katalizör sistemleri (**B₄**) ve (**B₄N**)^[a] ile ikame edilmiş alkil fenil ketonlar için hidrojenasyon sonuçları

Giriş	Kat.	Zaman	Substrate	Ürün	Dönüş(%) ^[b]	TOF(h ⁻¹) ^[c]
1	(B ₄)	6 h			99	33
2	(B ₄ N)	10 h			98	20
3	(B ₄)	9 h			98	22
4	(B ₄ N)	16 h			97	12
5	(B ₄)	15 h			97	13
6	(B ₄ N)	24 h			99	10
7	(B ₄)	18 h			99	<10
8	(B ₄ N)	28 h			98	<10

Reaksiyon koşulları: ^[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.25 mmol), *iso*-PrOH (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, sırasıyla, alkil fenil ketonların konsantrasyonu 0.05 M'dir; ^[b] Bileşiklerin saflığı, ¹H NMR ve GC (üç bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilir, verimler metil aril keton bazındadır; ^[c] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x h⁻¹.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Başarılı bir şekilde sonuçlandırılan bu tez çalışmasında, organik alkol sentezinin gelecekteki gelişimi hakkında bilgi sağlamak için çeşitli ketonların transfer hidrojenasyon tepkimeleri için etkin ve kararlı bor bileşiklerinin katalizör olarak katalitik etkinlikleri araştırılmıştır. Bu kapsamda trigonal düzlemsel ve N→B koordinasyon bağı tarafından kararlı hale getirilen tetrahedral katekol boronat esterleri sentezlenmiş ve yeşil katalizörler olarak transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Bu amaçla benzen-1,4-diboronik asit ve 4-tert-bütilfenilboronik asitin 4-tert-bütilkatekol ve 3,5-di-tert-bütilkatekol ile esterleştirilmesinden trigonal-düzlemsel katekol boronat esterleri (**B₁-B₄**) sentezlenmiştir. Daha sonra oda sıcaklığında Dean-Stark sistemi kullanılarak trigonal-düzlemsel boronat esterlerin 4-hidroksi piridinin yavaşça karıştırılmasıyla tetrahedral katekol boronat esterleri (**B₁N-B₄N**) sentezlendi. Sentezlenen katekol boronat ester katalizörlerinin karakterizasyonu için NMR (¹H, ¹³C ve ¹¹B), FT-IR, UV-Vis, floresans spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi, erime noktası analizi ve mikroanaliz yöntemleri kullanılmıştır. Yapıları detaylı olarak açıklanan trigonal-düzlemsel ve tetrahedral katekol boronat esterleri, organoboron katalizörleri olarak ketonların alkollere indirgenmesi için transfer hidrojenasyon tepkimelerinde katalizör olarak etkinlikleri değerlendirildi. Çalışılan organobor katalizörleri arasında (**B₄**) ve (**B₄N**) bileşiklerinin en aktif katalizörler olduğu ve *iso*-PrOH'nın varlığında ılımlı koşullar altında çalışılan hidrojen transfer reaksiyonlarında genellikle (**B₄**)'ün katalitik aktivitesinin (**B₄N**)'den çok daha yüksek olduğu görüldü. Bununla birlikte, organoboron katalizörünün etkinliği hem elektronik hem de sterik özelliklerin katalitik dönüşümler üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu tahmin edilmektedir. Büyük ölçekli üretim ve yeşil kimya açısından, katekol bor ester katalizörleri, verimliliği, basitliği, kararlılığı ve endüstriyel uygulamalarda yüksek değerli alkollerin pratik olarak hazırlanması için uygun aday olması nedeniyle cazip olabileceğini düşünmekteyiz. Bu bilgiler ışığında hazırlanan bu tez çalışmasında trigonal düzlemsel ve tetrahedral geometrideki boronat esterlerin birçok sentetik ve endüstriyel uygulama alanlarında birçok amaç için kullanılabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca bu tez

kapsamında bor içeren yeni bileşiklerin sentezlenmiş olması ve bunların katalizör olarak etkinliklerinin ortaya konulmuş olması nedeniyle, hem ülkemiz ve dünyada yeni bor katalizörlerinin hazırlanması ve farklı katalitik çalışmalarda kullanılma potansiyelini ortaya koymuş olacaktır.



KAYNAKLAR

- ALBERT, C. F., and GEOFFREY, W., 1980. Advanced In Organic Chemistry: A Comprehensive Text.
- ALÇAY, F., 2013. Yeni Bor Kompleklerinin Sentezlenmesi, Tanımlanması ve Katalizör Olarak Değerlendirilmesi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 79s.
- ARSLAN, B., 2019. Iridium Catalyzed Dehydrogenation and Hydrogen Transfer Reactions. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 60s.
- BENTLEY, J. N., and CAPUTO, C. B., 2019. Substituent effects on the Lewis acidity of 4, 6-di-tert-butylcatechol boronate esters. *Tetrahedron*, 75(1): 31-35.
- CAMPILLO-ALVARADO, G., DMELLO, K. P., SWENSON, D. C., SANTHANA MARIAPPAN, S. V., HÖPFL, H., MORALES-ROJAS, H., and MACGILLIVRAY, L. R., 2019. Exploiting Boron Coordination: B←N Bond Supports a [2+2] Photodimerization in the Solid State and Generation of a Diboron Bis-Tweezer for Benzene/Thiophene Separation. *Angewandte Chemie*, 131(16): 5467-5470.
- CAMPILLO-ALVARADO, G., VARGAS-OLVERA, E. C., HÖPFL, H., HERRERA-ESPAÑA, A. D., SÁNCHEZ-GUADARRAMA, O., MORALES-ROJAS, H., MACGILLIVRAY, L.R., and FARFÁN, N. 2018. Self-assembly of fluorinated boronic esters and 4, 4'-bipyridine into 2: 1 N→B adducts and inclusion of aromatic guest molecules in the solid state: application for the separation of o, m, p-Xylene. *Crystal Growth & Design*, 18(5): 2726-2743.
- CHAUDRET, B. N., COLE-HAMILTON, D. J., NOHR, R. S., and WILKINSON, G., 1977. The reactions of chlorohydrido-and dichloro-tris (triphenylphosphine) ruthenium (II) with alkali hydroxides and alkoxides. Hydridohydroxobis (triphenylphosphine) ruthenium (II) monosolvates, their reactions and related compounds. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (16): 1546-1557.
- CHEN, J. S., LI, Y. Y., DONG, Z. R., LI, B. Z., and GAO, J. X., 2004. Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by the iridium hydride complex under ambient conditions. *Tetrahedron letters*, 45(45): 8415-8418.
- CHENG, J., WEI, K., MA, X., ZHOU, X., and XIANG, H., 2013. Synthesis and photophysical properties of colorful salen-type Schiff bases. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(32): 16552-16563.
- CHRISTINAT, N., CROISIER, E., SCOPELLITI, R., CASCELLA, M., RÖTHLISBERGER, U., and SEVERİN, K., 2007. Formation of Boronate Ester Polymers with Efficient Intrastrand Charge-Transfer Transitions by Three-Component Reactions. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007(33): 5153-5153.
- 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. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (3): 355-365.

- DHARA, A., and BEUERLE, F., 2015. Reversible assembly of a supramolecular cage linked by boron-nitrogen dative bonds. *Chemistry-A European Journal*, 21(48): 17391-17396.
- DONG, Z. R., LI, Y. Y., CHEN, J. S., LI, B. Z., XING, Y., and GAO, J. X., 2005. Highly efficient iridium catalyst for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones under base-free conditions. *Organic Letters*, 7(6): 1043-1045.
- ETİMADEN, 2022, <https://www.etimaden.gov.tr/> Erişim tarihi: 07.05.2022
- FALLER, J. W., and LAVOIE, A. R., 2001. Catalysts for the asymmetric transfer hydrogenation of ketones derived from 1-prolinamide and (p-CymeneRuCl₂)₂ or (Cp* RhCl₂)₂. *Organometallics*, 20(24): 5245-5247.
- FARFÁN, N., and CONTRERAS, R., 1987. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy as a method to determine relative acidity of boron Lewis acids in pyridine complexes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (6): 771-773.
- MIESSLER, G. L., and TARR, D. A., 2003. *Inorganic Chemistry* (3rd Edition) Published by Prentice Hall.
- FONTANİ, M., PETERS, F., SCHERER, W., WACHTER, W., WAGNER, M., and ZANELLO, P., 1998. Adducts of Ferrocenylboranes and Pyridine Bases: Generation of Charge-Transfer Complexes and Reversible Coordination Polymers. *European journal of inorganic chemistry*, 1998(10): 1453-1465.
- GAO, J. X., ZHANG, H., YI, X. D., XU, P. P., TANG, C. L., WAN, H. L., TSAI, K., and IKARIYA, T., 2000. New chiral catalysts for reduction of ketones. *Chirality: The Pharmacological, Biological, and Chemical Consequences of Molecular Asymmetry*, 12(5-6): 383-388.
- GROSCHÉ, M., HERDTWECK, E., PETERS, F., and WAGNER, M., 1999. Boron-Nitrogen Coordination Polymers Bearing Ferrocene in the Main Chain. *Organometallics*, 18(22): 4669-4672.
- GUO, R., CHEN, X., ELPELT, C., SONG, D., and MORRIS, R. H., 2005. Applications of ruthenium hydride borohydride complexes containing phosphinite and diamine ligands to asymmetric catalytic reactions. *Organic Letters*, 7(9): 1757-1759.
- HERRERA-ESPAÑA, A. D., CAMPILLO-ALVARADO, G., ROMÁN-BRAVO, P., HERRERA-RUIZ, D., HÖPFL, H., and MORALES-ROJAS, H., 2015. Selective isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons by self-assembly of a tunable N→B clathrate. *Crystal Growth & Design*, 15(4): 1572-1576.
- ICLI, B., SHEEPWASH, E., RIIS-JOHANNESSEN, T., SCHENK, K., FILINCHUK, Y., SCOPELLITI, R., and SEVERIN, K., 2011. Dative boron–nitrogen bonds in structural supramolecular chemistry: multicomponent assembly of prismatic organic cages. *Chemical Science*, 2(9): 1719-1721.
- 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.
- JUTZI, P., 1978. Bor-NMR: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds. Von H. Nöth und B. Wrackmeyer. Aus der Reihe NMR, Basic Principles and Progress, Grundlagen und Fortschritte. Vol. 14. Hrsg. von P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978. XII, 461 S., 96 Tab., geb. DM 162,-.

- 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 BF₂ and BPh₂ chelation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 142: 62-72.
- KILIC, A., AYDEMİR, M., DURGUN, M., MERİÇ, N., OCAK, Y. S., KELES, A., and TEMEL, H., 2014. Fluorine/phenyl chelated boron complexes: synthesis, fluorescence properties and catalyst for transfer hydrogenation of aromatic ketones. *Journal of Fluorine Chemistry*, 162: 9-16.
- KILIC, A., AYTAR, E., and BEYAZSAKAL, L., 2021. A Novel Dopamine-Based Boronate Esters with the Organic Base as Highly Efficient, Stable, and Green Catalysts for the Conversion of CO₂ with Epoxides to Cyclic Carbonates. *Energy Technology*, 9(9): 2100478.
- KILIC, A., KAYAN, C., AYDEMİR, M., DURAP, F., DURGUN, M., BAYSAL, A., and GÜMGÜM, B., 2011. Synthesis of new boron complexes: application to transfer hydrogenation of acetophenone derivatives. *Applied Organometallic Chemistry*, 25(5): 390-394.
- KILIC, A., OZBAHCECI, O., DURGUN, M., and AYDEMİR, M., 2019. Different hemi-salen/salan ligand containing binuclear boron-fluoride complexes: synthesis, spectroscopy, fluorescence properties, and catalysis. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 39(3): 248-265.
- 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: 121807.
- KUTNIEWSKA, S. E., JARZEMBSKA, K. N., KAMIŃSKI, R., STASYUK, A. J., GRYKO, D. T., and CYRAŃSKI, M. K., 2018. Structural, energetic and spectroscopic studies of new luminescent complexes based on 2-(2'-hydroxyphenyl) imidazo [1, 2-a] pyridines and 1, 2-phenylenediboronic acid. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 74(6): 725-737.
- LI, K., CUI, J., YANG, Z., HUO, Y., DUAN, W., GONG, S., and LIU, Z., 2018. Solvatochromism, acidochromism and aggregation-induced emission of propeller-shaped spiroborates. *Dalton Transactions*, 47(42): 15002-15008.
- LINDL, F., GUO, X., KRUMMENACHER, I., RAUCH, F., REMPEL, A., PAPROCKI, V., and BRAUNSCHWEIG, H., 2021. Rethinking Borole Cycloaddition Reactivity. *Chemistry-A European Journal*, 27(43): 11226-11233.
- LIU, Z., HE, W., and GUO, Z., 2013. Metal coordination in photoluminescent sensing. *Chemical Society Reviews*, 42(4): 1568-1600.
- LUISIER, N., SCOPELLITI, R., and SEVERIN, K., 2016. Supramolecular gels based on boronate esters and imidazolyl donors. *Soft Matter*, 12(2): 588-593.
- 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. *Crystal Growth & Design*, 16(11): 6600-6604.
- MADERN, N., QUEYRIAUX, N., CHEVALLEY, A., GHASEMI, M., NICOLOTTI, O., CIOFINI, I., MANGIATORDI, G.F., and SALMAIN, M., 2015. Piano-stool d⁶-rhodium (III) complexes of chelating pyridine-based ligands and their papain

- bioconjugates for the catalysis of transfer hydrogenation of aryl ketones in aqueous medium. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 122: 314-322.
- COLTTHUP, N. B., DALY, L. H., and S. E., 1995. Wiberly, 2nd ed., Academic Press, New York.
- NISHIYABU, R., KUBO, Y., JAMES, T. D., and FOSSEY, J. S., 2011. Boronic acid building blocks: tools for self assembly. *Chemical Communications*, 47(4): 1124-1150.
- OK, F., AYDEMİR, M., DURAP, F., and BAYSAL, A., 2014. Novel half-sandwich η^5 -Cp*-rhodium (III) and η^5 -Cp*-ruthenium (II) complexes bearing bis (phosphino) amine ligands and their use in the transfer hydrogenation of aromatic ketones. *Applied Organometallic Chemistry*, 28(1): 38-43.
- 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: 127064.
- PELAGATTI, P., CARCELLI, M., CALBIANI, F., CASSI, C., ELVIRI, L., PELIZZI, C., RIZZOTTI, U., and ROGOLINO, D., 2005. Transfer hydrogenation of acetophenone catalyzed by half-sandwich ruthenium (II) complexes containing amino amide ligands. Detection of the catalytic intermediates by electrospray ionization mass spectrometry. *Organometallics*, 24(24): 5836-5844.
- PODDA, E., COLES, S. J., HORTON, P. N., LICKISS, P. D., BULL, O. S., ORTON, J. B., PINTUS, A., and DAVIES, R. P., 2021. First example of solid-state luminescent borasiloxane-based chiral helices assembled through N-B bonds. *Dalton Transactions*, 50(11): 3782-3785.
- REN, Y., LIU, X., GAO, W., XIA, H., YE, L., and MU, Y., 2007. Boron Complexes with Chelating Anilido-Imine Ligands: Synthesis, Structures and Luminescent Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1808-1814.
- RODRIGUEZ, M., CASTRO-BELTRÁN, R., RAMOS-ORTIZ, G., MALDONADO, J. L., FARFÁN, N., DOMINGUEZ, O., and PEON, J., 2009. Synthesis and third-order nonlinear optical studies of a novel four-coordinated organoboron derivative and a bidentate ligand: The effect of the N→B coordinative bond. *Synthetic metals*, 159(13): 1281-1287.
- ROY, C. D., and BROWN, H. C., 2007. Stability of boronic esters-Structural effects on the relative rates of transesterification of 2-(phenyl)-1, 3, 2-dioxaborolane. *Journal of organometallic chemistry*, 692(4): 784-790.
- SEVERIN, K., 2009. Boronic acids as building blocks for molecular nanostructures and polymeric materials. *Dalton Transactions*, (27): 5254-5264.
- SHEEPWASH, E., KRAMPL, V., SCOPELLITI, R., SEREDA, O., NEELS, A., and SEVERIN, K., 2011. Molecular networks based on dative boron-nitrogen bonds. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(13): 3034-3037.
- SHEEPWASH, E., LUISIER, N., KRAUSE, M. R., NOÉ, S., KUBIK, S., and SEVERIN, K., 2012. Supramolecular polymers based on dative boron-nitrogen bonds. *Chemical Communications*, 48(63): 7808-7810.
- SHEEPWASH, E., ZHOU, K., SCOPELLITI, R., and SEVERIN, K., 2013. Self-Assembly of Arylboronate Esters with Pyridyl Side Chains. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (14): 2558-2563.
- SINGH, Y. P., RUPANI, P., SINGH, A., RAI, A. K., MEHROTRA, R. C., ROGERS, R. D., and ATWOOD, J. L., 1986. Synthesis and IR, UV, NMR (^1H and ^{11}B),

- and mass spectral studies of new beta-ketoamine complexes of boron: crystal an molecular structure of $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OBOC(R)CHC(R')NR''}$ ($\text{R} = \text{p-ClC}_6\text{H}_4$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'' = \text{CH}_3$). *Inorg. Chem.*, 25, 17, 3076-3081
- 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 Letters*, 1(1): 3-7.
- TENMAK BOREN ARAŞTIRMA ENSTİTÜSÜ, 2022, <https://boren.tenmak.gov.tr/tr/> , Erişim tarihi: 07.05.2022
- 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, characterization, and DFT calculations. *Advanced Functional Materials*, 26(32): 5930-5939.
- ZASSINOVICH, G., MESTRONI, G., and GLADIALI, S., 1992. Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts. *Chemical Reviews*, 92(5): 1051-1069.
- 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(48): 5385-5389.
- ZHU, L., SHABBIR, S. H., GRAY, M., LYNCH, V. M., SOREY, S., and ANSLYN, E. V., 2006. A Structural Investigation of the N-B Interaction in an o-(N, N-Dialkylaminomethyl) arylboronate System. *Journal of the American Chemical Society*, 128(4): 1222-1232.