

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**BORİK ASİT VE POLİOL KOMPLEKSLERİNİN KURAMSAL VE DENEYSEL
OLARAK İNCELENMESİ**

Cihat HİLAL

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2021**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

BORİK ASİT VE POLİOL KOMPLEKSLERİNİN KURAMSAL VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Cihat HİLAL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

Borik asit (H_3BO_3), monoetilen glikol ($C_2H_6O_2$), gliserol ($C_3H_8O_3$), mannitol ($C_6H_{14}O_6$), glikoz ($C_6H_{12}O_6$) ve laktoz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) moleküllerinin kovalent bağ yapılarının teorik olarak incelenmesi, elde edilen bazı sonuçların literatür verileriyle mukayese edilmesi, borik asit ve diğer moleküller arasında gerçekleşebilecek kompleksleşme reaksiyonlarının kuramsal olarak incelenmesi, teorik çalışmalardan yola çıkılarak bor komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu bu çalışmanın amaçlarındandır. Kuramsal çalışmalar Spartan 14 ve Gaussian 03W hesaplamalı kimya paket programlarında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda borik asit ve diğer moleküllerin her biri ayrı ayrı 1/1, 1/2, 2/1 ve 2/2 mol oranında 80 °C ve 100 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta tercih edilen yöntem kullanılarak karıştırılmıştır. Her bir ürünün zamana göre pH değişimleri izlenmiş ve kaydedilmiştir. Sentezlenen ürünlerin kimyasal özellikleri Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi, morfolojik özellikleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Teorik bulguların yanı sıra pH, FTIR ve SEM verileri birlikte değerlendirildiğinde kompleks oluşumu için en ideal poliolün mannitol olduğu belirlenmiştir. Diğerlerinin uygunluğu glikoz, laktoz, gliserol ve monoetilen glikol sırasına göre azalmaktadır. Diğer taraftan, en kararlı ester oluşumu için borik asit/poliol stokiometrik oranının 1/1 olduğu sonucuna varılmıştır.

Haziran 2021, 139 sayfa

Anahtar Kelimeler: Asidik ester, borik asit, hesaplamalı kimya, iyonik kompleks, poliol

ABSTRACT

PhD Thesis

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF BORIC ACID AND POLYOL COMPLEXES

Cihat HİLAL

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

The aims of this study are theoretical examination of covalent bond characteristics of boric acid (H_3BO_3), monoethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), glycerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), mannitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$), glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) and lactose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) molecules, and further comparison of the obtained results with literature, theoretical examination of complexation reactions between boric acid and other molecules, synthesis and characterization of boron complexes based on theoretical studies. Theoretical studies were carried out in Spartan 14 and Gaussian 03W computational chemistry softwares. In experimental studies, boric acid and other molecules were mixed separately at 1/1, 1/2, 2/1 and 2/2 molar ratios at two different temperatures, at 80 °C and 100 °C, using the preferred method. The pH variations of each product were measured and recorded throughout time. The chemical properties of the synthesized products were examined by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and their morphological properties were examined by scanning electron microscopy (SEM). In addition to the theoretical findings, it was determined that mannitol was the most ideal polyol for complex formation by evaluating pH, FTIR and SEM data together. The suitability of the others decreases; glucose, lactose, glycerol, and monoethylene glycol respectively. On the other hand, it was concluded that the stoichiometric ratio of boric acid/polyol was 1/1 for the most stable ester formation.

June 2021, 139 pages

Key Words: Acidic ester, boric acid, computational chemistry, ionic complex, polyol

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Akademik eğitimim boyunca bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen, her türlü fedakârlığı sağlayan, güler yüzü ile çalışmama ışık tutan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Müşerref ÖNAL'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü), engin bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA'ya (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-Emekli), bu zorlu süreçte desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Fırat AYDIN'a (Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü), Sayın Dr. Serhat VARIŞ'a (TÜBİTAK SAGE), Sayın Dr. A. Devrim PEKDEMİR'e (MTA Genel Müdürlüğü) ve Sayın Dr. Mehmet Erman MERT'e (Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi), ayrıca devrem Ali KARAHAN ve Ertuğrul Servet YILMAZ başta olmak üzere tüm dostlarım ve mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışmayı çok kıymetli ve fedakâr aileme, değerli eşim Fatma Zeynep HİLAL'e, güler yüzlü oğullarım Ahmet Yiğit HİLAL ve Ömer Yağız HİLAL'e ithaf ederim.

Cihat HİLAL
Ankara, Haziran 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1 Borun Kısa Tarihçesi.....	3
2.2 Bor Elementi.....	3
2.3 Bor Mineralleri.....	5
2.4 Ham Bor Ürünleri.....	6
2.5 Borun İleri Teknoloji Ürünleri.....	7
2.6 Borik Asit.....	8
2.7 Polioller.....	10
2.7.1 Monoetilen glikol.....	10
2.7.2 Gliserol.....	11
2.7.3 Mannitol.....	12
2.7.4 Glikoz.....	12
2.7.5 Laktoz.....	13
2.8 Bor Komplekslerinin Kullanım Alanları ve Önemi.....	15
2.9 Borik Asit ve Polioller Arasında Kompleks Oluşum Mekanizmaları.....	16
2.10 Hesaplamalı Kimya.....	18
2.10.1 Moleküler mekanik yöntemler.....	19
2.10.2 Kuantum mekaniksel yöntemler.....	19
2.10.2.1 Yarı deneysel yöntemler.....	22
2.10.2.2 Ab-initio yöntemler.....	23
2.10.2.3 Temel setler.....	26
2.11 Moleküler Geometri ve Bazı Yapı Tanımlayıcıları.....	29
2.11.1 X-Işınları analiz yöntemleri (XRD-XRF-SEM/EDS).....	30
2.11.2 Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi.....	30
2.11.3 Moleküler geometrinin belirlenmesi (geometri optimizasyonu).....	31
2.11.4 Toplam molekül enerjisi (E_T).....	32
2.11.5 HOMO, LUMO enerjileri ve enerji boşluğu (ΔE).....	32
2.11.6 Elektron ilgisi (A) ve iyonlaşma enerjisi (I).....	33
2.11.7 Yumuşaklık (σ), Sertlik (η), Elektrofilisite (ω), Elektronegatiflik (χ) ve Kimyasal Potansiyel (CP).....	33
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	35
3.1 Materyal.....	35
3.2 Yöntem.....	35
3.2.1 Hesaplamalı kimya alanında yararlanılan yöntem.....	35
3.2.2 Komplekslerin sentezlenmesi için kullanılan yöntem.....	37

3.2.3 Sentezlenen komplekslerin bazı enstrümantal analiz yöntemleriyle incelenmesi	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	40
4.1 Ham Moleküller Üzerine Elde Edilen Teorik Bulgular	40
4.1.1 Borik asit için elde edilen teorik bulgular ve literatür verileriyle mukayesesi	40
4.1.2 Monoetilen glikol için elde edilen teorik bulgular	42
4.1.3 Gliserol için elde edilen teorik bulgular	42
4.1.4 Mannitol için elde edilen teorik bulgular	43
4.1.5 Glikoz için elde edilen teorik bulgular	44
4.1.6 Laktoz için elde edilen teorik bulgular	44
4.2 Kompleksler Üzerine Elde Teorik Bulgular	46
4.2.1 Borik asit-monoetilen glikol kompleksleri üzerine elde edilen teorik bulgular	46
4.2.2 Borik asit- gliserol kompleksleri üzerine elde edilen teorik bulgular	48
4.2.3 Borik asit-mannitol kompleksleri üzerine elde edilen teorik bulgular	49
4.2.4 Borik asit-glikoz kompleksleri üzerine elde edilen teorik bulgular	56
4.2.5 Borik asit-laktoz kompleksleri üzerine elde edilen teorik bulgular	61
4.3 Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Bulgular	68
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	69
KAYNAKLAR	81
EKLER	92
EK 1 Ürünlerin Zamana Bağlı pH Değişim Eğrileri	93
EK 2 Ürünlerin ve Ham Hallerinin FTIR Spektrumları	103
EK 3 Ürünlerin ve Ham Hallerinin SEM Görüntüleri	123
ÖZGEÇMİŞ	139

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Elektron ilgisi
B	Bor
BF ₃	Bor triflorür
B ₂ H ₆	Diboran
BCl ₃	Bor triklorür
B ₂ O ₃	Bor trioksit
CP	Kimyasal potansiyel
C ₂ H ₆ O ₂	Monoetilen glikol (1,2 etandiol)
C ₃ H ₈ O ₃	Gliserol(1,2,3 propantriol)
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glikoz
C ₆ H ₁₄ O ₆	D-Mannitol
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Laktoz
E _T	Toplam enerji
g	Gram
H ₂ O	Su
H ₃ BO ₃	Borik asit
H ₂ B ₄ O ₇	Piroborik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HBO ₂	Metaborik asit
I	İyonlaşma enerjisi
J	Joule
K	Kelvin
Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	Boraks dekahidrat
nm	Nanometre
Pa	Pascal
Rpm	Bir dakikadaki tur sayısı
ΔE	Enerji boşluğu
ω	Elektrofilisite indeksi
χ	Elektroaktiflik
η	Sertlik
σ	Yumuşaklık
μ	Dipol moment
Δ	Isı
°C	Celcius
%	Yüzde

Kısaltmalar

atm	Atmosfer basınç birimi
BNCT	Bor ve nötron yakalama terapi
B3LYP	Becke tipi 3 parametrelili Lee-Yang-Parr
CNDO	Diferansiyel örtüşmenin tam ihmali

DEG	Dietilen glikol
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GTO	Gaussian tipi orbitaller
HF	Hartree-Fock
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
INDO	Diferansiyel örtüşmenin orta düzey ihmali
LCAO	Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
MEG	Monoetilen glikol
MINDO	Modifiye edilmiş diferansiyel örtüşmenin orta düzey ihmali
MNDO	Diatomik örtüşmenin değiştirilmiş ihmali
MO	Moleküler orbitaller
MP	Møller-Plesset pertürbasyon teorisi
NDDO	Diatomik diferansiyel örtüşmenin ihmali
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PET	Polietilen tereftalat
PM3	Parametrik method 3
PEY	Potansiyel enerji yüzeyi
SCF	Kendinden tutarlı alan
SEM-EDS	X-ışını analizörlü enerji dağılımlı taramalı elektron mikroskobu
STO	Slater tipi orbitaller
TEG	Trietilen glikol
TGA/DTA	Termogravimetrik analiz/diferansiyel termal analiz
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu
VB	Değerlik bağ kuramı
YFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
XRD	X-ışını kristalografisi
XRF	X-ışını floresans spektrometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Bor ve bazı bor bileşiklerinin elde edilmesi	5
Şekil 2.2 Borik asidin molekül yapısı	8
Şekil 2.3 Borik asit çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi	9
Şekil 2.4 Monoetilen glikolün molekül yapısı	11
Şekil 2.5 Gliserolün molekül yapısı	11
Şekil 2.6 Mannitolün molekül yapısı	12
Şekil 2.7 D-glikoz ve L-glikozun zincir biçiminin molekül yapıları.....	13
Şekil 2.8 D-glikozun α ve β biçimlerinin molekül yapıları	13
Şekil 2.9 Laktozun molekül yapısı	14
Şekil 2.10 Bor asitlerinin etilen glikollü olası esterleri	16
Şekil 2.11 Borik asit ve diol molekülünün reaksiyonu.....	17
Şekil 2.12 Borik asit ve hidroksil grubu içeren diol molekülünün tepkime mekanizması	17
Şekil 2.13 Borik asit ve n-karbonlu hidroksil grubu içeren poliol molekülünün tepkime mekanizması	17
Şekil 2.14 Baz setlerin adlandırılması	29
Şekil 2.15 Potansiyel enerji yüzey grafiği.....	31
Şekil 4.1 Borik asit molekülünün hesaplanan optimize molekül yapısı (a), transparent elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002)	40
Şekil 4.2 Monoetilen glikol molekülünün hesaplanan optimize molekül yapısı (a), transparent elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002)	42
Şekil 4.3 Gliserol molekülünün hesaplanan transparent optimize molekül yapısı (a), elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002)	43
Şekil 4.4 Mannitol molekülünün hesaplanan optimize molekül yapısı (a), transparent elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002)	43
Şekil 4.5 Glikoz molekülünün hesaplanan optimize molekül yapısı (a), transparent elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002)	44
Şekil 4.6 Laktoz molekülünün hesaplanan optimize molekül yapısı (a), transparent elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002)	45
Şekil 4.7 Borik asit-monoetilen glikol komplekslerinin optimize molekül yapıları.....	47

Şekil 4.8 Borik asit- gliserol komplekslerinin optimize molekül yapıları.....	49
Şekil 4.9 Borik asit-mannitol komplekslerinin optimize molekül yapıları.....	55
Şekil 4.10 Borik asit-glikoz komplekslerinin optimize molekül yapıları.....	60
Şekil 4.11 Bazı borik asit-laktoz komplekslerinin optimize molekül yapıları	66
Şekil 4.12 Deneysel çalışmalar sonucu sentezlenen ürünlerin fiziksel görüntüleri.....	68
Şekil 5. 1 (1) Borik asit (a), gliserol (b), ürüne ait (c), (2) Borik asit (a), gliserol (b), ürüne ait (c), (3) Mannitol, borik asit, C41 (<i>4 mol borik asit, 1 mol mannitol</i>) ve C21 (<i>2 mol borik asit, 1 mol mannitol</i>) ürünlerine ait FTIR spektrumları.....	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bor elementinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
Çizelge 2.2 Yeryüzünde ticari öneme sahip bazı bor mineralleri, B ₂ O ₃ ve H ₂ O yüzdeleri, kimyasal formülleri ve bulunduğu yerler	6
Çizelge 2.3 Borun bazı ileri teknoloji ürünleri ve kullanım alanları	7
Çizelge 2.4 Çalışmada kullanılacak kimyasallara ait bazı özellikler.....	14
Çizelge 4.1 Borik asit molekülünün bazı teorik ve literatür verileri	41
Çizelge 4.2 Borik asit, monoetilen glikol, gliserol, mannitol, glikoz ve laktoz moleküllerine ait hesaplanan bazı yapı tanımlayıcıları	45
Çizelge 4.3 Borik asit-monoetilen glikol komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri	47
Çizelge 4.4 Borik asit- gliserol komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri	49
Çizelge 4.5 Borik asit-mannitol komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri	55
Çizelge 4.6 Borik asit-glikoz komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri	60
Çizelge 4.7 Bazı borik asit-laktoz komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri.....	66
Çizelge 5. 1 Sentezlenen ürünlerin 120. dakikadaki pH değerleri	74

1. GİRİŞ

Günümüzde ülkeler arasında rekabetçiliğin en önemli göstergelerinden bir tanesi toplam ihracat içerisindeki ileri teknoloji ürün ihracatının payıdır (Yaman ve Sungur 2020). Bu nedenle ülkeler için teknolojik ürünlerin üretimi ve pazarlanması saf minerallerin üretilmesi ve pazarlanmasından çok daha önemli ve avantajlıdır. Bu doğrultuda bor ve türevleri yıllardır bilim dünyasının ilgisini çekmektedir. Anonim (2004) tarafından hazırlanan 2003-2023 Strateji Belgesi adlı çalışmada da bor tabanlı ileri teknoloji ürünlerinin önemi vurgulanmıştır.

Bor ve türevleri üzerine yapılan yerli ve yabancı çok sayıda bilimsel çalışma mevcuttur (Yenialaca 2009, Bilgiç ve Dayık 2013, Sökmen ve Büyükakıncı 2018, Yang vd. 2020). Bor ve türevleri el dezenfektanı, çelik jant, fayans, gübre, yakıt pili, nükleer materyal, balistik malzeme, tekstil ve biyosensör üretiminde kullanılmaktadır.

Bor mineralinin bir türevi olan borik asit; polioller ve sakkaritler gibi çok hidroksilli organik bileşiklerin sulu çözeltileri ile karıştırıldığında kondenzasyon tepkimeleri ile değişik kompleks bileşikler oluşmaktadır (Nickerson 1968, Springsteen ve Wang 2002, Shvarts vd. 2005, Fujita vd. 2008, Peters 2014). Bu poliollerden bazıları glikol, gliserol, poli(vinil) alkol, D-sorbitol, ve D-mannitol olarak sıralanabilir. Hazırlanan kompleksler farklı alanlarda kullanılmaktadır. Bunlardan bazılarının zayıf asitliği borik asidin zayıf asitliğinden daha yüksektir. Bu nedenle, borik asit yerine borik asidin diollerle yaptığı kompleksin sulu çözeltisi kuvvetli bir baz olan sodyum hidrosidin sulu çözeltisi ile titre edilerek borik asit miktarı belirlenir (Hollander ve Rieman 1945, Azevedo ve Cavaleiro 2012). Tuzlu sular, sulu çözeltiler, atık sular ve ters ozmoz membranlarındaki bor bileşikleri kompleks oluşturularak uzaklaştırılmaktadır (Hilal vd. 2011, Dydo 2013, Dydo vd. 2014, Bai vd. 2018). Diğer taraftan, bu türden bileşikler değişik biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Marco-Dufort ve Tibbitt 2019). Bu bileşiklerin 400 °C civarında ısıtılmasıyla elde edilen öncellerin 1000-1400 °C sıcaklık aralığında ve argon atmosferinde piroliz ile bor karbür tozları elde edilmektedir (Suri vd. 2010, Pekdemir 2018, Gao vd. 2019, Sivkov vd. 2019). Elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert

malzeme olarak bilinen bor karbür savunma sanayi ve nükleer santraller başta olmak üzere endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. Bahsedilen bu çalışma alanları bor komplekslerinin önemini göstermektedir. Deneysel çalışmalara ilave olarak Türker (2004) ve Lopalco vd. (2018) çalışmalarında olduğu gibi borik asit ve esterleri üzerine çok sayıda teorik çalışmalarda mevcuttur.

Hesaplamalı kimya kullanıcılarına hız, zaman ve ekonomik anlamda birçok üstünlük sağlayan; deney yapmadan moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine dair bilgi sunan önemli bir çalışma alanıdır. Gelişen teknolojilerle birlikte günümüzde hesaplamalı kimya yöntemleri bilgisayar programlarına entegre edilmiş ve teorik çalışmalar hızlanmıştır. Ancak gerçekleştirilen bu hesaplamalı çalışmaların üretkenliği ve uygulamaya dönük olması her zaman tercih edilen olmalıdır. Bu nedenle hesaplamalı ve deneysel çalışmaların birlikte yürütülmesinin bilim dünyasına ve ülke ekonomisine daha fazla katkı sağlayacağı değerlendirilmektedir. Bu sebeple bu çalışmada; bir taraftan hesaplamalı kimya yöntemleri kullanarak tercih edilen bileşiklerin teorik olarak incelenmesi ve bor komplekslerinin modellenmesi, diğer taraftan ise komplekslerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Borun Kısa Tarihçesi

Babillerin eşya eritmede, Roma ve eski Yunanların arena temizliğinde, Mısırlıların mumyalamada kullanıldığı bilinen borun tarihte ilk kez dört bin yıl önce Tibet'te kullanıldığı bilinmektedir. Bor tuzlarından ilaç yapımı ise 875 yılında Araplar tarafından gerçekleştirilmiştir (Anonim 2020a).

13. yy'da bor endüstrisinin Avrupa'ya getirilmesi sonrası 1771 yılında İtalya'da Sassolit bulunmuş ve 1830 yılında borik asit üretimi başlamıştır. 1852 yılında Şili'de ve sonraki yıllarda California, Nevada, Caliko gibi bölgelerde bor yataklarının bulunmasıyla endüstriyel anlamda boraks madenciliği başlamıştır (Anonim 2020a).

Türkiye'de ilk bor minerali yataklarına Balıkesir ilinin Susurluk ilçesinde rastlanmıştır. 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesiyle ilk olarak Fransız bir şirkete verilen işletme imtiyazı daha sonraları farklı yabancı şirketlere verilerek devam etmiştir. 1927 yılına gelinceye kadar 624 yabancı şirkete işletme imtiyazı verilmiştir. 1935 yılında 2804 ve 2805 sayılı kanunlarla Etibank, MTA gibi kuruluşlara arama ruhsatı verilmiştir. 1950'li yıllarda Bigadiç, Emet, Hisarcık ve Hamamköy civarlarında kolemanit yataklarına rastlanmış ve işletme imtiyazları Etibank'a verilmiştir (Anonim 2020a).

2.2 Bor Elementi

Periyodik tablonun 2. periyod 3A grubunda bulunan bor elementi "B" harfi ile simgelenmektedir. Kütle numarası 10.811 ve atom numarası 5 olan bu elementin elektron dizilimi ise $(1s^2 2s^2 2p^1)$ şeklindedir. 3A grubunda bulunan diğer elementlere nazaran daha yüksek iyonlaşma enerjisine sahip olan bor elementinin 1., 2. ve 3. iyonlaşma enerjileri sırasıyla 800,6, 2427,1 ve 3659,7 kJ/mol'dür. Elektronegatifliği ise

2,04'dür (Kurtuluş 2003). Bor elementine ait diğer bazı özellikler çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bor elementinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Kurtuluş 2003'den değiştirilerek alınmıştır)

Atom kütlesi (g/mol)	10,811± 0,005
Fiziksel Durumu (20 °C ve 1 atm)	Katı
Görünüş	Sarı-Kahverengi Ametal Kristal
Kaynama Noktası (°C)	3927
Erime Noktası (°C)	2076
Yoğunluk (g/cm ³)	2,34
Molar Hacim (cm ³)	4,39
Sıvı Haldeki Yoğunluk (g/cm ³)	2,08
Buhar Basıncı (Pa)	0,348
Yükseltgenme Basamağı	3
Atom Yarıçapı (pm)	85
Buharlaşma Isısı (kJ/mol)	480
Isı Kapasitesi (J/mol K)	11,087
Kristal Yapısı	Hekzagonal
İyon Yarıçapı (nm)	0,25
Spesifik Isısı (J/g K)	1,02

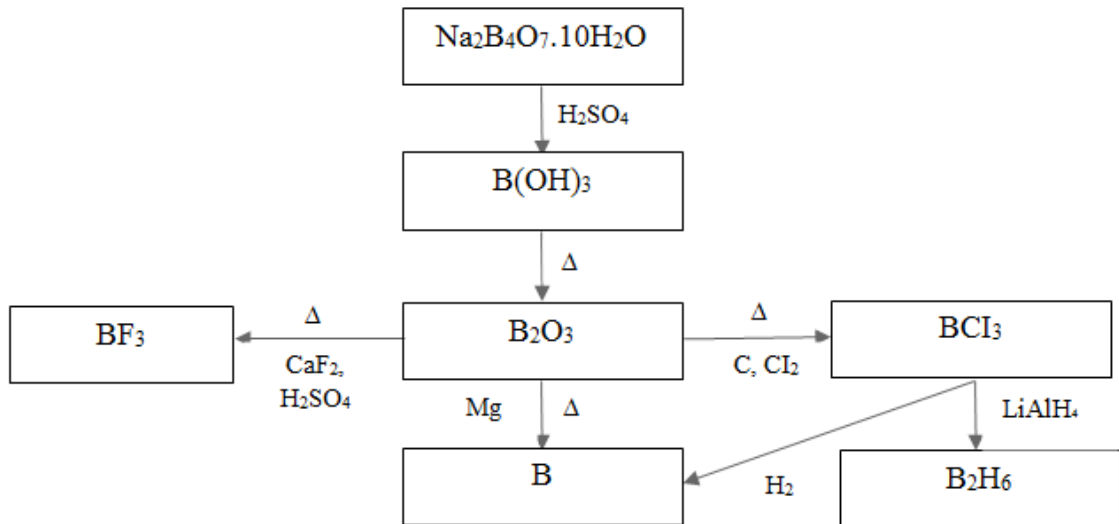
Bor atomu 4 değerlik orbitaline ve 3 değerlik elektronuna sahiptir. Doğada saf olarak bulunmayan borun 4 allotropu vardır. Nükleer magnetik rezonans (NMR) araştırmalarında kullanılan % 80,22 saflıkta ¹¹B veya % 19,78 saflıkta ¹⁰B izotopu bulunan bor elementinin radyoaktif izotopları ise ⁸B ve ¹²B'dir (Hısım 2009).

Borun kimyasal aktivitesi; kristal yapısına, tane büyüklüğüne, saflığına ve sıcaklığa bağlıdır. Oda sıcaklığında oksijen tarafından kısmen etkilenir ve sadece flor ile reaksiyon verir. Yüksek sıcaklıkta ise asal gazlar hariç tüm ametallerle kimyasal reaksiyona girer. Çok küçük tane çapına sahip amorf bor kolayca reaksiyon verme özelliği gösterirken, kristal bor inerttir ve reaksiyona girmez. Kristal bor inert olmasının yanı sıra ısıya dayanıklı, sert ve hafiftir. Elektrik iletkenliği sıcaklıkla doğru orantılı olacak şekilde sıcaklık arttıkça artmaktadır (Karaçay 2008).

Küçük atom çapına ve yüksek iyonlaşma enerjisine sahip bor elementinin elektronegatifliği karbon ve hidrojenin elektronegatifliğine yakındır. Ayrıca bor elementi birçok bileşiminde oktet boşluğuna sahiptir. Bu nedenle elektron çifti

verebilecek atomlarla bir koordine kovalent bağ oluşturmaya yönelik kuvvetli eğilim gösterir ve elektron eksikliği bulunan bileşikler oluşturur (Uyar ve Aksoy 2008). Bu özellikler bor elementinin elektron çifti alıcısı olmasına (Lewis asidi) ve çok merkezli bağlanma yapmasına olanak sağlamaktadır. Karmaşık kimyasal özelliklere sahip bor elementinin oksijene olan ilgisi boratların ve oxo komplekslerin oluşmasına olanak sağlamaktadır (Karaçay 2008).

Saf olarak elde edilmesinin güç olduğu bor, % 95-98 saflıkta borik oksidin sıcak ortamda magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir. Safsızlığı ise asit ve baz ile yıkanarak giderilir (Greenwood ve Earnshaw 1997). Bor ve bazı bor bileşiklerinin elde edilmesine ilişkin şema şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 Bor ve bazı bor bileşiklerinin elde edilmesi (Uyar ve Aksoy 2008)

2.3 Bor Mineralleri

Oksijene karşı duyduğu yüksek affiniteden dolayı saf halde bulunmayan bor elementi genellikle Kalsiyum, Magnezyum ve Sodyum’ un tuzları şeklinde bulunur. Doğada yaklaşık 150 mineralin bor elementi içerdiği bilinmekte olup bu minerallerin 15 kadarı ekonomik değere sahiptir (Özkan vd. 1997, Kalafatoğlu ve Örs 2003). Bu çalışmalara

ilave olarak Erşan (2015) tarafından doğada değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren 250 den fazla bor mineralinin bulunduğu, Pekdemir (2018) tarafından ise doğada kütleli olarak % 10 - % 60 arasında değişen bor oksit (B_2O_3) içeriğine sahip 30 kadar bor mineralinin bulunduğu belirtilmiştir. Ticari önem taşıyan bor minerallerine ait bazı bilgiler çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Yeryüzünde ticari öneme sahip bazı bor mineralleri, B_2O_3 ve H_2O yüzdeleri, kimyasal formülleri ve bulunduğu yerler (Özkan 1994, Erşan 2015, Karaağaç 2019)

Mineral Grubu	Mineral İsmi	Kimyasal Formülü	% B_2O_3	% H_2O	Bulunduğu Yer
Kalsiyum boratlar	Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50,8	21,9	Türkiye (Emet, Bigadiç), ABD, G. Amerika
	Pardermit (priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49,8	18	Türkiye (Sultançayır, Bigadiç)
	İnyonit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	37,6		Türkiye (Kırka, Bigadiç), Kazakistan, Arjantin
Magnezyum boratlar	Szaybelit (aşarit)	$MgBO_2(OH)$	41,4	10,7	Kazakistan, Çin
	Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	-	Almanya
Sodyum boratlar	Boraks (tinkal)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36,6	47,2	Türkiye (Kırka, Emet, Bigadiç), ABD,
	Kernit (razorit)	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	51,0	26,4	Türkiye (Kırka), ABD, Arjantin, G. Amerika
Sodyum kalsiyum boratlar	Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43,0	35,6	Türkiye (Kırka, Emet, Bigadiç), ABD, Arjantin, G. Amerika, Bolivya, Peru, Şili,
	Probertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49,6	25,6	Türkiye (Kestelek, Emet), ABD
Diğer bazı boratlar	Datolit	$Ca_2B_4Si_2O_{12}.2H_2O$	26,7	5,6	Rusya, Kazakistan
	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	50,5	26,1	Türkiye (Emet), Rusya

2.4 Ham Bor Ürünleri

Zenginleştirme işlemi yapılarak veya öğütülerek yoğunlaştırılmış şekilde pazara sunulan bor cevherlerine ham bor ürünleri denir. Ham bor ürünlerine tinkal konsantre, üleksit konsantre, kolemanit konsantre ve hidroborasit konsantre örnek olarak verilebilir. Ham bor ürünlerinin büyük çoğunluğu boraks penta/dekahidrat ve borik asit gibi rafine edilmiş bor ürünlerinin üretiminde girdi malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca borosilikat cam ve cam elyafı (fiberglas) üretimlerinde; metalürji alanından nükleer uygulamalara kadar birçok alanda kullanılmaktadır (Erşan 2015).

2.5 Borun İleri Teknoloji Ürünleri

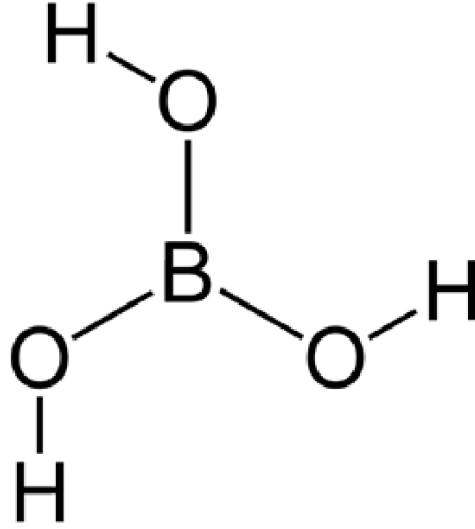
Gelişen teknoloji sayesinde ana girdi malzemesi olarak ham bor ürünlerinden borun uç ürünleri üretilmektedir. Uç ürünlerin üretiminde ileri teknolojiden faydalanılmaktadır. Bu dönüşüm sayesinde ham bora nazaran ekonomik değeri yüksek ve çok çeşitli yeni ürünler üretilmektedir. Amorf ve kristal bor, bor lifleri, boranlar, metal borürler, ferrobor, bor nitrür ve bor karbür son yıllarda en çok üretimi yapılan ve kullanılan ileri teknoloji ürünleridir. Borun ileri teknoloji ürünlerinin bazıları ve kullanım alanları çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Borun bazı ileri teknoloji ürünleri ve kullanım alanları (Karaçay 2008 ve Pekdemir 2018’den değiştirilerek alınmıştır)

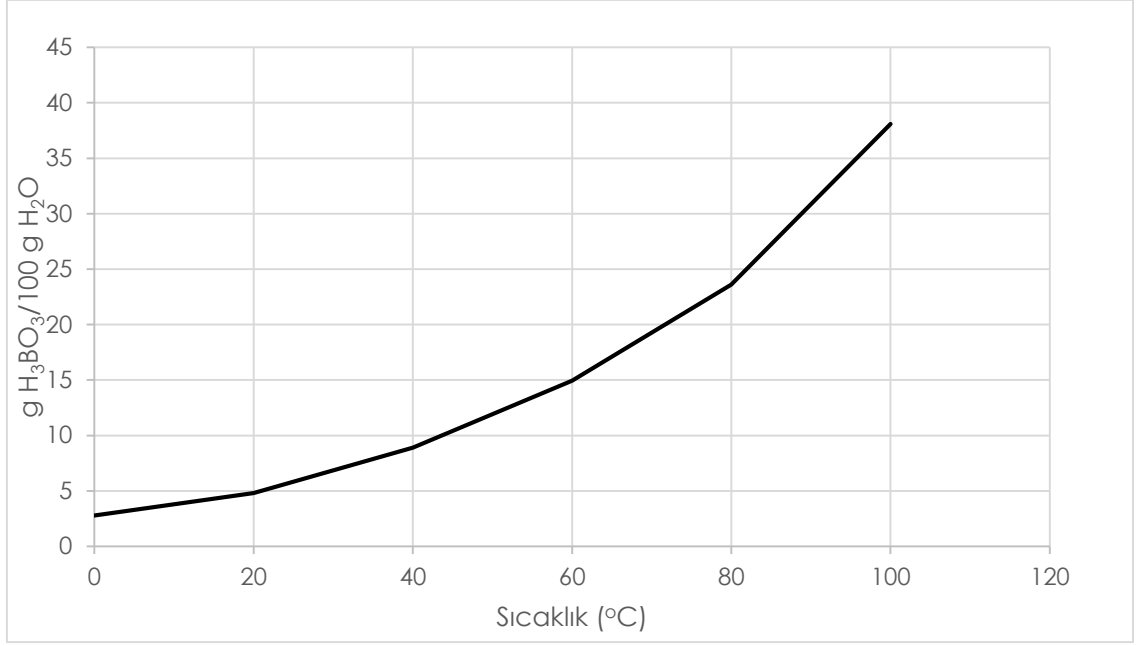
İleri Teknoloji Ürünü	Bazı Kullanım Alanları
Elementel Bor	Askeri faaliyetlerde, aydınlatma amacıyla
Amorf ve kristal bor	Askeri patlayıcılarda, nükleer amaçlı uygulamalarda, metal alaşımlarında
Boranlar	Roketlerde ve uzay araçlarının yakıtlarında
Bor fiberler	Otomotiv, elektronik ve inşaat sektörlerinde, makine imalatında, banyo malzemelerinde, duvar kaplamalarında, alev geciktiricilerde, yüzme havuzlarında
Bor iplikçik	Spor malzemelerinin üretiminde, havacılık sanayinde
Bor karbür	Askeri araçlarda, zırh plakalarında, uzay mekiklerinin dış yüzey kaplamalarında, nükleer reaktörlerde, tekstil sanayinde
Bor nitrür	Elmas yerine çeşitli tür aşındırıcılarda, cam ve seramik sanayinde, kaplayıcı ve yalıtkan malzeme üretimlerinde
Ferrobor	Amorf malzeme olarak trafo çekirdeklerinde, cep telefonlarında, sensörlerde, mıknatıslarda, metalik cam üretiminde, kompozit malzeme üretiminde
Sodyum bor hidrür	Metal yüzeylerinin temizlenmesinde, ilaç ve kâğıt sanayinde, füzelerin katı yakıtlarında, jet motorlarında, kozmetik sanayinde
Potasyum bor hidrür	İndirgeyici olarak sanayide bazı ürünlerin üretiminde, ham madde olarak bazı bor bileşiklerinin üretiminde
Disodyum ortaborat tetrahidrat	Borlu gübre üretiminde, tarımda, mantar ve böcek öldürücü olarak kereste korunmasında, alev önleyicilerde
Bor triklorür	Saf elementel bor üretiminde, katalizör olarak bor fiberlerin üretiminde, hammadde olarak mikroelektronik endüstrisinde
Çinko borat	Elektrik-elektronik parçalarda, yanmaya dayanıklı kablolarda ve boyalarda, otomobil-uçak iç aksamalarında, seramik sanayinde
Bor esterleri	Katalizör ve stabilizatör olarak polimerizasyon reaksiyonlarında, yangın geciktiricilerde
Borik asit	Başlık 2.6’da bilgi verilmiştir.

2.6 Borik Asit

Molekül yapısı şekil 2.2’de sunulan ve sanayide oldukça yaygın olarak kullanılan borik asit; borasis asit, ortoborik asit ve hidrojen borat olarak da isimlendirilmektedir. Kimyasal bileşiminde % 56,3 B₂O₃ ve % 43,7 H₂O molekülü vardır. Molekül kütlesi 61.83 g/mol, erime noktası 169 °C, yoğunluğu 1,44 g/cm³, oluşum ısısı -1089 kJ/mol ve çözünme ısısı +22,2 kJ/mol olan, şekil 2.3’de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça çözünürlüğü artan; parlak, beyaz, kristalleşebilen ve suda çözünebilen bir asittir (Tolun 1981, Elbeyli 2000). Şekil 2.1’de sunulduğu üzere boraks, kernit, tinkal, üleksit ve kolamanit gibi bor cevherlerinin sülfürik asitle muamelesi sonucu kimyasal yollarla elde edilebilir. Doğal olarak ise sıcak su kaynakları yataklarında veya volkan bacalarında bulunur.

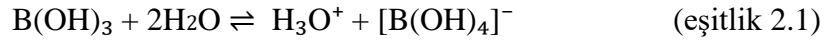


Şekil 2.2 Borik asidin molekül yapısı (Pizzorno 2015)

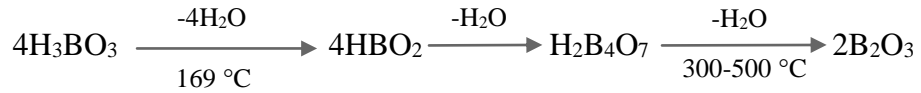


Şekil 2.3 Borik asit çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi (Ayaz 2006)

Zayıf bir asit olan borik asit; sulu çözeltilerde Bronsted asidi olarak davranmaktadır (Tunalı ve Özkar 2011). Elektron eksikliğinden dolayı suyun iyonlaşması ile oluşan OH⁻ iyonunu alır ve eşitlik 2.1’de sunulduğu üzere borat anyonunu oluşturur.



Isıtıldığı zaman ise kademeli olarak suyunu kaybeden borik asit sırasıyla metaborik asit (HBO₂), piroborik asit (H₂B₄O₇) ve son olarak da bor trioksit (B₂O₃) haline dönüşür (Civelekoğlu vd. 1987).



Zayıf borik asit çözeltisine mannitol, gliserol ve glikoz gibi polihidroksi bileşikler ilave edildiğinde kuvvetli asit özelliği kazanan diol kompleksleri oluşur. Kompleks oluşum mekanizmalarında göstermiş olduğu davranış şeklinin aksine borik asit triprotik bir asit olup 1., 2. ve 3. asit sabitleri (pKa) sırasıyla 9, 14, 12, 74 ve 13, 80’dir (Ayaz 2006).

Borik asit çok çeşitli alanlarda kullanılmakta olup genel olarak antiseptiklerde, dezenfektanlarda, böcek ilaçlarında, koku gidericilerde, ısıya dayanıklı malzemelerde/camlarda (borosilikat camları), göz pomatlarında, göz damlalarında, selülozik bazlı ürünlerin alev almasını önlediği için evlerde kullanılan duvar kâğıtlarında, boya endüstrisinde, cam elyaf, porselen ve emaye üretiminde kullanılmaktadır (Taşçıoğlu 1992).

2.7 Polioller

Molekül yapılarında birden fazla hidroksil grubu içeren organik bileşikler genel olarak polioller olarak adlandırılmaktadır. Yapılarında farklı karbon atomlarına bağlanmış iki hidroksil grubu içeren moleküllere “diol”, üç hidroksil grubu içeren moleküllere “triol”, dört hidroksil grubu içeren moleküllere ise “tetrol” denir (Anonymous 2020a).

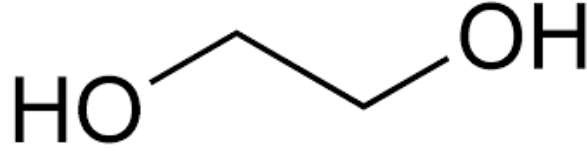
Schiweck (2012) tarafından aktarıldığına göre poliollerin erime noktaları 92-165 °C arasında değişim göstermektedir. Erime sıcaklıklarının düşük olması poliollerin katıldıkları ürünlerde yumuşak yüzey oluşturmalarına katkı sağlamaktadır (Pekdemir 2018).

Mannitol, sorbitol, ksilitol, isomalt, laktitol gibi ürünler sağladığı bazı avantajlardan dolayı gıda sektöründe ve diyabetik ürünlerde başta olmak üzere sanayide bilinen ve en yaygın olarak kullanılan poliollerdendir. Tez çalışmasında kullanılan bazı hidroksilli bileşikler ve polioller ayrı başlıklar halinde aşağıda sunulmuştur.

2.7.1 Monoetilen glikol

Molekül yapısı şekil 2.4’de verilen ve 1,2 etandiol olarak da bilinen monoetilen glikol (MEG/C₂H₆O₂); renksiz, kokusuz, tatlı ve su ile her oranda karışabilen bir sıvıdır. Dietilen glikol (DEG) ve trietilen glikol (TEG) gibi diğer glikol türevleri içerisinde en küçük molekül yapısına sahip glikol bileşiğidir. Polietilen tereftalat (PET) gibi

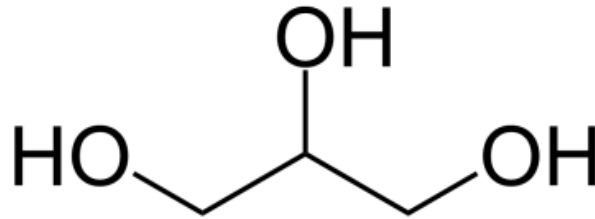
polimerlerin öncüsü olarak yaygın kullanıma sahip olan MEG; antifrizin önemli bir bileşenini oluşturur (Van Hal vd. 2007).



Şekil 2.4 Monoetilen glikolün molekül yapısı (Anonymous 2020b)

2.7.2 Gliserol

Şekil 2.5’de molekül yapısı verilen gliserol veya diğer adıyla gliserin (1,2,3-propantriol/C₃H₈O₃) oda sıcaklığında viskoz, şeffaf, suda çözünen ve polar bir sıvıdır. Genellikle gliserol ve gliserin aynı anlamda kullanılmakta olup gliserin terimi ağırlıkça en az % 95 gliserol içeren ürünleri tanımlamak için kullanılır (Pagliaro ve Rossi 2008).

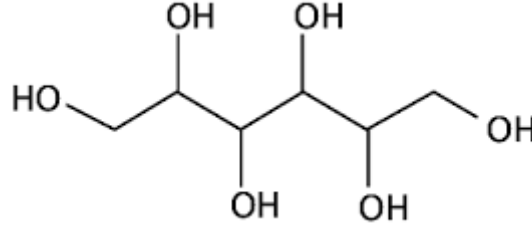


Şekil 2.5 Gliserolün molekül yapısı (Pagliaro vd. 2007)

Hayvansal ve bitkisel yağların molekül yapısını oluşturan gliserol; kozmetik ürünleri, kişisel bakım ürünleri, gıda ürünleri ve hayvansal gıda takviye ürünleri üretimde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarının yanı sıra son yıllarda biyogaz ve polimer üretimlerindeki kullanımı da önem kazanmaya başlamıştır (Yalçınsoy 2020).

2.7.3 Mannitol

Molekül yapısı şekil 2.6’da verilen mannitol ($C_6H_{14}O_6$); mannit, mannitolo, mannitolum, mana, D-mannoheksan-1,2,3,4,5,6-hekzaol ve D-mannitol olarak da adlandırılır. Beyaz kristal toz halde bulunur ve ticari açıdan şeker alkolü olarak bilinir. Doğada çınar ve zeytin ağaçlarında, deniz alglerinde, çilek ve kereviz gibi meyve/sebzelerde bulunur. Bazı işlemler sonucunda sakkarozun parçalanmasıyla kristal halde elde edilebilir ve sakkarozun yarı tatlılığına sahiptir (Pekdemir 2018).



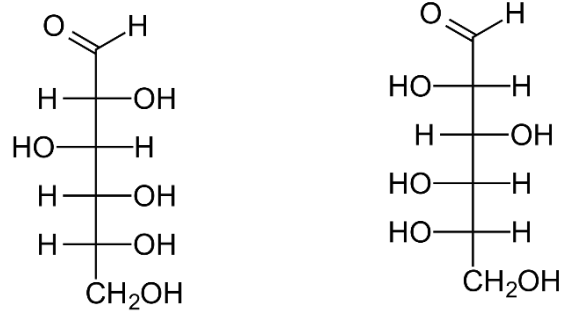
Şekil 2.6 Mannitolün molekül yapısı (Kalsoom vd. 2016)

2.7.4 Glikoz

Sakkaroz, laktoz, maltoz, nişasta, glikojen ve selüloz gibi bileşik karbonhidratların çoğunun temel yapısını oluşturan glikoz ($C_6H_{12}O_6$) doğada en yaygın bulunan karbonhidrattır. En çok üzümde bulunur ve bu nedenle “üzüm şekeri” olarak bilinir (Parlaticı 2014).

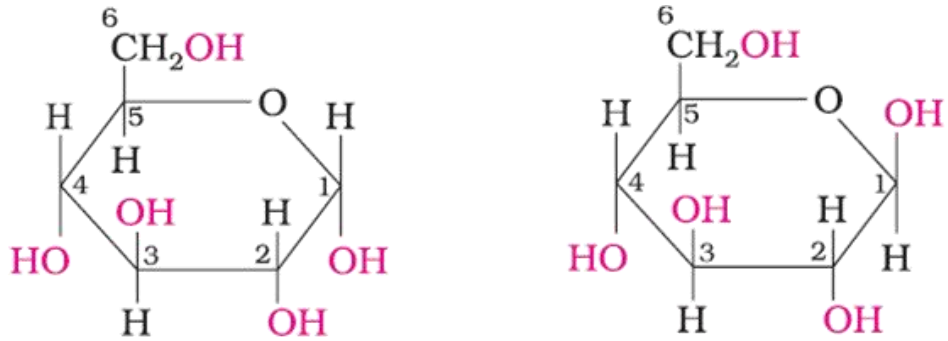
Glikozun altı optik merkezi bulunur. Bu nedenle 15 optik stereoizomere sahip olabilir. Galaktoz ve mannoz başta olmak üzere canlı organizmalarda bu izomerlerden yedisine rastlanır. Bu izomerler birbirlerinin diastereoizomerleridir. Glikoz halkalaşınca α -glikoz ve β -glikoz yapıları oluşur. Bu yapıların aralarındaki yapısal fark ise halkadaki birinci karbon atomuna bağlı hidroksil grubunun yönüdür. Hidroksil grubunun halka düzleminin altında olduğu forma α , üstünde olduğu forma ise β glikoz denir. Glikozun α ve β biçimleri sulu çözeltilerde birbirlerine dönüşüp sonunda 36:64 gibi bir α : β oranıyla

dengeye ulaşırlar (Anonim 2020b). Suda çok, alkolde ise çok az çözünen glikozun Fischer gösterimine göre molekül yapısı şekil 2.7’de, halkalı biçimi ise şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.7 D-glikoz ve L-glikozun zincir biçiminin molekül yapıları

Glikoz doğada D-glikoz izomeri şeklinde bulunur. L-glikoz formu ise doğada bulunmaz ancak yapay olarak sentezlenebilir.

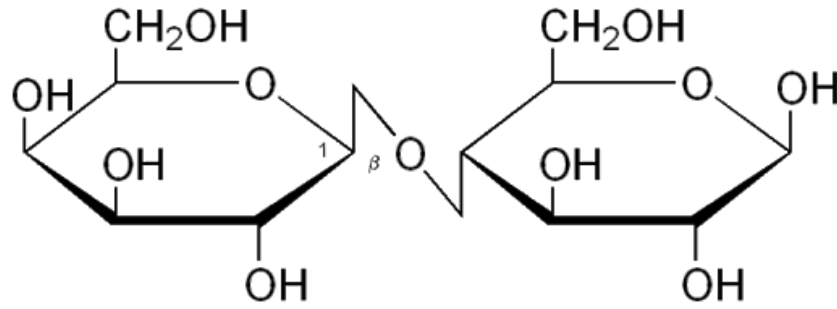


Şekil 2.8 D-glikozun α ve β biçimlerinin molekül yapıları (Anonymous 2020c)

2.7.5 Laktoz

İki monosakkarit molekülünden bir su molekülünün ayrılması sonucu disakkarit oluşur. Doğal olarak meydana gelen en önemli disakkaritler; maltoz, laktoz, sakkaroz ve sellobiyozdur (Petrucci 2008).

Laktoz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) inek sütünde % 4-6, insan sütünde ise % 5-8 oranında bulunan bir monosakkarit olan glikoz ve galaktozun β formundan oluşmuş bir disakkarittir. Beyaz toz forma sahip, sütteki ana karbonhidratı oluşturan, süte bir miktar tatlılık veren ve neredeyse tüm memelilerin sütlerinde bulunan laktozun molekül yapısı şekil 2.9'da verilmiştir (Abrahamson 2015).



Şekil 2.9 Laktozun molekül yapısı (Anonymous 2020d)

Yukarıda bölümlerde her biri hakkında kısa bilgiler sunulan kimyasallar ve çalışma kapsamında kullanılacak bu kimyasallara ait bilinmesi gereken bazı özellikler çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Çalışmada kullanılacak kimyasallara ait bazı özellikler

Özellikler	Borik asit	MEG	Gliserol	Mannitol	Glikoz	Laktoz
Molekül formülü	H_3BO_3	$C_2H_6O_2$	$C_3H_8O_3$	$C_6H_{14}O_6$	$C_6H_{12}O_6$	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Molekül kütlesi (g/mol)	61,83	62,07	92,09	182,172	180,156	342,3
Erime sıcaklığı ($^{\circ}C$)	169	-12,9	17,8	165	146	202,8
Kaynama sıcaklığı ($^{\circ}C$)	300	197	290	295	527,1	668,9
Yoğunluk (g/cm^3)	1,44	1,11	1,26	1,6	1,56	1,52
Literatür pH	5,1	5,5-8,0	6,0-7,0	6,3	6,94-7,84	6,7-6,9
Deneysel pH (2.5 M stok çözeltilerinde)	5,50	6,68	6,85	6,50	6,26	5,7
Fiziksel Hal	Kristal Toz	Sıvı	Sıvı	Toz	Toz	Toz
Renk	Beyaz	Şeffaf	Şeffaf	Beyaz	Beyaz	Beyaz

2.8 Bor Komplekslerinin Kullanım Alanları ve Önemi

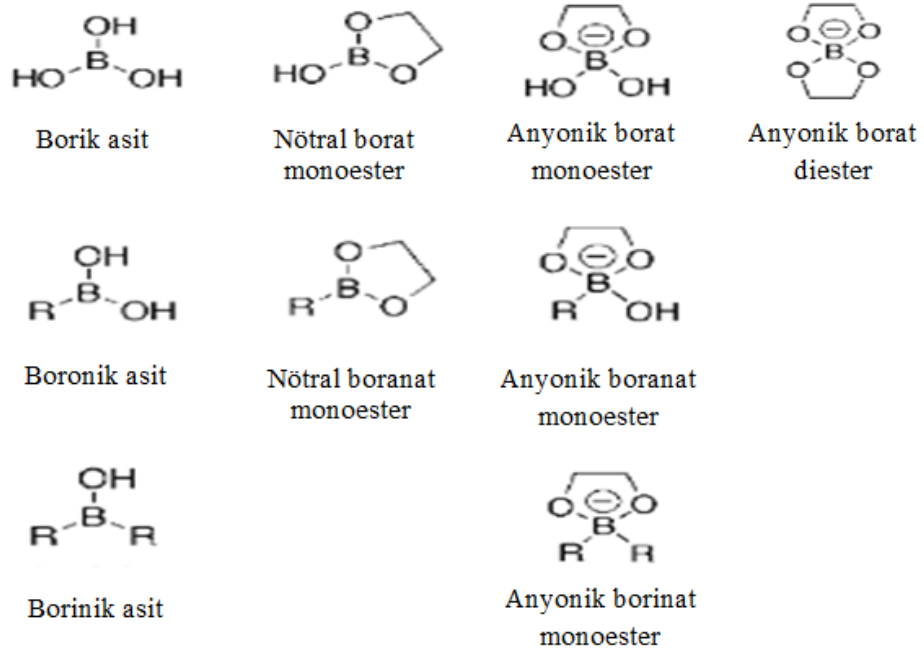
Bor atomları kendilerine özgü kimyasal özelliklerinden dolayı azot atomları ile koordine kovalent bağlar, oksijen atomları ile kuvvetli kovalent bağlar kurarlar. Bu özellikleri sayesinde bor atomu çok değişik kimyasal özelliklere sahip farklı kompleksler oluşmasına olanak sağlar. Bu kompleks moleküller atık ve içme sularında bulunan fazla borun uzaklaştırılması (Geffen vd. 2006, Dydo vd. 2012, Dydo 2013, Zhou vd. 2014, Du vd. 2015, Wang vd. 2017), kuvvetli bazlarla titrasyonunun yapılması (Belcher vd. 1970), bor karbür üretiminde öncel olarak kullanılması (Pekdemir 2018) ve biyomedikal alanlarda (Marco-Dufort ve Tibbitt 2019) kullanılmasının yanı sıra; makrosiklik kimyada (Christinat vd. 2004, Barba vd. 2004), supramoleküler kimyada (Desiraju 1995, D'Souza vd. 2004), floresanslı materyallerde (Liu vd. 2004), optik materyallerde (Reyes vd. 2002, Entwistle ve Marder 2002), tarım, biyokimya, ilaç sanayii ve malzeme bilimi gibi çok çeşitli alanlarda (Yumatov vd. 2003) kullanılmaktadır.

Polar karaktere sahip, sentetik ara ürün ve reseptör olarak kullanılmasının yanı sıra bor kompleksleri; bor ve nötron yakalama terapisinde (BNCT) anti-kanser ajanlar ve tıpta biyoaktif materyaller olarak da kullanılmaktadırlar (Perks vd. 1988), (Soloway vd. 1998, Hawthorne ve Lee 2003). Bu kullanım alanlarının yanı sıra ^{10}B izotopu radyasyona karşı önleyici olarak nükleer reaktörlerin kontrolünde de kullanılmaktadır (Rivera vd. 2011). Bazı bor komplekslerinin ise sitotoksik özellik gösterdikleri bilinmektedir (Csuk vd. 1982, Csuk vd. 1984, Csuk vd. 1985).

Sunulan teorik bilgilerden çok çeşitli bor kompleksleri ve bu komplekslerin kullanıldığı çok çeşitli çalışma alanlarının varlığı görülmektedir. Bu çalışma; borik asit ve hidroksil grubu ihtiva eden moleküllerin kimyasal reaksiyonları sonucu oluşan kompleksler üzerine yapılacağından aşağıdaki bölümde spesifik olarak bu çerçevede bilgi sunulmuştur.

2.9 Borik Asit ve Polioller Arasında Kompleks Oluşum Mekanizmaları

Borik asit, boronik asit ve borinik asitin molekül yapıları ve bu moleküllerden elde edilebilecek borat esterleri şekil 2.11’de sunulmuştur.

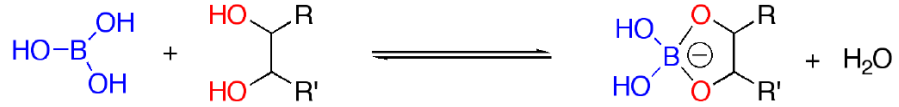


Şekil 2.10 Bor asitlerinin etilen glikollü olası esterleri(Pappin, Kiefel et al. 2012)

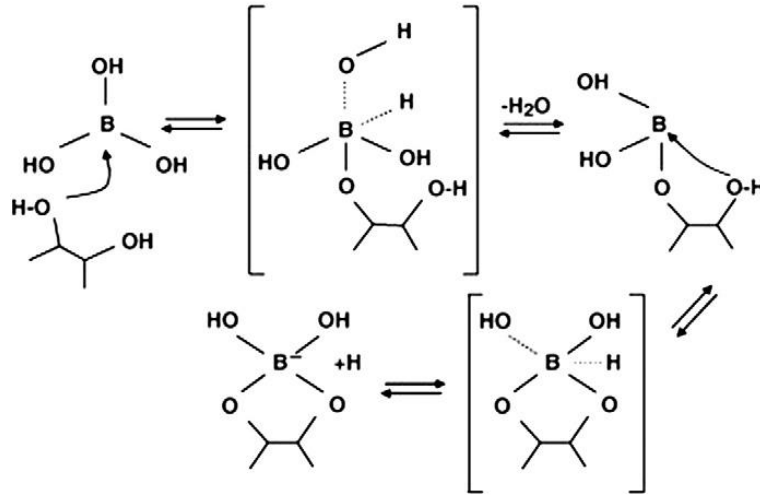
Bor ve polioller arasındaki etkileşimlerin temeli optik rotasyon üzerine yaptığı çığır açan çalışmalar sonucu 1800’lü yıllarda Biot tarafından atılmıştır. 1913’de Böeseken glikozun borik asit solüsyonlarının asitliğini artırdığını fark etmiştir. Daha sonraki yıllarda ise bor asitlerinin (borik, boronik, borinik) ve monosakkaritlerin etkileşimi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaları Lorand ve Edwards’ın borik ve fenilboronik asitlerin basit diollere (etilen glikol, katekol) ve yaygın monosakkaritlere (glikoz, fruktoz, mannoz, galaktoz) afinitesini ölçen çalışmaları takip etmiştir (Pappin vd. 2012).

Borik asit sulu çözeltilerde -diol, -triol, -tetrol veya polioller gibi hidroksil grubuna sahip moleküllerle karmaşık reaksiyonlar verir. Söz konusu reaksiyonlar; Böeseken (1949),

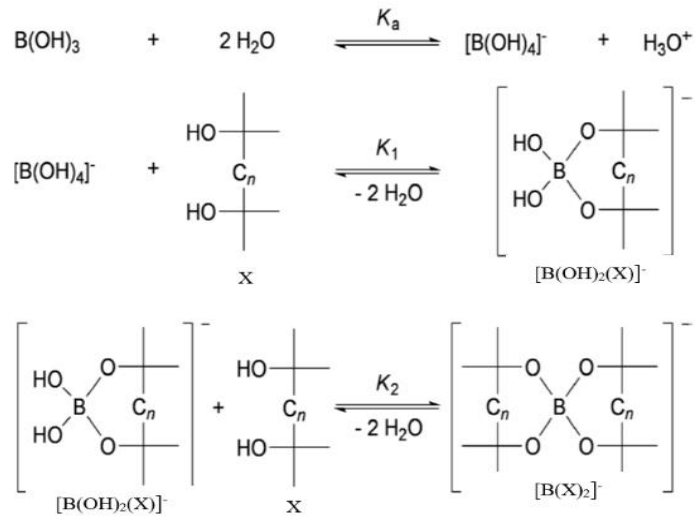
Stahlberg vd. (2011), Peters (2014) ve Bai vd. (2019) çalışmalarında olduğu gibi farklı birçok çalışmada belirtilmiştir. Bu reaksiyonların temelinde şekil 2.11, şekil 2.12 ve şekil 2.13’de görüleceği üzere elektron ilgisi yüksek olan bor elementini ile hidroksil grupları arasındaki etkileşimler yer almaktadır.



Şekil 2.11 Borik asit ve diol molekülünün reaksiyonu (Pappin vd. 2012)



Şekil 2.12 Borik asit ve hidroksil grubu içeren diol molekülünün tepkime mekanizması (Wolska ve Bryjak 2013)



Şekil 2.13 Borik asit ve n-karbonlu hidroksil grubu içeren poliollerin tepkime mekanizması (Hansen vd. 2011)

Prensip olarak, borik asit ve poliol bileşiklerinin sulu çözeltilerinde “pH” dehidrasyon reaksiyonu sırasında kademeli olarak artar ve tüm şekerler dönüştürüldüğünde borik asit-su dengesi tarafından belirlenen bir değere geri döner.

2.10 Hesaplamalı Kimya

Kimya bilimi geleneksel açıdan deneysel bir bilim dalı olmasına rağmen son yıllarda bu bilim dalında hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmalar popüler hale gelmiştir. Teorik kimya temel fizik kurallarını baz alarak kimyasal süreçleri açıklamaya çalışır. Hesaplamalı kimya ise teorik kimya ile uğraşan bilim insanları tarafından geliştirilen bir yöntem çeşididir. Bu yöntemde matematiksel veriler kullanılarak teorik ve deneysel veriler arasında bağlantı kurulmaya çalışılır. Hesaplamalı kimyanın deneysel çalışmalara göre en büyük avantajı deneysel çalışma yapmadan elde edilebilecek verilere yönelik önceden bilim insanlarına bilgi sunmasıdır. Matematiksel verilerin bilgisayar ortamlarına aktarılmasıyla da yöntemin uygulanabilirliği hız kazanmıştır. Hazırlanan bilgisayar simülasyonları sayesinde moleküllerin bağ enerjileri, oluşum entalpileri, termokimyasal özellikleri, aktifleşme enerjileri, yük dağılımları, iyonlaşma enerjileri ve elektron ilgileri, IR, UV ve NMR spektrumları gibi pek çok özelliği hakkında bilgi edinilmektedir. Moleküllere ait tüm bu özelliklerin teorik olarak hesaplanmasında Gaussian, Spartan, Hyperchem, Cache, Quanta, Alchemy, Schrödinger Maestro ve Mopac gibi bilgisayar programları kullanılmaktadır (Sayın 2014, 2017, Aysakar 2019, Örnek 2019, Tutar 2019, Zaim 2019, Ölüç 2020).

Hesaplamalı kimya yöntemleri moleküler mekanik yöntemler ve kuantum mekaniksel yöntemler olmak üzere iki ana başlık altında toplanmıştır.

2.10.1 Moleküler mekanik yöntemler

Moleküler mekanik yöntemlerde sistemlerin özellikleri klasik fizik kurallarına dayandırılarak açıklanmaya çalışılır. Bu yöntemlerle moleküler sistemdeki elektronlar göz önüne alınmaz, çekirdekler arasındaki etkileşimler incelenir. Elektronlar göz önüne alınmadığından yapıya bağlı elektronik özellikler belirlenemez.

Moleküler mekanik yöntemlerde, fonksiyonların ve parametrelerin belirlenmesi için atom tipleri kullanılır. Tek bir element için farklı atom tipi olabilir ve atom tipleri yük, kimyasal çevre ve hibritleşme gibi parametrelere göre belirlenir. Gaussian paket programında AMBER, DREIDING ve UFF olmak üzere üç farklı moleküler mekanik metodu vardır. Amber metodunda bütün atom tiplerinin özelleştirilmesi gerekirken, UFF ve DREIDING metodlarında atom tipleri otomatik tahsis edilir (Zaim 2019).

Moleküler mekanik yöntemlerle kimyasal sistemler üzerine yapılan hesaplamaların süresi çok kısadır. Ayrıca bu yöntemle temel düzeydeki sistemlerin enerjileri başarılı bir şekilde hesaplanabilmektedir. Büyük molekül yapılarına sahip enzimler ve polimerlerin bazı özellikleri bu yöntemle hesaplanabilir (Lewars 2003). Moleküler mekanik yöntemleri uygulayan MM1, MM2, MM+, MMFF ve CHARM gibi paket programlar vardır.

Polarize moleküllerin yapılarını açıklamada yetersiz olmaları, elektron etkileşimlerinin göz ardı edilmesinden dolayı moleküllerin elektron dağılımları gibi bazı özellikleri hakkında bilgi vermemeleri moleküler mekanik yöntemlerin dezavantajlarını oluşturmaktadır (Hehre 2003).

2.10.2 Kuantum mekaniksel yöntemler

Klasik fizik yasaları; siyah cisim ışıması, x-ışınlarının oluşumu, fotoelektrik olay ve spektrumlar gibi bazı deneysel bulguları açıklamada yetersiz kalmıştır. Bu

açıklanamayan olgular üzerine yapılan çalışmalar sonucunda görelilik kuramı ve kuantum kuramı ortaya çıkmıştır (Sarıkaya 2004).

Klasik fiziğin sunduğu imkanlara nazaran kuantum mekaniği moleküller, atomlar, elektronlar, protonlar, nötron, kuark ve gluon gibi parçacıkların incelenebilmesine olanak sağlamaktadır. Kuantum mekaniğinde bir sisteme özgü yazılan özdeğer eşitliğinden yola çıkılarak Schrödinger denkleminin çözümü yapılırsa, sistemin olası dalga fonksiyonları ve enerjileri hesaplanabilir. Özdeğer eşitliği eşitlik 2.2’de verilmiştir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{eşitlik 2.2})$$

Eşitlik 2.2’de verilen “ H ” sistemin sahip olduğu tüm enerjilere ilişkin Hamilton operatörünü, “ Ψ ” x , y ve z koordinatlarına bağlı olarak parçacıkların Hamilton operatörünün öz fonksiyonunu, “ E ” ise Hamilton operatörünün özdeğerini simgelemektedir.

Schrödinger denklemi ile hidrojen atomu gibi tek elektronlu moleküller tam olarak çözülebilmektedir. Ancak, çok elektronlu sistemlerin çözümünde Schrödinger denklemi yetersiz kaldığından süreç içerisinde bilim insanları tarafından çeşitli ihmaller içeren yaklaşık hesap yöntemleri geliştirilmiştir (Delta 2010).

Yaklaşık hesap yöntemlerinde varyasyon ve pertürbasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Pertürbasyon yönteminde “ H ” ve “ Ψ ” terimlerine düzeltme terimleri eklenir ve hesaplanan sonuçların doğruluğu spektroskopi ile kontrol edilir. Çok elektronlu yapılar için yazılan Schrödinger denklemleri çoğunlukla varyasyon yöntemi kullanılarak çözülür. Varyasyon eşitliğinde yer alan deneme fonksiyonlarının seçilmesiyle ilgili moleküler orbital kuramı (MO) ve değerlik bağ kuramı (VB) adında benzer iki farklı yaklaşık hesaplama tekniği ileri sürülmüştür. Varyasyon yöntemiyle incelenen sistemin enerji öz değerleri ve öz değerlere karşı gelen öz fonksiyonları bulunmaktadır. En temel moleküler orbital kuramı olan Hückel yöntemi sadece π -elektronu içeren konjuge

sistemlere uygulanır ve uygulamadaki bu sınırlamadan dolayı Hückel yöntemiyle Schrödinger eşitliğini çözmek mümkündür (Sarıkaya 2004).

Varyasyon deneme fonksiyonunda, değerlik bağ kuramından farklı olarak molekül orbital kuramında aynı elektronların molekülde yer alan her bir atoma göre belirlenen dalga fonksiyonlarının olası lineer kombinasyonlarının çarpımı olarak yazılır. Bağda yer alan atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile moleküler orbitaller bulunduğundan MO yerine LCAO-MO (atomik orbitallerin lineer kombinasyonu) simgesi kullanılmaktadır. Kuantum mekaniğinde çok elektronlu bir sistemin çözümlenmesi çalışmalarında yapılan yaklaşımlardan ilki Alman fizikçi M. Born ve Amerikalı fizikçi J. Robert Oppenheimer tarafından öne sürülen Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bahsedilen bu yaklaşımda çekirdeklerin ve elektronların hareketleri birbirlerinden ayrı olacak şekilde ifade edilir. Hamiltonien operatöründe bulunan ve yüksek değere sahip elektronun kinetik enerjisi yanında çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir. Kinetik enerjilerinde bulunan elektron çekirdek sisteminin indirgenmiş kütlesi yerine ise elektronun kütlesi yazılır. Diğer taraftan çekirdekler arası itmelerden kaynaklanan kinetik enerjide sabit kabul edilir (Sarıkaya 2004).

Yukarıda kısaca bahsedildiği gibi tek elektrona sahip sistemler haricinde Schrödinger denkleminin çözümü yapılamamaktadır. Bu nedenle çok elektronlu sistemlerin çözümünde birtakım matematiksel yaklaşımlara başvurulmaktadır. Hesaplamalı kimya alanında kuantum mekaniksel temellere dayandırılarak hazırlanmış farklı yöntemler vardır. Bu yöntemlerde moleküllerin sahip olduğu özelliklerin hesaplanma süresi moleküler mekanik yöntemlerine göre daha uzun zaman almaktadır. Moleküllerin geometri optimizasyonlarının belirlenmesi, enerjilerinin ve atomlar arası hareketlerin sonucu olarak meydana gelen titreşim frekanslarının hesaplanması bu yöntemlerin amaçlarını oluşturmaktadır. Bahsedilen yöntemlerden ve teorilerden aşağıdaki bölümlerde kısaca bahsedilmiştir.

2.10.2.1 Yarı deneysel yöntemler

Büyük ve kompleks moleküllerin özelliklerinin belirlenmesinde tercih edilen bir hesaplama yöntemidir. Bu yöntemde öz değer eşitliğinin çözümü sırasında karşılaşılan ve çözümü güç integrallerin bazıları yaklaşık olarak çözümlenirken bazıları ise ihmal edilir. Kuantum mekaniği kurallarının yanı sıra atomların iyonlaşma enerjileri veya moleküllerin dipol momentleri gibi bazı deneysel verilerin birlikte kullanılmasından dolayı yöntem “yarı deneysel (semi empirical)” ismini almıştır.

Bu yöntemlerde etkileşim integralleri yerine yaklaşık fonksiyonlar kullanılır. Yöntemler PM3, PM6, AM1, PDDG, PM3MM, INDO, CNDO ve MNDO teorik varsayımların kısaltmalarıyla ifade edilir (Dewar vd. 1978, Davis vd. 1981, Stewart 2007).

J. A Pople ve grubu; CNDO (diferansiyel örtüşmenin tam ihmali), INDO (diferansiyel örtüşmenin orta düzey ihmali) ve NDDO (diatomik diferansiyel örtüşmenin ihmali) yöntemlerini geliştirmişlerdir. Bu yöntemlerle moleküllerin geometrileri belirlenirken, bağlanma enerjilerinin belirlenmesi konusunda zorluklar yaşanmıştır. Bu eksikliği gidermek için Dewar ve grubu 1969’da hesaplanan oluşum ısılarını deneysel verilere uyduracak parametreleri belirlemek için MINDO (modifiye edilmiş diferansiyel örtüşmenin orta düzey ihmali) yöntemini, NDDO’nun devamı şeklinde MNDO (diatomik örtüşmenin değiştirilmiş ihmali) ve AM1 (Austin Model 1) yöntemlerini geliştirmiştir. J. J. P. Stewart ise 1989 yılında MNDO metodunu parametrize ederek PM3 (Parametrik Method 3) metodunu geliştirmiştir. Moleküllere ait geometrilerin, oluşum ısılarının, hidrojen bağları ve dipol momentlerinin daha iyi hesaplandığı PM3 metodu, MNDO ve AM1 metodlarındaki sorunların birçoğunu gidermiştir (Pople ve Segal 1965, Dewar ve Thiel 1977).

2.10.2.2 Ab-initio yöntemler

Yarı deneysel yöntemlere göre işlemlerin daha uzun sürdüğü ve tamamen teorik bilgiler üzerine kurulu bu yöntemde deneysel veriler kullanılmaz. Bu yöntemde seri şekilde matematiksel hesaplamalar yapılarak Schrödinger eşitliğinin çözümü sağlanır. Hem gaz fazında hem de sıvı fazında hesaplamalara imkan veren bu yöntemin hesaplama süresi çok uzundur ancak elde edilen verilerin güvenilirliği de oldukça yüksektir. Bu sebeplerle molekül yapısı büyük ve karmaşık moleküllere uygulanması tercih edilmezken basit yapılu moleküllerde sıklıkla uygulanmaktadır.

Bu yöntemde Schrödinger eşitliğinin tam çözümünü gerçekleştirmek için Born-Oppenheimer yaklaşımı yerine SCF (kendinden tutarlı alan) olarak bilinen yaklaşım geliştirilmiştir. SCF yönteminde serbest tanecik esas alınır ve sistemdeki her elektronun, sistem içerisinde yer alan elektronlardan ve çekirdekten kaynaklı elektrostatik alan içerisinde hareket ettiği varsayılır. İncelenmeye çalışılan elektronlar haricinde diğer elektronlarında dalga fonksiyonlarının bilinmesi gerektiğinden bu yaklaşımın uygulanması oldukça güçtür. Bu problemi aşmak için 1928 yılında Hartree; değişim yöntemine dayanan Hartree-Fock (HF) teorisini ileri sürmüştür. Bu savda matematiksel olarak moleküler orbitaller atomik orbitallerin doğrusal bileşimi şeklinde tanımlanır.

Slater tipi (STO) ve Gaussian tipi olmak üzere iki farklı fonksiyon kullanan Ab-initio yöntemlerinde elektronların hareketleri ayrıştırılır. Çok elektronlu dalga fonksiyonlarının yazılabilmesi için önce tek elektronlu dalga fonksiyonları yazılır, daha sonra ise bu fonksiyonların çarpımlarının toplamları alınır. Ab-initio yöntemlerinin temelinde, SCF ve değişim yöntemlerini kapsayan HF teorisi bulunur. Bu teori temelinde yazılmış bilgisayar programları Schrödinger denklemini çözer. Ab-initio hesaplamalarının başlangıcında korelasyon olarak bilinen elektron-elektron itmeleri hesaba katılmazken daha sonraki aşamalarda hesaba katılarak düzeltmeler uygulanır. Bu korelasyon metotları; yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve Møller-Plesset Pertürbasyon (MP) teorisidir (Tutar 2019).

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT): Moleküllerlerin yapılarının hesaplanmasında son yıllarda en yaygın olarak kullanılan bu teori; 1920’li yıllarda gelişen kuantum mekaniğinden, Thomas-Fermi-Dirac modelinden ve 1950’li yıllarda Slater’in kuantum kimyasındaki çalışmalarından ortaya çıkmıştır. Bu yöntem daha düşük hesaplama süresi ve çaba gerektirir. Özellikle geçiş metal kompleksleri üzerine yapılan çalışmalarda Hartree-Fock yönteminden elde edilen sonuçlardan daha iyi sonuçlar vermektedir.

YFT teorisi elektron korelasyonunu ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak modeller. Bu sayede klasik HF modeline ek olarak elektron korelasyonun modellenmesi ve elektron yoğunluğunun hesaplanması sağlanır (Lee vd. 1988).

$$E = E^T + E^U + E^J + E^{XC} \quad (\text{eşitlik 2.3})$$

Eşitlik 2.3’de verilen “ E^T ” simgesi elektron hareketini içeren kinetik enerjiyi, “ E^U ” çekirdek-çekirdek itmesi ve çekirdek-elektron çekimini ifade eden potansiyel enerjiyi, “ E^J ” elektron-elektron itmesini ve “ E^{XC} ” ise elektron korelasyonunu ifade eder. Bu enerjiler kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden ortaya çıkan değiş-tokuş enerjisi ve tekli elektronların hareketindeki dinamik korelasyondan ortaya çıkan korelasyon enerjisidir (Zaim 2019).

Eşitlik 2.3’de verilen “ $E^T + E^U + E^J$ ” terimleri klasik elektron dağılım enerjisini gösterirken, “ E^{XC} ” terimi hem elektron spinini (kuantum mekanik değiş-tokuş enerjisini) hem de elektronların toplu hareketini (dinamik enerji korelasyonunu) ifade eder. HF teorisinde değiş-tokuş enerjisi antisimetrik determinant dalga fonksiyonları şeklinde düşünülür ve bu sayede "öz etkileşim" enerjisi bu teoride elektron korelasyonunun bir tipi olarak değerlendirilir. Bu şekilde çalışan YFT metodu değiş-tokuş fonksiyoneli korelasyon fonksiyoneli ile eşleştirir ve “ E^{XC} ” terimini hesaplar.

Bu konu ile ilgili detaylı bilgilere Parr (1980), Becke (1988), Lee vd. (1988), Durant (1996), Perdew vd. (1996) ve Joubert (1998) tarafından yapılan literatür çalışmalardan ulaşılabilir.

Møller-Plesset Pertürbasyon (MP) Teorisi: 1934 yılında elektron korelasyon sorununun çözümü için Møller ve Plesset tarafından geliştirilen bu elektronik korelasyon yönteminde hesaplamalar çok uzun zaman alır. Bu nedenle yöntem “single-point” hesaplamalarla sınırlandırılır. Bu teoride HF teorisinde tanımlanan Hamiltonien’e eşitlik 2.4’de gösterilen “ λV ” düzeltmesi ilave edilir ve böylelikle Hamiltonien iki kısımdan meydana gelir. “ V ” terimi düzensizlik işlemcisi olarak bilinir.

$$H = H_0 + \lambda V \quad (\text{eşitlik 2.4})$$

“ λV ” terimi sistemdeki elektronların “ H_0 ” terimine uyguladığı düzensizliği ifade eder. Bu düzensizlik (*sistemde yer alan elektronlar arasındaki ilişkileri*) göz önüne alındığında sistemin enerjisi (E_λ) ve dalga fonksiyonu (Ψ_λ) yeniden tanımlanarak Schrödinger eşitliğinde yerine yazılır. Değişim yöntemi içermeyen MP teorisinde yapılan enerji hesaplamaları daha fazla zaman almasına rağmen, daha güvenilir sonuçlar verir (Sayın 2014).

B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Kuramı: YFT’ de korelasyon enerjisi için uygun sonuçlar elde edilirken, HF’de ise kinetik enerji için uygun sonuçlar elde edilmektedir. Bu nedenle, zaman içerisinde sistemin enerji hesabı yapılırken bu iki yaklaşımı da kapsayan yeni bir kuramın gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu gereklilikten yola çıkılarak ortaya atılan karma modellerde; moleküllerin toplam enerjileri, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok özellik saf modellerden daha iyi hesaplanmıştır. Karma model yönteminde enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi belirlenmektedir. Becke; korelasyon ve değiş tokuş enerjisi için eşitlik 2.5’de yer alan modeli öne sürmüştür.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{YFT} E_{YFT}^{XC} \quad (\text{eşitlik 2.5})$$

Eşitlik 2.5’de “ c ” terimleri deneysel verilerden elde edilen sabit değerlerdir. B3LYP (Becke tipi 3 parametrelili Lee-Yang-Parr) ve BLYP karma modelleri arasında en doğru

hesap yapan metot B3LYP metodudur. Bu modelde bir molekülün toplam enerjisinin ifadesi eşitlik 2.6' de verilmiştir (Hertwig ve Koch 1997, Aysakar 2019).

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (\text{eşitlik 2.6})$$

2.10.2.3 Temel setler

Temel set terimi moleküler sistem içinde yer alan atomik orbitallerin matematiksel olarak gösterimini ifade eder. Atomik orbitallerin doğrusal bileşiminden moleküler orbitaller elde edilir. Atomik orbitallerin dalga fonksiyonları ise radyal ve açısal dalga fonksiyonlarının çarpımından oluşur. Atomik orbitaller için temel fonksiyon olarak; Gaussian tipi orbitaller (GTO), Slater tipi orbitaller (STO) ve hidrojen benzeri orbitaller bulunur. STO veya GTO Ab-initio yöntemlerinde temel fonksiyon olarak kullanılır. STO kullanılması durumunda birden fazla merkezli integrallerin değerlendirilmesi uzun zaman alır ve bu nedenle çoğunlukla GTO kullanılır. Temel fonksiyonların türüne ve sayısına göre temel setler; STO-3G, 3-21G, 6-31G, LANL2DZ gibi terimlerle ifade edilir. Temel setteki fonksiyonun sayısı ne kadar artarsa bulunan sonuçların doğruluk oranı da o kadar artar (Foresman and Frish 1996).

GTO modelinde integral hesapları daha hızlıdır ve bu nedenle günümüzde bu yöntemin kullanımını daha çok tercih edilmektedir. Geliştirilen dört seviye temel küme aşağıda sunulmuştur.

Minimal Temel Setler: Bu setlerde molekülde bulunan her bir atom için minimum sayıda temel fonksiyon kullanılır. Sette kullanılacak temel fonksiyon sayısı moleküldeki atom ve orbital sayısına bağlıdır. STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir ve STO-3G, STO-4G örnek olarak verilebilir. STO-3G temel seti için “STO” temel fonksiyon olarak Slater tipi orbitallerin kullanıldığını ifade ederken, 3G ise temel fonksiyon başına üç Gaussian fonksiyonunun kullanıldığını ifade eder.

CH₄ molekülü için STO-3G temel setine göre kullanılacak temel fonksiyonun sayısı karbon [1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z] ve hidrojen [1s] atomlarının konfigürasyonları göz önüne alındığında; $4 \times 1(H) + 1 \times 5(C) = 9$ olarak bulunur. Minimal baz setler moleküllerin basit yapıların belirlenmesi için iyi sonuçlar verirken, enerjilerinin hesaplanması için tercih edilmez (Sayın 2017).

Yarılmış (Split) Değerlik Temel Setler: Bu temel setler atomların iç kabuk orbitallerinin yarılmadığını, şekilleri değişmeden sadece değerlik orbitallerinin her birinin büyüklükleri farklı olan iki farklı orbitale yarıldığını kabul eder. Split temel setler değerlik orbitallere etiketlenmiş fonksiyonların sayısı ile karakterize edilir. Atomların değerlik elektronlarını tanımlamak için split valans çift zeta (double zeta) temel setler (3-21G, 4-21G, 6-31G vb.) iki temel fonksiyon, triple split valans (triple zeta) temel setler (6-311G) üç temel fonksiyon kullanır. Setler iç ve dış kabuk elektronlarını tanımlamak için kullanılan gaussian fonksiyonlarının sayısı ile ifade edilir. 6-21G temel setinde bulunan “6” terimi; ilkel gaussiandan oluşan kısaltılmış gaussianlı bir iç kabuğunu, “2” terimi; ilkel gaussiandan oluşan kısaltılmış gaussianlı bir iç değerlik kabuğunu, “1” terimi ise ilkel gaussianlı bir dış değerlik kabuğunu ifade eder.

Bu temel setlere göre: CH₄ molekülü için temel fonksiyonun sayısı karbon [1s, 2s, 2s*, 2p_x, 2p_x*, 2p_y, 2p_y*, 2p_z, 2p_z*] ve hidrojen [1s, 1s*] atomlarının konfigürasyonları göz önüne alındığında; $4 \times 2(H) + 1 \times 9(C) = 17$ olarak bulunur (Sayın 2014).

Polarize Temel Setler: Split temel setleri orbitallerin şekil değişikliğine izin vermemektedir. Polarize temel setler ise her atoma açısal momentumlu orbitaller ekler ve bu sorunun ortadan kaldırılmasını sağlar. Büyük yapılı atomlara (C, N, O vb.) d-fonksiyonlarını, hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarını ve geçiş metallerine ise f-fonksiyonlarını ekler. Polarize bir temel set olan 6-31G(d) setinde ağır atomlara d fonksiyonları eklenmiştir. Polarize temel setler sayesinde orbitallerin şekli değiştirilebilirken kullanılan temel fonksiyonun sayısı da artırılmış olur. 6-31G(d)=6-

31G* orta büyüklüğe sahip sistemlerin hesaplamalarında kullanılan ve ağır atomlara d fonksiyonun katıldığını ifade eden polarize temel bir settir. 6-31G(d,p)=6-31G** ise d fonksiyonunu ağır atomlara katarken aynı zamanda p fonksiyonunu da hidrojene katan polarize bir settir. Bu setlerin yanı sıra temel fonksiyon sayısının arttırıldığı 6-31G(2d,2p) gibi polarize temel setlerde vardır (Sayın 2014, 2017, Tutar 2019, Zaim 2019).

Dağınık (Diffuse) Temel Setler: Eşleşmemiş elektronları olan moleküller, negatif yük içeren moleküller, uyarılmış halde bulunan moleküller, zayıf bağlı elektronları içeren moleküller, düşük iyonlaşma enerjisine sahip sistemler, radikaller gibi elektronları çekirdekten uzak olan sistemler için tercih edilen temel bir settir. Temel setlere “+” simgesinin katılmasıyla ifade edilir.

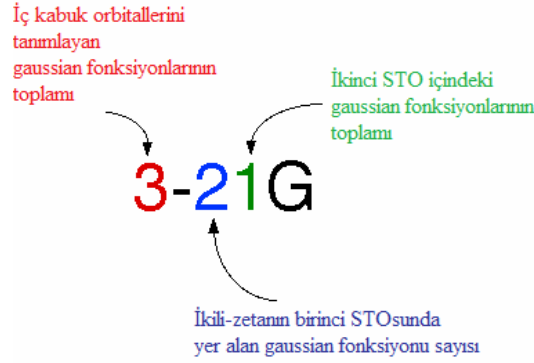
6-31+G(d)=6-31+G* ağır moleküllere d fonksiyonuna ek olarak dağınık fonksiyonlarında katıldığını ifade ederken, 6-31++G(d,p)=6-31+G** ise ağır atomlara d, hidrojene p ve ayrıca her iki atom çeşidine birden dağınık fonksiyonların katıldığını ifade eden temel bir settir.

Yüksek açısız momentumlu temel setler: Yapılarında çoklu polarize fonksiyonlarını barındıran temel setlerdir. HF hesaplamalarında kullanılmayan bu setler DFT gibi elektron korelasyon yöntemlerinde kullanılır. 6-31G(2d) ağır atomlara iki d fonksiyonunun katıldığı, 6-311++G(2df,pd) ise ağır atomlara iki d fonksiyonu ve bir f fonksiyonu katılırken hidrojen atomlarına ise birer p ve d fonksiyonlarının katıldığını bunlara ilaveten ağır atomlara ve hidrojenlere dağınık fonksiyonların katıldığını ifade eder.

Periyodik tabloda atomların buldukları periyot numaraları arttıkça atomlara/moleküllere uygulanacak temel setler farklılaşacak ve karmaşıklaşacaktır. LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 Double-Zeta) ve CEP-4G (Compact effective potentials) temel setleri bu setlere örnek verilebilir (Stevens vd. 1984, Check

vd. 2001). Ayrıca yapılan hesaplamalarda deneme fonksiyonlarının sayısı arttıkça elde edilen sonuçların deneysel sonuçlara yaklaştığı bilinmektedir (Hehre 2003).

Genel olarak baz setlerin adlandırılması şekil 2.15’de ve bazı baz setlere göre elektron dağılımlarını gösteren bilgiler çizelge 2.5’de sunulmuştur.



Şekil 2.14 Baz setlerin adlandırılması (Örnek 2019)

Çizelge 2.5 Baz setlere göre elektron dağılımları (Foresman ve Frish 1996)

Baz setin adı	Tanımı
STO-nG	Büyük sistemler üzerinde daha çok nitel sonuçlar için kullanılan minimal baz setidir
3-21G	Valans bölgedeki orbitallerin daha doğru tarifini gösteren çift zeta baz setidir (split valans baz seti)
6-31G	
6-31G*	Ağır atomlara polarizasyon fonksiyonunu (d) ekleyen ve en çok orta büyüklükteki sistemler için kullanılan polarize olmuş split valans baz setidir
6-31G (d)	
6-31G**	Ağır atomlarla birlikte hidrojen atomlarına da polarizasyon fonksiyonu (p) ekleyen, enerji hesaplamalarında kesin sonuçlar için kullanılan çift polarize split valans baz setidir
6-31G (d, p)	
6-31+G*	Uyarılmış durum ve anyonlar için önemli olan, 6-31G(d) setine dağılmış fonksiyonların eklendiği polarize olmuş split valans baz setidir
6-31+G (d)	
6-31+G**	Dağılmış çift polarize olmuş split valans baz setidir
6-31+G (d, p)	
6-311+G**	6-31+G(d) setine s ve p tipi valans elektronlarını ve hidrojene dağılmış fonksiyonları ekleyen 3 katlı zeta baz setidir.
6-311+G (d, p)	

2.11 Moleküler Geometri ve Bazı Yapı Tanımlayıcıları

Moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri geometrileri ile ilişkilidir. Deneysel yöntemlerin yanı sıra, teorik çalışmalarla elde edilen optimize yapılar ve optimize

yapılara ait elektronik yapı tanımlayıcıları moleküllerin kimyasal aktivitesi hakkında bilgiler sunar. Teorik olarak ab-initio veya yarı deneysel kuramlardan elde edilebilecek olan yapı tanımlayıcılarına; toplam molekül enerjisi (E_T), homo enerjisi (E_{HOMO}), lomo enerjisi (E_{LUMO}), enerji boşluğu (ΔE), elektron ilgisi (A), iyonlaşma enerjisi (I), elektrofilite indeksi (ω), elektroaktiflik (χ), sertlik (η) ve yumuşaklık (σ), kimyasal potansiyel (CP), dipol moment (μ) ve polarizibilite örnek olarak verilebilir. Aşağıdaki bölümlerde bazı deneysel ve teorik yapı tanımlayıcılarından kısaca bahsedilmiştir.

2.11.1 X-Işınları analiz yöntemleri(XRD-XRF-SEM/EDS)

X-ışını spektroskopisi elektromanyetik ışının emisyon, saçılma, absorpsiyon, floresans ve kırınımının ölçümüne dayanır. XRD tekniği kullanıcılarına maddelerin kristal yapısı, şekli ve boyutu, atomlar arası mesafeler gibi bazı özellikler hakkında bilgiler sunar. Bu nedenle katı maddelere ait bu özellikler XRD yöntemi ile belirlenebilir. Kristallerdeki atomlar arası mesafenin X-ışını dalga boyu düzeyinde olması yapı aydınlatmalarda bu tekniğin kullanılmasını etkin kılmıştır. Geniş bir yelpazede ölçüm olanağı sunan, hızlı, zararsız ve çok az numune hazırlığı gerektiren XRF ise foton-madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesinde kullanılır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ise yüksek enerjili elektron-madde arasında meydana gelen etkileşimle örnek yüzeyinden görüntü alınmasını sağlayan sistemlerdir. Enerji dağılımlı x-ışınları spektrometresi (EDS) ise malzemenin elementel kompozisyonlarının tespitine ve nano boyutta görüntülenmesine imkân tanımaktadır (Kılıç vd. 1998).

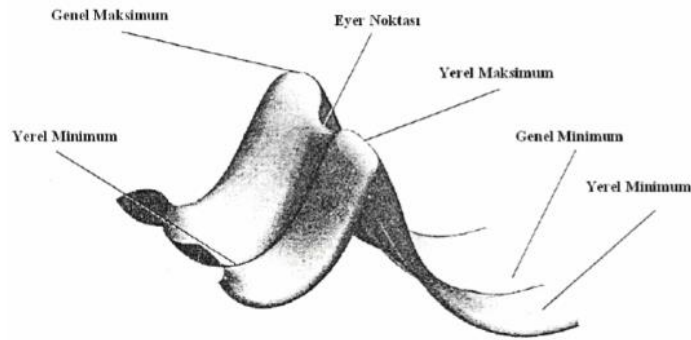
2.11.2 Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi

Orta dalga boylu kızılötesi bölgede ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) çalışılan FTIR spektroskopisinde bileşimin üzerine kızılötesi ışınlar düşürülür. Titreşim frekansları, gerilme, bükülme, dönme özellikleri gibi bazı özelliklerden yola çıkılarak piklerdeki yoğunluk ve genişliklerdeki değişimler incelenir. Bu değişimler sayesinde moleküldeki bağların

bağlanma yerleri ve durumu gibi örneğin sahip olduğu bazı kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinilebilir (Kılıç ve Karahan 2010, Çağlar vd. 2019).

2.11.3 Moleküler geometrinin belirlenmesi (geometri optimizasyonu)

Moleküllerin geometrik yapılarındaki küçük bir değişiklik molekülün yoğunluk, çözünürlük, asitlik, bazlık, sertlik, yumuşaklık, erime ve kaynama noktası, elektron ilgisi, iyonlaşma enerjisi gibi özelliklerini doğrudan etkiler. Bu nedenle hesaplamalı kimyada bir sistemin özelliklerini belirlemek için öncelikli olarak moleküllerin geometrik optimizasyonlarının yapılması gerekmektedir. Molekülün enerjisinin minimum olduğu noktada molekül denge geometrisindedir ve bu noktada söz konusu sistem en kararlı hale sahiptir. Enerji ile moleküler yapı arasındaki matematiksel ilişki şekil 2.16’da verilen potansiyel enerji yüzey (PEY) grafiği ile ifade edilir.



Şekil 2.15 Potansiyel enerji yüzey grafiği (Sayın 2014)

Geometri optimizasyonu için programa ilk önce molekülün başlangıç geometrisi çizilir. Seçilen geometri gerçek molekül yapısına benzerse işlem süresi kısalmış ve başarılı bir optimizasyon gerçekleştirilir. Seçilen başlangıç geometrisi PEY’de bir noktayı ifade eder, geometri için enerji ve enerjinin bu noktadaki gradiyenti hesaplanır. Gradyent, yüzeydeki enerjinin en hızlı azaldığı doğrultuyu ifade eder. Belirlenen Gradyent yönünden işleme devam edilerek sinyalin sıfır olduğu noktaya ulaşılır (Levine ve Hinde 2000). Optimizasyon sonucu moleküllerin hesaplanmış frekanslarında sanal frekans değeri yoksa yapının en kararlı yapı olduğu anlaşılır.

2.11.4 Toplam molekül enerjisi (E_T)

Teorik çalışmaların sağladığı en önemli verilerden bir tanesi yapıların hesaplanan molekül enerjileridir. Kimyasal reaksiyonların yazıldıkları yönde istemli olup olmadıkları, kinetik açıdan reaksiyonların hız ve denge sabitleri, aktivasyon enerjileri ve izomerlerinden hangisinin daha kararlı olduğu hakkında molekül enerjileri bilgi sunmaktadır. Molekül enerjisi farklı şekillerde ifade edilebilir. Kimyada bu ifade oluşum ısısı (ΔH_f) şeklindedir (Erdem 2006).

Enerji ısı, mekanik, kinetik, potansiyel, elektrik, manyetik, kimyasal, nükleer gibi değişik formlar alabilir. Bunların tümünün toplamı, sistemin toplam enerjisini (E_T) oluşturur (Anonim 2021a). Erdem'in (2006) ifadesine göre; "Toplam molekül enerjisi bir molekülü çekirdekler ve elektronları birleştirerek meydana getiren hayali reaksiyona ait ısıdır". Toplam enerjiler negatif ve çok büyük sayılardır. Bu sebeple atomik birim (a.u) veya hartree birimiyle ifade edilirler. Atomik birim, hartree, kcal/mol ve kJ/mol birimleri arasındaki ilişki aşağıda verilmiştir.

$$1 \text{ au} = 1 \text{ hartree} = 627,5 \text{ kcal/mol} = 2625 \text{ kJ/mol}$$

2.11.5 HOMO, LUMO enerjileri ve enerji boşluğu (ΔE)

LUMO en düşük enerjili boş orbitali ifade ederken, HOMO ise en yüksek enerjili dolu orbitali ifade eder. Hesaplamalı kimya programlarında enerji Hartree biriminde olup $1h=27,204 \text{ eV}$ 'dir. HOMO'su yüksek molekül (Lewis bazı) elektron verme eğilimi gösterirken, LUMO'su düşük molekül (Lewis asidi) elektron alma eğilimi göstermektedir (Sayın vd. 2018).

Moleküllerin LUMO ve HOMO enerjileri arasındaki farka enerji boşluğu denir ve eşitlik 2.7'den hesaplanır.

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (\text{eşitlik 2.7})$$

Enerji boşluğu molekül aktivitesinin göstergesidir (Sayın vd. 2018). “ ΔE ” değeri düşük ise moleküller büyük yapı ve çok elektrondur, bu tarz moleküller çabucak polarlanabilir ve elektron dağılımları kolaylıkla bozulabilir.

2.11.6 Elektron ilgisi (A) ve iyonlaşma enerjisi (I)

İyonlaşma enerjisi kimyasal bir yapıdan bir elektron koparmak için gereken enerjidir ve temel halde bulunan atomun HOMO’su ile ilgilidir. Elektron ilgisi ise kimyasal bir türün elektron alma tepkimesindeki enerji değişimidir. Yapıya dahil edilecek elektron en düşük enerjili boş orbitale gireceğinden elektron ilgisi LUMO ile ilgilidir. Koopmans kuramına göre yapıların “A” ve “I” değerleri öncü orbital enerjilerine bağlıdır ve ilgili bağıntılar eşitlik 2.8 ve eşitlik 2.9’ da verilmiştir (Sayın ve Karakaş 2017).

$$I = -E_{HOMO} \quad (\text{eşitlik 2.8})$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (\text{eşitlik 2.9})$$

2.11.7 Yumuşaklık (σ), Sertlik (η), Elektrofilisite (ω), Elektronegatiflik (χ) ve Kimyasal Potansiyel (CP)

Moleküllere ait σ , η , ω , χ ve CP gibi ilk nicel bağıntılar Pearson (1988) tarafından ileri sürülmüştür. Moleküllere ait HOMO ve LUMO enerjilerinin bilinmesi halinde aşağıda sunulan bağlantılar ile bu nicelikler matematiksel olarak hesaplanabilir. Sertlik eşitlik 2.10’da, yumuşaklık ise eşitlik 2.11’de verilen bağıntı ile hesaplanabilir. Sert türler küçüktür ve düşük polarlanabilirliğe sahiptir. Yumuşak türler ise tam tersi özelliklere sahiptir.

$$\eta = (I - A)/2 \quad (\text{eşitlik 2.10})$$

$$\sigma = 1/\eta \quad (\text{eşitlik 2.11})$$

Mulliken elektronegatifliği (mutlak elektronegatiflik) eşitlik 2.12’de verilen bağıntı ile hesaplanmakta olup yapının elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjisinin aritmetik ortalamasıdır. Elektronegatifliği büyük olan türler daha gcl elektron alıcılardır.

$$\chi = (I + A)/2 \quad (\text{eşitlik 2.12})$$

Kimyasal potansiyel kısmi molar Gibbs serbest enerjisi olarak ifade edilir ve eşitlik 2.13’de verilen bağıntı ile hesaplanır. Kimyasal potansiyeli düşük olan molekülün aktifliği düşük olur (Sayın ve Karakaş 2017).

$$CP = -\chi \quad (\text{eşitlik 2.13})$$

Eşitlik 2.14’ de sunulan bağıntı ile hesaplanan elektrofilisite indeksi ise elektron alıcı-verici arasındaki enerji azalışının bir göstergesidir. İndeksi yüksek olan molekülü için daha fazla elektron akışı olur ve enerji düşüşü meydana gelir. Bu indeks Parr vd. (1989) tarafından tanımlanmıştır.

$$\omega = (CP^2)/2\eta \quad (\text{eşitlik 2.14})$$

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Hesaplı kimya çalışmaları Hp marka, Pro 3400 Series MT modele sahip bilgisayara kurulumları yapılan Gaussian 03W ve Spartan 14 paket programları ile yapılmıştır.

Kimyasal olarak borik asit (H_3BO_3 : Merck, Cas-No 10043-35-3), monoetilen glikol ($C_2H_6O_2$: Merck, Cas-No 107-21-1), gliserol ($C_3H_8O_3$: Merck, Cas-No 56-81-5), D-mannitol ($C_6H_{14}O_6$: Merck, Cas-No 69-65-8), glikoz monohidrat ($C_6H_{12}O_6.H_2O$: Merck, Cas-No 14431-43-7) ve laktoz monohidrat ($C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$: Merck, Cas-No 5989-81-1) kullanılmıştır. Ayrıca deneysel çalışmalarda New Human Power I ultra saf su cihazı, Heidolph MR Hei-Tec ve Isolab hotplate stirrer marka manyetik karıştırıcılar, MK Modkim çeker ocak ve Nederman aspiratör, GFL-3017 Shaker, Adwa AD12 dijital pH metre, Jeio tech OV-12 vakumlu etüv, muhtelif marka ve çeşitlerde cam ve porselen malzemeler kullanılmıştır. Sentezlenip kurutulan komplekslerin karakterizasyon işlemleri için Thermo Nicolet 6700 FT-IR ve Zeiss Evo LS15 SEM/EDS cihazı kullanılmıştır. Kullanılan tüm cihaz ve ekipmanlar çalışma öncesi kalibre edilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Hesaplamalı kimya alanında yararlanılan yöntem

Hesaplamalı kimya çalışmalarında Bölüm 2.10.2’de literatür bilgisi sunulan kuantum mekaniksel yöntemler kullanılmıştır. Yöntem olarak hesaplama süresi bakımından yarı deneysel yöntemlere göre daha geç sonuçlar verse de; daha doğru kuramsal çalışmaların yapılabilmesi amacıyla bölüm 2.10.2.2’de bahsedilen Ab-initio yöntemleri tercih edilmiştir. Ab-initio yönteminde ise daha düşük hesaplama süresi ve çaba gerektiren, geçiş metal kompleksleri için Hartree Fock metoduna nazaran daha iyi sonuçlar veren

ve ayrıca hesaplamalar sırasında molekül içi elektron-elektron etkileşimlerini göz önüne alarak (eşitlik 2.3) hesaplamaların yapıldığı yoğunluk fonksiyonu teorisi metodu kullanılmıştır. Ayrıca sistemlerin enerjilerinin hesaplanmasında DFT ve HF metotlarını birlikte kapsayan B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu kuramı (eşitlik 2.5) tercih edilmiştir. Temel set olarak daha çok uyarılmış durum ve anyonlar için tercih edilen ve çizelge 2.5’de sunulan; ağır atomlara d, hidrojene p ve ayrıca her iki atom çeşidine birden dağınık fonksiyonların katıldığı $6-31++G(d,p)=6-31+G^{**}$ dağınık çift polarize olmuş split valans baz seti kullanılmıştır. Tercih edilen yöntem kullanılarak tüm teorik hesaplamalar 298,15 K sıcaklık, 1 atm basınç ve vakum ortamı şartları seçilerek iki bölümde gerçekleştirilmiştir.

- 1) Borik asit (H_3BO_3), monoetilen glikol ($C_2H_6O_2$), gliserol ($C_3H_8O_3$), D-mannitol ($C_6H_{14}O_6$), glikoz ($C_6H_{12}O_6$) ve laktoz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) molekülleri üzerinde kuramsal çalışmalar yapılmış ve moleküllerin toplam molekül enerjileri, optimize yapıları, HOMO ve LUMO enerjileri, enerji boşlukları, elektrostatik yüzey haritaları, elektron ilgileri, iyonlaşma enerjileri, yumuşaklık, sertlik, elektronegativite, elektrofilitite ve kimyasal potansiyelleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4’de sunulmuştur.
- 2) Bölüm 2.9 göz önüne alınarak borik asit ve diğer beş molekül arasında oluşabilecek muhtemel bor kompleksleri tahmin edilmiştir. Ürünler tahmin edilirken borik asit ve hidroksil grubuna sahip moleküller arasında gerçekleşebilecek reaksiyonlarda farklı mol oranları da göz önüne alınmıştır. Borik asit ve diğer moleküllerin mol oranları; 1/1, 1/2, 2/1 ve 2/2 olacak şekilde değerlendirilmiş ve elde edilebilecek farklı kombinasyonlardaki bor komplekslerinin molekül yapıları çizilip yapılar optimize edilmiştir. Spartan programında çizimi tamamlanan ve optimize edilen her bir molekülün toplam molekül enerjisi Gaussian paket programında hesaplanmıştır. Yapılara ait optimize haller ve toplam molekül enerji değerleri Bölüm 4’de detaylı olarak verilmiştir.

Teorik hesaplamaların birinci basamağında borik asit için elde edilen bazı teorik veriler literatür verileriyle mukayese edilmiştir. Bu sayede yöntemin güvenilirliği sınanmıştır. İkinci basamakta ise değişken mol oranlarında elde edilebilecek farklı kombinasyonlara ait yapıların toplam molekül enerjileri tek tek hesaplanmış ve ortalama toplam molekül enerjileri belirlenmiştir. Teorik çalışmalardan yola çıkılarak bor kompleksi sentezi için kullanılan poliollerden hangisinin daha uygun olacağı ve hangi molekül yapılarının sentezlenmesinin daha elverişli olacağı tahmin edilmiştir.

3.2.2 Komplekslerin sentezlenmesi için kullanılan yöntem

Sıcaklığın kompleks sentezi üzerine etkisini araştırmak amacıyla deneysel çalışmalar atmosfer basıncında 80 °C ve 100 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta yürütülmüştür. 80 °C’de yapılan çalışmalar ağzı açık üç boyunlu cam balonda, 100 °C’de yapılan çalışmalar ise spiralli geri soğutucu takılmış üç boyunlu cam balonda gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan kimyasalların mol oranları ve sentezlenen ürünlerin adlandırılmaları çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Deneylerde kullanılan kimyasalların karışım oranları, mol miktarları ve ürünlerin adlandırılmaları

Borik asit-Monoetilen glikol				Borik asit-Mannitol			
Ürün adı (80 °C-100 °C)	Mol oranı	BA (mol)	MEG (mol)	Ürün adı (80 °C-100 °C)	Mol oranı	BA (mol)	Mannitol (mol)
1a-1a	1/1	0,1	0,1	3a-3a	1/1	0,1	0,1
1b-1b	1/2	0,1	0,2	3b-3b	1/2	0,1	0,2
1c-1c	2/1	0,2	0,1	3c-3c	2/1	0,2	0,1
1d-1d	2/2	0,2	0,2	3d-3d	2/2	0,2	0,2
Borik asit-Gliserol				Borik asit-Glikoz			
Ürün adı (80 °C-100 °C)	Mol oranı	BA (mol)	Gliserol (mol)	Ürün adı (80 °C-100 °C)	Mol oranı	BA (mol)	Glikoz (mol)
2a-2a	1/1	0,1	0,1	4a-4a	1/1	0,1	0,1
2b-2b	1/2	0,1	0,2	4b-4b	1/2	0,1	0,2
2c-2c	2/1	0,2	0,1	4c-4c	2/1	0,2	0,1
2d-2d	2/2	0,2	0,2	4d-4d	2/2	0,2	0,2

Çizelge 3.2 Deneylerde kullanılan kimyasalların karışım oranları, mol miktarları ve ürünlerin adlandırılmaları (devam)

Borik asit-Laktoz			
Ürün adı (80 °C-100 °C)	Mol oranı	BA (mol)	Laktoz (mol)
5a-5a	1/1	0,1	0,1
5b-5b	1/2	0,1	0,2
5c-5c	2/1	0,2	0,1
5d-5d	2/2	0,2	0,2

80 °C sıcaklıktaki çalışmalar için; borik asit, monoetilen glikol, gliserol, mannitol, glikoz ve laktoz kimyasallarının 2.5 M stok çözeltileri ultra saf su ile 80 °C sıcaklıkta hazırlanmıştır. Stok çözeltiler hazırlanırken sıvı halde bulunan monoetilen glikol ve gliserolün yoğunlukları göz önüne alınmıştır. Hazırlanan sıvı karışımlarda borik asit ve diğer kimyasallara ilişkin madde miktarları çizelge 3.1’de verildiği gibi seçilmiştir.

Örneğin borik asit ve monoetilen glikol arasında yürütülen çalışmada; sıcaklığı 80 °C’ de bulunan borik asit çözeltisine 1/1 oranına göre aynı sıcaklıkta hazırlanan monoetilen glikol çözeltisi damla damla ilave edilmiş ve karışım yarım saat süreyle manyetik karıştırıcı ısıtıcıda sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti yarım saat süreyle 250 rpm’ de çalkalanmıştır. Isıtma işlemine son verildiği andan itibaren 15. dk, 30. dk, 45. dk, 60. dk ve 120. dakikalarda çözeltinin pH ölçümleri yapılmış ve not edilmiştir. Sıcaklığı oda sıcaklığına gelen karışım 24 saat kristalleşmeye bırakılmıştır. 24 saat sonunda örnek 100 °C sıcaklıktaki vakumlu etüvde 4 saat kurutulmuş ve katı halde elde edilebilen örnek kristaller agat havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Bu yöntemle 1/1 mol oranı üzerinden borik asit ve monoetilen glikol arasında elde edilen ürüne “1a” adı verilmiştir. Sunulan basamakların tekrarlanmasıyla borik asit ve her bir molekül arasında 4 farklı olmak üzere 80 °C sıcaklıkta toplam da 20 farklı karışım elde edilmiştir. Elde edilen ürünler çizelge 3.1’de sunulmuş olup siyah renkle simgelenmiştir.

80 °C sıcaklıkta uygulanan yöntem basamakları 100 °C sıcaklıkta da uygulanmış, sentezlenen ürünler kırmızı renkle ifade edilmiş ve çizelge 3.1’de sunulmuştur. Sentez

çalışmaları sonucunda 20 ürün 80 °C ve 20 ürün 100 °C olmak üzere toplam 40 ürün elde edilmiştir.

3.2.3 Sentezlenen komplekslerin bazı enstrümantal analiz yöntemleriyle incelenmesi

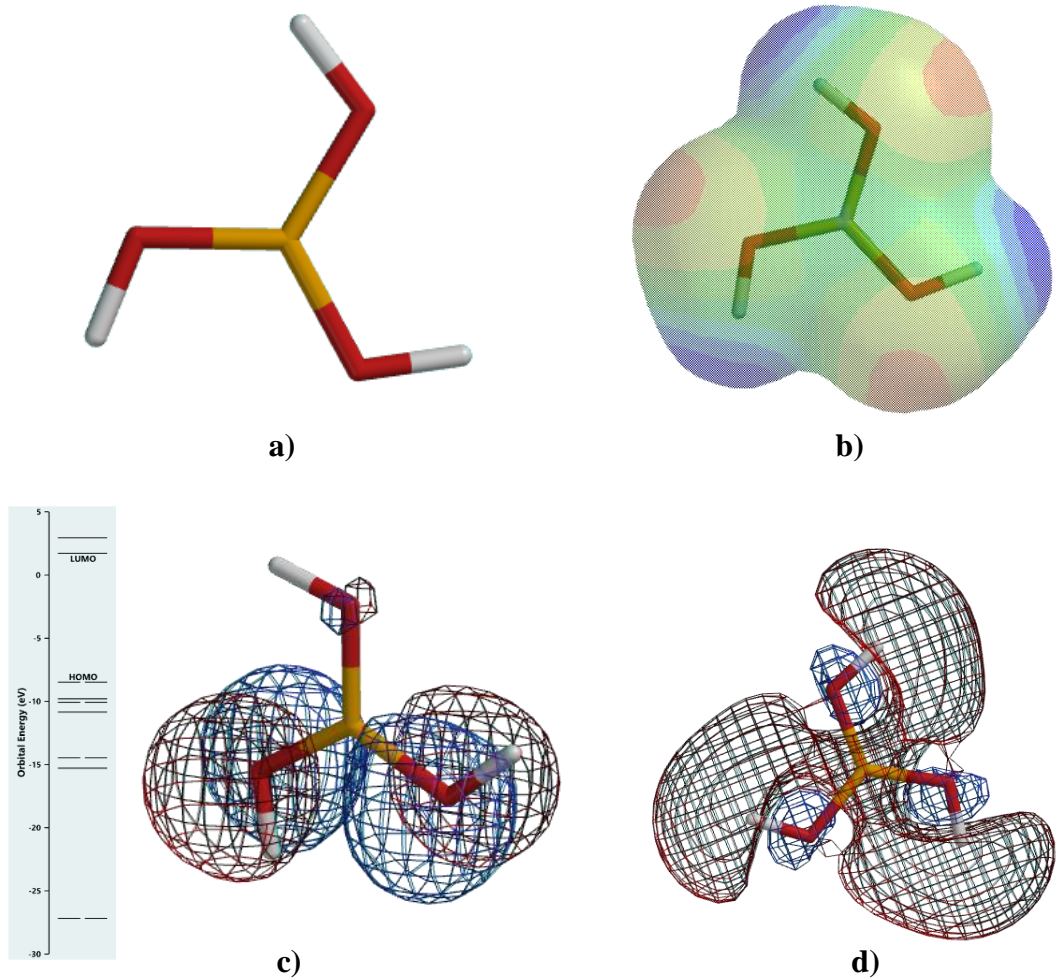
Hidroksilli bileşikler zayıf borik asit çözeltisine ilave edildiğinde kuvvetli asit özelliği kazanan diol kompleksleri oluşur (Hollander ve Rieman 1945, Ayaz 2006, Azevedo ve Cavaleiro 2012). Sunulan bu literatür bilgisinden yola çıkılarak sentez aşamasında her bir örneğin belirli aralıklarla pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kimyasalların ve sentezlenen ürünlerin kimyasal özelliklerine yönelik bilgi edinilebilmesi için FTIR spektrumları alınmış, ürünlerin morfolojik yapıları ve kristal özellikleri SEM ile görüntülenmiştir. Elde edilen veriler Bölüm 4 ve eklerde sunulmuştur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Ham Moleküller Üzerine Elde Edilen Teorik Bulgular

Çalışmada kullanılan borik asit, monoetilen glikol, gliserol, mannitol, glikoz ve laktoz molekülleri için hesaplanan teorik veriler ayrı ayrı başlıklar halinde aşağıda sunulmuştur.

4.1.1 Borik asit için elde edilen teorik bulgular ve literatür verileriyle mukayesesi

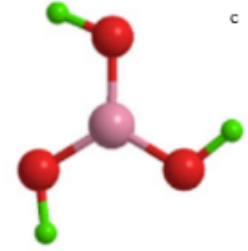
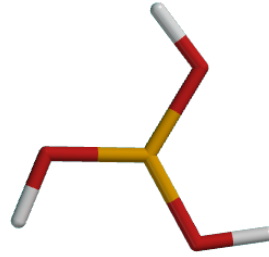


Şekil 4.1 Borik asit molekülünün hesaplanan optimize molekül yapısı (a), transparent elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002)

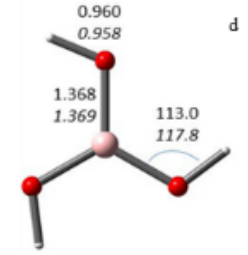
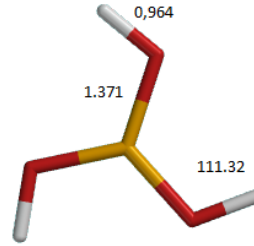
Çizelge 4.1 Borik asit molekülünün bazı teorik ve literatür verileri

Özellik	Hesaplanan Teorik Veriler	Literatür verileri
Toplam Molekül Enerjisi (E_T) ¹	-252,49	-249,8094 ^a -252.5602 ^b
Sıfır Noktası Enerjisi (ZPE) ²	129,25	133,52 ^a
Entropi (S) ³	270,35	268,99 ^a
Hacim (V) ⁴	55,39	55,76 ^a
Alan (A) ⁵	78,56	79,37 ^a
Polarizasyon	43,46	41,25 ^a
Sabit hacimdeki özgül ısı (cv) ⁶	56,59	61,26 ^a

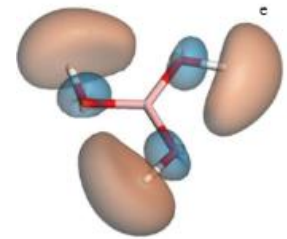
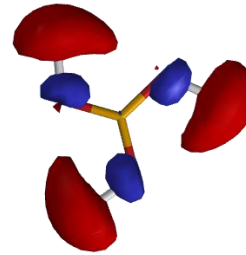
Optimize molekül yapısı



Bağ uzunlukları⁷ ve bağ açıları⁸



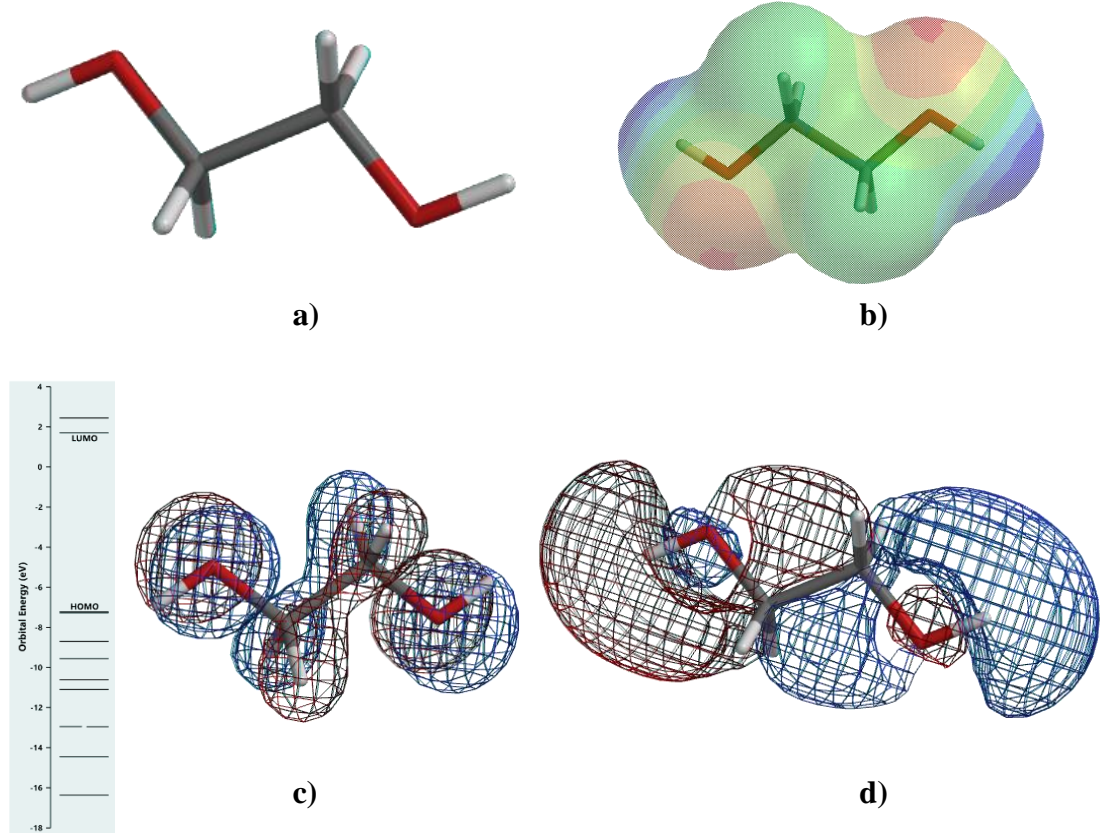
Lumo yapıları



¹au, ²kJ/mol, ³J/molK, ⁴A³, ⁵A², ⁶J/mol, ⁷Å, ⁸° biriminde,

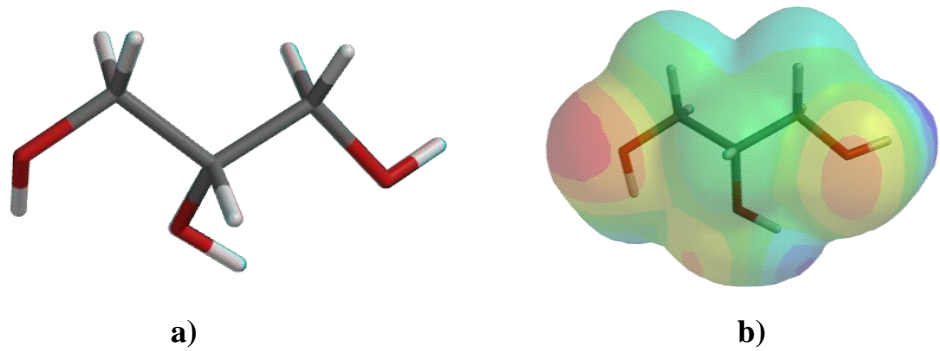
^a(Heydari 2018), ^b(Tian vd. 1999), ^c(Zhou vd. 2011), ^d(Pichierri 2017), ^e(Silva vd. 2016)

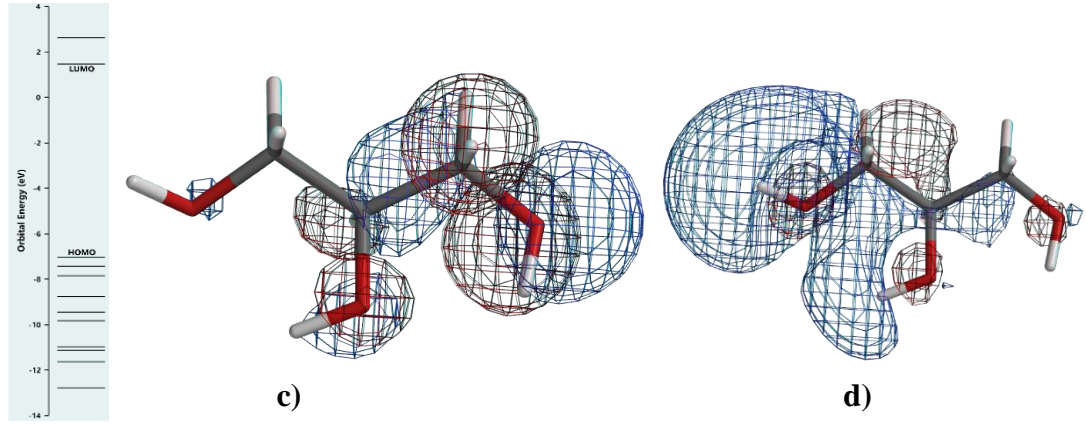
4.1.2 Monoetilen glikol için elde edilen teorik bulgular



Şekil 4.2 Monoetilen glikol molekülünün hesaplanan optimize molekül yapısı (a), transparent elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002)

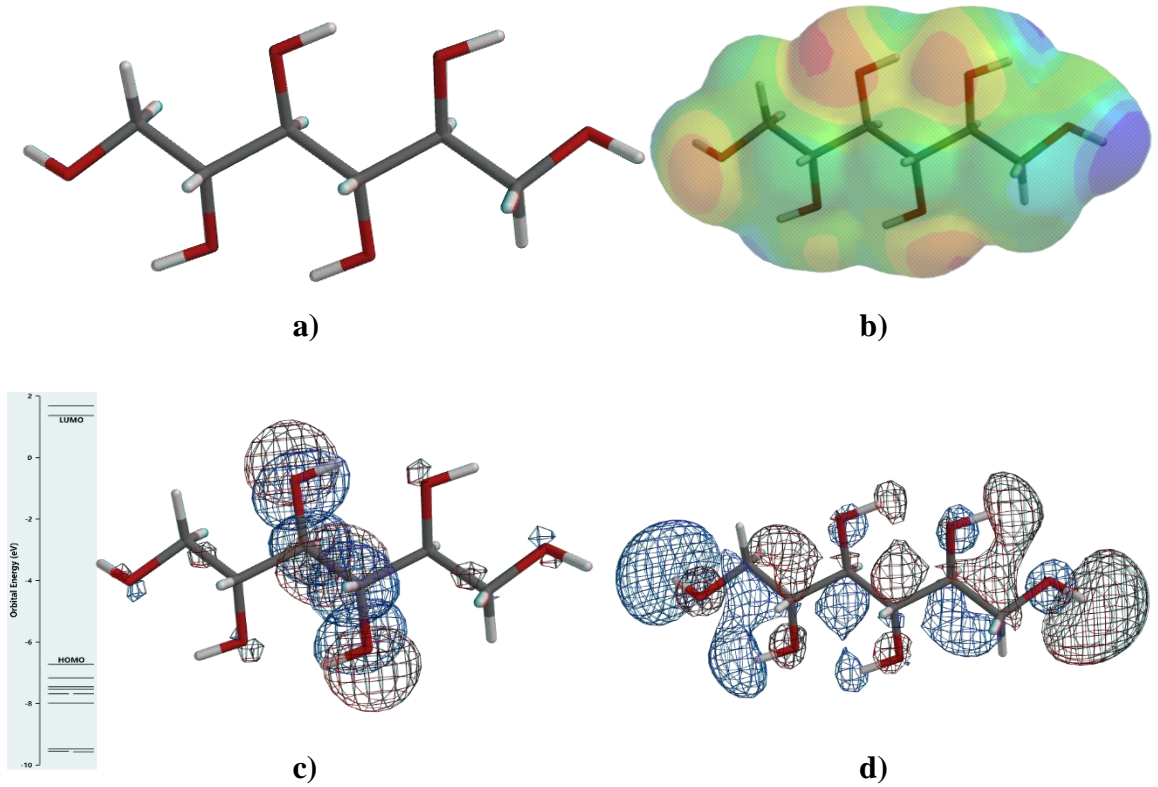
4.1.3 Gliserol için elde edilen teorik bulgular





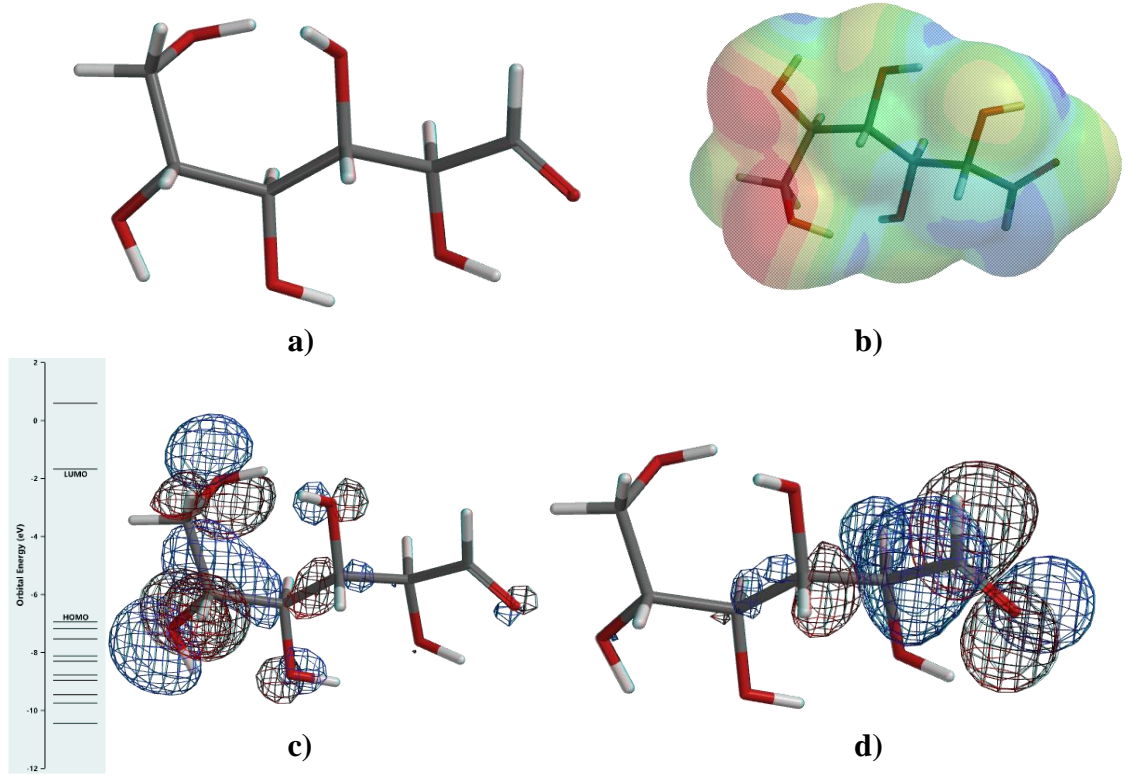
Şekil 4.3 Gliserol molekülünün hesaplanan transparent optimize molekül yapısı (a), elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002)

4.1.4 Mannitol için elde edilen teorik bulgular



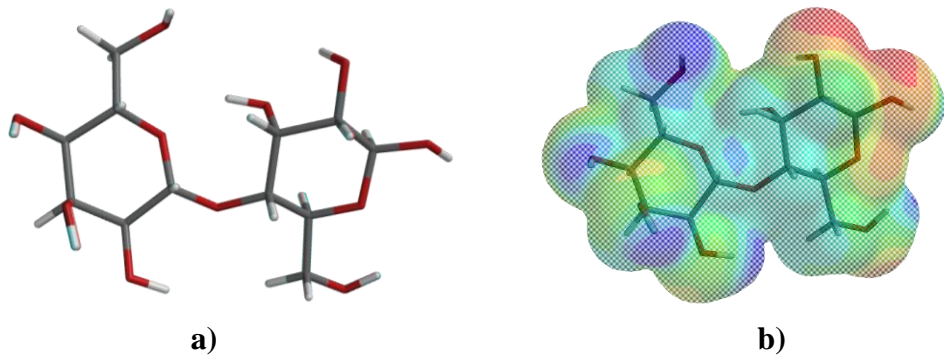
Şekil 4.4 Mannitol molekülünün hesaplanan optimize molekül yapısı (a), transparent elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002)

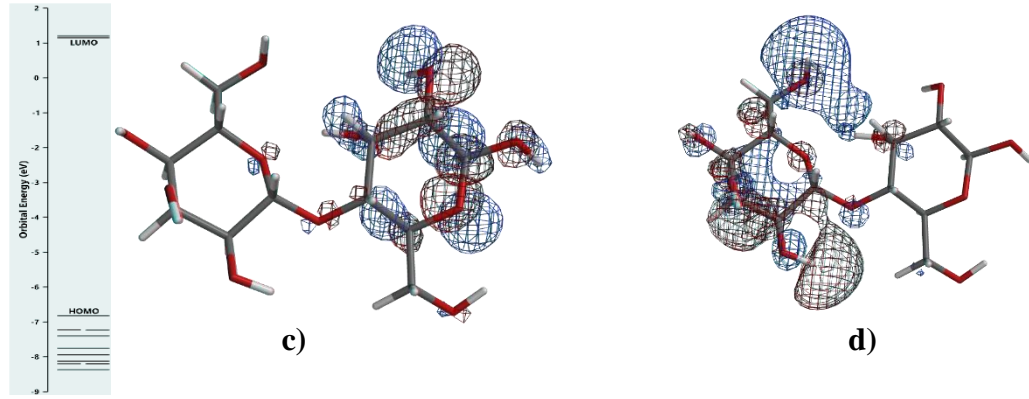
4.1.5 Glikoz için elde edilen teorik bulgular



Şekil 4.5 Glikoz molekülünün hesaplanan optimize molekül yapısı (a), transparent elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002)

4.1.6 Laktoz için elde edilen teorik bulgular





Şekil 4.6 Laktöz molekülünün hesaplanan optimize molekül yapısı (a), transparent elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002)

Borik asit, monoetilen glikol, gliserol, mannitol, glikoz ve laktöz moleküllerine ait optimize yapılar, elektrostatik yüzey haritaları, homo ve lumo enerjileri sırasıyla şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6’da verilmiştir. Ayrıca moleküllere ait toplam enerji, enerji boşluğu, sıfır noktası enerjisi, entalpi, entropi, serbest enerji, elektron ilgisi, iyonlaşma enerjisi, sertlik, yumuşaklık, elektronegatiflik, kimyasal potansiyel ve elektrofilitite gibi bazı diğer yapı tanımlayıcıları aşağıda çizelge 4.2’de sunulmuştur.

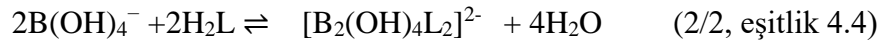
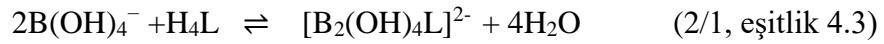
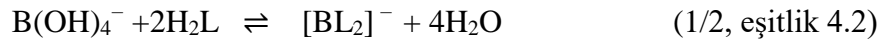
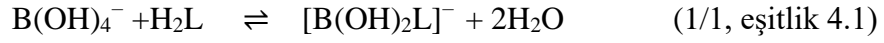
Çizelge 4.2 Borik asit, Monoetilen glikol, gliserol, mannitol, glikoz ve laktöz moleküllerine ait hesaplanan bazı yapı tanımlayıcıları

	Borik Asit	MEG	Gliserol	Mannitol	Glikoz	Laktöz
¹ Toplam Molekül Enerjisi (E _T)	-252,49	-230,25	-344,79	-688,39	-687,17	-1279,50
² E HOMO	-8,49	-7,22	-7,03	-6,73	-6,95	-6,82
² E LUMO	1,71	1,69	1,48	1,37	-1,68	1,15
² ΔE	10,2	8,91	8,51	8,1	5,27	7,97
³ Sıfır Noktası Enerjisi (ZPE)	129,25	222,77	312,68	575,6	514,85	976,94
³ Entalpi (H)	143,21	238,83	332,79	609,91	546,89	1031,7
⁴ Entropi (S)	270,35	291,99	334,29	441,65	427,45	582,41
³ Serbest Enerji (G)	62,605	151,773	233,121	478,232	419,446	858,054
² Elektron ilgisi (A)	-1,71	-1,69	-1,48	-1,37	1,68	-1,15
² İyonlaşma enerjisi (I)	8,49	7,22	7,03	6,73	6,95	6,82
² Sertlik (η)	5,1	4,455	4,255	4,05	2,635	3,985
⁵ Yumuşaklık (σ)	0,19608	0,22447	0,23502	0,24691	0,37951	0,25094
² Elektronegativite (χ)	3,39	2,765	2,775	2,68	4,315	2,835
² Kimyasal Potansiyel(CP)	-3,39	-2,765	-2,775	-2,68	-4,315	-2,835
² Elektrofilitite (ω)	1,12668	0,85805	0,90489	0,88672	3,53306	1,00843

¹au, ²ev, ³kJ/mol, ⁴J/mol.K, ⁵eV⁻¹ biriminde

4.2 Kompleksler Üzerine Elde Teorik Bulgular

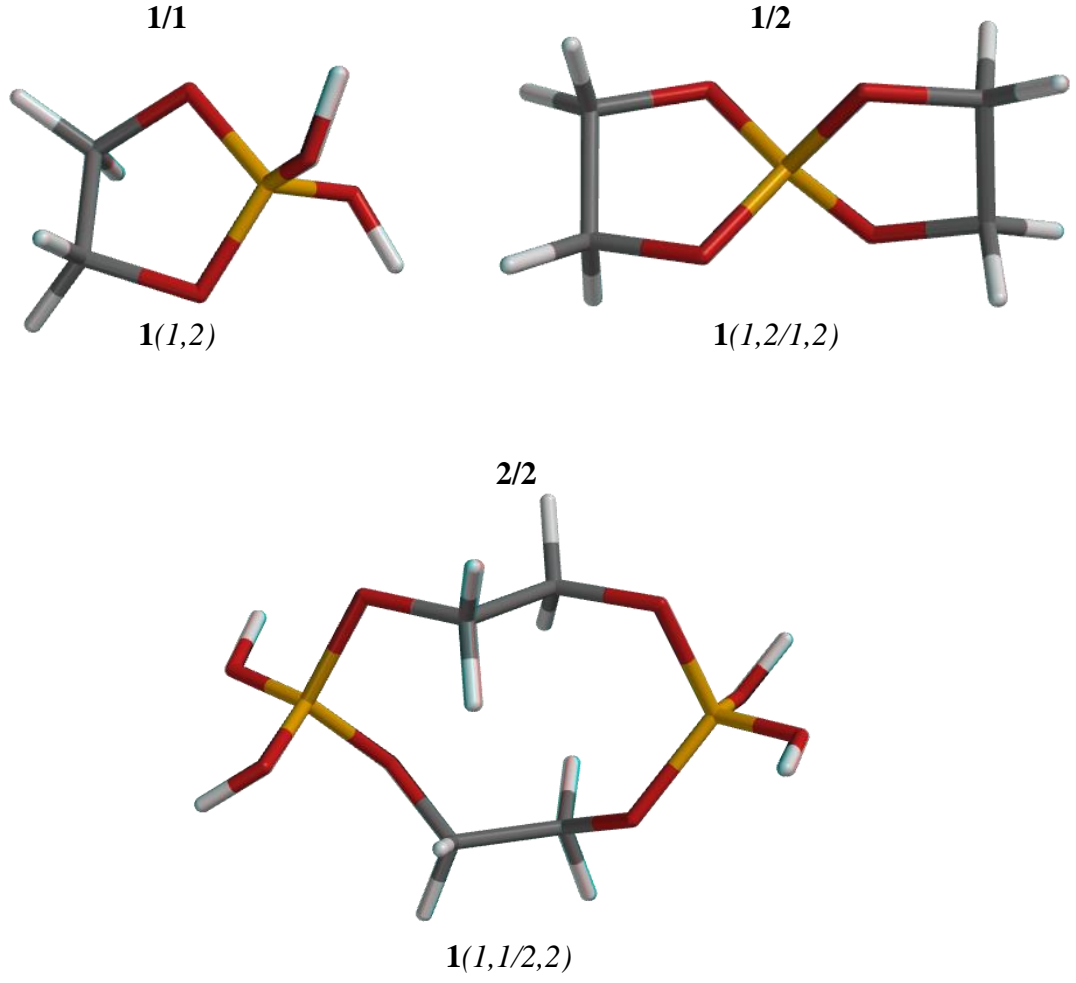
Suyun iyonlaşması ile oluşan OH⁻ iyonunu yapısına alan borik asit eşitlik 2.1'deki reaksiyon üzerinden borat anyonunu oluşturur. Diğer taraftan bir kısmı bölüm 2.9'da sunulduğu üzere; borat anyonu ve hidroksilli moleküller arasında kompleksleşme reaksiyonları gerçekleşir. Bu bilgiler dikkate alınarak borik asit ve hidroksilli moleküller arasında farklı stokiyometrik oranlarda gerçekleşebilecek reaksiyonlar aşağıdaki gibi sembolize edilebilir. "L" yapısında hidroksil bulunduran organik molekülleri sembolize etmektedir.



4.2.1 Borik asit-monoetilen glikol kompleksleri üzerine elde edilen teorik bulgular

Şekil 4.7, şekil 4.8, şekil 4.9, şekil 4.10 ve şekil 4.11'de molekül yapılarının üstlerinde bulunan sayılar borik asit/hidroksil grubuna sahip moleküllerin stokiyometrik oranlarını, altlarında bulunan kalın yazılmış sayılar tarafımızca verilmiş olan molekül numaralarını, parantez içerisinde italik yazılmış sayılar ise borat anyonunun poliol üzerinde bağ yaptığı atom numaralarını ifade etmektedir. Moleküler yapılarıdaki sarı renkli atomlar "bor" atomlarını, kırmızı renkli atomlar "oksijen" atomlarını, gri renkli atomlar "karbon" atomlarını, beyaz renkli atomlar ise "hidrojen" atomlarını simgelemektedir.

Borik asit ve monoetilen glikol molekülleri arasında eşitlik 4.1, eşitlik 4.2 ve eşitlik 4.4'e göre farklı stokiyometrik oranlarda muhtemel kompleksleşme reaksiyonları sonucu sentezlenebilecek ürünlerin tahmin edilen molekül yapıları şekil 4.7'de, bu yapılara ait toplam molekül enerji değerleri ise çizelge 4.3'de sunulmuştur.



Şekil 4.7 Borik asit-monoetilen glikol komplekslerinin optimize molekül yapıları

Çizelge 4.3 Borik asit-monoetilen glikol komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri

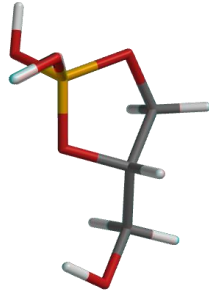
Borik Asit-monoetilen glikol					
Ba/Meg ¹ Oranı	Numara	Bağ atomları	Anyon yükü	² Toplam Molekül Enerjisi	² Enerji Ortalaması
1/1	1	1,2	1	-405,595	-405,595
1/2	1	1,2/1,2	1	-483,053	-483,053
2/2	1	1,1/2,2	2	-813,379	-813,379

¹mol, ²hartree/au biriminde

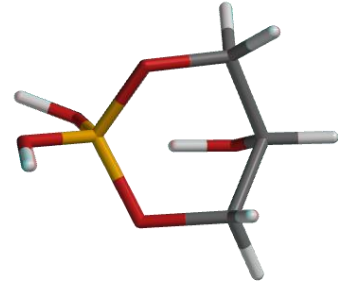
4.2.2 Borik asit- gliserol kompleksleri üzerine elde edilen teorik bulgular

Borik asit ve gliserol molekülleri arasında farklı stokiyometrik oranlardaki kompleksleşme reaksiyonları sonucu elde edilebilecek muhtemel ürünlerin tahmin edilen molekül yapıları şekil 4.8’de, bu yapılara ait toplam enerji değerleri ise çizelge 4.4’de sunulmuştur.

1/1

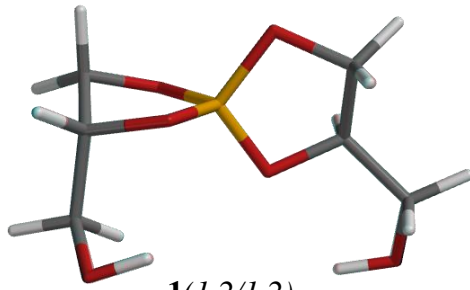


1(1,2)

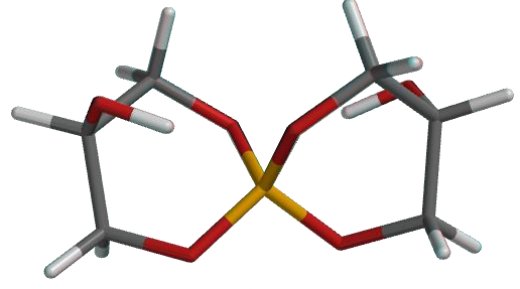


2(1,3)

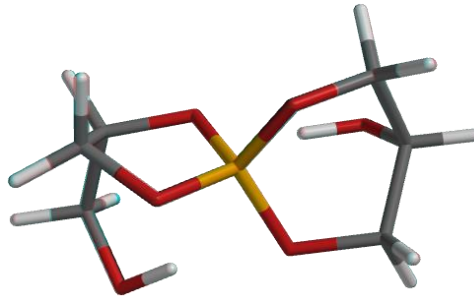
1/2



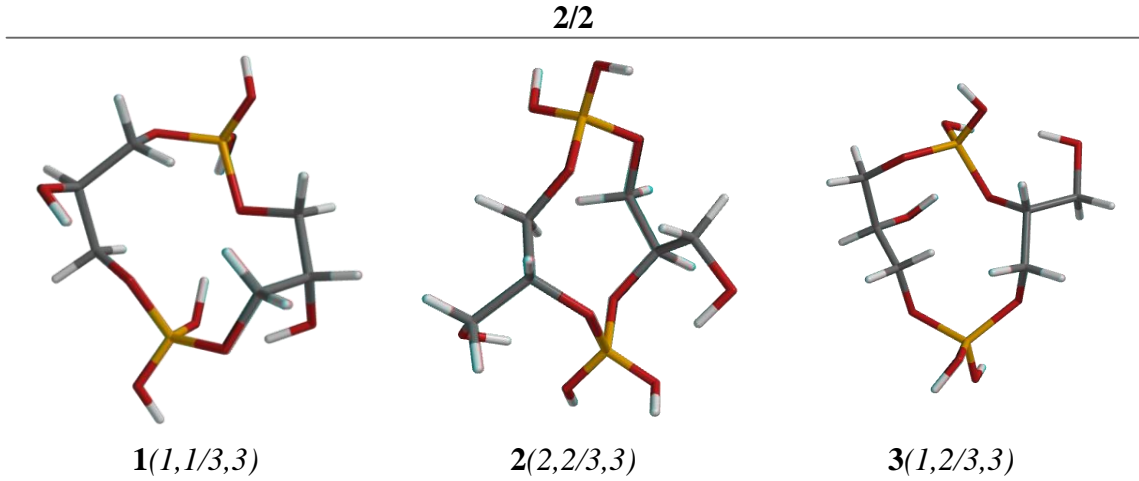
1(1,2/1,2)



2(1,3/1,3)



3(1,2/1,3)



Şekil 4.8 Borik asit- gliserol komplekslerinin optimize molekül yapıları

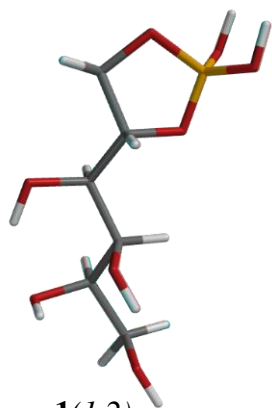
Çizelge 4.4 Borik asit- gliserol komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri

Borik Asit-Gliserol					
Ba/Gliserol ¹ oranı	Numara	Bağ atomları	Anyon yükü	² Toplam molekül enerjisi	² Enerji ortalaması
1/1	1	1,2	1	-520,141	-520,141
	2	1,3	1	-520,142	
1/2	1	1,2/1,2	1	-712,131	-712,111
	2	1,3/1,3	1	-712,095	
	3	1,2/1,3	1	-712,106	
2/2	1	1,1/3,3	2	-1040,676	-1041,767
	2	2,2/3,3	2	-1042,160	
	3	1,2/3,3	2	-1042,464	

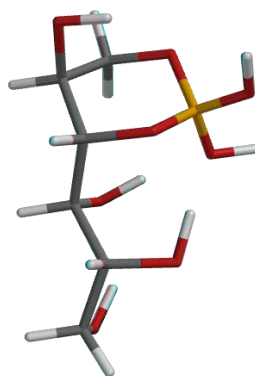
¹mol, ²hartree/au biriminde

4.2.3 Borik asit-mannitol kompleksleri üzerine elde edilen teorik bulgular

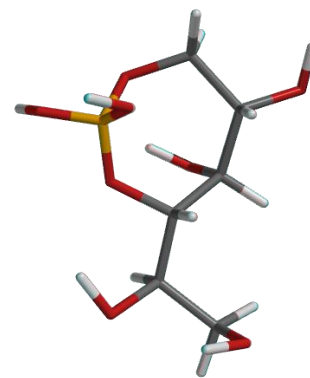
Borik asit ve mannitol molekülleri arasında farklı stokiometrik oranlarda kompleksleşme reaksiyonları sonucu elde edilebilecek muhtemel ürünlerin molekül yapıları şekil 4.9'da, bu yapılar ait toplam enerji değerleri ise çizelge 4.5'de sunulmuştur.



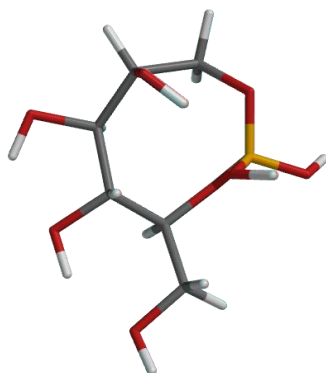
1(1,2)



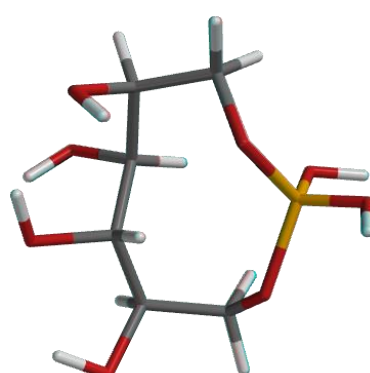
2(1,3)



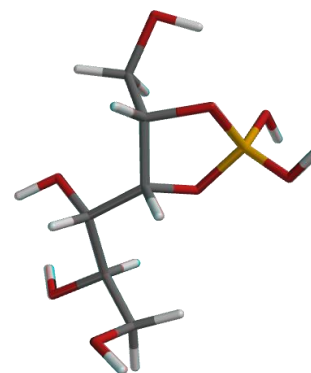
3(1,4)



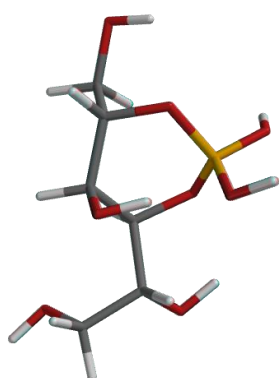
4(1,5)



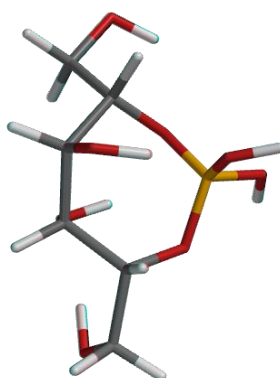
5(1,6)



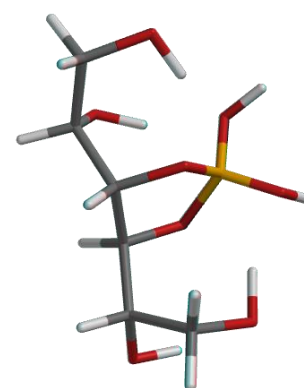
6(2,3)



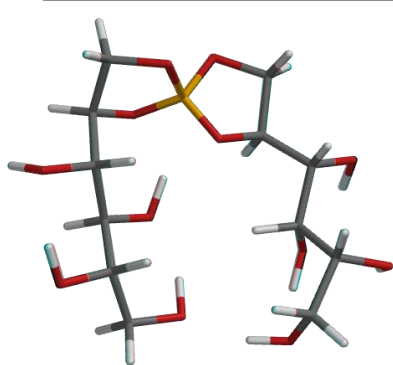
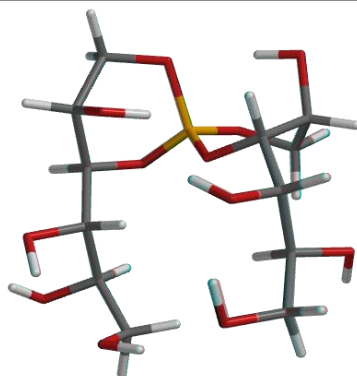
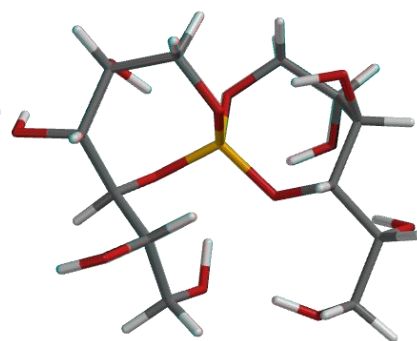
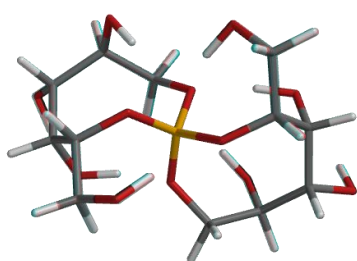
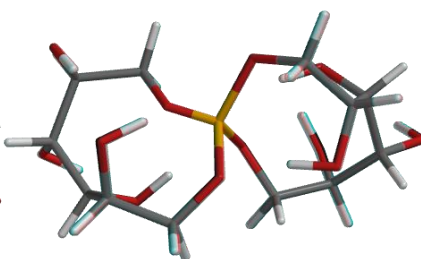
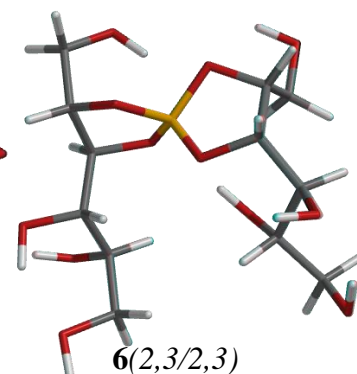
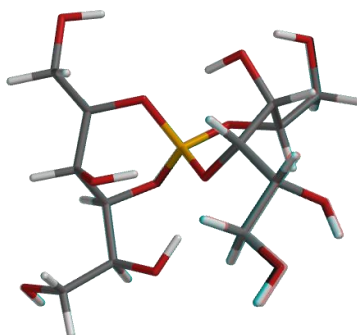
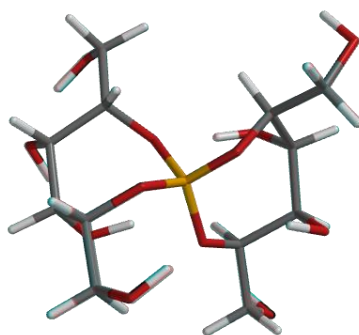
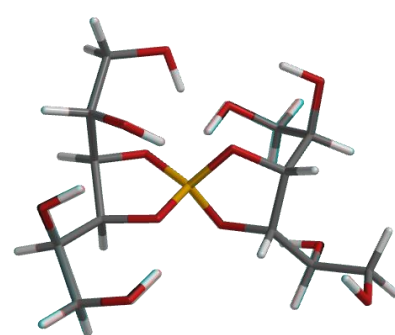
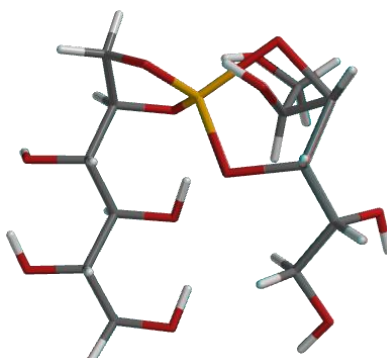
7(2,4)

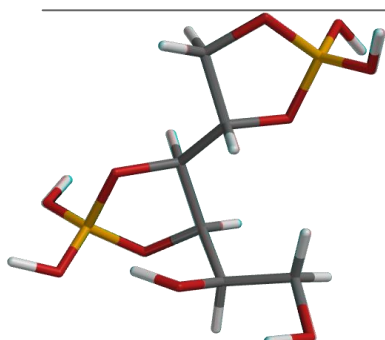
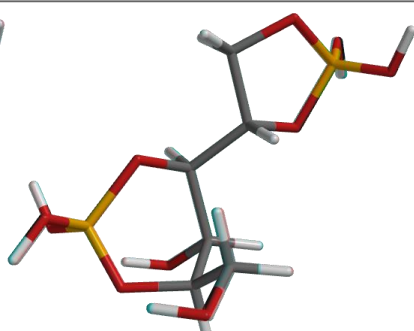
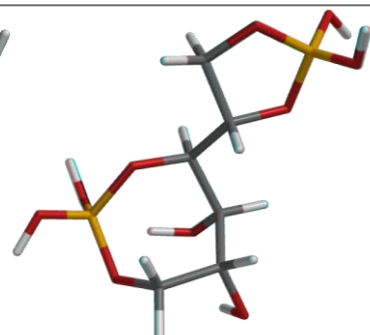
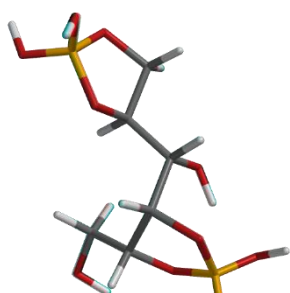
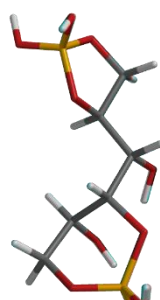
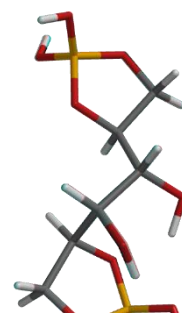
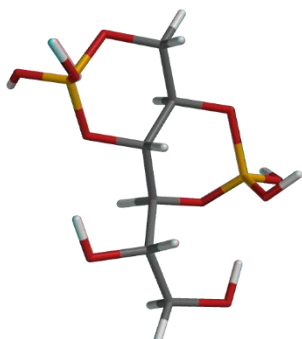
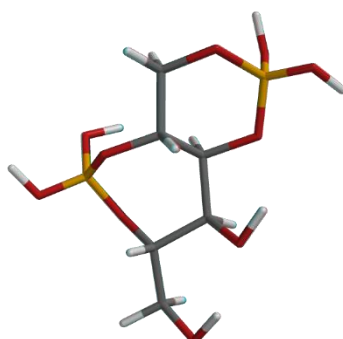
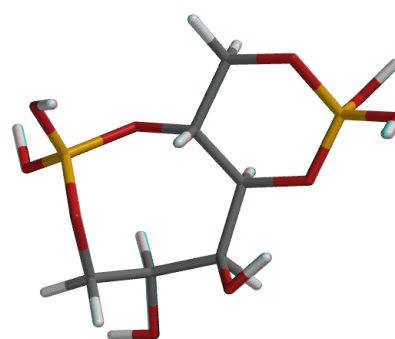
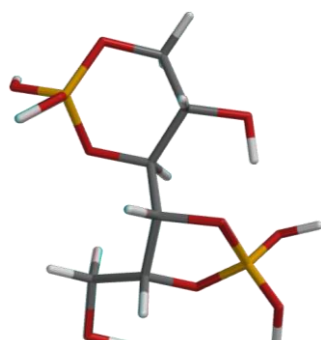
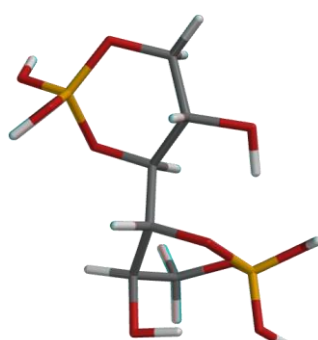
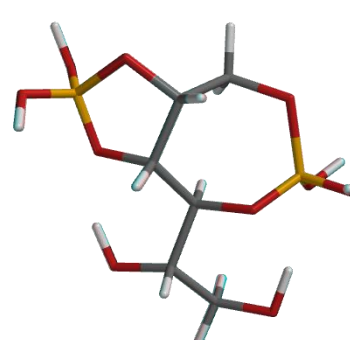


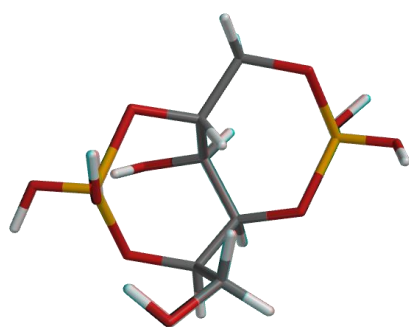
8(2,5)



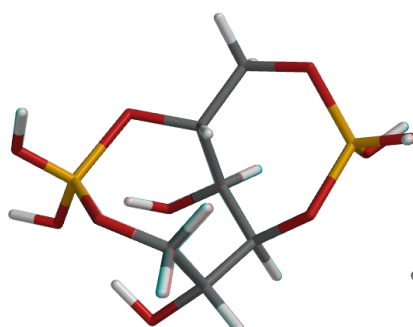
9(3,4)

**1**(1,2/1,2)**2**(1,3/1,3)**3**(1,4/1,4)**4**(1,5/1,5)**5**(1,6/1,6)**6**(2,3/2,3)**7**(2,4/2,4)**8**(2,5/2,5)**9**(3,4/3,4)**10**(1,2/3,4)

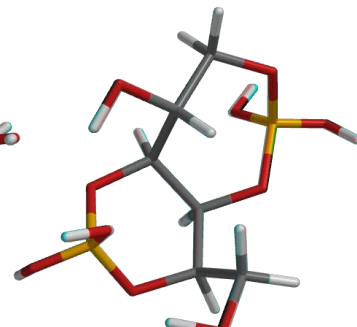
**1**(1,2/3,4)**2**(1,2/3,5)**3**(1,2/3,6)**4**(1,2/4,5)**5**(1,2/4,6)**6**(1,2/5,6)**7**(1,3/2,4)**8**(1,3/2,5)**9**(1,3/2,6)**10**(1,3/4,5)**11**(1,3/4,6)**12**(1,4/2,3)



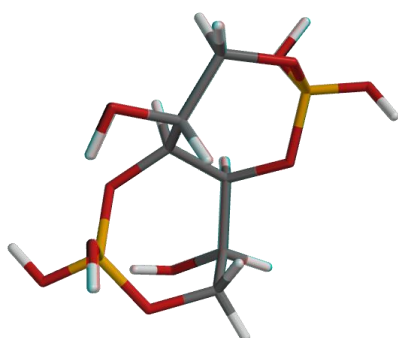
13(1,4/2,5)



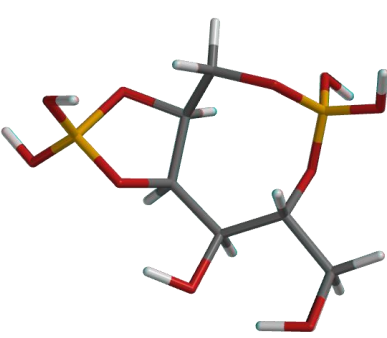
14(1,4/2,6)



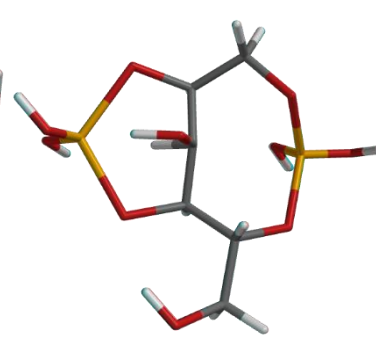
15(1,4/3,5)



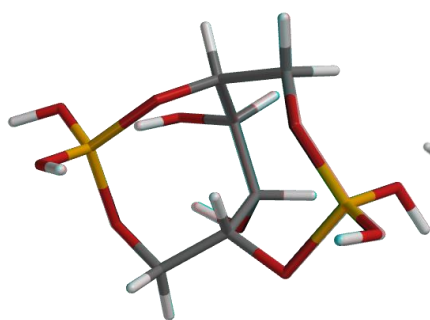
16(1,4/3,6)



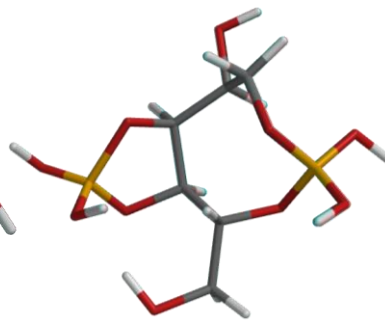
17(1,5/2,3)



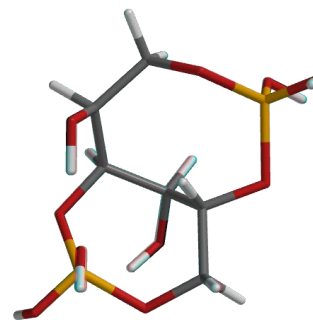
18(1,5/2,4)



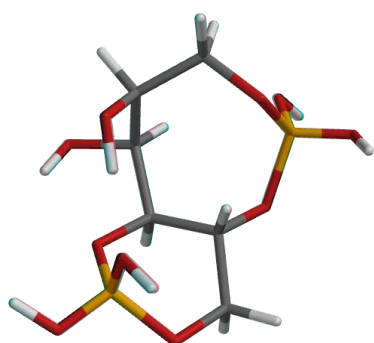
19(1,5/2,6)



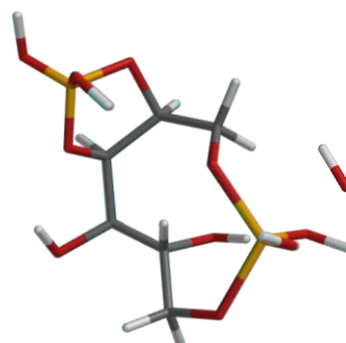
20(1,5/3,4)



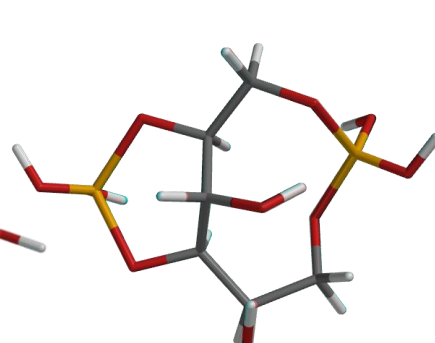
21(1,5/3,6)



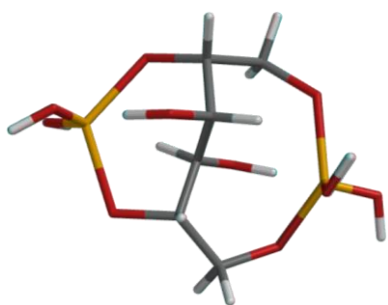
22(1,5/4,6)



23(1,6/2,3)



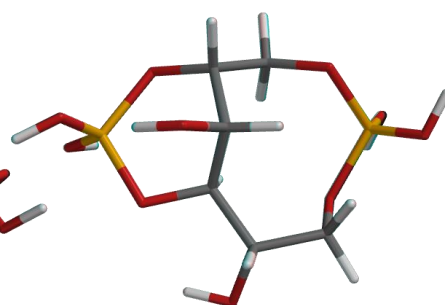
24(1,6/2,4)



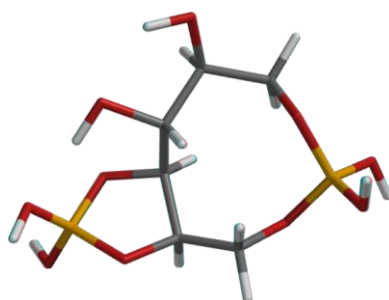
25(1,6/2,5)



26(1,6/3,4)

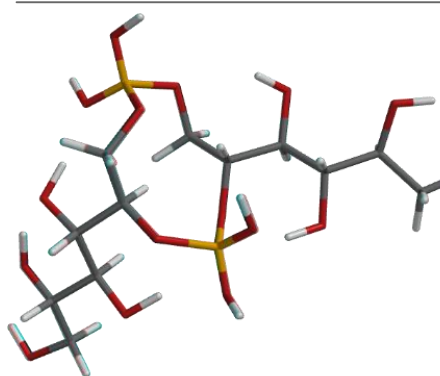


27(1,6/3,5)

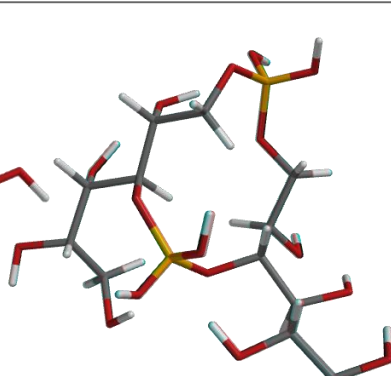


28(1,6/4,5)

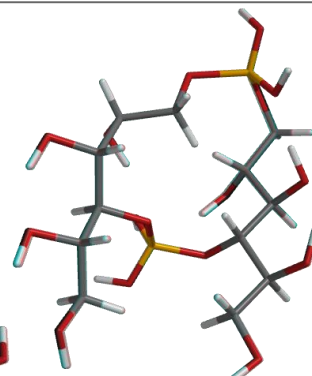
2/2



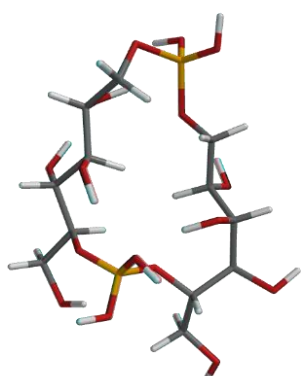
1(1,1/2,2)



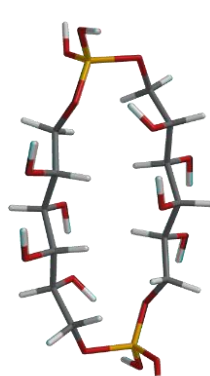
2(1,1/3,3)



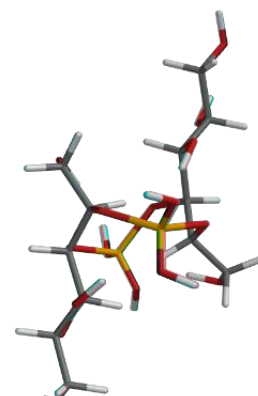
3(1,1/4,4)



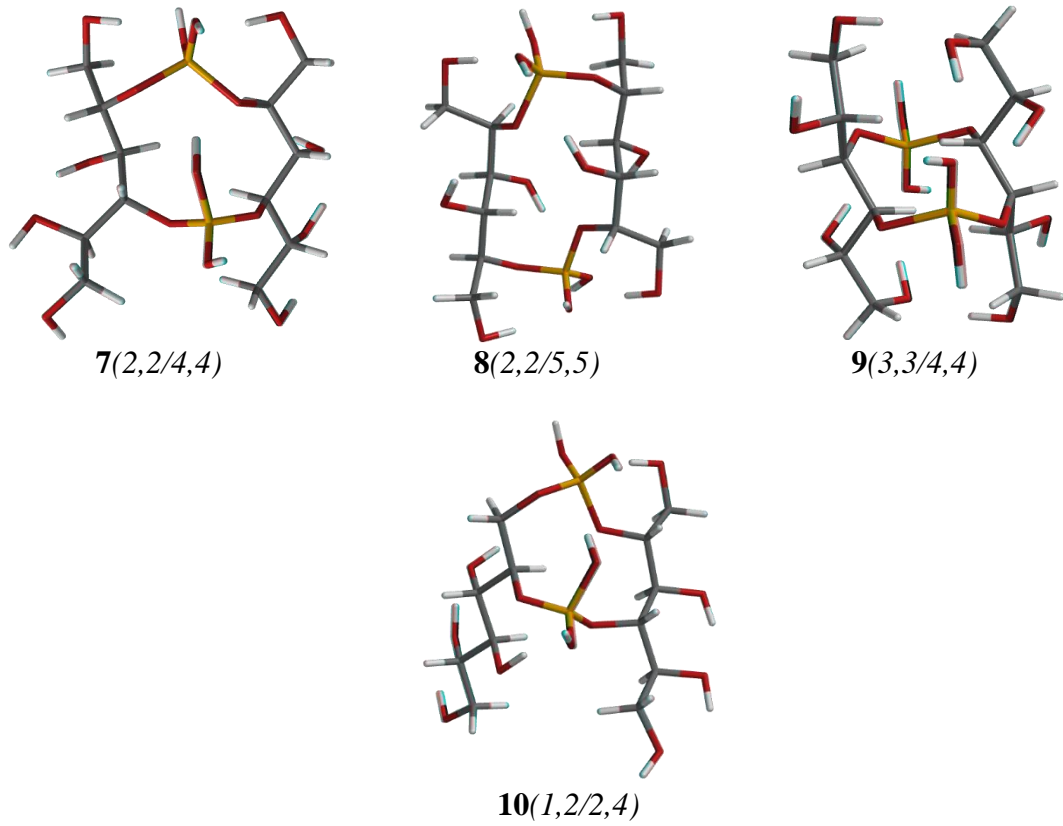
4(1,1/5,5)



5(1,1/6,6)



6(2,2/3,3)



Şekil 4. 9 Borik asit-mannitol komplekslerinin optimize molekül yapıları

Çizelge 4.5 Borik asit-mannitol komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri

Borik Asit-Mannitol									
Ba/Mannitol ¹ Oranı	Numara	Bağ atomları	Anyon yükü	² Toplam molekül enerjisi	Numara	Bağ atomları	Anyon yükü	² Toplam molekül enerjisi	² Enerji ortalaması
1/1	1	1,2	1	-713,251	6	2,3	1	-713,235	-713,272
	2	1,3	1	-713,217	7	2,4	1	-713,206	
	3	1,4	1	-713,210	8	2,5	1	-713,209	
	4	1,5	1	-713,312	9	3,4	1	-713,265	
	5	1,6	1	-713,541					
1/2	1	1,2/1,2	1	-1399,345	6	2,3/2,3	1	-1399,324	-1399,563
	2	1,3/1,3	1	-1399,215	7	2,4/2,4	1	-1399,128	
	3	1,4/1,4	1	-1399,245	8	2,5/2,5	1	-1399,841	
	4	1,5/1,5	1	-1400,124	9	3,4/3,4	1	-1399,216	
	5	1,6/1,6	1	-1400,609	10	1,2/3,4	1	-1399,592	

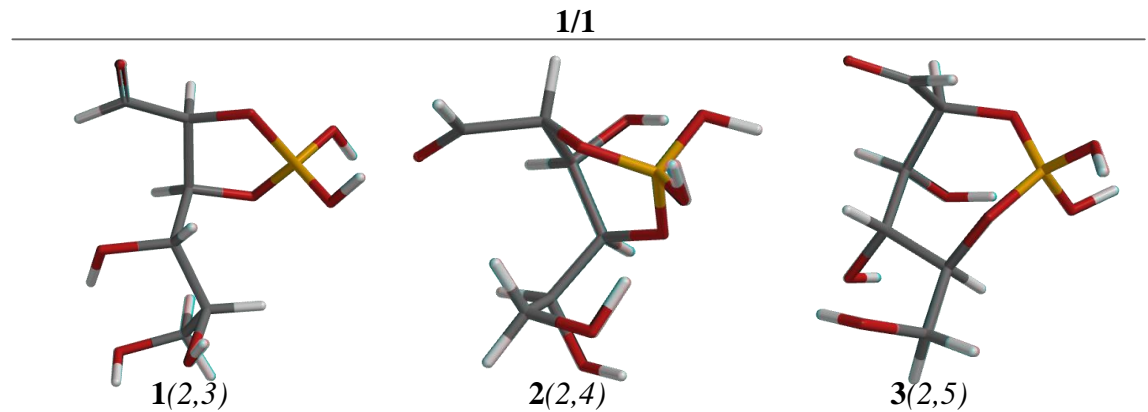
Çizelge 4.5 Borik asit-mannitol komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri (devam)

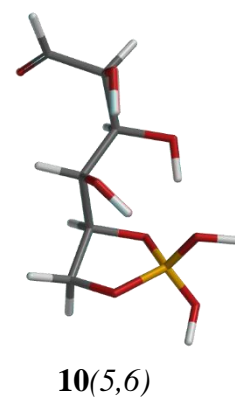
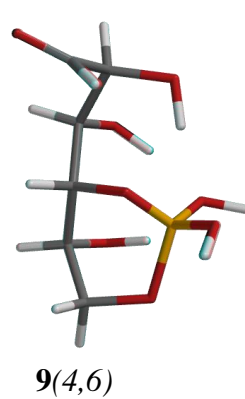
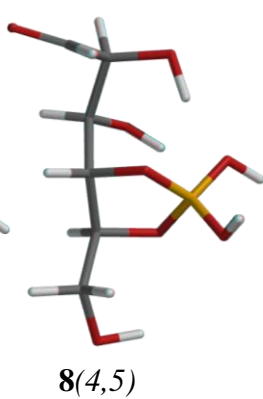
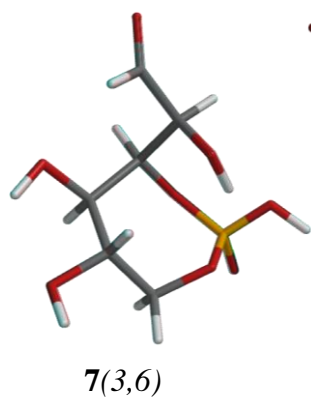
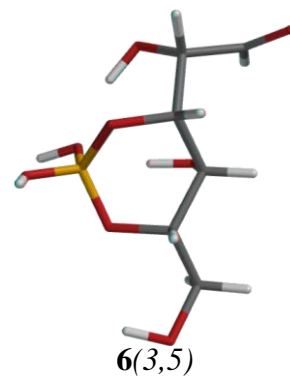
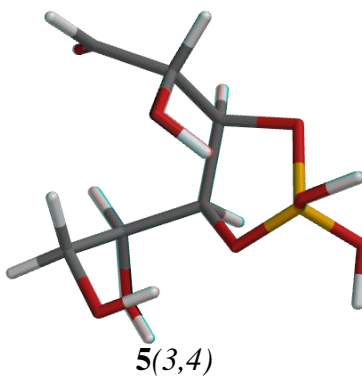
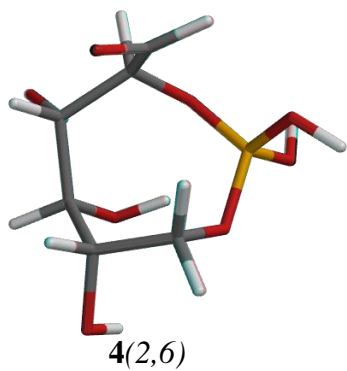
	1	1,2/3,4	2	-1039,051	15	1,4/3,5	2	-1039,657	
	2	1,2/3,5	2	-1039,556	16	1,4/3,6	2	-1039,637	
	3	1,2/3,6	2	-1039,454	17	1,5/2,3	2	-1039,731	
	4	1,2/4,5	2	-1039,255	18	1,5/2,4	2	-1039,253	
	5	1,2/4,6	2	-1039,259	19	1,5/2,6	2	-1039,549	
	6	1,2/5,6	2	-1039,034	20	1,5/3,4	2	-1039,570	
2/1	7	1,3/2,4	2	-1039,987	21	1,5/3,6	2	-1040,657	-1039,594
	8	1,3/2,5	2	-1039,745	22	1,5/4,6	2	-1039,586	
	9	1,3/2,6	2	-1039,084	23	1,6/2,3	2	-1040,068	
	10	1,3/4,5	2	-1039,562	24	1,6/2,4	2	-1039,578	
	11	1,3/4,6	2	-1039,586	25	1,6/2,5	2	-1039,594	
	12	1,4/2,3	2	-1039,083	26	1,6/3,4	2	-1040,251	
	13	1,4/2,5	2	-1039,966	27	1,6/3,5	2	-1039,633	
	14	1,4/2,6	2	-1039,545	28	1,6/4,5	2	-1039,719	
	1	1,1/2,2	2	-1729,638	6	2,2/3,3	2	-1729,390	
	2	1,1/3,3	2	-1729,125	7	2,2/4,4	2	-1728,717	
2/2	3	1,1/4,4	2	-1729,632	8	2,2/5,5	2	-1729,632	-1721,610
	4	1,1/5,5	2	-1653,903	9	3,3/4,4	2	-1728,215	
	5	1,1/6,6	2	-1729,222	10	1,2/2,4	2	-1728,633	

¹mol, ²hartree/au biriminde

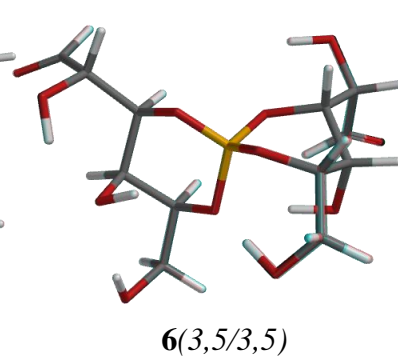
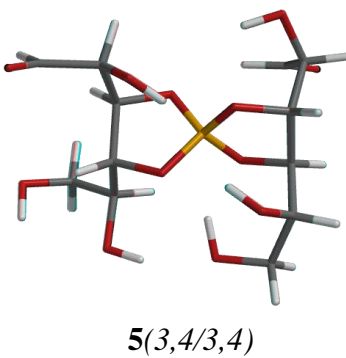
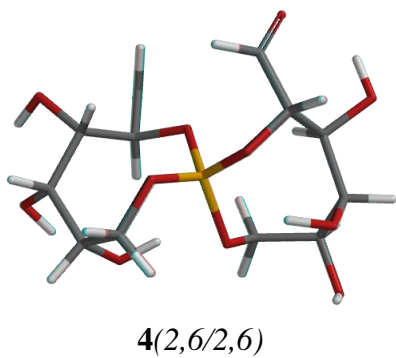
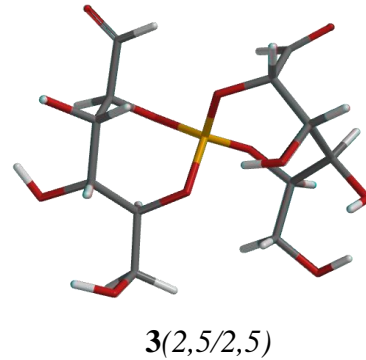
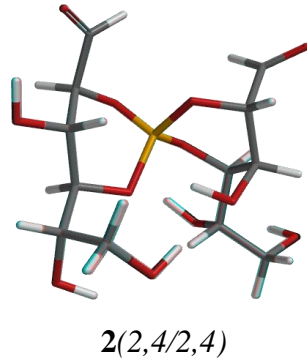
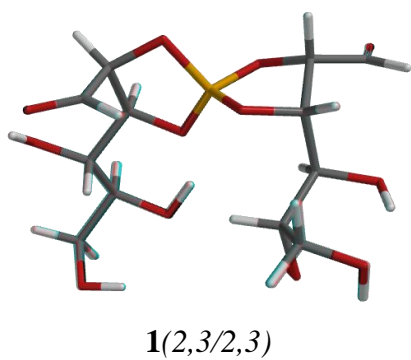
4.2.4 Borik asit-glikoz kompleksleri üzerine elde edilen teorik bulgular

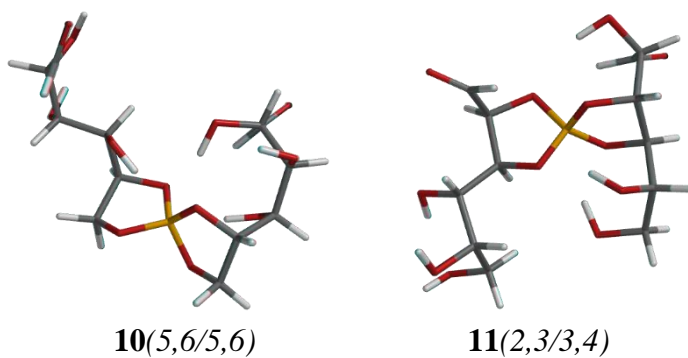
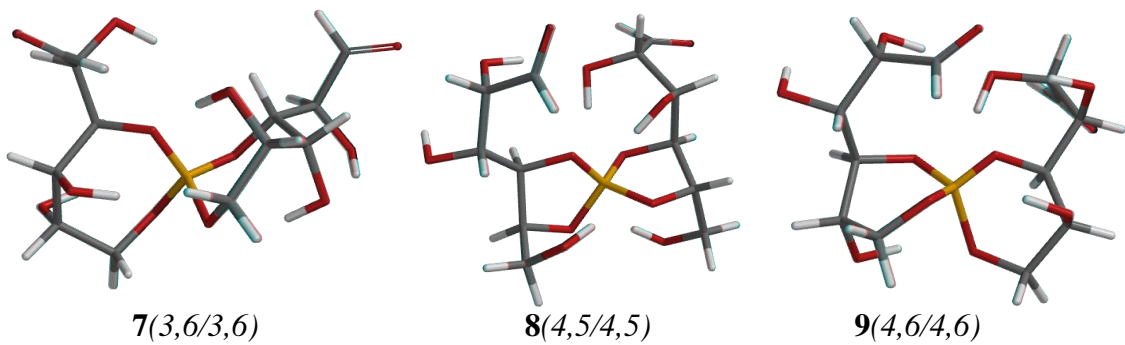
Borik asit ve glikoz molekülleri arasında farklı stokiyometrik oranlarda kompleksleşme reaksiyonları sonucu sentezlenebilecek muhtemel ürünlerin molekül yapıları şekil 4.10'da, bu yapılar ait toplam molekül enerji değerleri ise çizelge 4.6'de sunulmuştur.



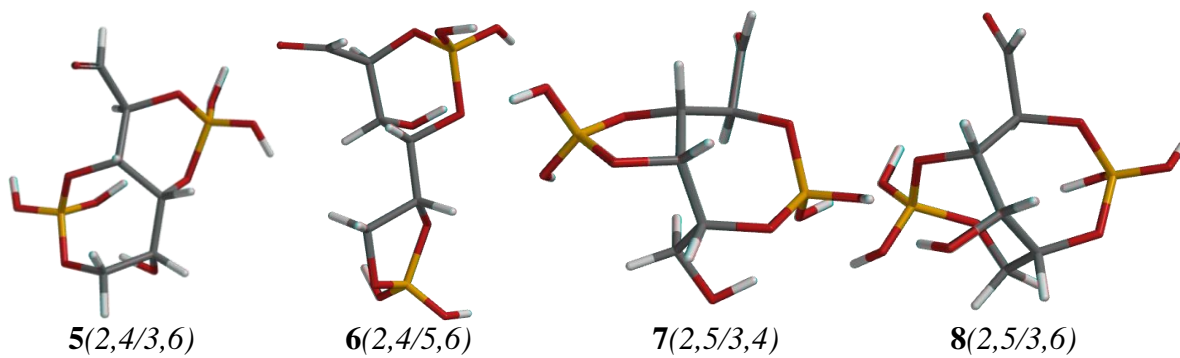
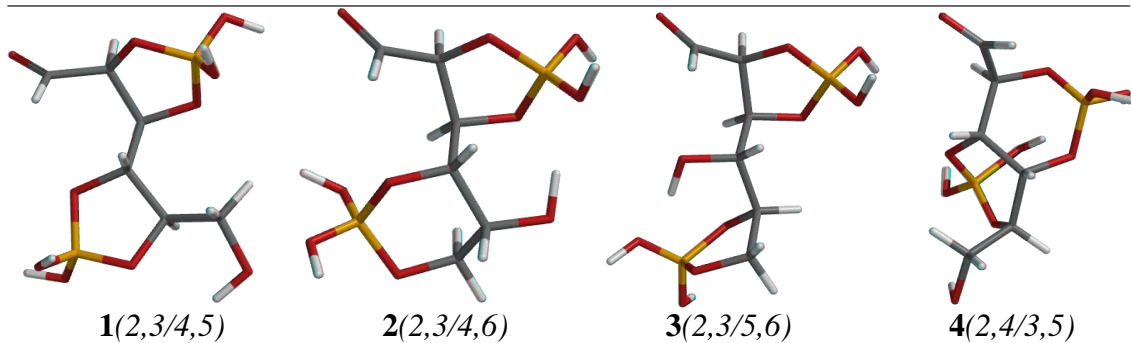


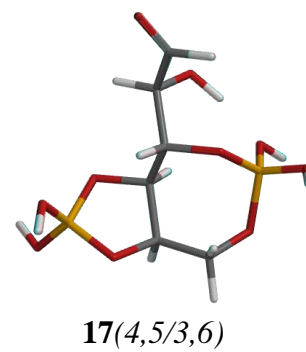
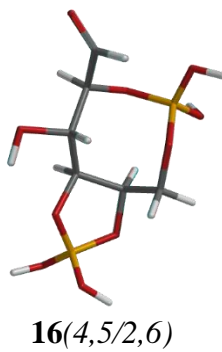
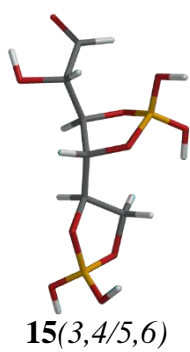
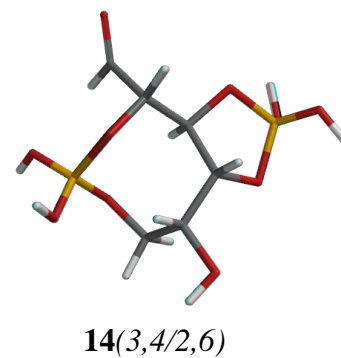
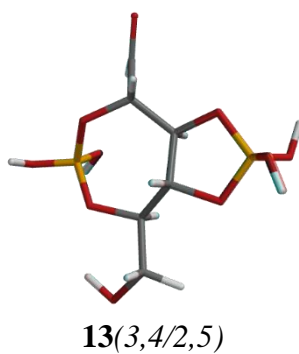
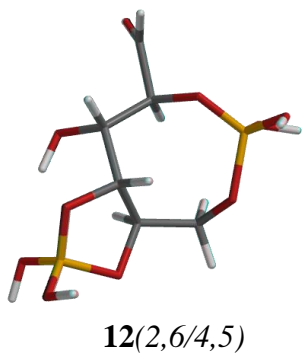
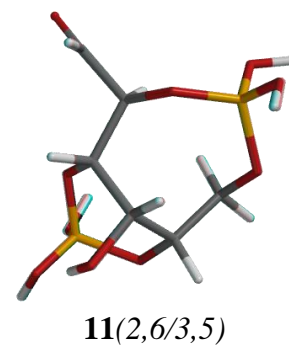
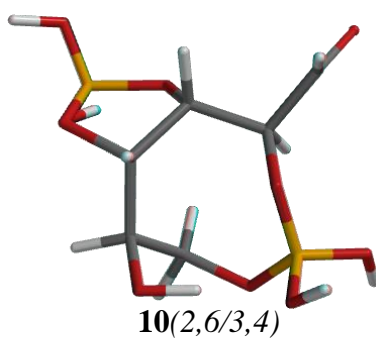
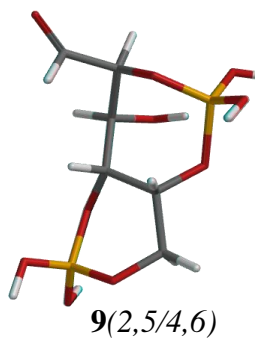
1/2



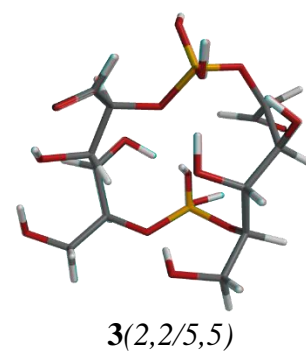
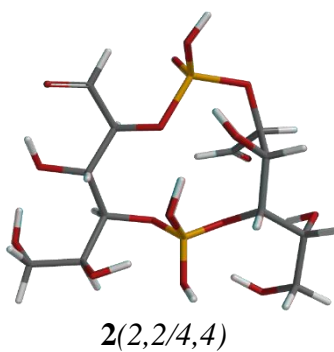
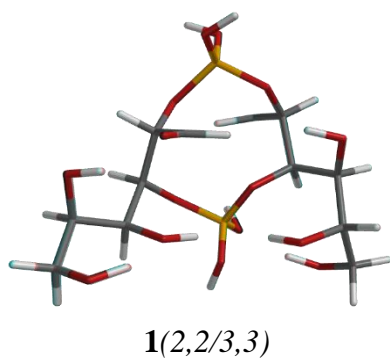


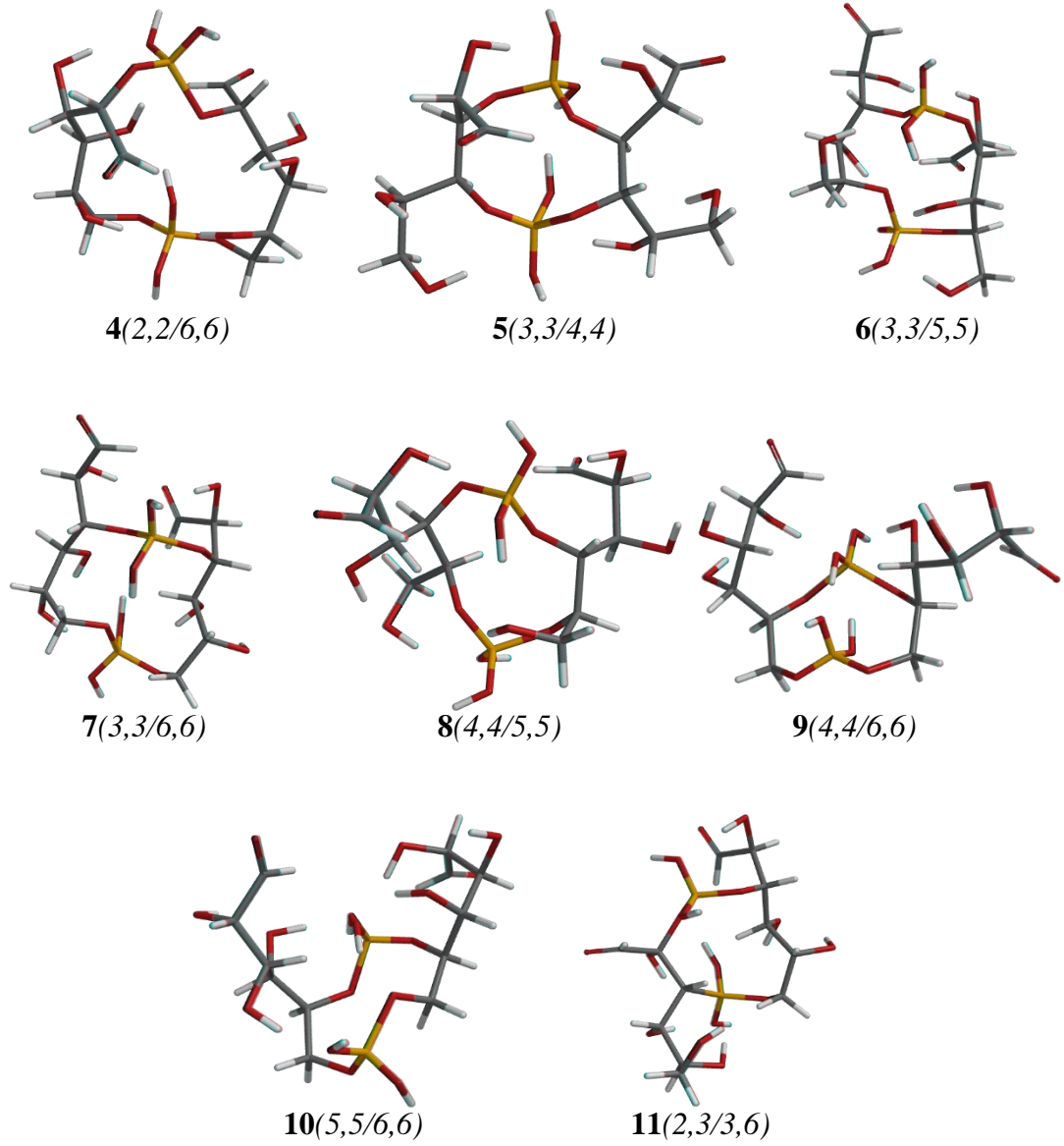
2/1





2/2





Şekil 4.10 Borik asit-glikoz komplekslerinin optimize molekül yapıları

Çizelge 4.6 Borik asit-glikoz komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri

Borik Asit-glikoz									
Ba/Glikoz ¹ oranı	Numara	Bağ atomları	Anyon yükü	² Toplam molekül enerjisi	Numara	Bağ atomları	Anyon yükü	² Toplam molekül enerjisi	² Enerji Ortalaması
1/1	1	2,3	1	-862,516	6	3,5	1	-862,520	-862,537
	2	2,4	1	-862,215	7	3,6	1	-862,521	
	3	2,5	1	-862,751	8	4,5	1	-862,841	
	4	2,6	1	-862,508	9	4,6	1	-862,329	
	5	3,4	1	-862,651	10	5,6	1	-862,518	

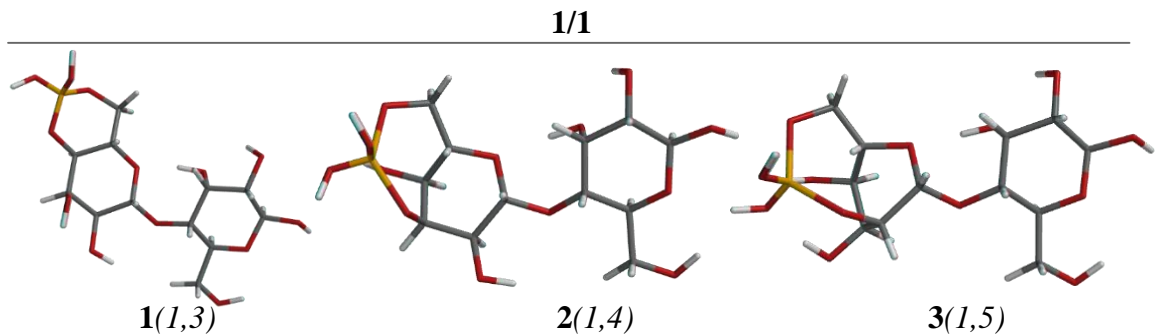
Çizelge 4.6 Borik asit-glikoz komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri (devam)

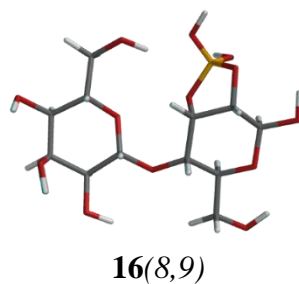
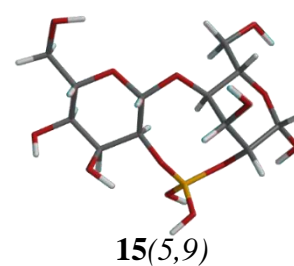
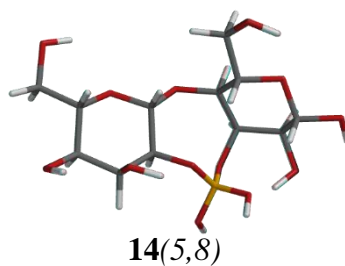
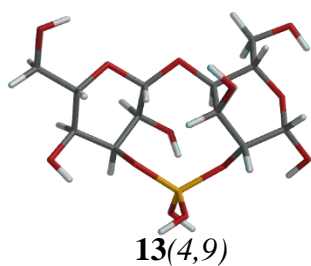
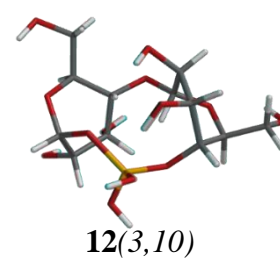
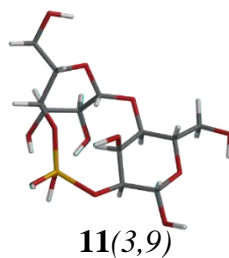
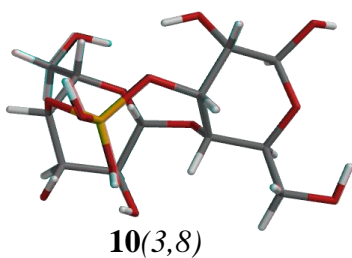
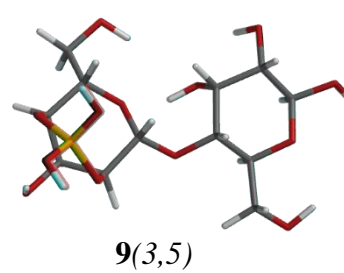
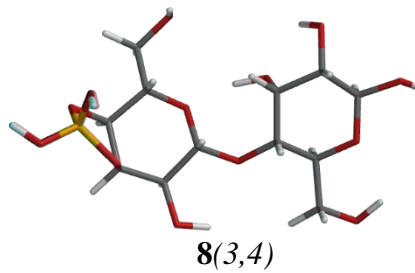
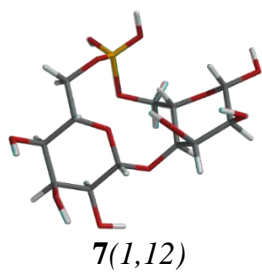
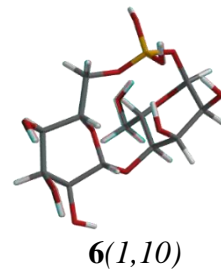
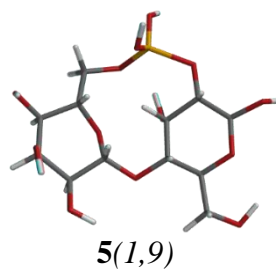
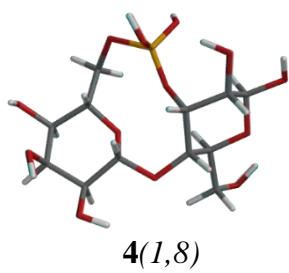
1/2	1	2,3/2,3	1	-1396,893	7	3,6/3,6	1	-1397,651	-1397,274
	2	2,4/2,4	1	-1396,519	8	4,5/4,5	1	-1396,657	
	3	2,5/2,5	1	-1396,215	9	4,6/4,6	1	-1397,406	
	4	2,6/2,6	1	-1397,872	10	5,6/5,6	1	-1397,869	
	5	3,4/3,4	1	-1397,658	11	2,3/3,4	1	-1397,855	
	6	3,5/3,5	1	-1397,424					
2/1	1	2,3/4,5	2	-1037,835	10	2,6/3,4	2	-1038,215	-1037,858
	2	2,3/4,6	2	-1037,515	11	2,6/3,5	2	-1037,655	
	3	2,3/5,6	2	-1037,222	12	2,6/4,5	2	-1038,524	
	4	2,4/3,5	2	-1038,586	13	3,4/2,5	2	-1037,569	
	5	2,4/3,6	2	-1037,365	14	3,4/2,6	2	-1038,214	
	6	2,4/5,6	2	-1038,904	15	3,4/5,6	2	-1037,322	
	7	2,5/3,4	2	-1037,215	16	4,5/2,6	2	-1038,246	
	8	2,5/3,6	2	-1037,599	17	4,5/3,6	2	-1038,484	
	9	2,5/4,6	2	-1037,129					
2/2	1	2,2/3,3	2	-1724,581	7	3,3/6,6	2	-1724,518	-1724,945
	2	2,2/4,4	2	-1725,351	8	4,4/5,5	2	-1725,651	
	3	2,2/5,5	2	-1724,542	9	4,4/6,6	2	-1725,536	
	4	2,2/6,6	2	-1724,255	10	5,5/6,6	2	-1725,279	
	5	3,3/4,4	2	-1724,302	11	2,3/3,6	2	-1725,866	
	6	3,3/5,5	2	-1724,521					

¹mol, ²hartree/au biriminde

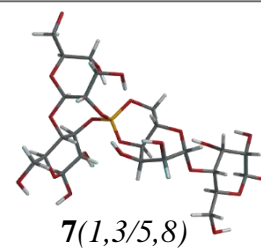
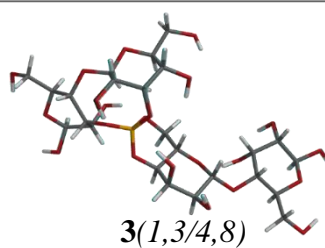
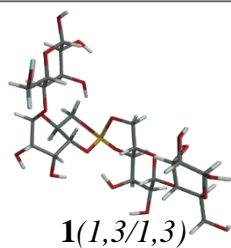
4.2.5 Borik asit-laktoz kompleksleri üzerine elde edilen teorik bulgular

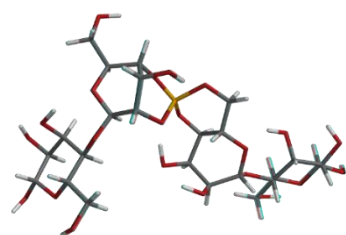
Borik asit ve laktoz molekülleri arasında 1/1 stokiyometrik oran için tahmin edilen 16 molekül yapısının tamamının, 1/2 oranı için farklı bağ atomları göz önüne alınarak 46 molekül yapıdan seçimli 16 tanesinin, 2/1 oranı için 86 molekül yapıdan seçimli 16 tanesinin ve 2/2 oranı için 24 molekül yapıdan seçimli 16 tanesinin hesaplanan optimize molekül yapıları şekil 4.11’de, tüm molekül yapılarına ait toplam molekül enerji değerleri ise çizelge 4.7’de sunulmuştur.



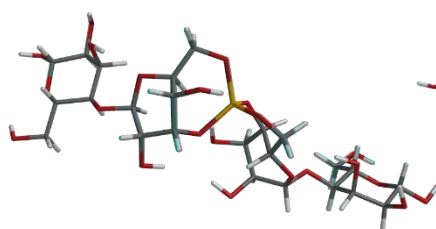


1/2

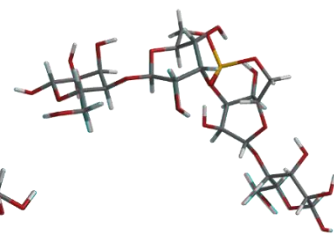




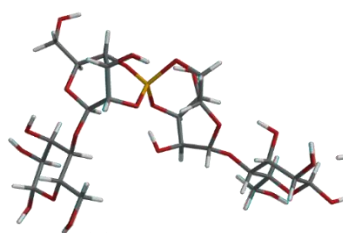
12(1,3/8,10)



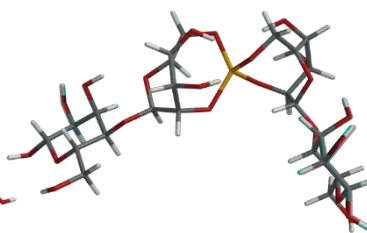
15(1,3/9,12)



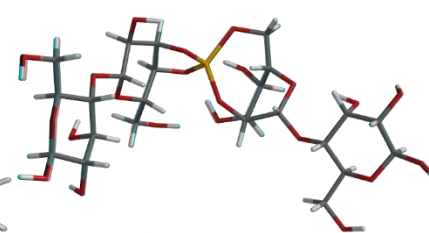
17(1,4/1,4)



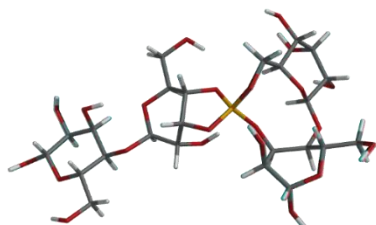
22(1,4/8,10)



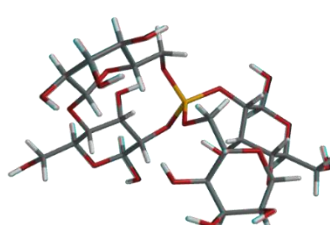
25(1,5/1,5)



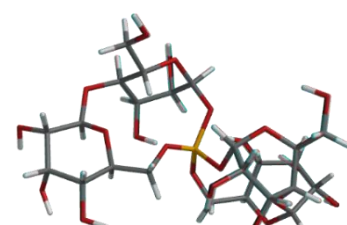
30(1,5/9,12)



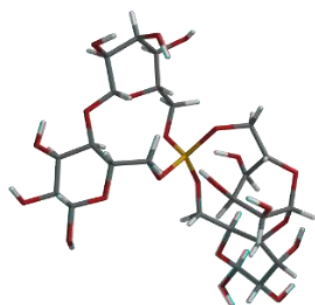
32(1,8/9,10)



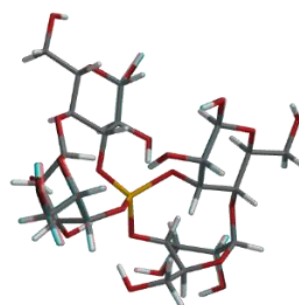
34(1,9/1,9)



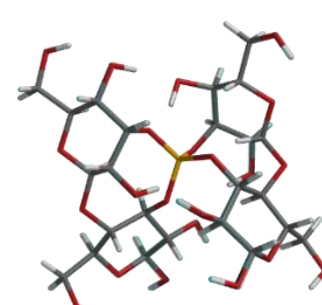
35(1,10/1,10)



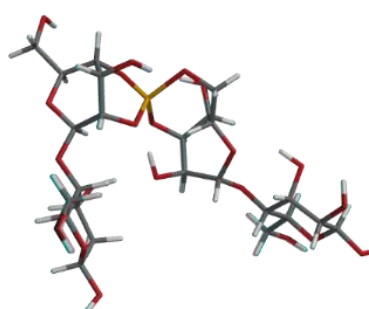
36(1,12/1,12)



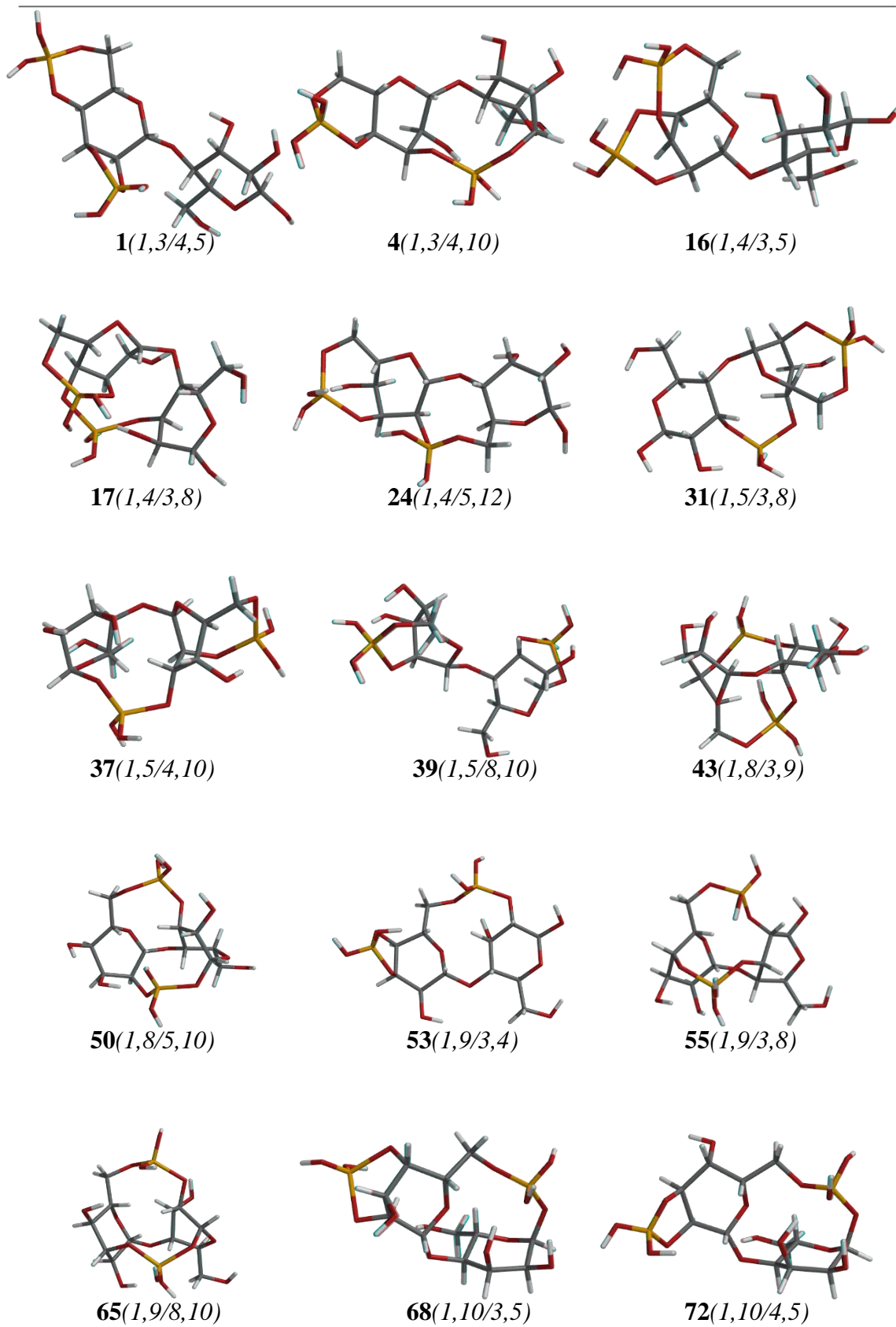
39(3,8/3,8)

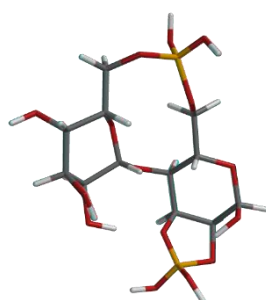


43(4,8/4,8)



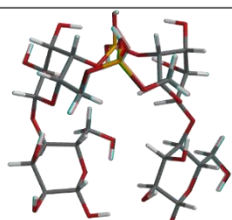
46(1,4/3,5)



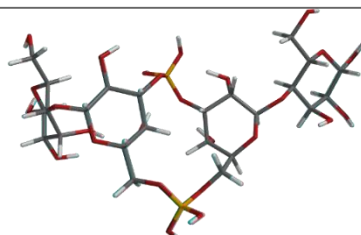


84(1,12/8,9)

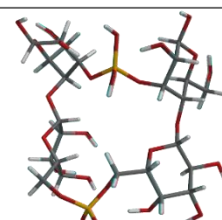
2/2



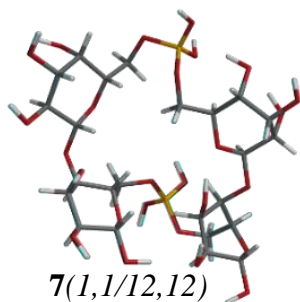
1(1,1/3,3)



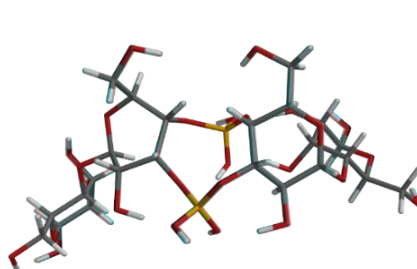
2(1,1/4,4)



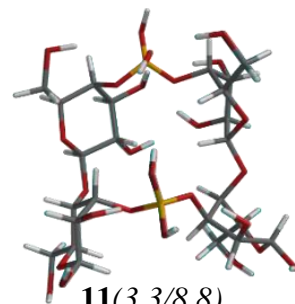
4(1,1/8,8)



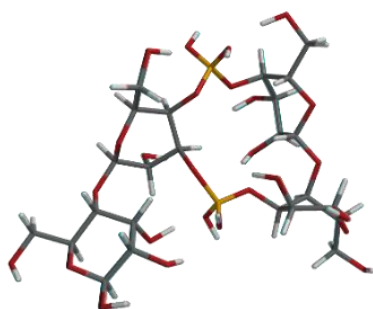
7(1,1/12,12)



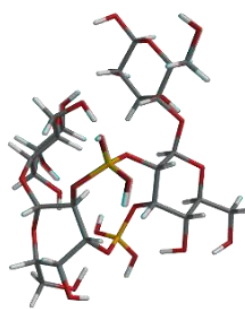
9(3,3/4,4)



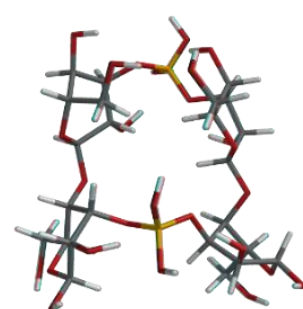
11(3,3/8,8)



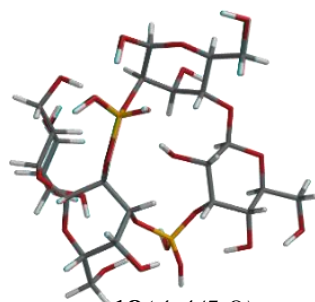
14(3,3/4,8)



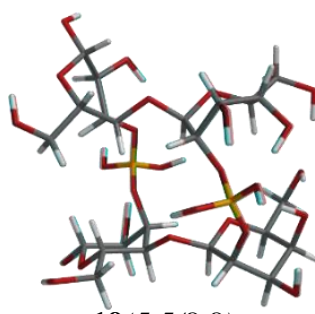
15(4,4/5,5)



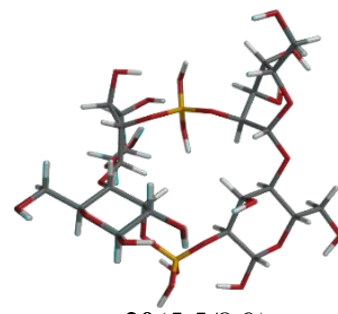
16(4,4/8,8)



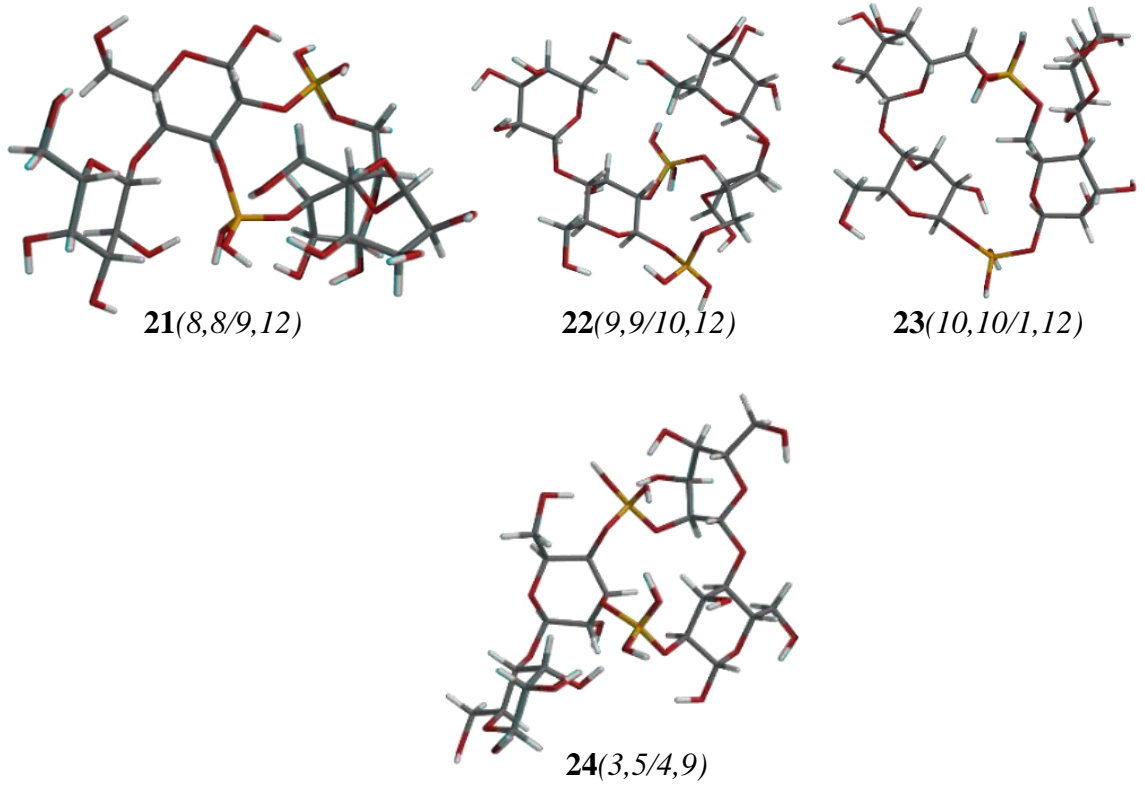
18(4,4/5,8)



19(5,5/8,8)



20(5,5/8,9)



Şekil 4.11 Bazı borik asit-laktoz komplekslerinin optimize molekül yapıları

Çizelge 4. 7 Bazı borik asit-laktoz komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri

Borik Asit-Laktoz									
Ba/Laktoz ¹ oranı	Numara	Bağ atomları	Anyon yükü	² Toplam molekül enerjisi	Numara	Bağ atomları	Anyon yükü	² Toplam molekül enerjisi	² Enerji Ortalaması
1/1	1	1,3	1	-1473,330	9	3,5	1	-1474,326	-1473,858
	2	1,4	1	-1473,655	10	3,8	1	-1473,251	
	3	1,5	1	-1473,515	11	3,9	1	-1474,362	
	4	1,8	1	-1473,212	12	3,10	1	-1474,855	
	5	1,9	1	-1474,325	13	4,9	1	-1473,215	
	6	1,10	1	-1473,786	14	5,8	1	-1474,231	
	7	1,12	1	-1474,231	15	5,9	1	-1474,257	
	8	3,4	1	-1473,253	16	8,9	1	-1473,929	
1/2	1	1,3/1,3	1	-2618,067	24	1,4/9,12	1	-2620,581	-2619,052
	2	1,3/4,5	1	-2619,369	25	1,5/1,5	1	-2619,362	
	3	1,3/4,8	1	-2618,215	26	1,5/8,9	1	-2618,635	
	4	1,3/4,9	1	-2619,355	27	1,5/8,10	1	-2618,126	
	5	1,3/4,10	1	-2618,521	28	1,5/8,12	1	-2619,915	
	6	1,3/4,12	1	-2618,985	29	1,5/9,10	1	-2618,787	
	7	1,3/5,8	1	-2618,242	30	1,5/9,12	1	-2619,251	
	8	1,3/5,9	1	-2619,621	31	1,8/1,8	1	-2619,581	
	9	1,3/5,10	1	-2619,548	32	1,8/9,10	1	-2618,887	
	10	1,3/5,12	1	-2618,365	33	1,8/9,12	1	-2618,789	

Çizelge 4. 7 Bazı borik ast-laktoz komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri(devam)

11	1,3/8,9	1	-2619,625	34	1,9/1,9	1	-2617,878	
12	1,3/8,10	1	-2619,218	35	1,10/1,10	1	-2620,981	
13	1,3/8,12	1	-2618,872	36	1,12/1,12	1	-2618,231	
14	1,3/9,10	1	-2619,365	37	3,4/3,4	1	-2618,117	
15	1,3/9,12	1	-2619,874	38	3,5/3,5	1	-2619,163	
16	1,3/10,12	1	-2618,266	39	3,8/3,8	1	-2619,351	
17	1,4/1,4	1	-2619,231	40	3,9/3,9	1	-2619,542	
18	1,4/5,8	1	-2619,322	41	3,10/3,10	1	-2618,662	
19	1,4/5,9	1	-2619,687	42	4,5/4,5	1	-2620,215	
20	1,4/5,10	1	-2619,114	43	4,8/4,8	1	-2618,097	
21	1,4/8,9	1	-2618,981	44	4,9/4,9	1	-2618,909	
22	1,4/8,10	1	-2618,019	45	5,8/5,8	1	-2619,840	
23	1,4/9,10	1	-2618,122	46	1,4/3,5	1	-2619,515	
1	1,3/4,5	2	-1649,202	44	1,8/3,10	2	-1650,120	
2	1,3/4,8	2	-1649,121	45	1,8/3,12	2	-1649,521	
3	1,3/4,9	2	-1649,361	46	1,8/4,5	2	-1649,525	
4	1,3/4,10	2	-1649,546	47	1,8/4,9	2	-1649,821	
5	1,3/4,12	2	-1648,362	48	1,8/4,10	2	-1649,971	
6	1,3/5,8	2	-1649,322	49	1,8/5,9	2	-1648,217	
7	1,3/5,9	2	-1650,734	50	1,8/5,10	2	-1648,251	
8	1,3/5,10	2	-1649,521	51	1,8/5,12	2	-1648,751	
9	1,3/5,12	2	-1650,951	52	1,8/9,10	2	-1649,663	
10	1,3/8,9	2	-1650,218	53	1,9/3,4	2	-1649,029	
11	1,3/8,10	2	-1649,276	54	1,9/3,5	2	-1648,042	
12	1,3/8,12	2	-1648,328	55	1,9/3,8	2	-1649,902	
13	1,3/9,10	2	-1648,328	56	1,9/3,10	2	-1649,521	
14	1,3/9,12	2	-1648,952	57	1,9/3,12	2	-1649,878	
15	1,3/10,12	2	-1650,346	58	1,9/4,5	2	-1648,321	
16	1,4/3,5	2	-1649,462	59	1,9/4,8	2	-1649,851	
17	1,4/3,8	2	-1650,215	60	1,9/4,10	2	-1650,321	
2/1	18	1,4/3,9	2	-1649,321	61	1,9/4,12	2	-1648,442
	19	1,4/3,10	2	-1648,357	62	1,9/5,8	2	-1649,215
	20	1,4/3,12	2	-1650,321	63	1,9/5,10	2	-1650,021
	21	1,4/5,8	2	-1649,847	64	1,9/5,12	2	-1649,208
	22	1,4/5,9	2	-1649,706	65	1,9/8,10	2	-1650,987
	23	1,4/5,10	2	-1648,257	66	1,9/8,12	2	-1649,857
	24	1,4/5,12	2	-1648,327	67	1,10/3,4	2	-1649,919
	25	1,4/8,9	2	-1649,878	68	1,10/3,5	2	-1649,251
	26	1,4/8,10	2	-1648,322	69	1,10/3,8	2	-1650,980
	27	1,4/8,12	2	-1648,941	70	1,10/3,9	2	-1648,555
	28	1,4/9,10	2	-1649,521	71	1,10/3,12	2	-1649,655
	29	1,4/9,12	2	-1650,386	72	1,10/4,5	2	-1648,214
	30	1,5/3,4	2	-1649,521	73	1,10/4,8	2	-1650,124
	31	1,5/3,8	2	-1649,125	74	1,10/4,9	2	-1649,211
	32	1,5/3,9	2	-1648,235	75	1,10/5,8	2	-1649,235
	33	1,5/3,10	2	-1650,351	76	1,10/5,9	2	-1649,871
	34	1,5/3,12	2	-1650,035	77	1,10/8,9	2	-1649,995
	35	1,5/4,8	2	-1649,966	78	1,12/3,10	2	-1650,249
	36	1,5/4,9	2	-1648,205	79	1,12/4,9	2	-1649,255

-1649,432

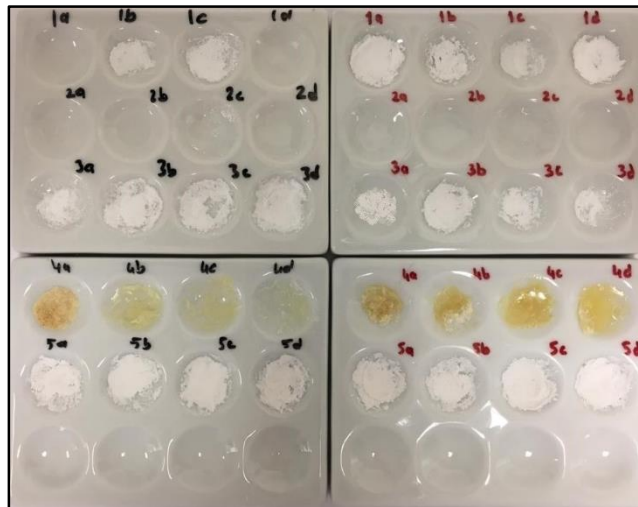
Çizelge 4. 7 Bazı borik asit-laktoz komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri(devam)

37	1,5/4,10	2	-1649,814	80	1,12/4,10	2	-1648,235	
38	1,5/8,9	2	-1650,103	81	1,12/5,8	2	-1650,981	
39	1,5/8,10	2	-1649,851	82	1,12/5,9	2	-1648,981	
40	1,5/8,12	2	-1649,628	83	1,12/5,10	2	-1649,228	
41	1,8/3,4	2	-1648,205	84	1,12/8,9	2	-1649,252	
42	1,8/3,5	2	-1648,961	85	1,12/8,10	2	-1649,814	
43	1,8/3,9	2	-1649,522	86	1,12/9,10	2	-1649,784	
1	1,1/3,3	2	-2946,677	13	3,3/10,10	2	-2946,684	
2	1,1/4,4	2	-2945,515	14	3,3/4,8	2	-2945,434	
3	1,1/5,5	2	-2946,251	15	4,4/5,5	2	-2945,215	
4	1,1/8,8	2	-2946,571	16	4,4/8,8	2	-2945,365	
5	1,1/9,9	2	-2946,321	17	4,4/9,9	2	-2946,581	
2/2	6	1,1/10,10	2	-2946,149	18	4,4/5,8	2	-2946,521
	7	1,1/12,12	2	-2945,802	19	5,5/8,8	2	-2946,326
	8	1,1/3,5	2	-2946,111	20	5,5/8,9	2	-2945,367
	9	3,3/4,4	2	-2945,331	21	8,8/9,12	2	-2946,039
	10	3,3/5,5	2	-2946,070	22	9,9/10,12	2	-2945,257
	11	3,3/8,8	2	-2945,150	23	10,10/1,12	2	-2946,681
	12	3,3/9,9	2	-2945,208	24	3,5/4,9	2	-2946,699

¹mol, ²hartree/au biriminde

4.3 Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Bulgular

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ürünlerin fiziksel görüntüleri şekil 4.12'de verilmiştir. Siyah renkle numaralandırılmış örnekler 80 °C sıcaklıkta sentezlenen ürünleri, kırmızı renkle numaralandırılmış örnekler ise 100 °C sıcaklıktaki sentezlenen ürünleri göstermektedir. Bu ürünlerin zamana bağlı pH değişim eğrileri, FTIR spektrumları ve SEM görüntüleri ekler bölümünde sunulmuştur.



Şekil 4. 12 Deneysel çalışmalar sonucu sentezlenen ürünlerin fiziksel görüntüleri

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yapılan bu çalışmanın teorik ve deneysel sonuçları öncelikle ayrı ayrı sonrasında ise bütünüyle değerlendirilmiştir. Teorik çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

1. Şekil 4.1’de sunulan teorik çalışmalar neticesinde borik asit molekülüne ait elde edilen bazı sonuçlar literatür verileriyle çizelge 4.1’de karşılaştırılmıştır. Çizelgenin hesaplanan teorik veriler sütununda verilen yapılarda sarı renk bor atomunu, kırmızı renk oksijen atomunu, beyaz renk ise hidrojen atomunu temsil etmektedir. Sunulan teorik veriler incelendiğinde molekülün hesaplanan toplam enerjisinin $(-252,49:-249,8094/-252,5602 \text{ au})$ ve sıfır noktası enerjisinin, entropi, hacim, alan, polarizasyon ve sabit hacimdeki özgül ısı değerlerinin, molekülün optimize yapısının, oksijen-bor $(1,371:1,369/1,368 \text{ Å})$, oksijen-hidrojen $(0,964:0,960/0,958 \text{ Å})$ bağ uzunluklarının, oksijen-bor-hidrojen $(111,32^\circ:113,0^\circ/117,8^\circ)$ bağ açılarının ve molekülün lümo yapılarının literatür verileriyle uyduğu belirlenmiştir. Bu sayede seçilen teorik yöntem literatür verileriyle doğrulanmış ve hidroksil grubuna sahip; monoetilen glikol (şekil 4.2), gliserol (şekil 4.3), mannitol (şekil 4.4), glikoz (şekil 4.5) ve laktoz (şekil 4.6) moleküllerinin teorik hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.
2. Moleküllerin yük yoğunlukları, dipol momentleri, reaktiflikleri, bazı makroskopik özellikleri ve moleküller arası etkileşim yerleri elektrostatik potansiyel haritaları hesaplanarak öngörülebilir. Farklı renklemelerin görüldüğü bu haritalarda kırmızı renk negatif (elektrofilik), mavi renk pozitif (nükleofilik), yeşil renk ise sıfır potansiyelli bölgeleri temsil eder. Kırmızı renkten mavi renge doğru gidilirken elektron yoğunluğu da azalır (Sayın 2017). Şekil 4.1(b), 4.2(b), 4.3(b), 4.4(b), 4.5(b) ve 4.6(b) incelendiğinde üzerinde çalışılan tüm moleküller için elektron yoğunluklarının oksijen atomları üzerinde kümeleniği görülmektedir. Tespit edilen bu bölgelerin moleküllerin kimyasal

aktifliklerinde ve bağlanma yerlerinde önemli bir rol oynayacağı değerlendirilmiştir.

3. Moleküllerin kimyasal aktivitelerine ilişkin bazı yapı tanımlayıcıları Koopmans teoremi (Koopmans 1934) ile hesaplanarak çizelge 4.2’de verilmiştir. Elektron vericisi olarak davranan “ E_{HOMO} ” elektronlarla dolu en dış orbitali ifade ederken, elektron alıcısı olarak davranan “ E_{LUMO} ” elektronlarla dolu olmayan en iç orbitali ifade eder. Molekülün E_{HOMO} değeri yüksekse bu molekül düşük enerjili boş moleküler orbitali bulunan moleküle kolayca elektron transfer edebilir. Düşük E_{LUMO} değeri ise yüksek enerjili dolu moleküler orbitale sahip olan molekülden kolayca elektron alabilir. E_{HOMO} ve E_{LUMO} arasındaki enerji boşluğu (ΔE) moleküllerin kimyasal kararlılığa işaret eder. Yani enerji boşluğu yüksek olan molekül daha karardır, daha az aktiftir. ΔE enerji farkı küçüldükçe etkileşim artacak, reaksiyon daha kolay olacaktır (Günay vd. 2011). Çizelge 4.2’de yer alan E_{HOMO} değerleri göz önüne alındığında moleküllerin azalan aktiflik sıralaması;

Mannitol-Laktoz-Glikoz- Gliserol- Monoetilen glikol- Borik asit
 ΔE değerleri göz önüne alındığında ise moleküllerin azalan aktiflik sıralaması aşağıdaki şekilde tespit edilmiştir.

Glikoz-Laktoz-Mannitol-Gliserol-Monoetilen glikol-Borik asit

4. Moleküllerin aktiflikleri sertlik değerinin azalmasıyla veya yumuşaklık değerinin artmasıyla artar. Çizelge 4.2’de moleküllere ait sertlik (η) ve yumuşaklık (σ) değerleri göz önüne alındığında moleküllerin azalan aktiflik sıralaması aşağıdaki şekilde tespit edilmiştir.

Glikoz-Laktoz-Mannitol-Gliserol-Monoetilen glikol-Borik asit

5. Moleküllerin mutlak elektronegativite (χ) değerinin azalmasıyla, kimyasal potansiyel (CP) değerinin ise artmasıyla aktiflikleri artar (Sayın 2017). Bu bilgiye istinaden moleküllerin azalan aktiflik sıralaması aşağıdaki gibidir.

Mannitol-Monoetilen glikol-Gliserol-Laktoz-Borik asit-Glikoz

6. Borik asit ve monoetilen glikol molekülleri arasında 1/1, 1/2 ve 2/2 stokiyometrik oranlarda olmak üzere üç farklı kompleks yapının oluşabileceği değerlendirilmiştir. Monoetilen glikol molekülü yeteri kadar oksijen atomu ihtiva etmediğinden eşitlik 4.3'e göre (2 mol borik asit: 1 mol poliol) ürün tahmini yapılamamıştır. Tahmin edilen kompleks molekül yapıları şekil 4.7'de, komplekslere ait toplam molekül enerji değerleri ise çizelge 4.3'de verilmiştir. Bir molekülü oluştururken tüm enerjilerin toplamı olan hayali reaksiyon ısısına toplam molekül enerjisi denir (Erdem 2006). En küçük enerji değerine sahip yapı en stabil yapıdır (Türker vd. 2013, Türker ve Varış 2014). Sunulan literatür bilgisine istinaden; optimize edilen yapılardan en düşük enerji değerine sahip en kararlı yapının (toplam molekül enerjisi= -405,595 au) 1/1 mol oranında teorik olarak "1(1,2)" şeklinde ifade edilen yapının olduğu ve bu yapının sentezlenme ihtimalinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Moleküllerde bulunan atom sayısı arttıkça moleküllerin toplam enerjilerinin arttığı tespit edilmiştir.
7. Borik asit ve gliserol molekülleri arasında 1/1 stokiyometrik oranda 2, 1/2 stokiyometrik oranda 3 ve 2/2 stokiyometrik oranlar 3 olmak üzere toplam sekiz farklı kompleks yapının oluşabileceği değerlendirilmiştir. Monoetilen glikol molekülü yeteri kadar oksijen atomu ihtiva etmediğinden eşitlik 4.3'e göre (2 mol borik asit: 1 mol poliol) ürün tahmini yapılamamıştır. Komplekslerin molekül yapıları şekil 4.8'de, komplekslere ait toplam molekül enerji değerleri ise çizelge 4.4'de verilmiştir. Stokiyometrik oranlara göre 1/1 mol oranında "1(1,2)", 1/2 mol oranında "2(1,3/1,3)" ve 2/2 mol oranında ise "1(1,1/3,3)" şeklinde ifade edilen yapıların daha kararlı yapılar olduğu belirlenmiştir. Bu yapılardan en küçük enerji değerine sahip en kararlı yapı (toplam molekül enerjisi= -520,141 au) 1/1 mol oranında teorik olarak "1(1,2)" şeklinde ifade edilen yapıdır. Bu yapının sentezlenme ihtimalinin diğerlerine nazaran daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
8. Borik asit ve mannitol molekülleri arasında 1/1 stokiyometrik oranda 9, 1/2 stokiyometrik oranda 10, 2/1 stokiyometrik oranda 28 ve 2/2 stokiyometrik

oranlar 10 olmak üzere toplam 57 farklı kompleks yapının oluşabileceği değerlendirilmiştir. Komplekslerin molekül yapıları şekil 4.9’da, komplekslerin anyon yükleri ve toplam molekül enerji değerleri ise çizelge 4.5’de verilmiştir. Stokiyometrik oranlara göre 1/1 mol oranında “**7**(2,4)”, 1/2 mol oranında “**7**(2,4/2,4)”, 2/1 mol oranında “**6**(1,2/5,6)” ve 2/2 mol oranında ise “**9**(3,4/3,4)” şeklinde ifade edilen yapıların daha kararlı yapılar olduğu belirlenmiştir. Bu yapılardan en küçük enerji değerine sahip ve en kararlı yapı (toplam molekül enerjisi= -713,206 au) 1/1 mol oranında teorik olarak “**7**(2,4)” şeklinde ifade edilen yapıdır. Bu yapının sentezlenme ihtimalinin diğerlerine nazaran daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

9. Borik asit ve glikoz molekülleri arasında 1/1 stokiyometrik oranda 10, 1/2 stokiyometrik oranda 11, 2/1 stokiyometrik oranda 17 ve 2/2 stokiyometrik oranlar 11 olmak üzere toplam 49 farklı kompleks yapının oluşabileceği değerlendirilmiştir. Komplekslerin molekül yapıları şekil 4.10’da, komplekslerin anyon yükleri ve toplam molekül enerji değerleri ise çizelge 4.6’da verilmiştir. Stokiyometrik oranlara göre 1/1 mol oranında “**2**(2,4)”, 1/2 mol oranında “**3**(2,5/2,5)”, 2/1 mol oranında “**9**(2,5/2,5)” ve 2/2 mol oranında ise “**4**(2,2/6,6)” şeklinde ifade edilen yapıların daha kararlı yapılar olduğu belirlenmiştir. Bu yapılardan en küçük enerjili ve en kararlı yapı (toplam molekül enerjisi= -862,215 au) 1/1 mol oranında teorik olarak “**11**(2,3/3,6)” şeklinde ifade edilen yapıdır. Bu yapının diğer moleküllere nazaran daha kolay sentezlenebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

10. Borik asit ve laktoz molekülleri arasında 1/1 stokiyometrik oranda 16, 1/2 stokiyometrik oranda 46, 2/1 stokiyometrik oranda 86 ve 2/2 stokiyometrik oranlar 24 olmak üzere toplam 172 farklı kompleks yapının oluşabileceği değerlendirilmiştir. Her mol oranı için 16 adet kompleks molekül yapıları şekil 4.11’de, komplekslerin tümünün anyon yükleri ve toplam molekül enerji değerleri ise çizelge 4.7’de verilmiştir. Stokiyometrik oranlara göre 1/1 mol oranında “**4**(1,8)”, 1/2 mol oranında “**34**(1,9/1,9)”, 2/1 mol oranında “**31**(1,5/3,8)” ve 2/2 mol oranında ise “**11**(3,3/8,8)” şeklinde ifade edilen

yapıların daha kararlı yapılar olduğu belirlenmiştir. Bu yapılardan en küçük enerjili ve en kararlı yapı (toplam molekül enerjisi= -1473,212 au) 1/1 mol oranında teorik olarak “4(1,8)” şeklinde ifade edilen yapıdır. Bu yapının sentezlenme ihtimali daha olasıdır.

Elde edilen teorik sonuçlar bir bütün olarak değerlendirildiğinde; bor kompleks sentezi amacıyla yapılacak deneysel çalışmalarda tercih edilme önceliğinin sırasıyla; mannitol, glikoz, laktoz, gliserol ve monoetilen glikol şeklinde olacağı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca sentezlenme ihtimali daha yüksek olan en kararlı ve stabil ürünlerin 1/1 stokiyometrik oranlara sahip moleküllerin olduğu tespit edilmiştir. Teorik sonuçlara ilaveten farklı iki sıcaklık koşullarında sentezlenen ürünlere dair elde edilen deneysel sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

1. Deneysel çalışmalar sonucu sentezlenen ürünlerin fiziksel görüntüleri şekil 4.12’de sunulmuştur. Şekil 4.12’de 80 °C sıcaklıkta sentezlenen ürünler siyah renk rakam/harfle, 100 °C sıcaklıkta sentezlenen ürünler ise kırmızı renk rakam/harfle adlandırılmışlardır. Sunulan fiziksel görüntüler incelendiğinde; borik asit-monoetilen glikol karışımından sentezlenen ürünlerin büyük oranda beyaz kristal toz halde, borik asit-gliserol karışımından sentezlenen ürünlerin çökelti elde edilemeden şeffaf halde, borik asit-mannitol ve borik asit-laktoz karışımından sentezlenen ürünlerin tamamının beyaz kristal toz halde, borik asit-glikoz karışımından sentezlenen ürünlerin ise tamamının sarımsı kristal toz halde olduğu görülmektedir. Borik asit ve gliserolün kullanıldığı çalışmalarda ürünlerin jelatinimsi hali, borik asit ve glikozun kullanıldığı çalışmalarda ise ürünlerin yapışkan özelliği dikkatimizi çekmiştir. Sağlıklı mukayese yapabilmek için her bir polioller bileşiği aynı sıcaklıkta sentezlenmiştir. Daha verimli ürün sentezine yönelik olarak, çalışılan sıcaklık değerleri dışında kullanılan her bir polioller için farklı sıcaklıkların varlığı araştırılabilir. Yapılan bu çalışmada bor-polioller kompleks sentezi için sıcaklık gibi reaksiyona etki eden deneysel koşulların araştırılması amaçlanmadığı için bu kapsamda herhangi spesifik deneysel bir çalışma yapılmamıştır. Buna ilişkin literatür araştırması yapıldığında; Sudoh vd. (2007) tarafından borik asit ve glikozdan bor karbür

sentezinin araştırıldığı çalışmada sıcaklığın 120 °C, Kakiage vd. (2011) tarafından borik asit-gliserol ürününden düşük sıcaklıkta bor karbür tozunun sentezinin araştırıldığı çalışmada sıcaklığın 150 °C, Tahara vd. (2013) tarafından borik asit-gliserol ürününden yola çıkılarak tartarik asitin bor karbür sentezine etkisinin araştırıldığı çalışmada ise sıcaklığın 100-150 °C arasında tercih edildiği bilgilerine ulaşılmıştır.

2. Sentezlenerek Ek 1’de görülen her bir ürünün pH değeri değerlendirilmek üzere çizelge 5.1’de verilmiştir.

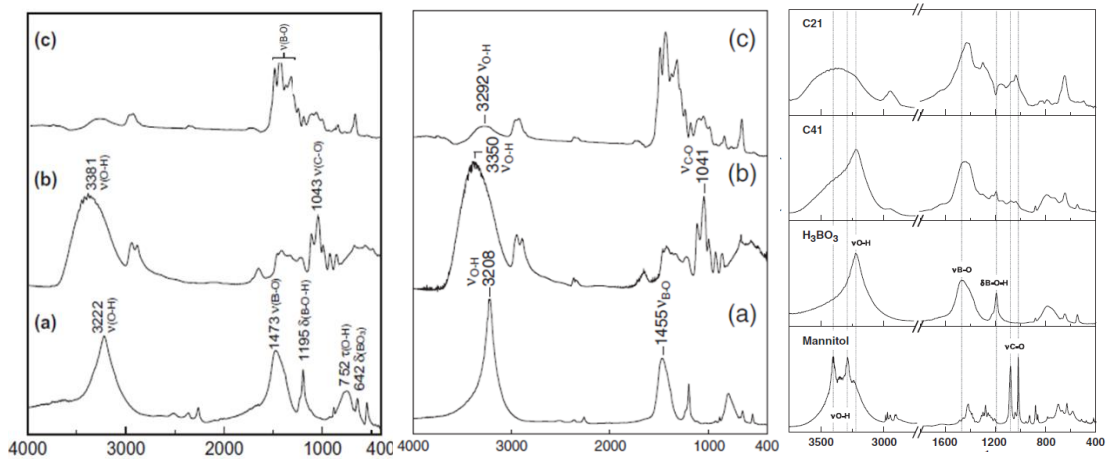
Çizelge 5. 1 Sentezlenen ürünlerin 120. dakikadaki pH değerleri

	Ürün Adı	Sıcaklık (°C)	pH		Ürün Adı	Sıcaklık (°C)	pH
BA-MEG	1a	80	3,61	BA-Glikoz	4a	80	2,40
		100	3,89			100	2,72
	1b	80	3,51		4b	80	2,51
		100	3,77			100	2,54
	1c	80	3,63		4c	80	2,72
		100	3,52			100	2,03
	1d	80	3,55		4d	80	2,76
		100	3,70			100	2,60
BA-Gliserol	2a	80	2,52	BA-Laktoz	5a	80	3,30
		100	3,22			100	3,03
	2b	80	2,94		5b	80	3,05
		100	3,08			100	2,76
	2c	80	3,28		5c	80	3,16
		100	3,18			100	3,03
	2d	80	3,11		5d	80	3,04
		100	3,15			100	2,96
BA-Mannitol	3a	80	çökelti				
		100	1,78				
	3b	80	çökelti				
		100	1,97				
	3c	80	1,94				
		100	2,03				
	3d	80	1,96				
		100	1,95				

Çalışılan moleküllerin literatür pH değerleri borik asit (5,1), monoetilen glikol (5,5-8,0), gliserol (6,0-7,0), mannitol (6,3), glikoz (6,94-7,84) ve laktoz (6,7-6,9) çizelge 2.4’de sunulmuştur. Çizelge 5.1 incelendiğinde ise karışımlara ait en yüksek pH değerinin 3,89 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç moleküllerin ham hallerine göre tüm karışımlarda pH değerlerinin düştüğünü gösterir. Ayrıca bu

sonuç kompleksleşme reaksiyonlarının gerçekleştiğine ve asidik esterlerin oluştuğuna dair güçlü bir göstergedir. Yine aynı çizelgeden genel olarak; borik asit-monoetilen glikol, borik asit-gliserol ve borik asit mannitol için 80 °C sıcaklıkta elde edilen karışımların, borik asit-laktoz için ise 100 °C sıcaklıkta elde edilen karışımların daha asidik olduğu görülmektedir. İlaveyen aynı tür karışımlar için 80 °C ve 100 °C deki pH değerlerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiş olup sentez sıcaklığının ürün pH değerlerinde çok büyük değişikliklere neden olmadığı anlaşılmıştır. Elde edilen pH sonuçları neticesinde bor kompleks sentezi için mannitolün seçimiyle en asidik çözeltilerin oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca en iyi çökelti oluşumu sağlayan molekülün mannitol olduğu ve kristallendirme aşamasına geçmeden evvel yarım saatlik çalkalama süresinin 15. dakikasında çözeltide tamamen çökme olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle 80 °C'deki borik asit-mannitol çözeltilerinin (3a ve 3b) 15. dakikadan sonra pH ölçümleri yapılamamıştır. Ortalama çözelti pH değerleri baz alındığında bor-poliol kompleks sentezi için ideal molekül sıralamasının sırasıyla; mannitol, glikoz, laktoz, gliserol ve monoetilen glikol şeklinde olacağı değerlendirilmektedir.

3. Sentezlenen ürünlerin FTIR spektrumlarının yorumlanması için elde edilen bazı literatür bilgileri aşağıda sunulmuştur.



Şekil 5. 1 (1) Borik asit (a), gliserol (b), ürüne ait (c) (Tahara vd. 2013'den değiştirilerek alınmıştır), (2) Borik asit (a), gliserol (b), ürüne ait (c) (Kakiage vd. 2011), (3) Mannitol, borik asit, C41 (4 mol borik asit, 1 mol mannitol) ve C21 (2 mol borik asit, 1 mol mannitol) ürünlerine ait FTIR spektrumları (Kakiage vd. 2012)

Şekil 5.1’de sunulan literatür verileri, ayrıca Mondal ve Banthia (2007) ve Schmidt vd. (2021) tarafından yapılan çalışmalarda; borik asit için O-H bağ gerilmelerinin 3000-3500 cm^{-1} , B-O trigonal asimetrik bağ gerilmelerinin 1300-1500 cm^{-1} , B-O-H torsiyon düzlemsel bağ bükülmelerinin 1150-1200 cm^{-1} ; gliserol ve mannitol molekülleri için O-H bağ gerilmelerinin 3000-3500 cm^{-1} , C-O bağ bükülmelerinin ise 1000-1100 cm^{-1} dalga sayısı aralığında absorbands verdiği aktarılmıştır. **1(c)**, **2(c)**, **(3)C41** ve **(3)C21** yoğunlaştırılmış ürünlere ait spektrumlar incelendiğinde ise 3000-3500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlemlenen O-H bağına ait gerilmelerinin başlangıç hallerine göre nispeten daha zayıf bulunduğu, borik asite ait yaklaşık 1200 cm^{-1} dalga sayısında görünen torsiyon bantlarının ise kaybolduğu ifade edilmiştir. İlaveten 1400-1500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında karmaşık absorbands pikleri gözlemlenmiştir. Bu sonuçların borik asitle hidroksil grubuna sahip moleküller arasında dehidratasyon ile hazırlanmış yoğun ürünlere borat ester bağlarının (B-O-C) oluştuğunun bir göstergesi olduğu savunulmuştur. Aktarılan literatür çalışmaları ve yorumları göz önünü alınarak ek-2’de FTIR spektrumları verilen ürünlere ait değerlendirmeler aşağıda sunulmuştur.

Borik asit ve monoetilen glikol molekülleri arasında 80 °C ve 100 °C’de sentezlenen “1a” ve “1b” ürünlerinde başlangıç hallerine göre 3000-3500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında O-H bağ gerilmelerine ait absorbandsların azaldığı, 1200-1400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ise karmaşık absorbands piklerinin ciddi derecede arttığı gözlenmiştir. Her iki sıcaklıkta sentezlenen “1c” ürününe ait spektrumda ise 1200-1400 ve 3000-3500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında absorbands artışı gözlenmiştir. 80 °C sentezlenen “1d” ürününe ait 1200-1400 ve 3000-3500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında absorbands artışı gözlenirken, 100 °C sentezlenen ürüne ait 3000-3500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında absorbands azalışı, 1200-1400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ise karmaşık absorbands piklerinin artışı gözlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak; çalışılan sıcaklıklar için “1a” ve “1b” ürünlerinde bor ester bağlarının oluştuğu, her iki sıcaklıkta sentezlenen “1c” ürünlerinde ve 80 °C sentezlenen “1d” ürünüde istenilen bor ester bağlarının elde edilemediği, ancak 100 °C sentezlenen “1d” ürünü spektrumunda bor ester bağlarına ait

özelliklerin görüldüğü tespit edilmiştir. Nihai olarak 80 °C ve 100 °C içinde borik asit-monoetilen glikol molekülleri arasında en iyi karakteristik bor ester bağlarını yansıtan ürünlerin “1b” ürünlerinin (*1 mol borik asit: 2 mol monoetilen glikol*) olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Borik asit ve gliserol molekülleri arasında 80 °C ve 100 °C’de sentezlenen “2a” ve “2b” ürünlerinde başlangıç hallerine göre 3000-3500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında O-H bağ gerilmelerine ait absorbanların azaldığı, 1200-1400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ise karmaşık absorban piklerinin arttığı gözlenmiştir. Her iki sıcaklıkta sentezlenen “2c” ve “2d” ürünlerine ait spektrumlarda ise 3000-3500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında absorban artışı gözlenirken, yaklaşık 1417 cm⁻¹ dalga sayısında karmaşık olmayan tek tepeli B-O bağ gerilmesi pikine ait absorban artışı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan “2a” ve “2b” ürünlerinin ester bağ özelliklerini yansıttığı ancak “2c” ve “2d” ürünlerinin yansıtmadığı değerlendirilmiştir. Nihai olarak borik asit-gliserol molekülleri arasında en iyi karakteristik bor ester bağlarını yansıtan ürünün 100 °C’de sentezlenen “2a” ürünü (*1 mol borik asit: 1 mol gliserol*) olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Borik asit ve mannitol molekülleri arasında 80 °C ve 100 °C’de sentezlenen “3a” ürününde başlangıç haline göre 3000-3500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında O-H bağ gerilmelerine ait absorbanların kısmen azaldığı, 1200-1400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ise karmaşık absorban piklerinin kısmen arttığı gözlenmiştir. 100 °C’de sentezlenen “3c” ürününde 3000-3500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında absorban azalışı gözlenirken, 80 °C’de sentezlenen üründe absorban artışı gözlenmiştir. Ayrıca her iki sıcaklıkta da 1200-1400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında karmaşık piklerin artışı belirlenmiştir. “3d” ürünü için her iki sıcaklıkta 3000-3500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında O-H bağ gerilmelerine ait absorbanların çok fazla değişiklik göstermediği ve piklerin dalga sayılarında değişikliklerin olduğu, 1200-1400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ise kısmen karmaşık pik artışlarının meydana geldiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlardan her iki sıcaklık içinde “3a” ürünlerinin ve 100 °C’de sentezlenen “3c” ürününün ester

bağ özelliklerini yansıttığı, diğer ürünlerin ise ester bağ özelliklerini çok fazla yansıtmadığı değerlendirilmiştir. Nihai olarak borik asit-mannitol molekülleri arasında en iyi karakteristik bor ester bağlarını yansıtan ürünün her iki sıcaklıkta da sentezlenen “3a” ürünleri (*1 mol borik asit: 1 mol manitol*) olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Borik asit ve glikoz molekülleri arasında 80 °C ve 100 °C’de sentezlenen “4a” ürünlerine ait 3000-3500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında O-H bağ gerilme absorbanlarının borik asit pikine göre azaldığı, glikoz pikine göre arttığı ve 1200-1400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında karmaşık absorban piklerinin kısmen arttığı gözlenmiştir. Her iki sıcaklıkta sentezlenen “4b” piklerinin ise spektrumun iki tarafında da başlangıç hallerine göre çok fazla bir değişiklik göstermediği görülmüştür. 100 °C’de sentezlenen “4c” ürününün “4a” ürünüyle benzer spektrum verdiği ve 80 °C’de sentezlenen ürüne ait O-H gerilme pikinin ciddi derecede arttığı ayrıca her iki sıcaklıkta da 1200-1400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ürünlere ait istenen karmaşık absorban piklerinin beklenen düzeyde elde edilemediği belirlenmiştir. Her iki sıcaklıkta sentezlenen “4d” ürünlerinde ise başlangıç hallerine göre 3000-3500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında O-H bağ gerilmelerine ait absorbanların ciddi düzeyde arttığı, 1200-1400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ise karmaşık absorban piklerinin tatmin edici düzeyde olmadığı görülmüştür. Elde edilen spektrumlardan yola çıkılarak sentezlenen “4b”, “4c” ve “4d” ürünlerinin beklenen ester bağ özelliklerini çok fazla yansıtmadığı değerlendirilmiştir. Diğer taraftan borik asit-glikoz molekülleri arasında en iyi karakteristik bor ester bağlarını yansıtan ürünün her iki sıcaklıkta da sentezlenen “4a” ürünleri (*1 mol borik asit: 1 mol glikoz*) olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Borik asit ve laktoz molekülleri arasında 80 °C ve 100 °C’de sentezlenen “5a” ve “5d” ürünlerine ait 3000-3500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında O-H bağ gerilme absorbanlarının borik asit pikine göre azaldığı, laktoz pikine göre arttığı ve yaklaşık 1018 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında keskin absorban pikinin meydana geldiği görülmüştür. Her iki sıcaklıkta da sentezlenen “5b” ürünlerine ait 3000-

3500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında O-H bağ gerilmelerine ait absorbanların ise ciddi düzeyde arttığı belirlenmiştir. 80 °C’de sentezlenen “5c” ürününün “5b” ürünleriyle benzer spektrum verdiği, 100 °C’de sentezlenen “5c” ürününün ise “5a” ürünüyle benzer spektrum verdiği gözlenmiştir. Elde edilen spektrumlardan yola çıkılarak sentezlenen “5b”, “5c” ve “5d” ürünlerinin beklenen ester bağ özelliklerini çok fazla yansıtmadığı değerlendirilmiştir. Diğer taraftan borik asit-laktoz molekülleri arasında en iyi karakteristik borat ester bağlarını yansıtan ürünün her iki sıcaklıkta da sentezlenen “5a” ürünleri (1 mol borik asit: 1 mol laktoz) olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

4. Bor karbür üretimine yönelik yoğunlaştırılmış bir ürün kullanmanın en büyük yararı bor ve karbon kaynaklarının yüksek dağılılabirliğidir; B-C-O bağlarının oluşumu borik asit ve bir poliolün moleküler düzeyde dağılmasına neden olur. Yoğunlaştırılmış ürünlerin SEM görüntülerinde üç boyutlu ve sürekli yapı gözlenir. Böyle bir yapı spinodal ayrışma (*kararsız bir fazın ayrışması*) ile elde edilen tipik bir ürüne aittir (Tahara vd. 2013). Literatür bilgisi doğrultusunda ek-3’de sunulan SEM görüntülerine yönelik değerlendirmeler aşağıda verilmiştir.

Sıvı halde bulunan monoetilen glikol ve kristal halde bulunan borik asit moleküllerinden farklı sıcaklıklarda sentezlenen ürünler göz önüne alındığında; 80 °C’de sentezlenen “1a” ürününün morfolojik yapısının kristal ve toz halde olmadığı, 80 °C’de sentezlenen diğer ürünlerin ve 100 °C’de sentezlenen bütün ürünlerin ise üç boyutlu sürekli yapılara sahip oldukları gözlenmiştir. Fiziksel olarak sıvı halde bulunan gliserol ve kristal halde bulunan borik asit moleküllerinden sentezlenen tüm ürünlerin morfolojik yapılarının kristal halde olmadığı, saydam yapılı partiküllerden meydana geldiği görülmüştür. Katı halde bulunan mannitol, glikoz ve laktoz molekülleri ile kristal tanecikli halde bulunan borik asit moleküllerinden sentezlenen ürünlerin morfolojik yapılarının üç boyutlu ve sürekli halde elde edildiği, 200 µm ve 30 µm’den alınan SEM görüntülerinin birbirlerine benzediği görülmüştür.

Gerçekleştirilen kuantum mekaniksel ve deneysel çalışmalar bir arada değerlendirildiğinde; bor kompleks sentezlenmesi amacıyla yapılacak çalışmalarda moleküllerin tercih edilme öncelik sırasının “mannitol- glikoz- laktoz- gliserol- monoetilen glikol” şeklinde olması gerektiği ayrıca teorik çalışmalardan ise 1/1 stokiyometrik oranların tercih edilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Ürünlere ait FTIR sonuçları göz önüne alındığında; monoetilen glikol molekülünün kullanıldığı karışımlarda “1b”, gliserol molekülünün kullanıldığı karışımlarda “2a”, mannitol molekülünün kullanıldığı karışımlarda “3a”, glikoz molekülünün kullanıldığı karışımlarda “4a”, laktoz molekülünün kullanıldığı karışımlarda ise “5a” ürünlerinin beklenen spektrumlara daha uygun spektrumlar verdiği tespit edilmiştir. Bu deneysel veriler stokiyometrik oranların genel olarak 1/1 şeklinde tercih edilmesi gerektiğini göstermiştir. Deneysel sonuçlar elde edilen teorik verileri doğrulamıştır. Ancak, kimyasal olarak moleküler yapı aydınlatılmasına yönelik NMR gibi daha kapsamlı ve detaylı bir karakterizasyon işlemi yapılmadığından deneysel moleküler yapıları şekil 4.7, şekil 4.8, şekil 4.9, şekil 4.10 ve şekil 4.11’de sunulan teorik molekül yapılarıyla mukayese edilememiştir.

Bu sonuçlara tercih edilen çalışma koşulları kapsamında ulaşıldığı, sıcaklık başta olmak üzere basınç, değişken kütleli bileşimler gibi farklı etkenlerin değiştirilmesiyle alternatif ve daha verimli sentez koşullarının geliştirilebileceği göz ardı edilmemelidir.

KAYNAKLAR

- Abrahamson, A. 2015. Galactose in dairy products. Master Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Faculty of Natural Resources and Agricultural Sciences Department of Food Science. Uppsala, Sweden.
- Anonim. 2004. Tübitak Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları 2003-2023 Strateji Belgesi, 22, 33, 64, 114 s., Ankara.
- Anonim. 2020a. Web Sitesi: <https://www.boren.gov.tr/sayfa/tarihce/21>, Erişim Tarihi: 02.10.2020.
- Anonim. 2020b. Web Sitesi: <https://tr.wikipedia.org/wiki/glukoz>, Erişim Tarihi: 27.11.2020.
- Anonim. 2021a Web Sitesi: [https://www.coursehero.com/enerji dönüşümleri ve genel enerji çözümlemesi](https://www.coursehero.com/enerji-donuisimleri-ve-genel-enerji-chozumlemesi), Erişim Tarihi: 13.02.2021.
- Anonymous. 2020a. Web Sitesi: <https://en.wikipedia.org/wiki/polyol>, Erişim Tarihi: 26.11.2020.
- Anonymous. 2020b. Web Sitesi: <https://www.meglobal.biz/>, Erişim Tarihi: 26.11.2020
- Anonymous. 2020c. Web Sitesi: https://www.zigya.com/study/book?class=12&board=cbse&subject=chemistry&book=chemistry+ii&chapter=biomolecules&q_type=&q_topic=carbohydrates&q_category=&question_id=chen12075712, Erişim Tarihi: 27.11.2020
- Anonymous. 2020d. Web Sitesi: <http://www.futura-sciences.us/dico/d/biology-lactose-50006365/>, Erişim Tarihi: 27.11.2020
- Ayaz, S. 2006. Borik asit esterlerinin üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya.
- Ayşakar, E. 2019. Turna yemişi, zerdeçal ve çilek meyvelerinin antioksidan özelliklerinin hesaplamalı kimya yöntemleri ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya.
- Azevedo, M. C. C. and Cavaleiro, A. M. 2012. The acid–base titration of a very weak acid: boric acid. Journal of Chemical Education, 89(6), 767-770.
- Bai, C., Guo, M., Liu, Z., Wu, Z. and Li, Q. 2018. A novel method for removal of boron from aqueous solution using sodium dodecyl benzene sulfonate and d-mannitol as the collector, Desalination, 431, 47-55.

- Bai, C., Wu, Z., Ye, Z., Liu, H., Liu, Z., Zhang, Z., Li, Q., Li, J. and Whang, Z. 2019. Influence of the pH in reactions of boric acid/borax with simple hydroxyl compounds: Investigation by Raman spectroscopy and DFT calculations. *ChemistrySelect*, 4(48), 14132-14139.
- Barba, V., Höpfl, H., Farfan, N., Santillan, R., Beltran, H. I. and Rivera, L. S. Z. 2004. Boron–nitrogen macrocycles: A new generation of calix[3]arenes. *Chemical Communications*, (24), 2834-2835.
- Becke, A. D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098.
- Belcher, R., Tully G. W. and Svehla, G. 1970. A comparative study of various complexing agents (polyols) used in the titration of boric acid. *Analytica Chimica Acta*, 50(2), 261-267.
- Bilgiç, M. ve Dayik, M. 2013. Borun özellikleri ve tekstil endüstrisinde kullanımıyla sağladığı avantajlar. *Electronic Journal of Vehicle Technologies/Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(2).
- Böeseken, J. 1949. The use of boric acid for the determination of the configuration of carbohydrates. *Advances in Carbohydrate Chemistry*, Elsevier, 4, 189-210.
- Check, C. E., Faust, C. E., Bailey, J. M., Wright, B. J., Gilbert, T. M. and Sunderlin, L. S. 2001. Addition of polarization and diffuse functions to the LANL2DZ basis set for P-Block elements. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(34), 8111-8116.
- Christinat, N., Scopelliti, R. and Severin, K. 2004. A new method for the synthesis of boronate macrocycles. *Chemical Communications*, 10, 1158-1159.
- Civelekoğlu, H., Tolun, R. ve Bulutçu, N. 1987. *İnorganik Teknolojiler*. İTÜ Ofset Atölyesi, İstanbul.
- Csuk, R., Hönig H. and Romain, C. 1982. Stabilitätsuntersuchungen an Bor-Stickstoff-Sauerstoff-Heterocyclen mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie." *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 113(8-9), 1025-1035.
- Csuk, R., Hönig, H., Weidmann, H. and Zimmerman, H. K. 1984. Aminoalkoholester von Hydroxyboranen, 10. Mitt. Tetracyclin-Bor-Mannich-Basen als potentielle Antitumorwirkstoffe. *Archiv der Pharmazie*, 317(4), 336-339.
- Csuk, R., Müller, N., Sterk, H. 1985. ¹⁵N- und ¹¹B-NMR-untersuchungen an 8-gliedrigen Bor-Stickstoff-Sauerstoff-Heterocyclen. *Zeitschrift für Naturforschung*, 40(7), 987-989.

- Çağlar, M. Y., Demirci, M. Y., Şahiner, A., Çakır, B. ve Çağlar, A. F. 2019. "Gıda analizlerinde kullanılan spektroskopik teknikler. Academic Food Journal/Akademik Gıda Dergisi, 17(1),121-130.
- D'souza, F., Smith P. M., Zangler, M. E., McCarty A. L., Itou, M., Araki, Y. and Ito, O. 2004. Energy transfer followed by electron transfer in a supramolecular triad composed of boron dipyrin, zinc porphyrin, and fullerene: A model for the photosynthetic antenna-reaction center complex. Journal of the American Chemical Society, 126(25), 7898-7907.
- Davis, L., Guidry R. M., Williams, J. R., Dewar, M. J. S. and Rzepo H. S. 1981. MNDO calculations for compounds containing aluminum and boron. Journal of Computational Chemistry, 2(4), 433-445.
- Delta, E. 2010. Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyon Teori metotlarıyla dihidroksikinon molekülünün izomerlerinin titreşimsel analizleri ve temel hal konformasyonları. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı. Isparta.
- Desiraju, G. R. 1995. Supramolecular synthons in crystal engineering—A new organic synthesis. Angewandte Chemie International Edition, 34(21), 2311-2327.
- Dewar, M. J., McKee M. L. and Rzepa, H. S. 1978. Mndo parameters for third period elements. Journal of the American Chemical Society, 100(11), 3607-3607.
- Dewar, M. J. and Thiel, W. 1977. Ground states of molecules. 38. The mndo method. Approximations and parameters. Journal of the American Chemical Society, 99(15), 4899-4907.
- Du, X., Meng, J., Xu, R., Shi, Q. and Zhang, Y. 2015. Polyol-grafted polysulfone membranes for boron removal: Effects of the ligand structure. Journal of Membrane Science, 476, 205-215.
- Durant, J. L. 1996. Evaluation of transition state properties by Density Functional Theory. Chemical Physics Letters, 256(6), 595-602.
- Dydo, P. 2013. The influence of d-mannitol on the effectiveness of boric acid transport during electrodialytic desalination of aqueous solutions. Journal of Membrane Science, 429, 130-138.
- Dydo, P., Nems I. and Turek, M. 2012. Boron removal and its concentration by reverse osmosis in the presence of polyol compounds. Separation and Purification Technology, 89, 171-180.
- Dydo, P., Turek, M. and Milewski, A. 2014. Removal of boric acid, monoborate and boron complexes with polyols by reverse osmosis membranes. Desalination, 334(1), 39-45.

- Elbeyli, İ. Y. 2000. Boraks ve borik asit katı atıklarında ortaya çıkan katı atıkların sanayiide değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Entwistle, C. D. and Marder, T. B. 2002. Boron chemistry lights the way: Optical properties of molecular and polymeric systems. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(16), 2927-2931.
- Erdem, S. S. 2006. Hesapsal organik kimya ders notları. Marmara üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Organik Kimya Programı, İstanbul.
- Erşan, A. C. 2015. Farklı bor ve çinko kaynaklarından ultrasonik yöntem ile çinko borat üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Foresman, J. and Frish, E. 1996. *Exploring chemistry*. Gaussian inc., pittsburg, USA.
- Fujita, N., Shinkai, S. and James, T. D. 2008. Boronic acids in molecular self-assembly. *Chemistry – an Asian Journal*, 3(7), 1076-1091.
- Gao, S., Li, X., Wang, S., Xing, P. and Yang, G. 2019. A low cost, low energy, environmentally friendly process for producing high-purity boron carbide. *Ceramics International*, 45(3), 3101-3110.
- Geffen, N., Semiati, R., Eisen, M. S., Balazs, Y., Katz, I. and Dosoretz, C. G. 2006. Boron removal from water by complexation to polyol compounds. *Journal of Membrane Science*, 286(1-2), 45-51.
- Greenwood, N. N. and Earnshaw, A. 1997. *Chemistry of the elements*, 1997. Buterworth, Great Britain.
- Günay, N., Pir, H. ve Atalay, Y. 2011. L-asparaginyum pikrat molekülünün spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, 1, 15-32.
- Hansen, T. S., Mielby, J. and Riisager, A. 2011. Synergy of boric acid and added salts in the catalytic dehydration of hexoses to 5-hydroxymethylfurfural in water. *Green Chemistry*, 13(1), 109-114.
- Hawthorne, M. F. and Lee, M. W. 2003. A critical assessment of boron target compounds for boron neutron capture therapy. *Journal of Neuro-Oncology*, 62(1), 33-45.
- Hehre, W. J. 2003. *A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations*, Wavefunction Irvine, ISBN 1-890661-18-X, USA.

- Hertwig, R. H. and Koch, W. 1997. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP?. *Chemical Physics Letters*, 268(5-6), 345-351.
- Heydari, Z. (2018). The study of dissolution boric acid in different temperatures: A dft study. *International Journal of New Chemistry*, 5(4), 140-147.
- Hısım, S. 2009. Bor minerallerinden çıkılarak çeşitli borik asit esterlerinin sentezlenmesi ve yapılarının tayini. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antalya.
- Hilal, N., Kim, G. J. and Somerfield, C. 2011. Boron removal from saline water: A comprehensive review. *Desalination*, 273(1), 23-35.
- Hollander, M. and Rieman, W. 1945. Titration of boric acid in presence of mannitol. *Industrial & engineering Chemistry Analytical Edition*, 17(9), 602-603.
- Joubert, D. 1998. *Density Functionals: Theory and Applications*. Berlin, Proceedings of the 10th Chris Engelbrecht Summer School in Theoretical Physics, South Africa.
- Kakiage, M., Tahara, N., Yanase, I. and Kobayashi, H. 2011. Low-temperature synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid–glycerin product. *Materials Letters*, 65(12), 1839-1841.
- Kakiage, M., Tominaga, Y., Yanase, I. and Kobayashi, H. 2012. Synthesis of boron carbide powder in relation to composition and structural homogeneity of precursor using condensed boric acid–polyol product. *Powder Technology*, 221, 257-263.
- Kalafatoğlu, İ. E. ve Örs, S. N. 2003. 21. Yüzyılda bor teknolojileri ve uygulamaları. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(1), 59-71.
- Kalsoom, U., Benett, I. J. and Boyce, M. C. 2016. A review of extraction and analysis: methods for studying osmoregulants in plants. *Journal of Chromatogr separation Techniques*, 7(315), 2.
- Karaağaç, K. 2019. Homotrinükleer boroksin gruplu bor komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve biyolojik aktivitesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Karaçay, E. 2008. Bor karbür üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Ankara.
- Kılıç, E., Köseoğlu F. and Yılmaz, H. 1998. *Enstrümental Analiz İlkeleri*. 6. Baskıdan çeviri, Bilim Yayıncılık, Ankara.

- Kılıç, G. B. and Karahan, A. G. 2010. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve laktik asit bakterilerinin tanısında kullanılması. *Gıda*, 35(6), 445-452.
- Koopmans, T. 1934. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. *Physica*, 1(1-6), 104-113.
- Kurtuluş, F. D. 2003. Bazı metal içerikli, borat, fosfat ve borfosfat bileşiklerinin hidrotermal ve mikrodalga enerji yöntemleri ile sentezlenmesi ve karakterizasyonu. Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya.
- Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. 1988. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density." *Physical Review B*, 37(2), 785.
- Levine, I. N. and Hinde, R. 2000. Chemical education today-book & media reviews-quantum chemistry. *Journal of Chemical Education*, 77(12), 1564-1564.
- Lewars, E. G. 2003. *Computational Chemistry. Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, Springer, 318.
- Liu, Z. Q., Fang, Q., Cao, D. X., Wang, D. and Xu, G. B. 2004. Triaryl boron-based A- π -A vs triaryl nitrogen-based D- π -D quadrupolar compounds for single-and two-photon excited fluorescence. *Organic Letters*, 6(17), 2933-2936.
- Lopalco, A., Stella, V. J. and Thompson W. H. 2018. Origins, and formulation implications, of the pKa difference between boronic acids and their esters: A Density Functional Theory study. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 124, 10-16.
- Marco-Dufort, B. and Tibbitt, M. 2019. Design of moldable hydrogels for biomedical applications using dynamic covalent boronic esters. *Materials Today Chemistry*, 12, 16-33.
- Mondal, S. and Banthia, A. K. 2005. Low-temperature synthetic route for boron carbide. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 287-291.
- Nickerson, R. 1968. The combining ratio of boric acid and alkali borate with mannitol. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 30(6), 1447-1455.
- Özkan, S. G. 1994. Flotation studies of colemanite ores from the emet deposits of turkiye, University of Birmingham.
- Ölüç, İ. B. 2020. Fındık bitkisinin antioksidan aktivitesinin hesaplamalı kimya yöntemleri ile tespit edilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Üsküdar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilim Dalı, İstanbul.

- Örnek, M. 2019. Tetrazol, tiyazol, triazin ve siklobütül içeren tek kristal yapıların deneysel ve hesaplamalı kimya yöntemleriyle aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Çankırı.
- Özkan, Ş. G, Çebi, H., Delice, S. ve Doğan, M. 1997. Bor minerallerinin özellikleri ve madenciliği, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17, Etibank Bor Araştırma Merkezi, 224-228, İzmir.
- Pagliari, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M. and Pina, C. D. 2007. From glycerol to value-added products. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(24), 4434-4440.
- Pagliari, M. and Rossi, M. 2008. *The future of glycerol*. RSC Publishing.
- Pappin, B., Kiefel, M. J. and Houston, T. A. 2012. Boron-carbohydrate interactions. *Carbohydrates-Comprehensive Studies on Glycobiology and Glycotechnology*, Intech, Rijeka, Croatia
- Parlatıcı, P. 2014. Glukoz analizi için polimer esaslı optik sensör geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul.
- Parr, R. G. 1980. Density functional theory of atoms and molecules. *Horizons of Quantum Chemistry*, Springer, 3, 5-15.
- Parr, R. G. and Weitao, Y. 1989. *Density functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1, 989, New York, ABD.
- Pearson, R. G. 1988. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorganic Chemistry*, 27(4), 734-740.
- Pekdemir, A. D. 2018. Borik asit ve poliollerden düşük sıcaklıkta bor karbür tozlarının hazırlanması ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 178.
- Perdew, J. P., Burke, K. and Wang, Y. 1996. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B*, 54(23), 16533.
- Perks, C. A, Mill A. J, Constantine, G., Harrison, K. G. and Gibson, A. B. 1988. A review of boron neutron capture therapy (bnct) and the design and dosimetry of a high-intensity, 24 keV, neutron beam for BNCT research. *The British Journal of Radiology*, 61(732), 1115-1126.
- Peters, J. A. 2014. Interactions between boric acid derivatives and saccharides in aqueous media: Structures and stabilities of resulting esters. *Coordination Chemistry Reviews*, 268, 1-22.

- Petrucci, R. H., Harwood, W. S. and Herring, F. G. 2008. Genel Kimya İlkeler ve Modern Uygulamalar 2, Sekizinci Baskıdan Çeviri, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Pichierri, F. 2017. Molecular triskelions: Structure and bonding in the perhalogenated analogues of boric acid, X_3BO_3 (x= F, Cl, Br, I). Structural Chemistry, 28(1), 213-223.
- Pizzorno, L. 2015. Nothing boring about boron. Integrative Medicine: A Clinician's Journal, 14(4), 35.
- Pople, J. A. and Segal, G. A. 1965. Approximate self-consistent molecular orbital theory. II. Calculations with complete neglect of differential overlap. The Journal of Chemical Physics, 43(10),136-151.
- Reyes, H., Munoz, B. M., Farfan, N., Santillan, R., Lima, S. R., Lacroix, P. G. and Nakatini, K. 2002. Synthesis, crystal structures, and quadratic nonlinear optical properties in a series of push-pull boronate derivatives. Journal of Materials Chemistry, 12(10), 2898-2903.
- Rivera, J. M., Rincon, S., Farfan, N. and Santillan, R. 2011. Synthesis, characterization and x-ray studies of new chiral five-six-membered ring, [4.3.0] heterobicyclic system of monomeric boronates. Journal of Organometallic Chemistry, 696(11-12), 2420-2428.
- Sarikaya, Y. 2004. Fizikokimya. Genişletilmiş 12. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sayın, K. 2014. Hesaplamalı kimya yöntemleri ile bazı platin(II) oksim komplekslerinin moleküler yapısının ve moleküler özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sivas.
- Sayın, K. 2017. Hesaplamalı kimya yöntemleriyle bazı bor komplekslerinin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sivas.
- Sayın, K. and Karakaş, D. 2017. Theoretical study on the antitumor properties of Ru (II) complexes containing 2-pyridyl, 2-pyridine-4-carboxylic acid ligands. Journal of Molecular Structure, 1149, 473-486.
- Sayın, K., Karakaş, D., Kariper, S. E. and Sayın, T. A. 2018. Computational study of some fluoroquinolones: Structural, spectral and docking investigations. Journal of Molecular Structure, 1156, 172-181.
- Schmidt, M. P., Siciliano, S. D. and Peak, D. 2021. The role of monodentate tetrahedral borate complexes in boric acid binding to a soil organic matter analogue. Chemosphere, 276, 130150.

- Shvarts, E. M., Ignash, R. T. and Belousova, R. G. 2005. Reactions of polyols with boric acid and sodium monoborate. *Russian Journal of General Chemistry*, 75(11), 1687-1692.
- Silva, M. B., Santos R. C. R., Cunha, A. M., Valentini, A., Pessoa, O. D. L., Caetano, E. W. S. and Freire, V. N. 2016. Structural, electronic, and optical properties of bulk boric acid 2A and 3T polymorphs: Experiment and Density Functional Theory Calculations. *Crystal Growth & Design*, 16(11), 6631-6640.
- Sivkov, A., Rakhmatullin, I., Shanenkov, I. and Shanenkova, Y. 2019. Boron carbide b4c ceramics with enhanced physico-mechanical properties sintered from multimodal powder of plasma dynamic synthesis. *International Journal of Refractory meTals and Hard Materials*, 78, 85-91.
- Soloway, A. H., Tjarks, W., Barnum, B. A., Rong, F. G., Barth, R. F., Codogni, I. M. and Wilson, J. G. 1998. The chemistry of neutron capture therapy. *Chemical Reviews*, 98(4), 1515-1562.
- Sökmen, N. and Büyükakıncı, B. Y. 2018. The usage of boron/boron compounds in the textile industry and its situation in Turkey. *CBU International Conference Proceedings*, 6, 1158-1165.
- Springsteen, G. and Wang, B. 2002. A detailed examination of boronic acid–diol complexation. *Tetrahedron*, 58(26), 5291-5300.
- Stahlberg, T., Rodriguez, S. R., Fristrup, P. and Riisager, A. 2011. Metal-free dehydration of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural in ionic liquids with boric acid as a promoter. *Chemistry–A European Journal*, 17(5), 1456-1464.
- Stevens, W. J., Basch, H. and Krauss, M. 1984. Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first-and second-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 81(12), 6026-6033.
- Stewart, J. J. 2007. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular Modeling*, 13(12), 1173-1213.
- Sudoh, A., Konno, H., Habazaki, H. and Kiyono, H. 2007. Synthesis of boron carbide microcrystals from saccharides and boric acid. *Tanso*, 2007(226), 8-12.
- Suri, A., Subramanian, C., Sanber, J. K. and Murthy, T. S. R. 2010. Synthesis and consolidation of boron carbide: A review. *International Materials Reviews*, 55(1), 4-40.
- Tahara, N., Kakiage, M., Yanase, I. and Kobayashi, H. 2013. Effect of addition of tartaric acid on synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid–glycerin product. *Journal of Alloys and Compounds*, 573, 58-64.

- Taşcıoğlu, S. 1992. Bor ve silisyum kimyasi, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Tian, S., Xu, K. Z., Huang, M. B., Chen, X. J., Yang, J. L. and Jia, C. C. 1999. Theoretical study on infrared vibrational spectra of boric-acid in gas-phase using density functional methods. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 469(1-3), 223-227.
- Tolun, R. 1981. Anorganik bor bileşikleri ve üretim teknolojisi. TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Mae Matbaası, Gebze, Kocaeli.
- Tunalı, N. K. ve Özkar, S. (2011). Anorganik kimya, 9. Baskı, Gazi kitabevi, Ankara.
- Tutar, N. N. 2019. 6,7-dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin korozyon inhibisyon etkinliklerinin hesaplamalı kimya yöntemleriyle incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sivas.
- Türker, L. 2004. AM1 treatment of phenylboronic acid esters of glycerol. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 676(1-3), 79-82.
- Türker, L. and Varış, S. 2014. A possible complex between tnt and epinephrine—a DFT study. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 640(2), 334-338.
- Türker, L., Varış, S. and Bayar, Ç. Ç. 2013. A theoretical study of JP-10 hydroperoxidation. *Fuel*, 104, 128-132.
- Uyar, T. and Aksoy, S. 2008. Genel kimya 2 ilkeler ve modern uygulamalar sekizinci baskıdan çeviri. Palme Yayıncılık, Ankara.
- Van hal, J. W., Ledford, J. S., and Zhang, X. 2007. Investigation of three types of catalysts for the hydration of ethylene oxide (EO) to monoethylene glycol (MEG). *Catalysis Today*, 123(1-4), 310-315.
- Wang, Z., Wu, Z., Zhank, Y. and Meng, J. 2017. Hyperbranched-polyol-tethered poly (amic acid) electrospun nanofiber membrane with ultrahigh adsorption capacity for boron removal. *Applied Surface Science*, 402, 21-30.
- Wolska, J. and Bryjak, M. 2013. Methods for boron removal from aqueous solutions-a review. *Desalination*, 310, 18-24.
- Yalçınsoy, Ö. 2020. Gliserolün katalitik termokimyasal dönüşümü ile hidrojen zengin gaz üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Yaman, H. ve Sungur, O. 2020. İleri teknoloji ihracati ve büyüme ilişkisi: OECD ülkelerine yönelik ekonometrik bir analiz. *Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 20(1), 63-80.

- Yang, Z., Li, M., Li, H., Li, H., Li, C. and Yang, B. 2020. Polycrystalline boron-doped diamond-based electrochemical biosensor for simultaneous detection of dopamine and melatonin. *Analytica Chimica Acta*, 1135, 73-82.
- Yenialaca, Ç. 2009. Bor ve kullanım alanlari. Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Fizik Eğitim Bilim Dalı, Ankara, 35s.
- Yumatov, V. D., Ilinchik, E. A. and Volkov, V. V. 2003. X-ray spectra and electronic structure of boron compounds. *Russian Chemical Reviews*, 72(12), 1011-1034.
- Zaim, Z. 2019. $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ alkilidin komplekslerinin Hesaplamalı kimya ile incelenmesi. Yüksek lisans Tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sivas.
- Zhou, Y., Fang, C., Fang, Y. and Zhu, F. 2011. Polyborates in aqueous borate solution: A raman and dft theory investigation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 83(1), 82-87.
- Zhou, R., Di, L., Wang, C., Fang, Y., Wu, J. and Xu, Z. 2014. Surface functionalization of microporous polypropylene membrane with polyols for removal of boron acid from aqueous solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(1), 11-18.

EKLER

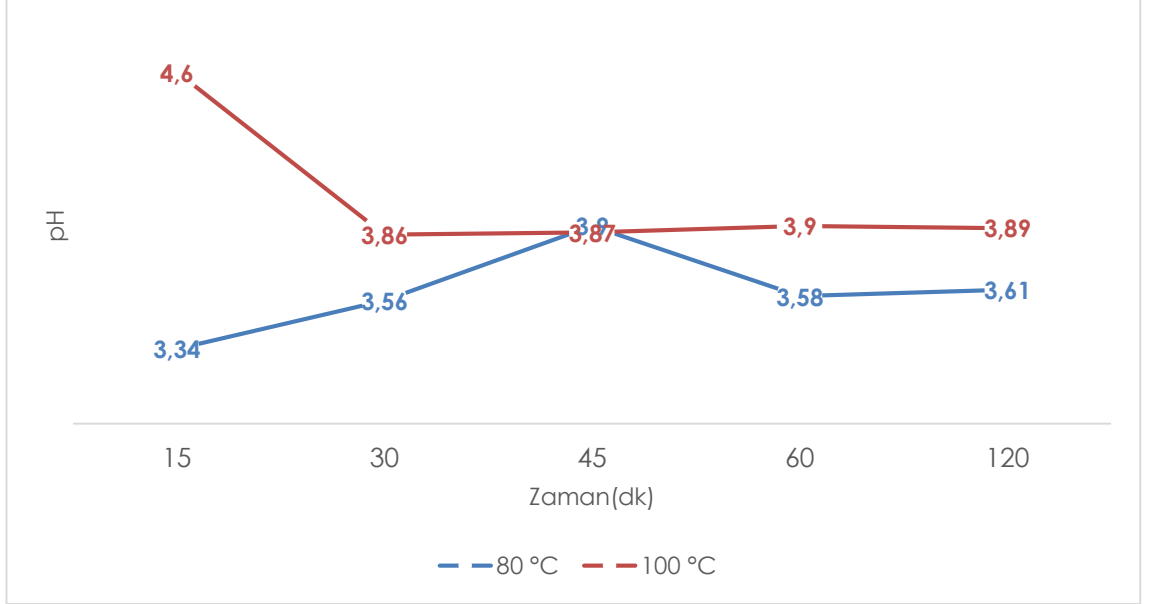
EK 1 Ürünlerin Zamana Bağlı pH Değişim Eğrileri

EK 2 Ürünlerin ve Ham Hallerinin FTIR Spektrumları

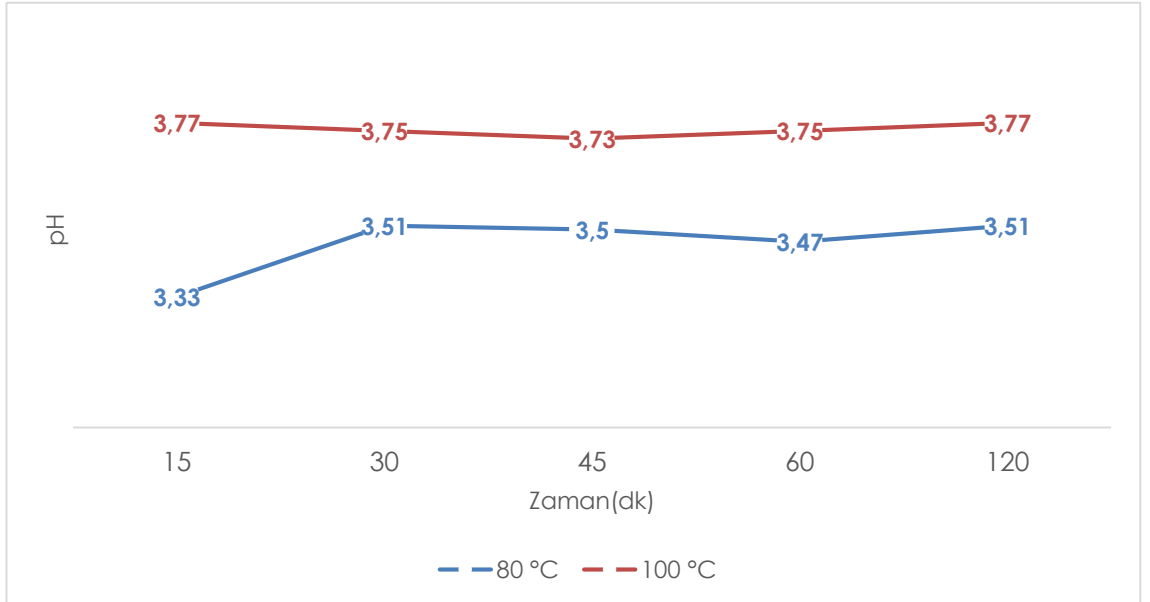
EK 3 Ürünlerin ve Ham Hallerinin SEM Görüntüleri

EK 1 Ürünlerin Zamana Bağlı pH Değişim Eğrileri

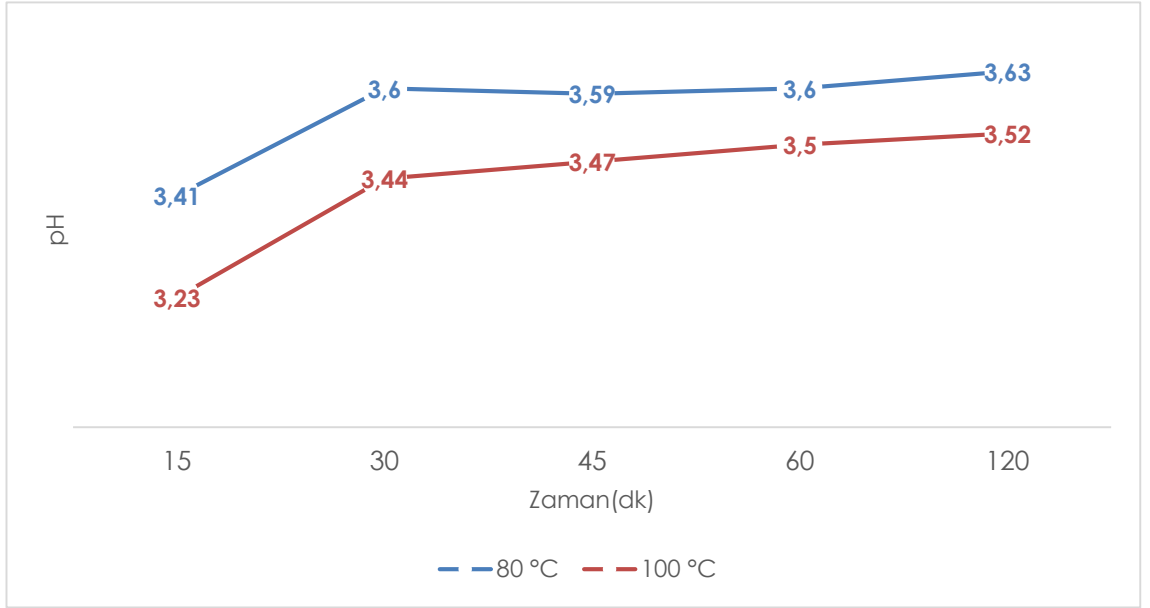
80 °C ve 100 °C'de borik asit-monoetilen glikolden elde edilen ürün "1a" ya ait pH değişim eğrileri



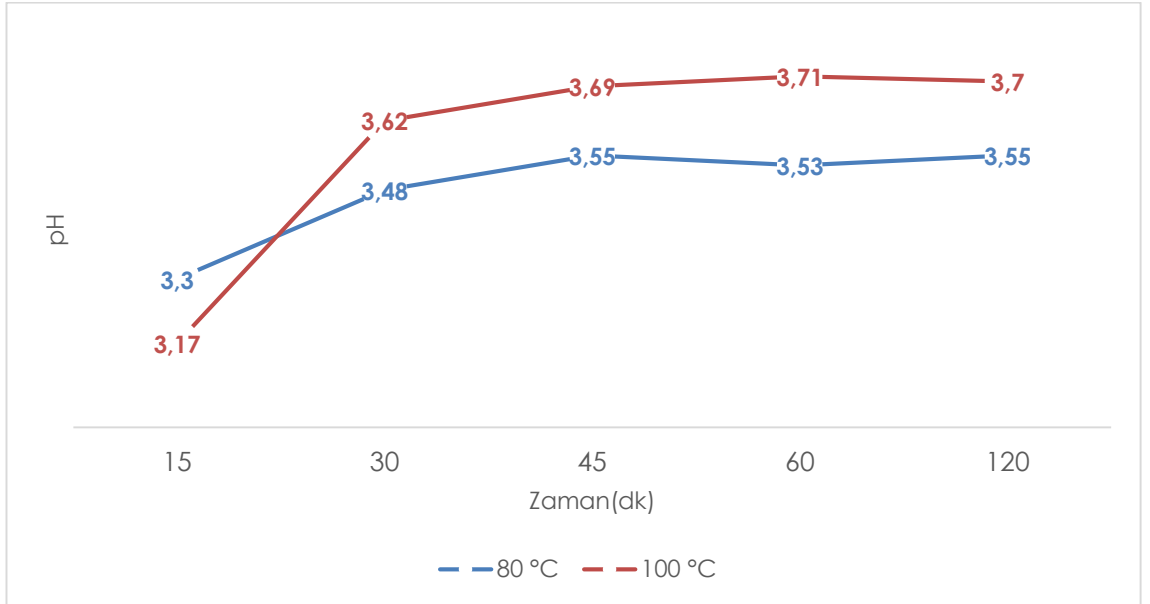
80 °C ve 100 °C'de borik asit-monoetilen glikolden elde edilen ürün "1b" ye ait pH değişim eğrileri



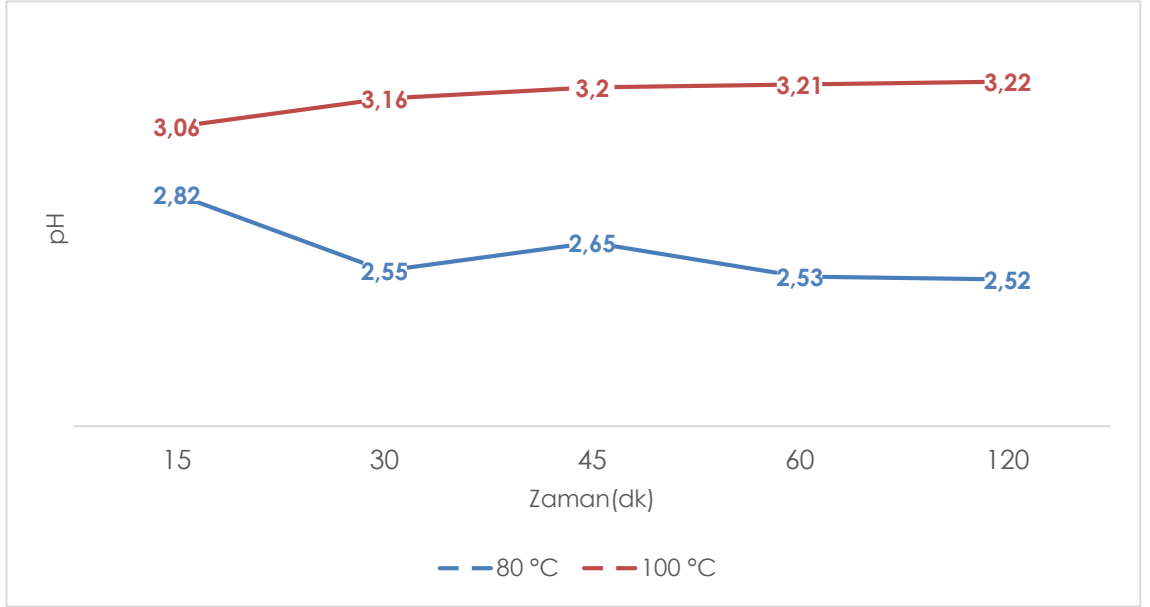
80 °C ve 100 °C’de borik asit-monoetilen glikolden elde edilen ürün “1c” ye ait pH değişim eğrileri



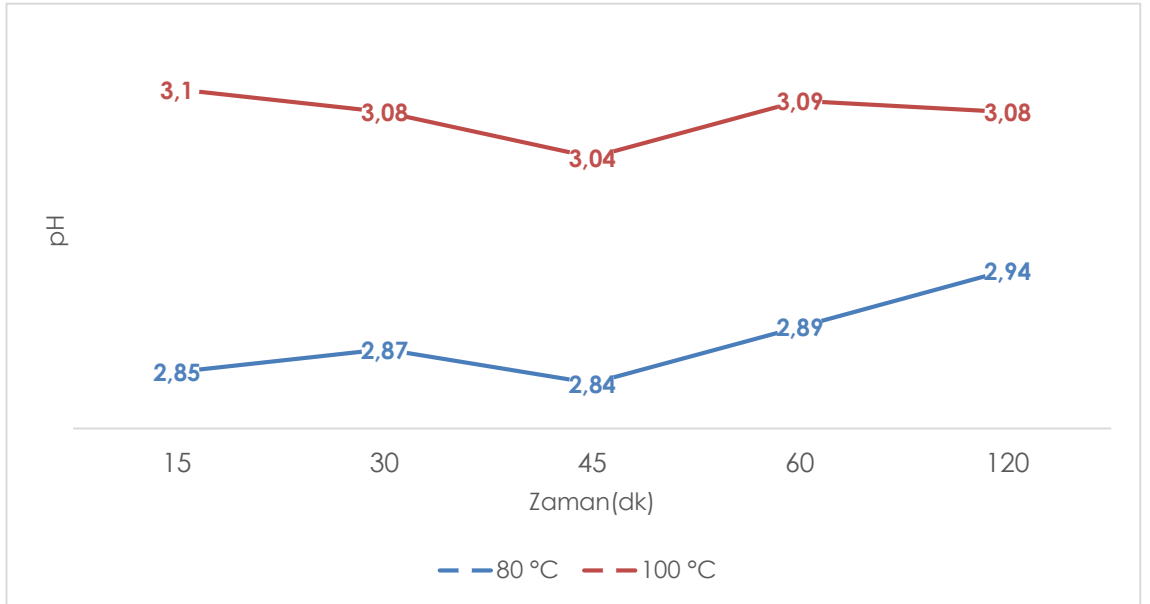
80 °C ve 100 °C’de borik asit-monoetilen glikolden elde edilen ürün “1d” ye ait pH değişim eğrileri



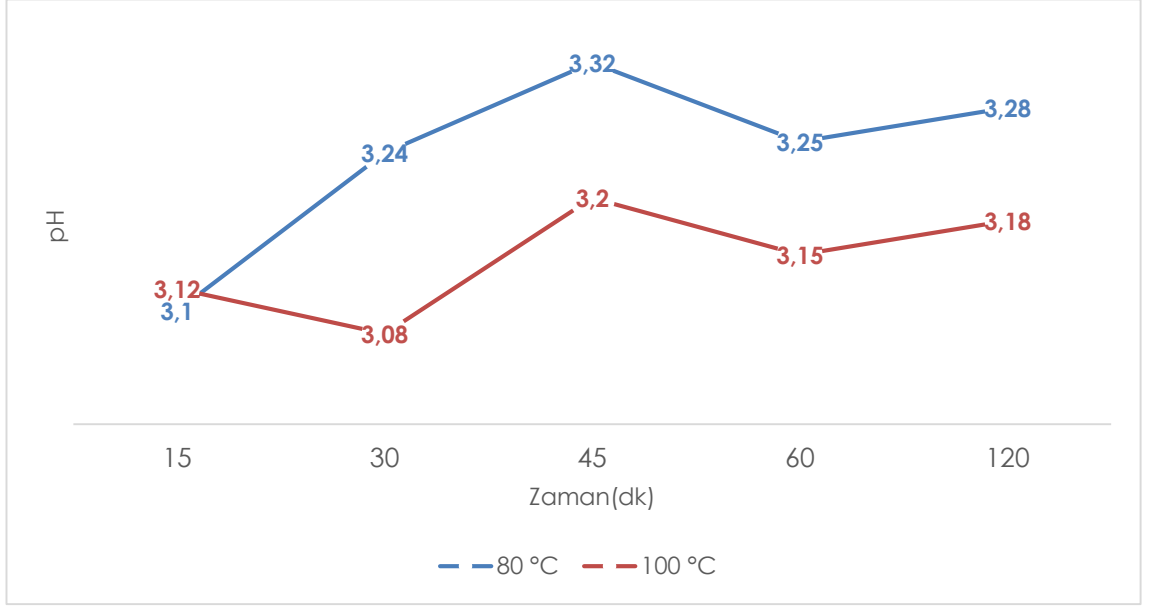
80 °C ve 100 °C’de borik asit-gliserolden elde edilen ürün “2a” ya ait pH değişim eğrileri



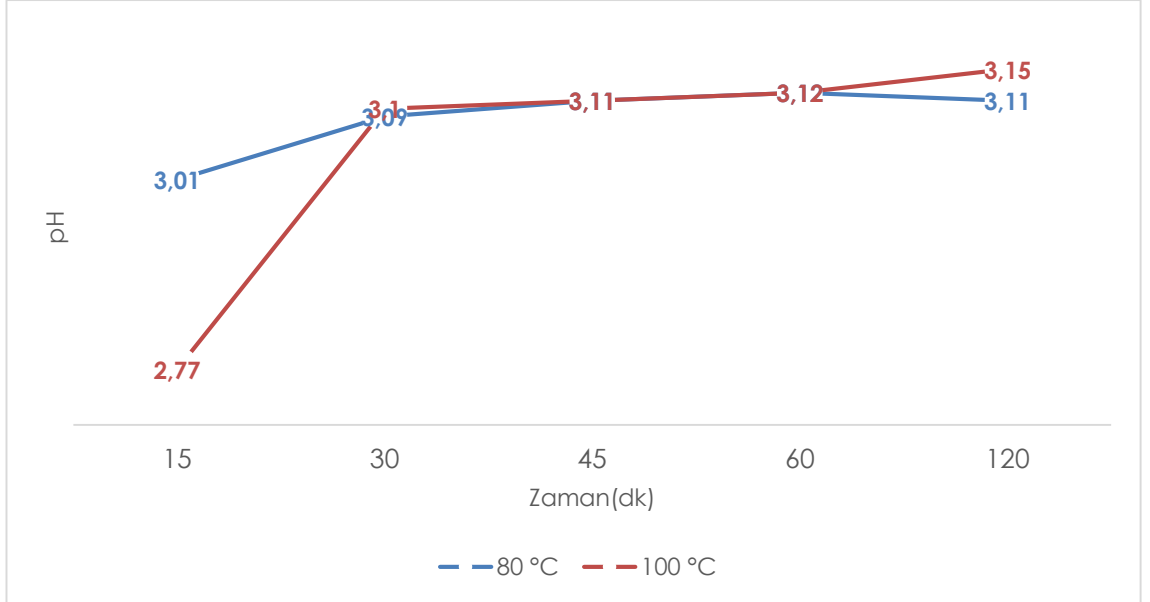
80 °C ve 100 °C’de borik asit-gliserolden elde edilen ürün “2b” ye ait pH değişim eğrileri



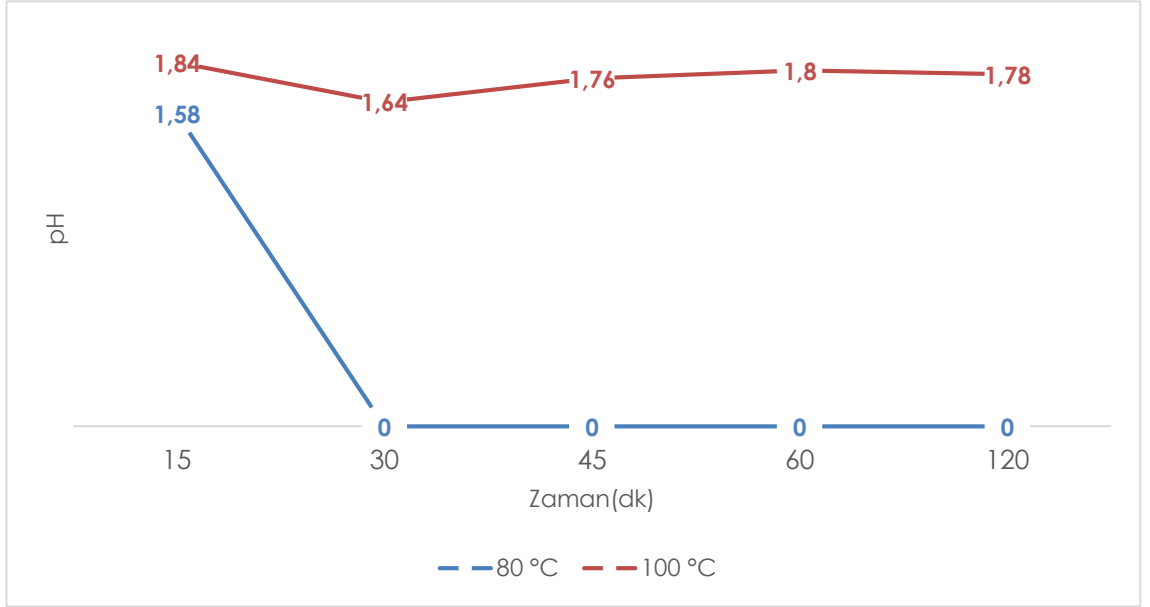
80 °C ve 100 °C’de borik asit-gliserolden elde edilen ürün “2c” ye ait pH değişim eğrileri



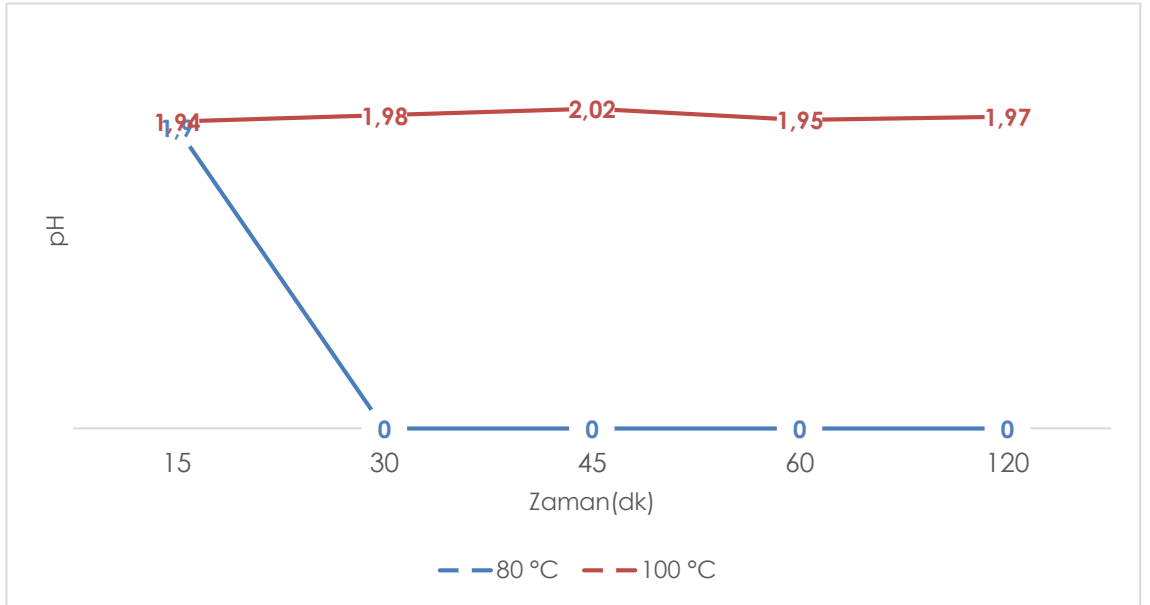
80 °C ve 100 °C’de borik asit-gliserolden elde edilen ürün “2d” ye ait pH değişim eğrileri



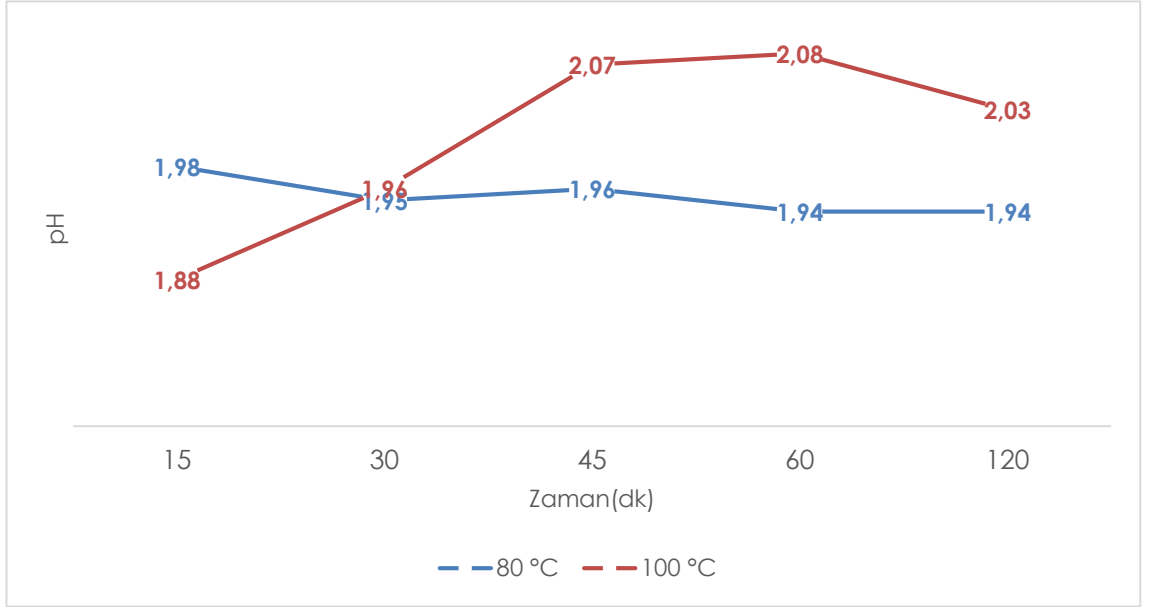
80 °C ve 100 °C’de borik asit-mannitolden elde edilen ürün “3a” ya ait pH değişim eğrileri



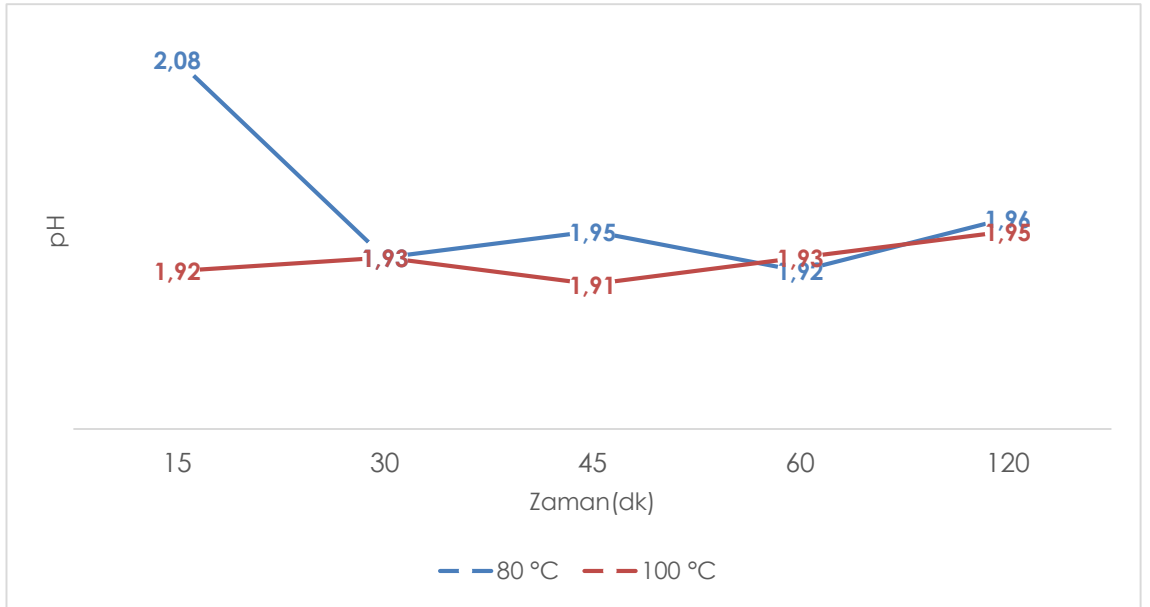
80 °C ve 100 °C’de borik asit-mannitolden elde edilen ürün “3b” ye ait pH değişim eğrileri



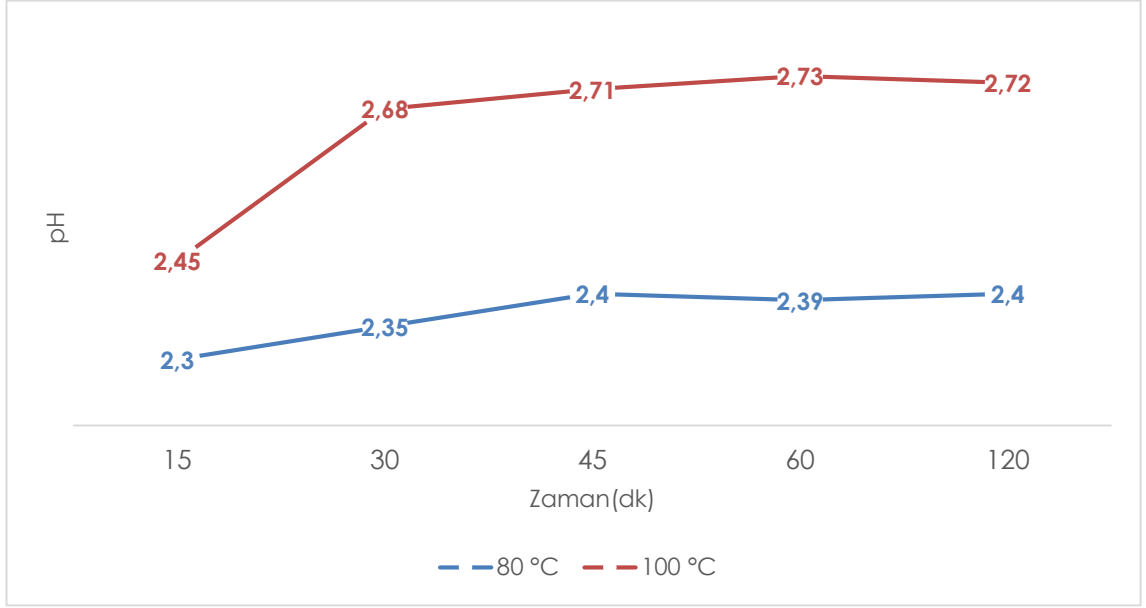
80 °C ve 100 °C’de borik asit-mannitolden elde edilen ürün “3c” ye ait pH değişim eğrileri



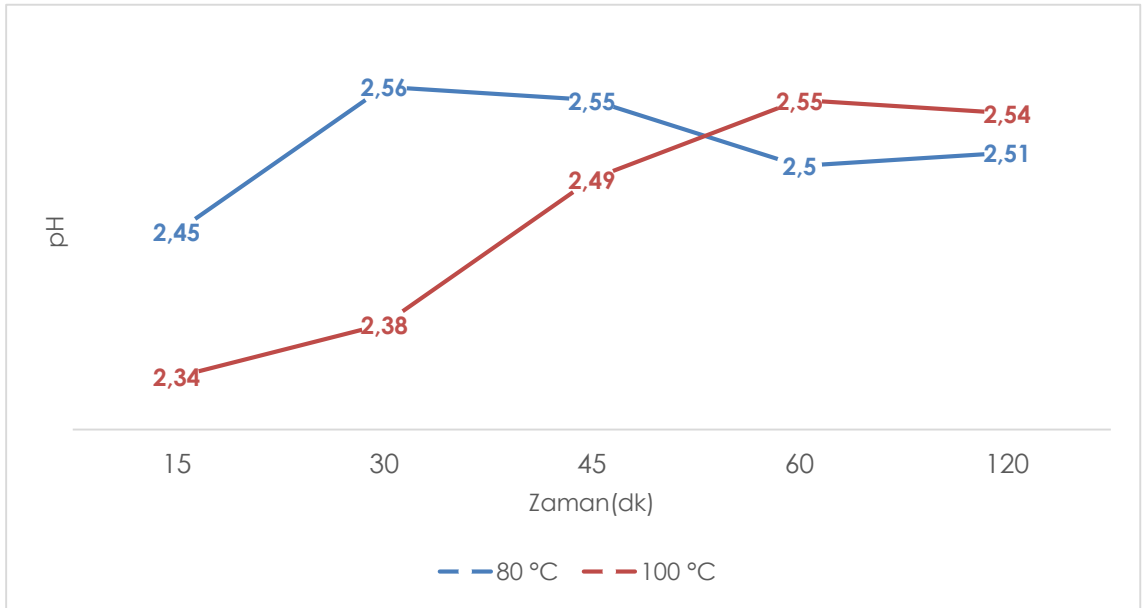
80 °C ve 100 °C’de borik asit-mannitolden elde edilen ürün “3d” ye ait pH değişim eğrileri



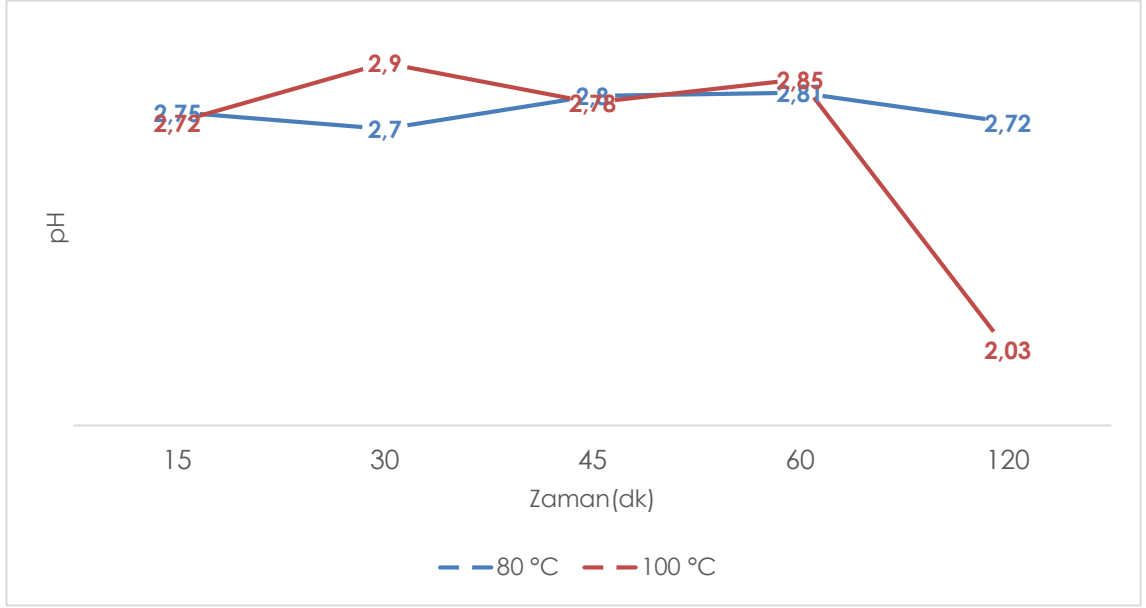
80 °C ve 100 °C’de borik asit-glikozdan elde edilen ürün “4a” ya ait pH değişim eğrileri



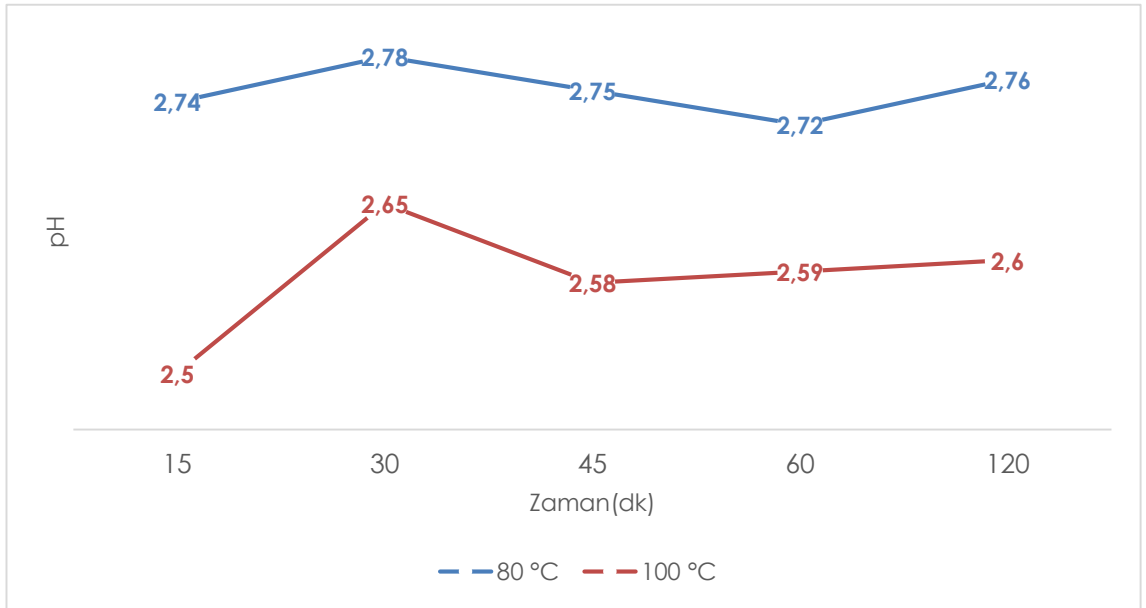
80 °C ve 100 °C’de borik asit-glikozdan elde edilen ürün “4b” ya ait pH değişim eğrileri



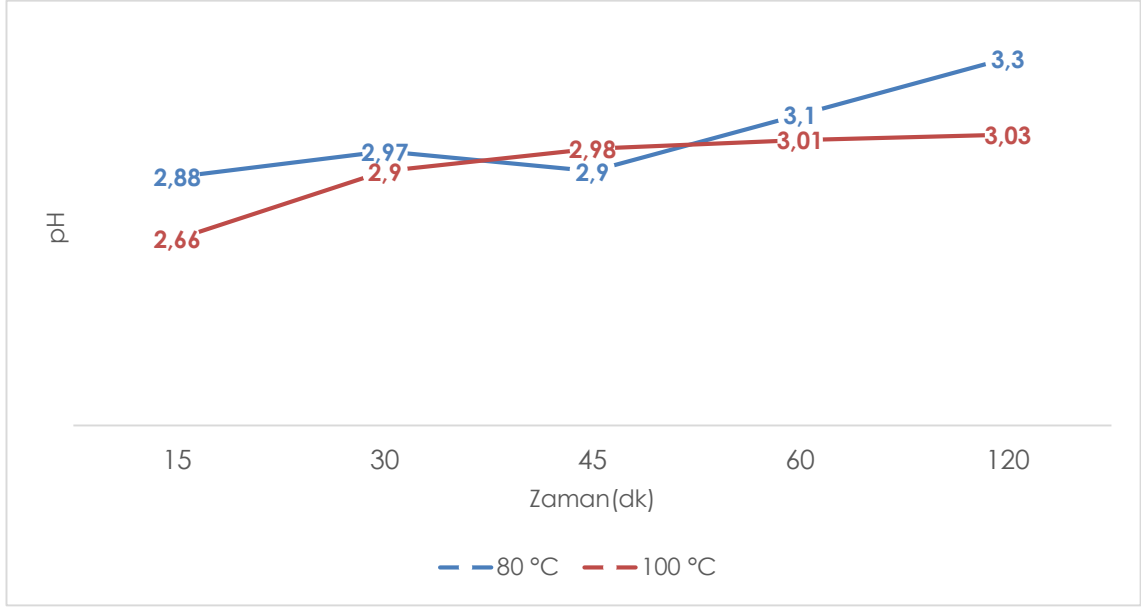
80 °C ve 100 °C’de borik asit-glikozdan elde edilen ürün “4c” ye ait pH değişim eğrileri



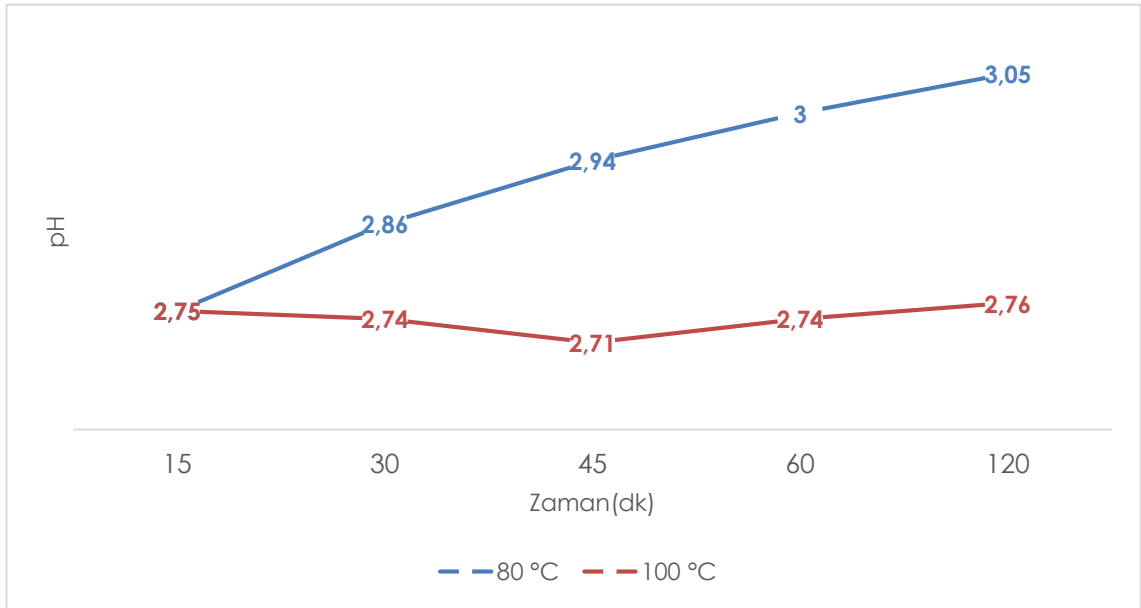
80 °C ve 100 °C’de borik asit-glikozdan elde edilen ürün “4d” ye ait pH değişim eğrileri



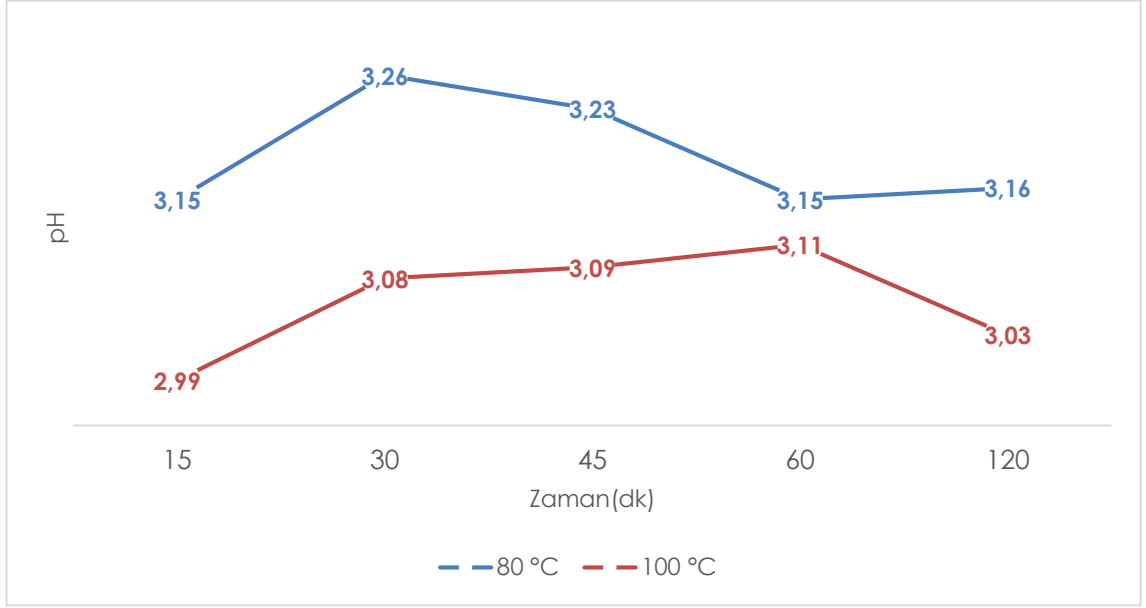
80 °C ve 100 °C’de borik asit-laktozdan elde edilen ürün “5a” ya ait pH değişim eğrileri



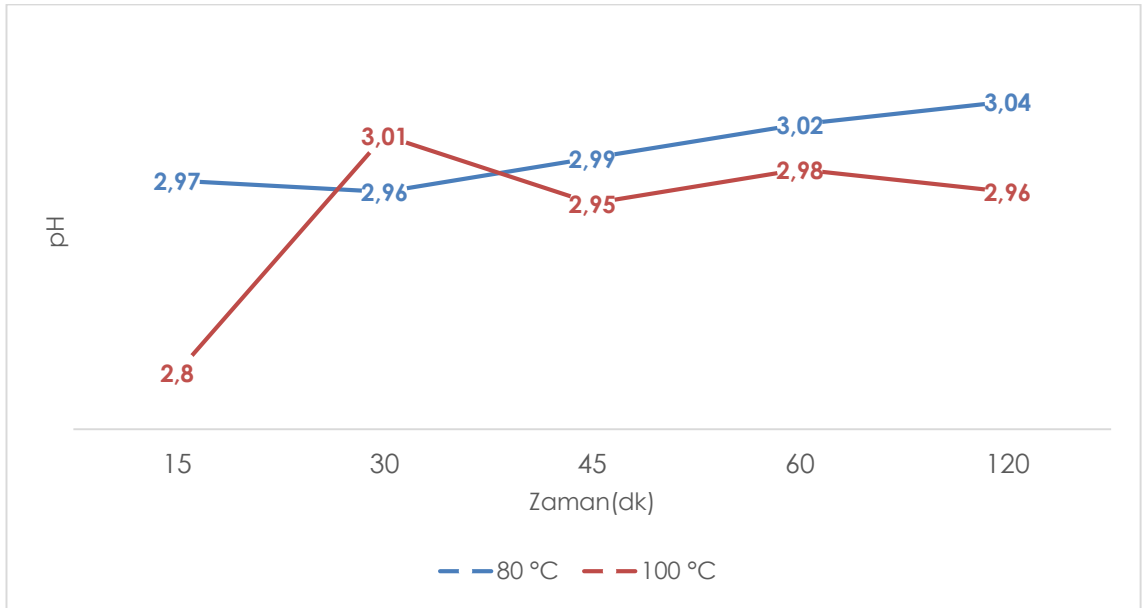
80 °C ve 100 °C’de borik asit-laktozdan elde edilen ürün “5b” ya ait pH değişim eğrileri



80 °C ve 100 °C’de borik asit-laktozdan elde edilen ürün “5c” ye ait pH değişim eğrileri

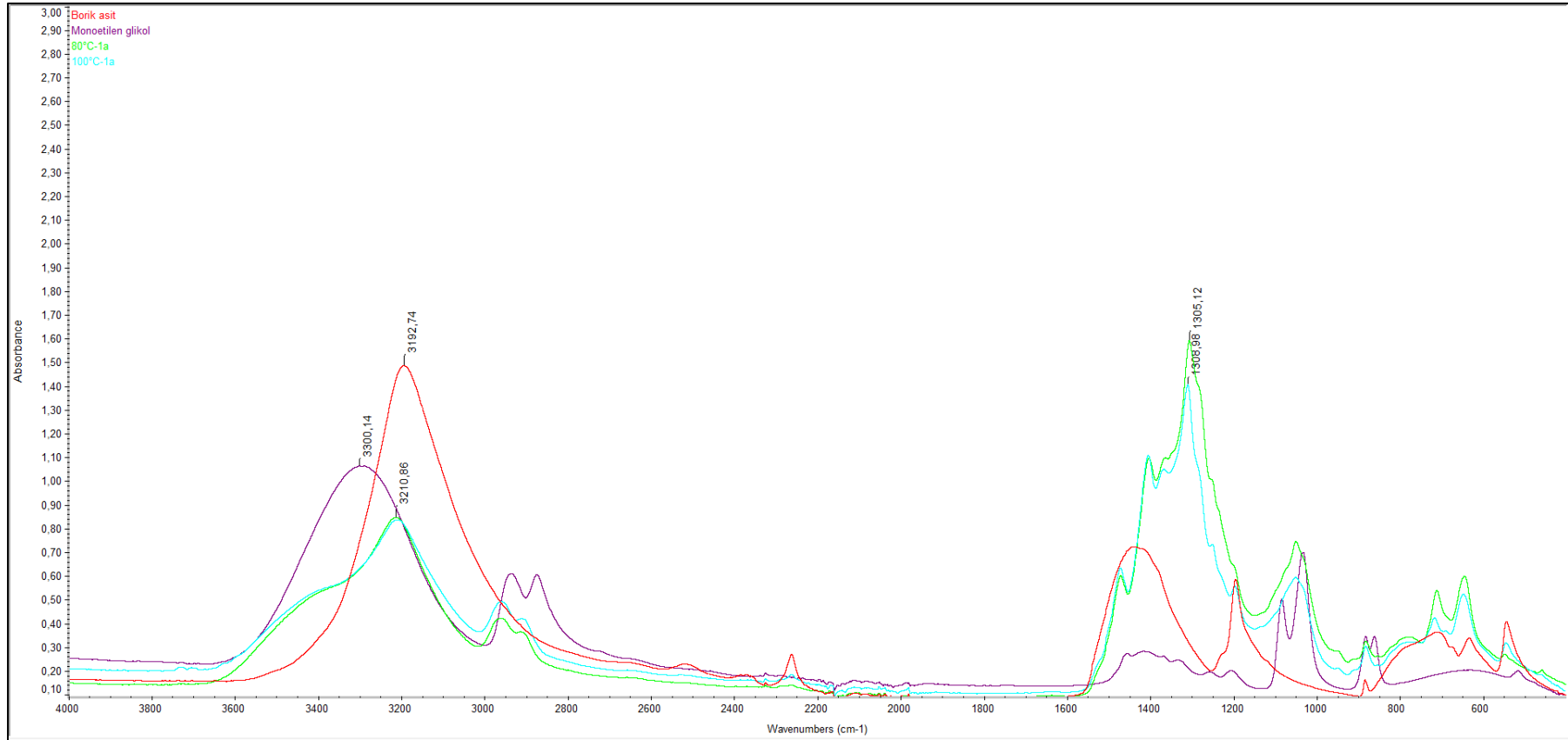


80 °C ve 100 °C’de borik asit-laktozdan elde edilen ürün “5d” ye ait pH değişim eğrileri

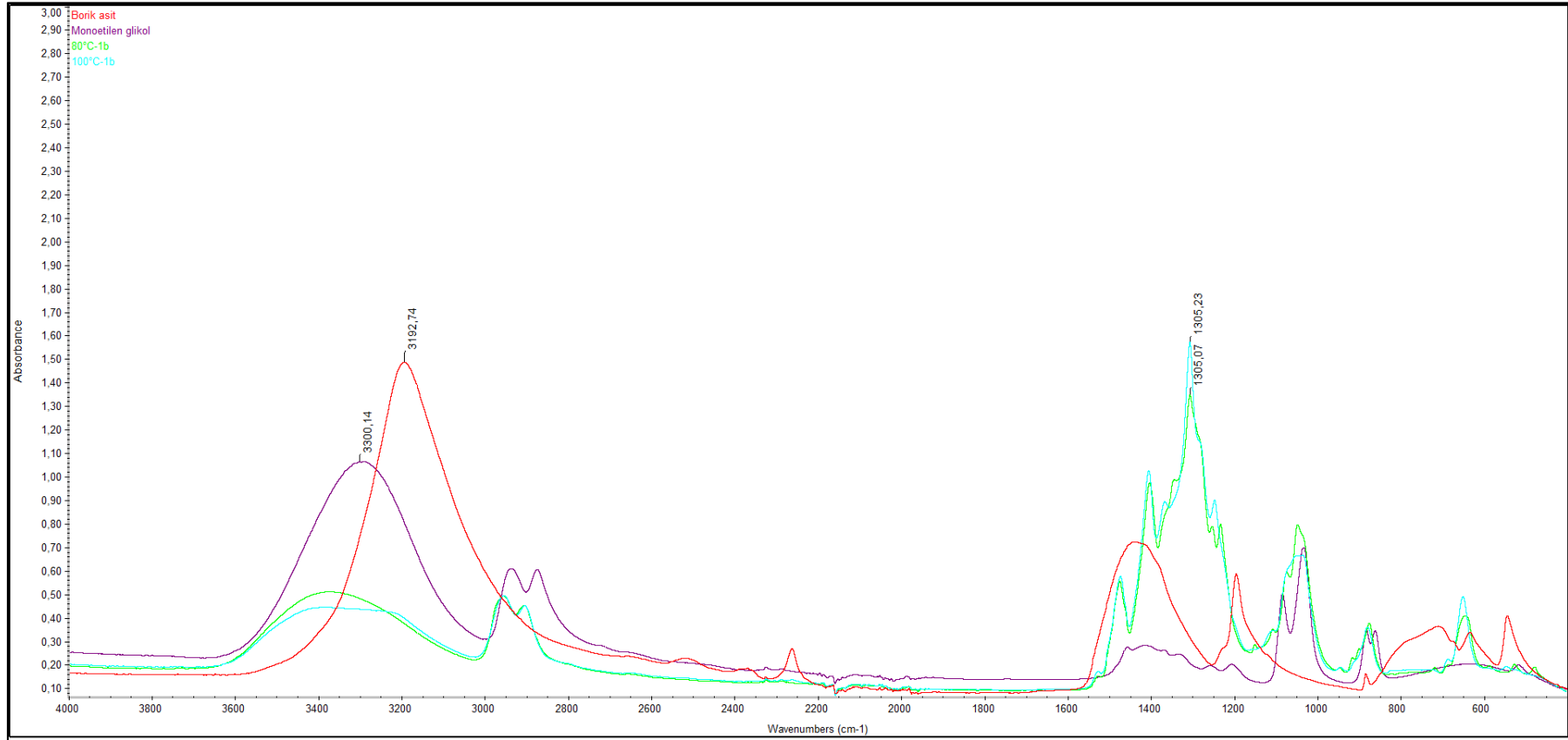


EK 2 Ürünlerin ve Ham Hallerinin FTIR Spektrumları

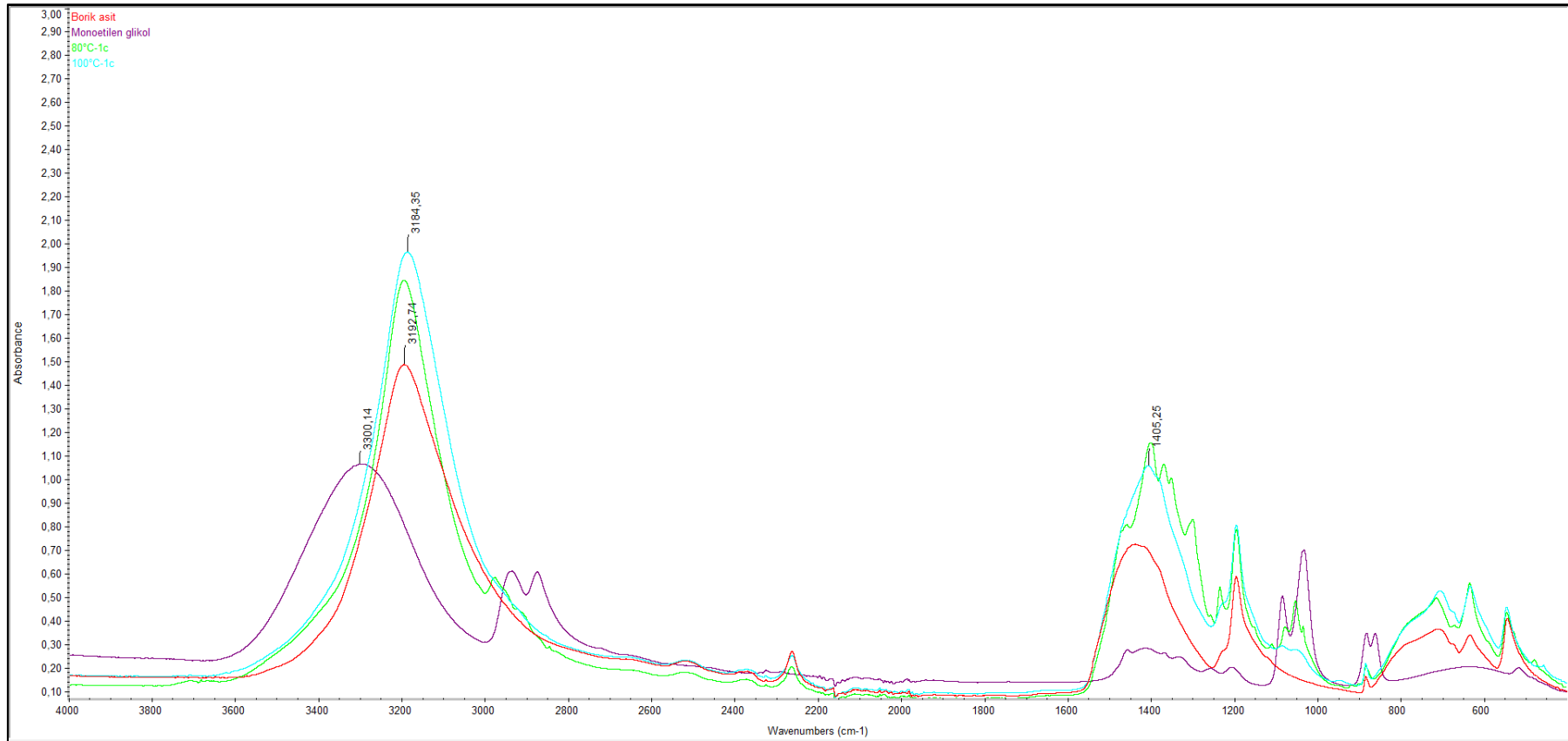
Borik asit, monoetilen glikol, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-monoetilen glikolden elde edilen “1a” ya ait FTIR spektrumları



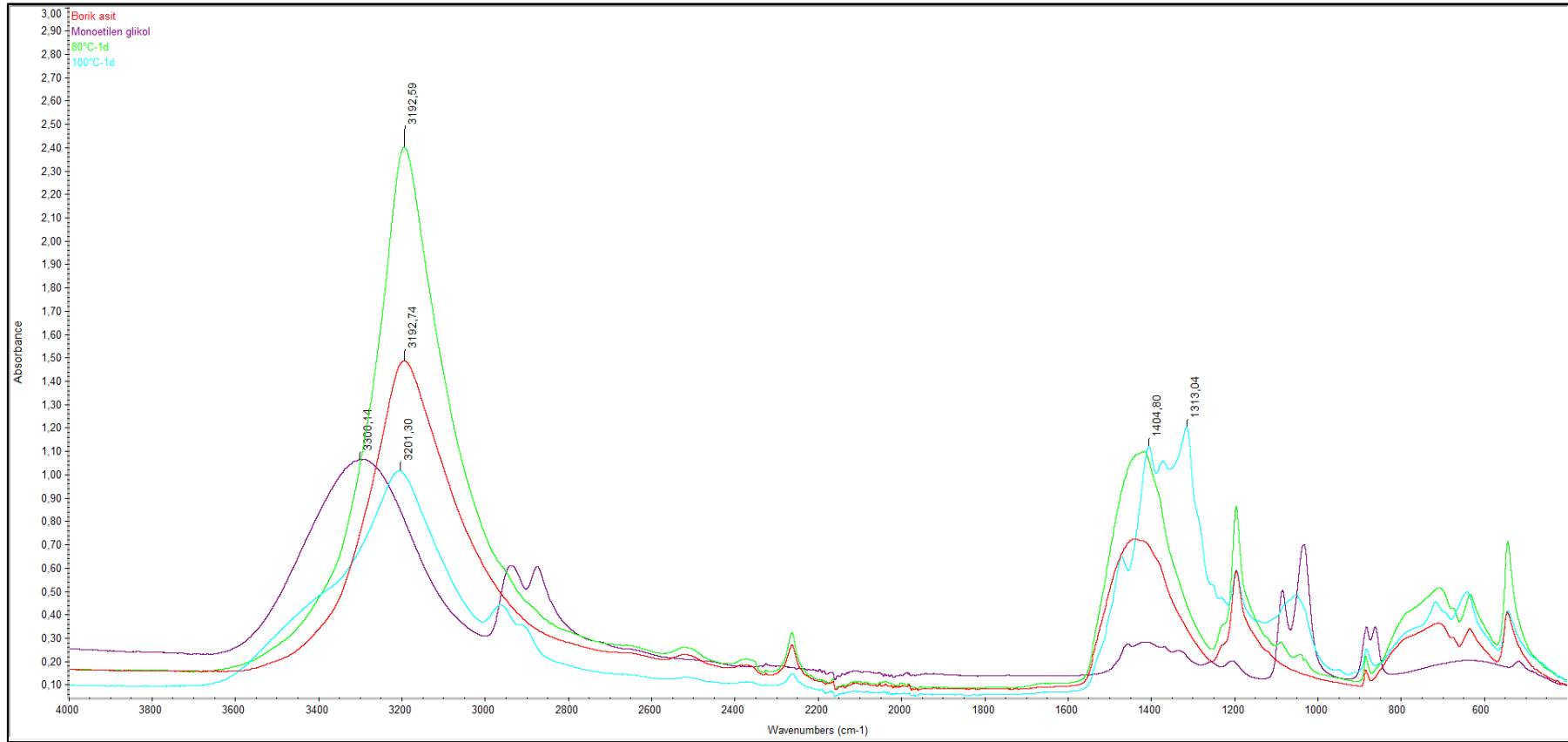
Borik asit, monoetilen glikol, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-monoetilen glikolden elde edilen “1b” ye ait FTIR spektrumları



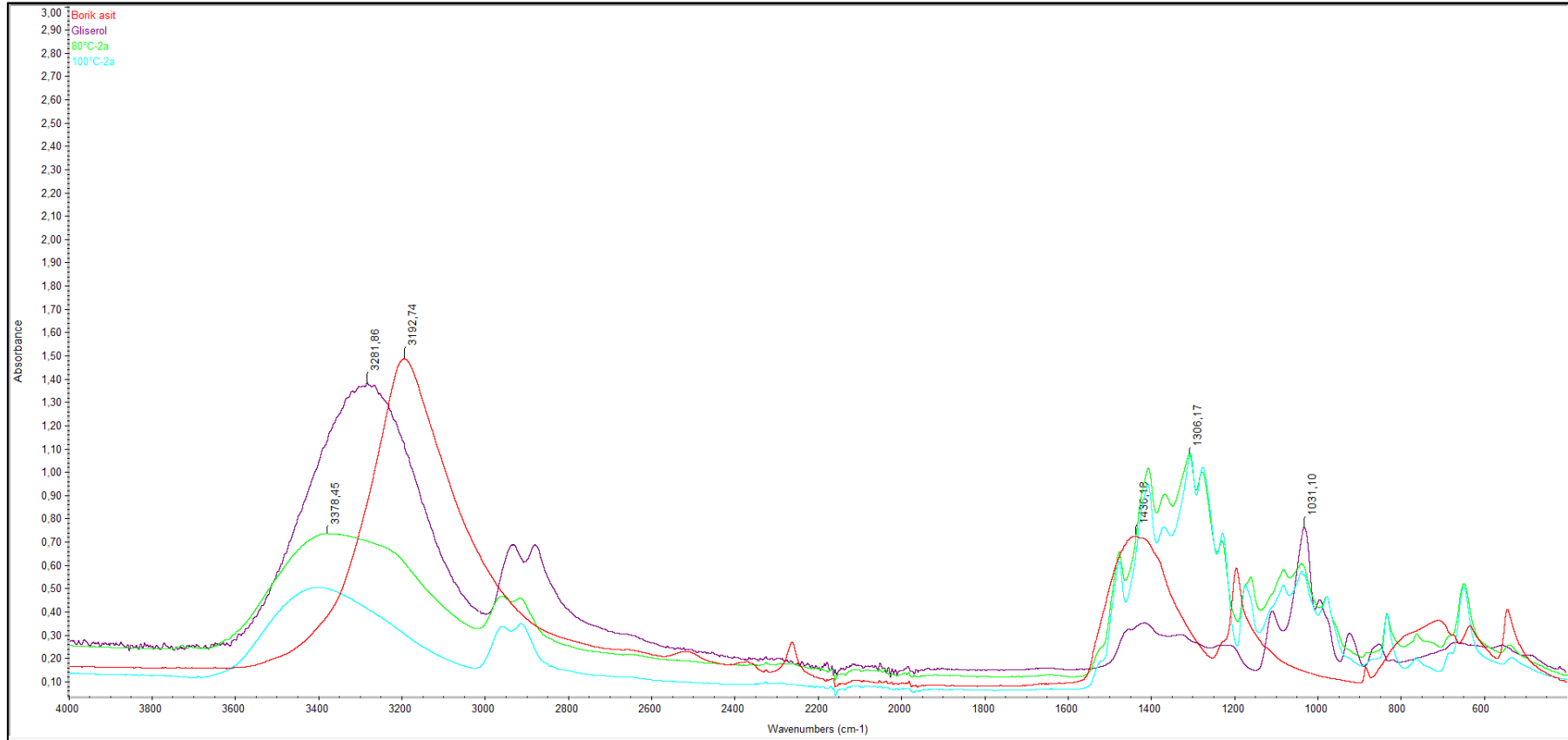
Borik asit, monoetilen glikol, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-monoetilen glikolden elde edilen “1c” ye ait FTIR spektrumları



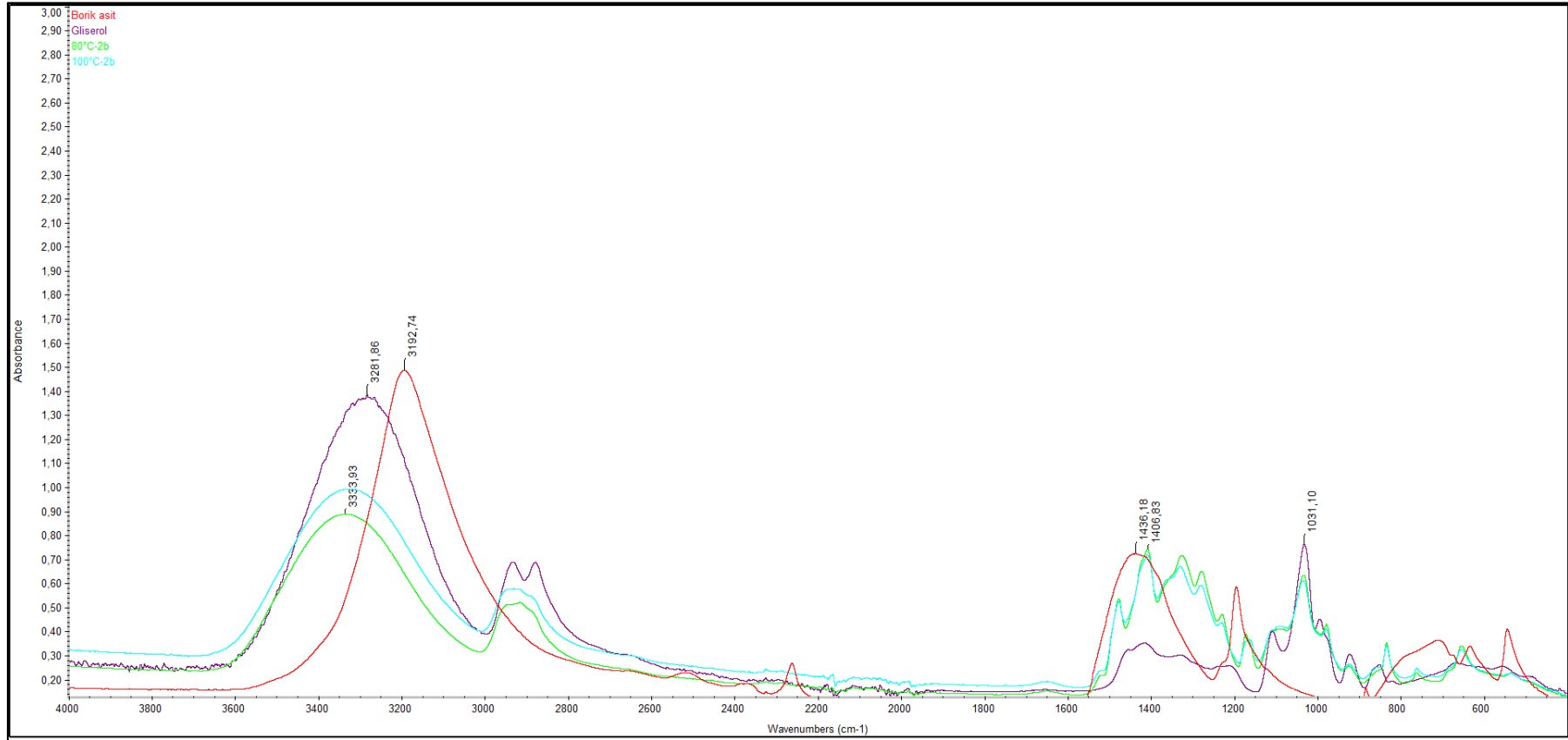
Borik asit, monoetilen glikol, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-monoetilen glikolden elde edilen “1d” ye ait FTIR spektrumları



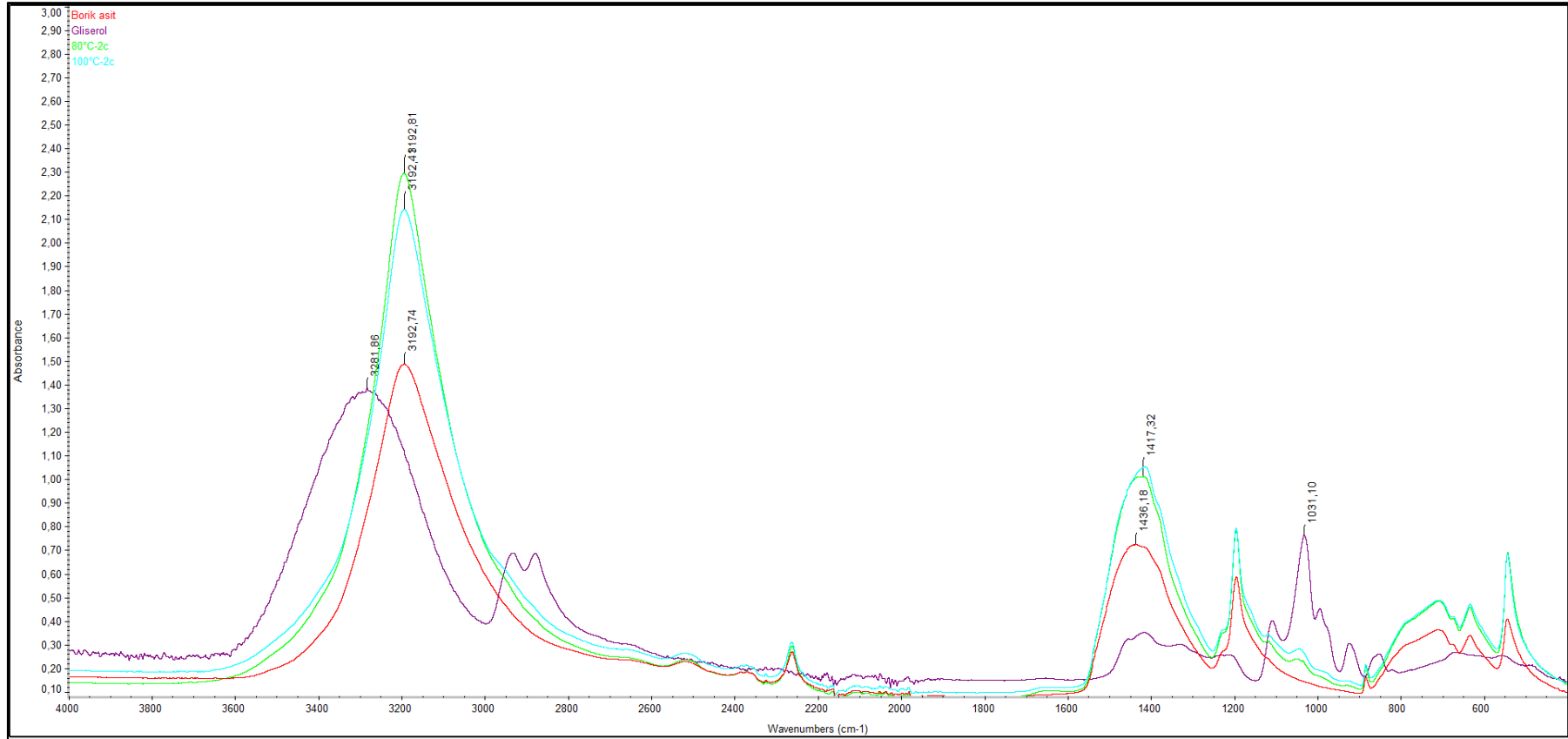
Borik asit, gliserol, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-gliserolden elde edilen “2a” ya ait FTIR spektrumları



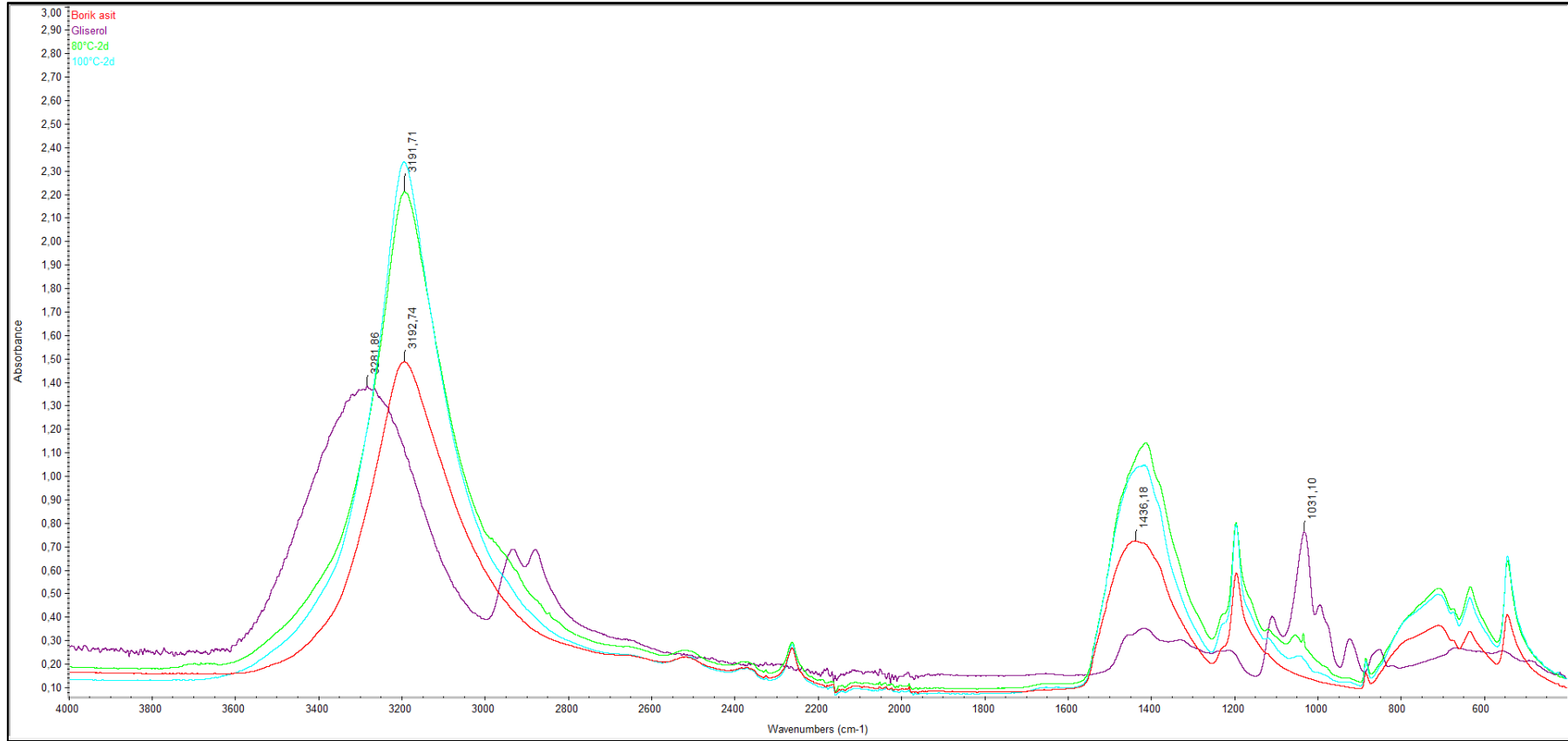
Borik asit, gliserol, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-gliserolden elde edilen “2b” ye ait FTIR spektrumları



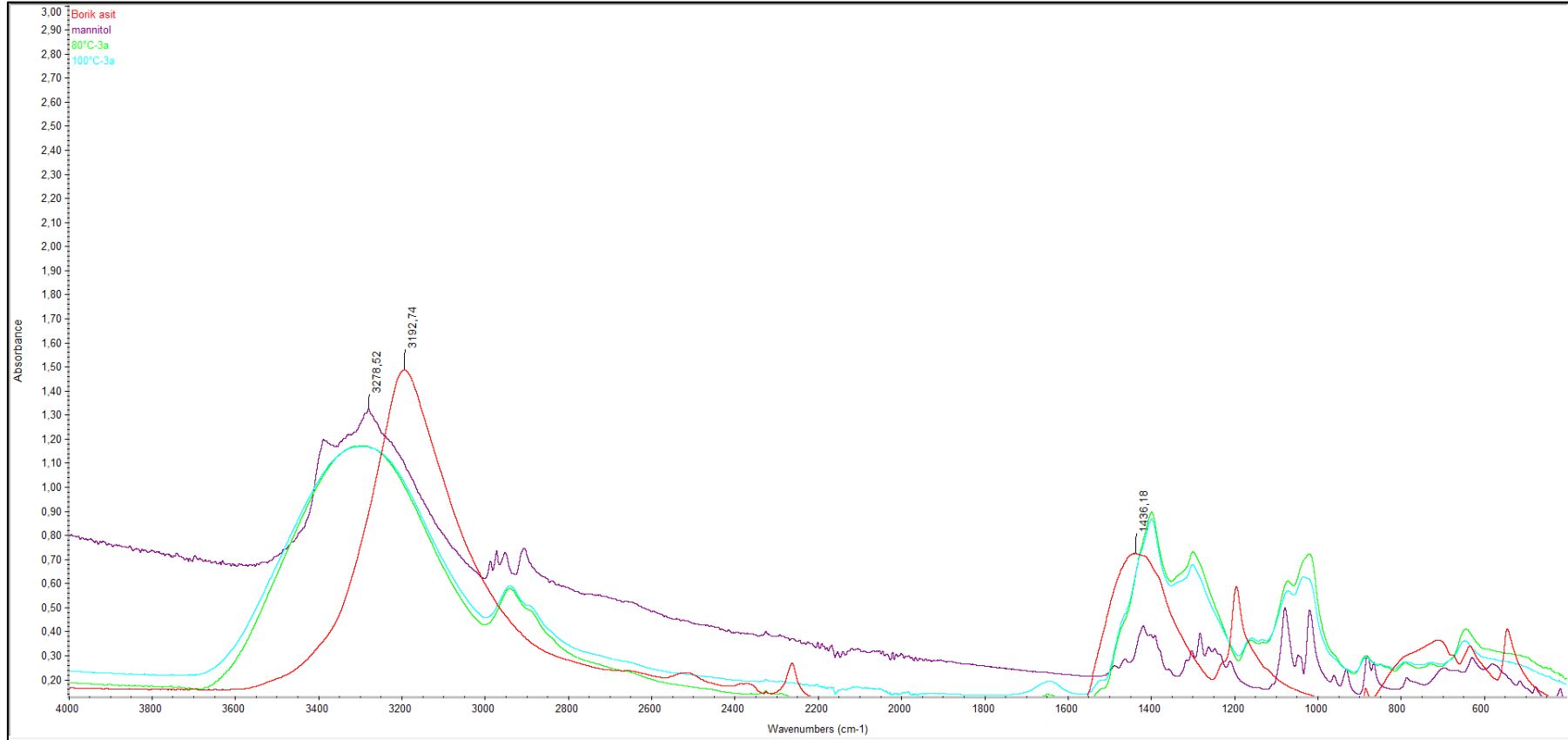
Borik asit, gliserol, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-gliserolden elde edilen “2c” ye ait FTIR spektrumları



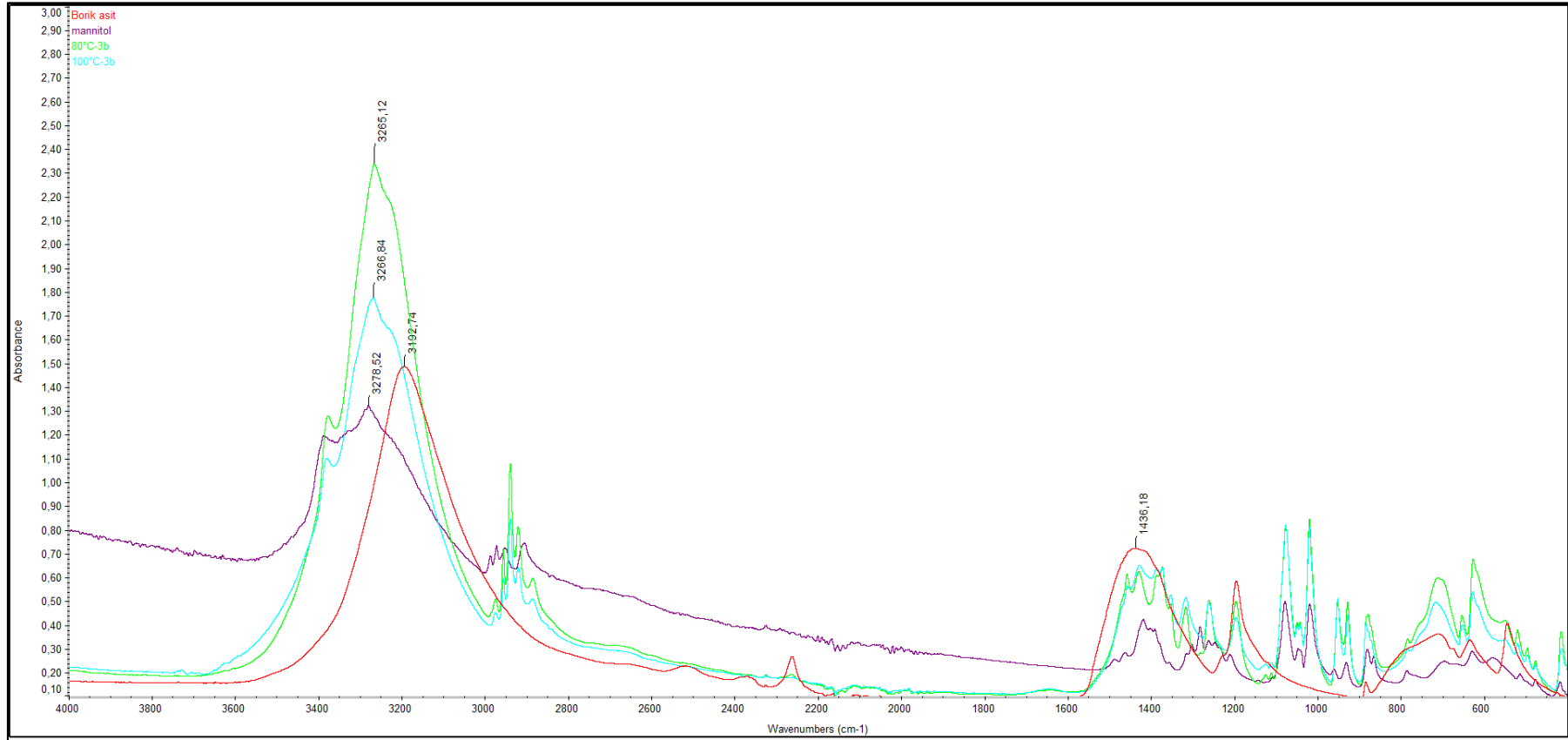
Borik asit, gliserol, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-gliserolden elde edilen “2d” ye ait FTIR spektrumları



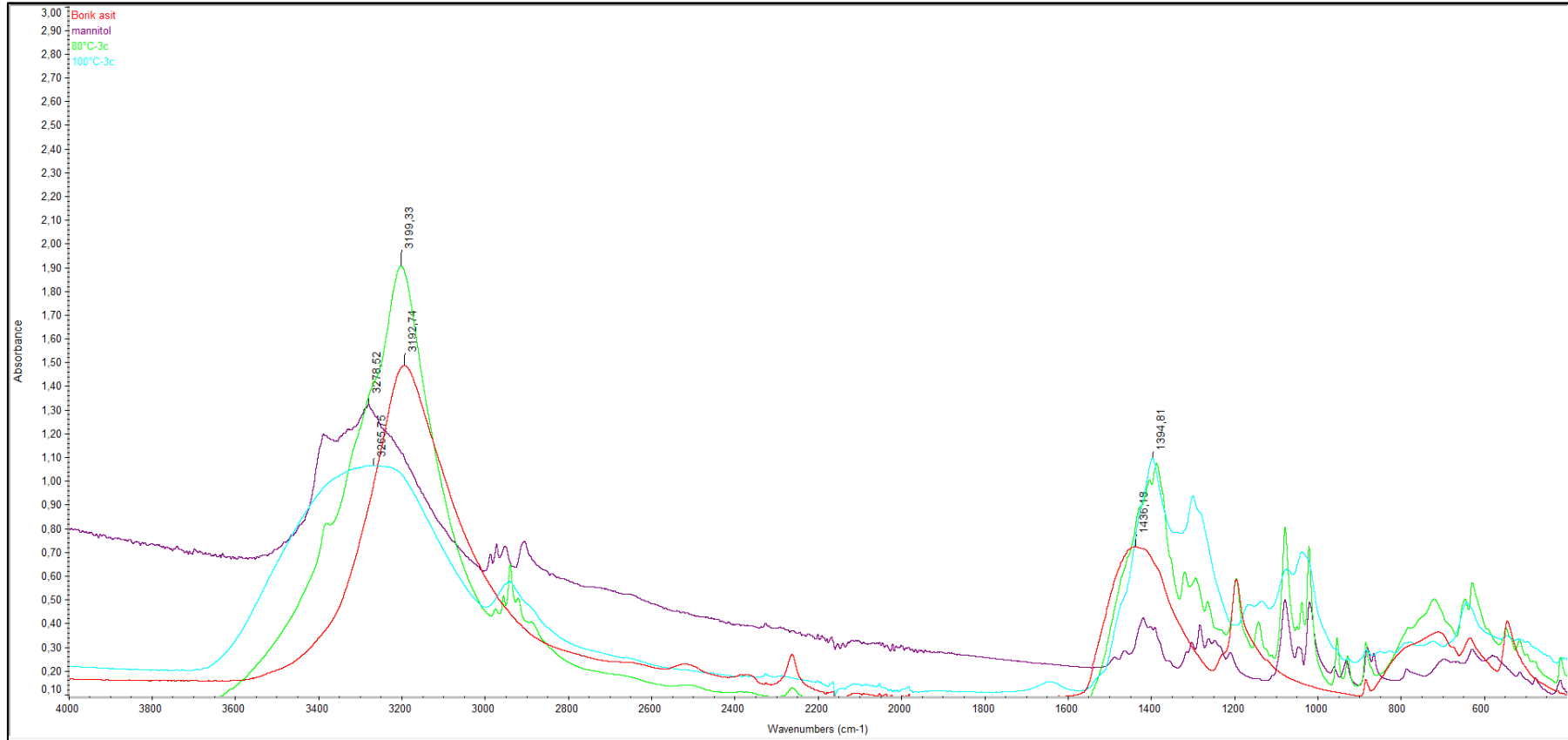
Borik asit, mannitol, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-mannitolden elde edilen “3a” ya ait FTIR spektrumları



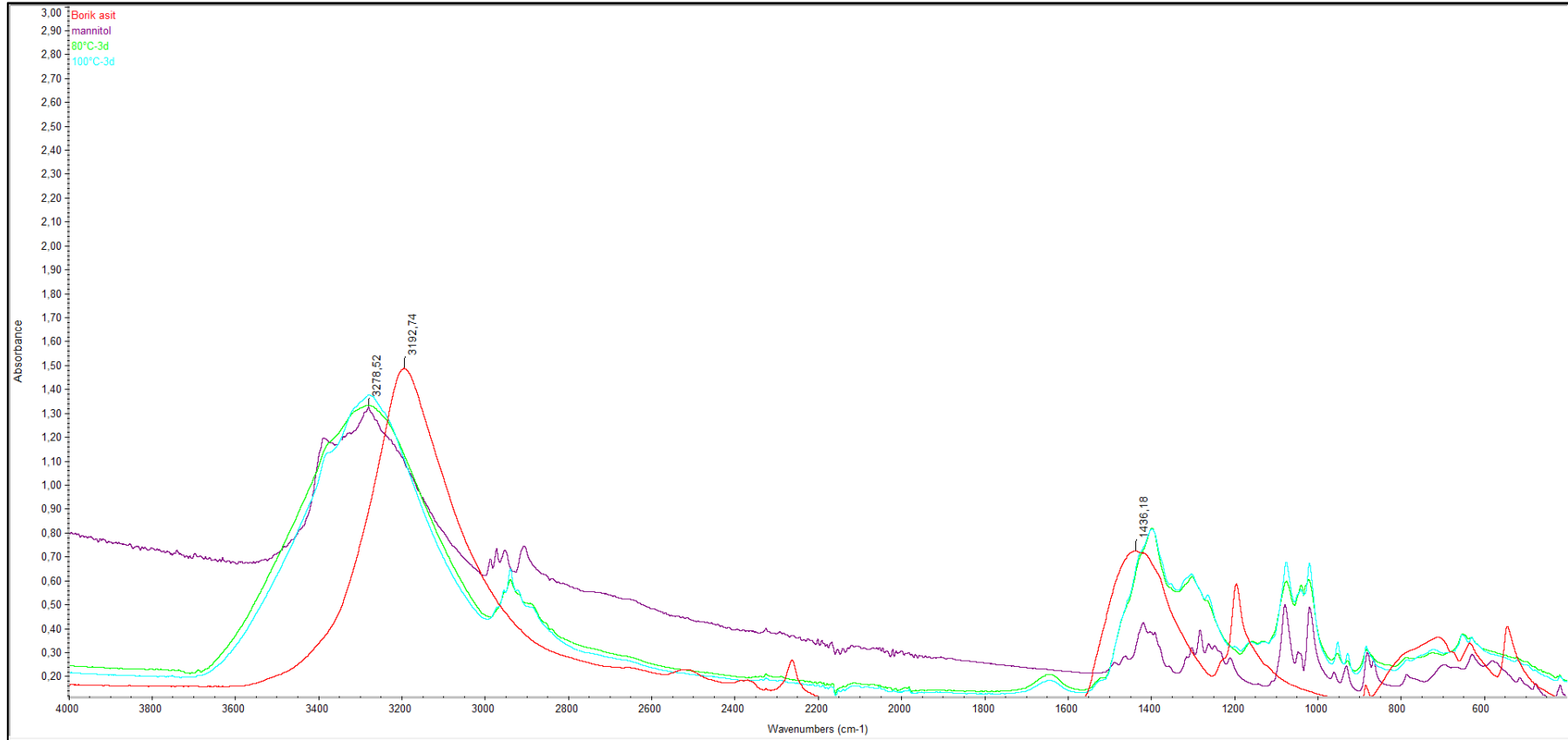
Borik asit, mannitol, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-mannitolden elde edilen “3b” ye ait FTIR spektrumları



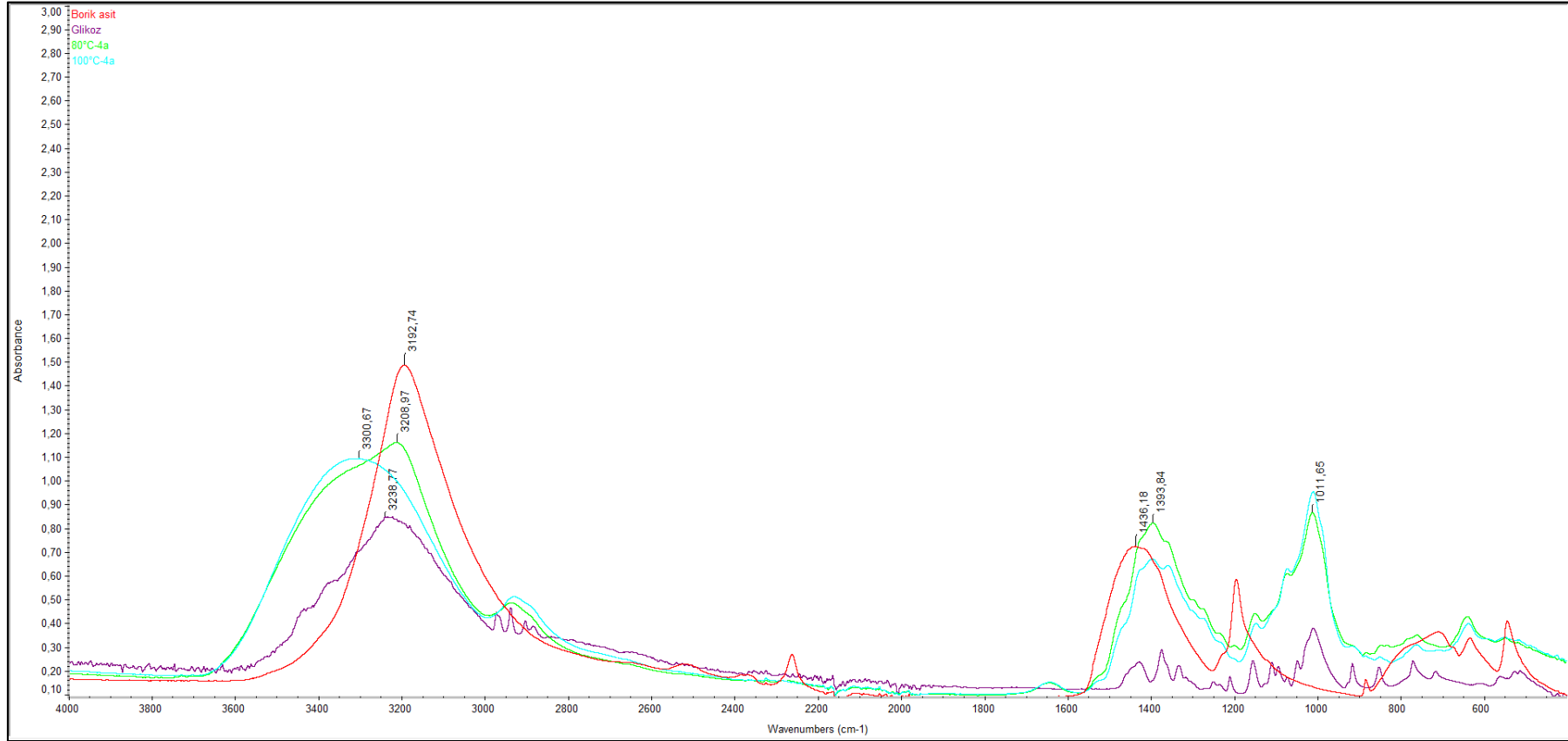
Borik asit, mannitol, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-mannitolden elde edilen “3c” ye ait FTIR spektrumları



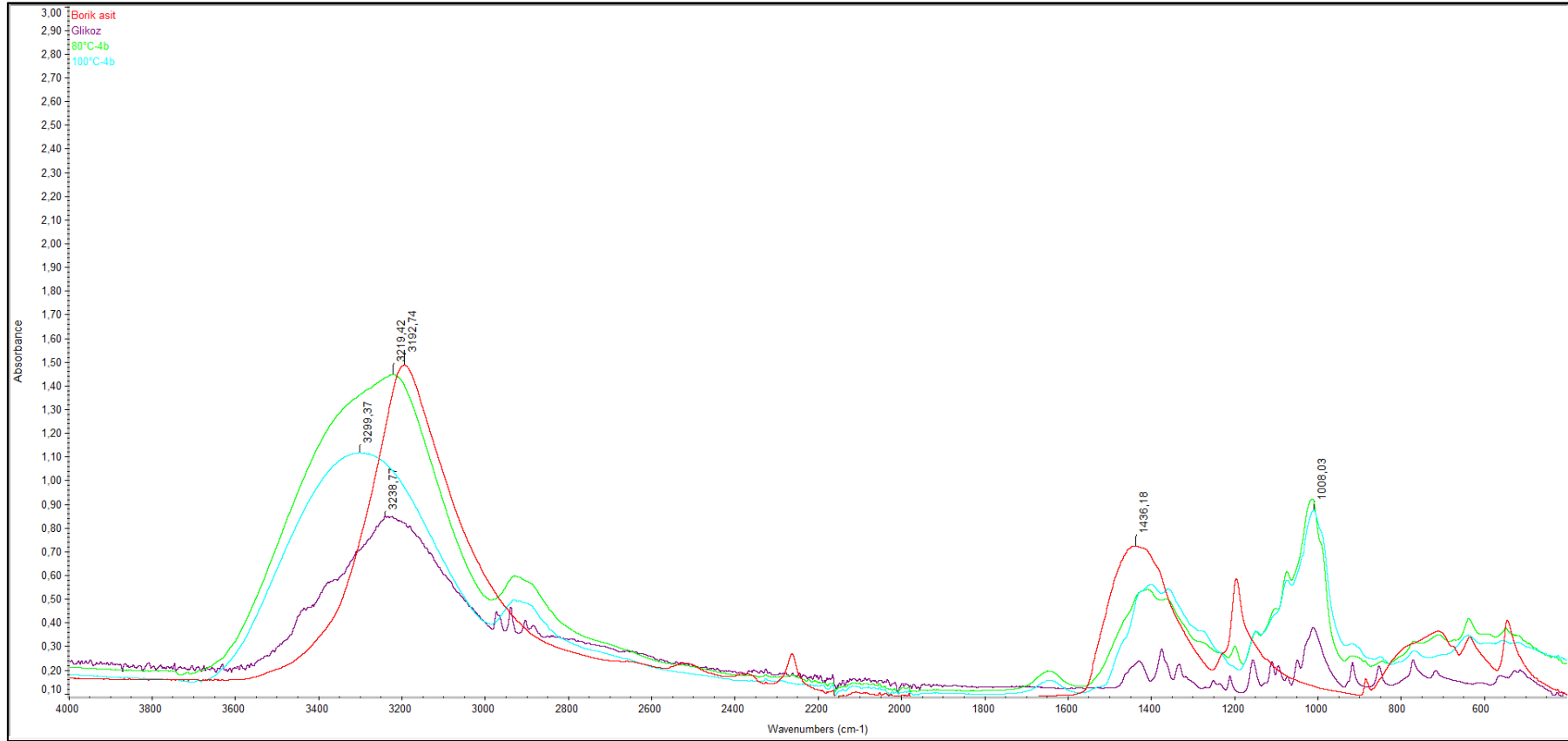
Borik asit, mannitol, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-mannitolden elde edilen “3d” ye ait FTIR spektrumları



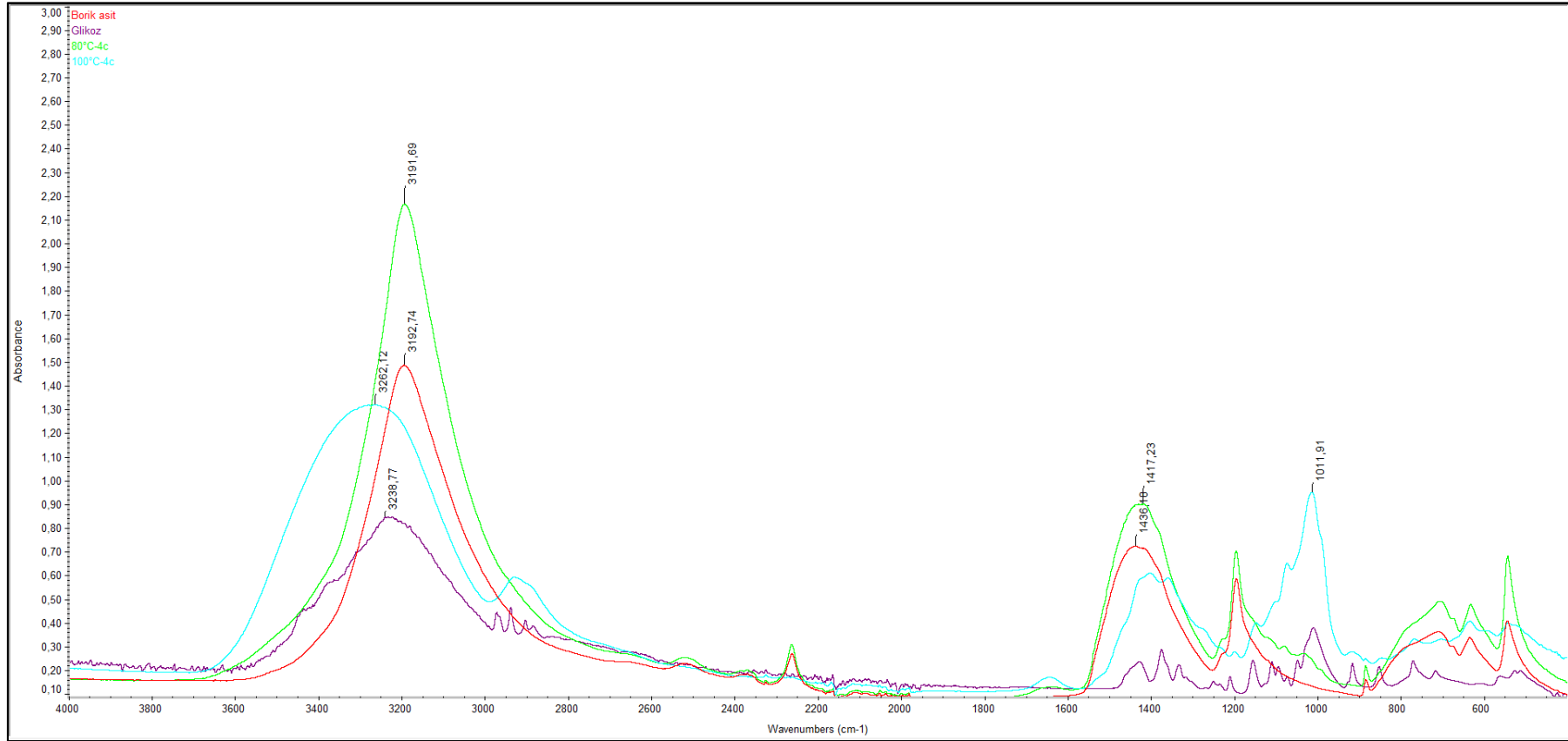
Borik asit, glikoz, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-glikozdan elde edilen ‘4a’ ya ait FTIR spektrumları



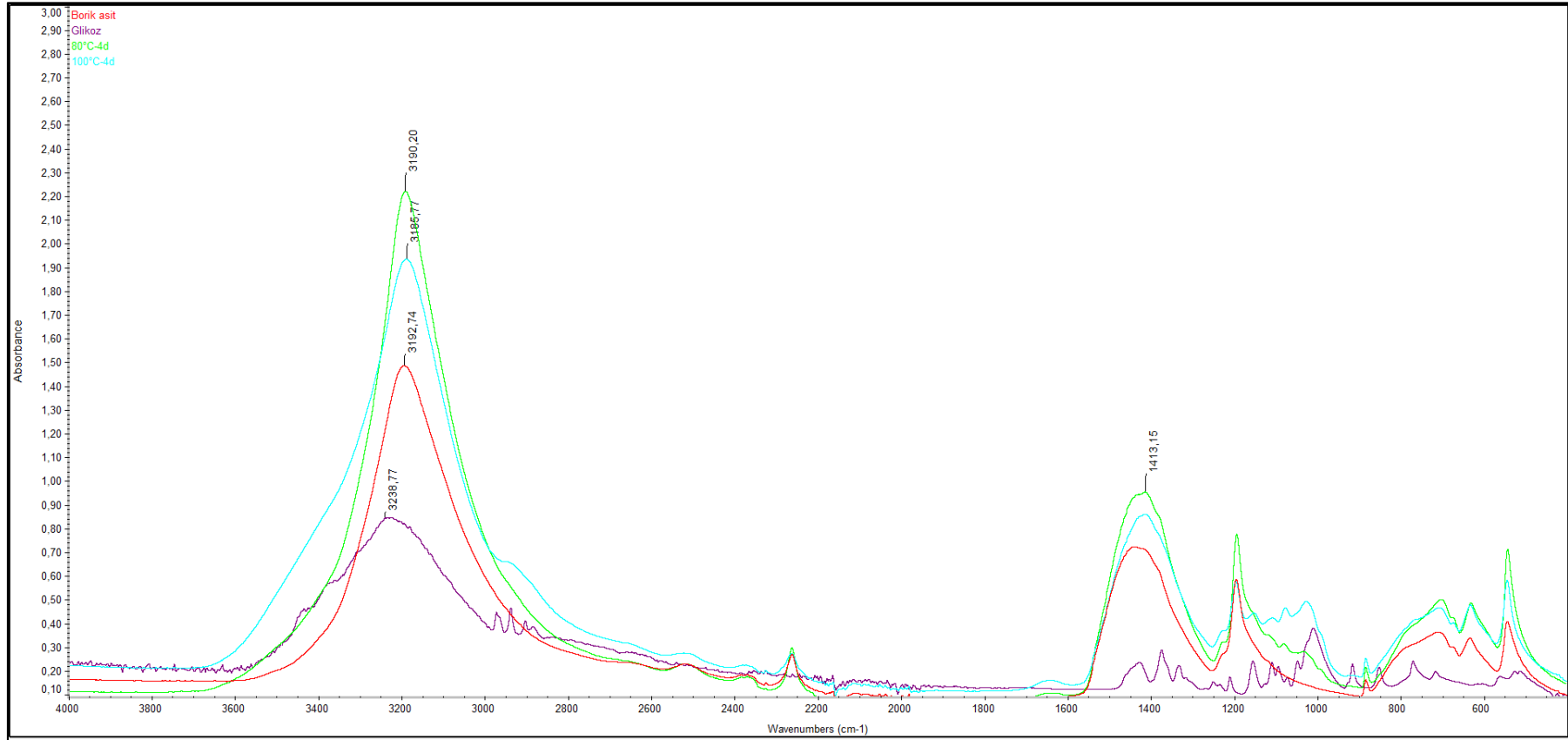
Borik asit, glikoz, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-glikozdan elde edilen ‘4b’ ye ait FTIR spektrumları



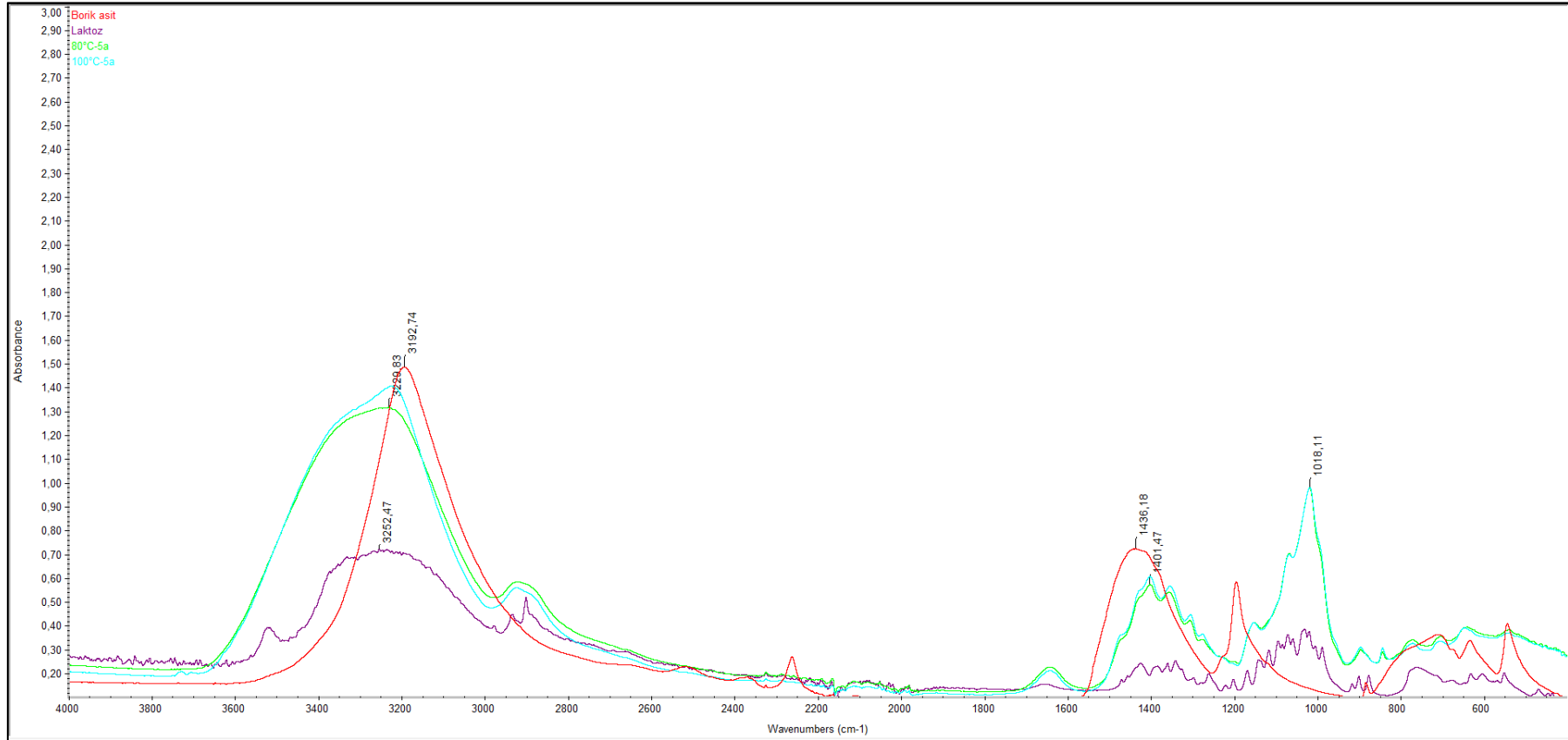
Borik asit, glikoz, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-glikozdan elde edilen “4c” ye ait FTIR spektrumları



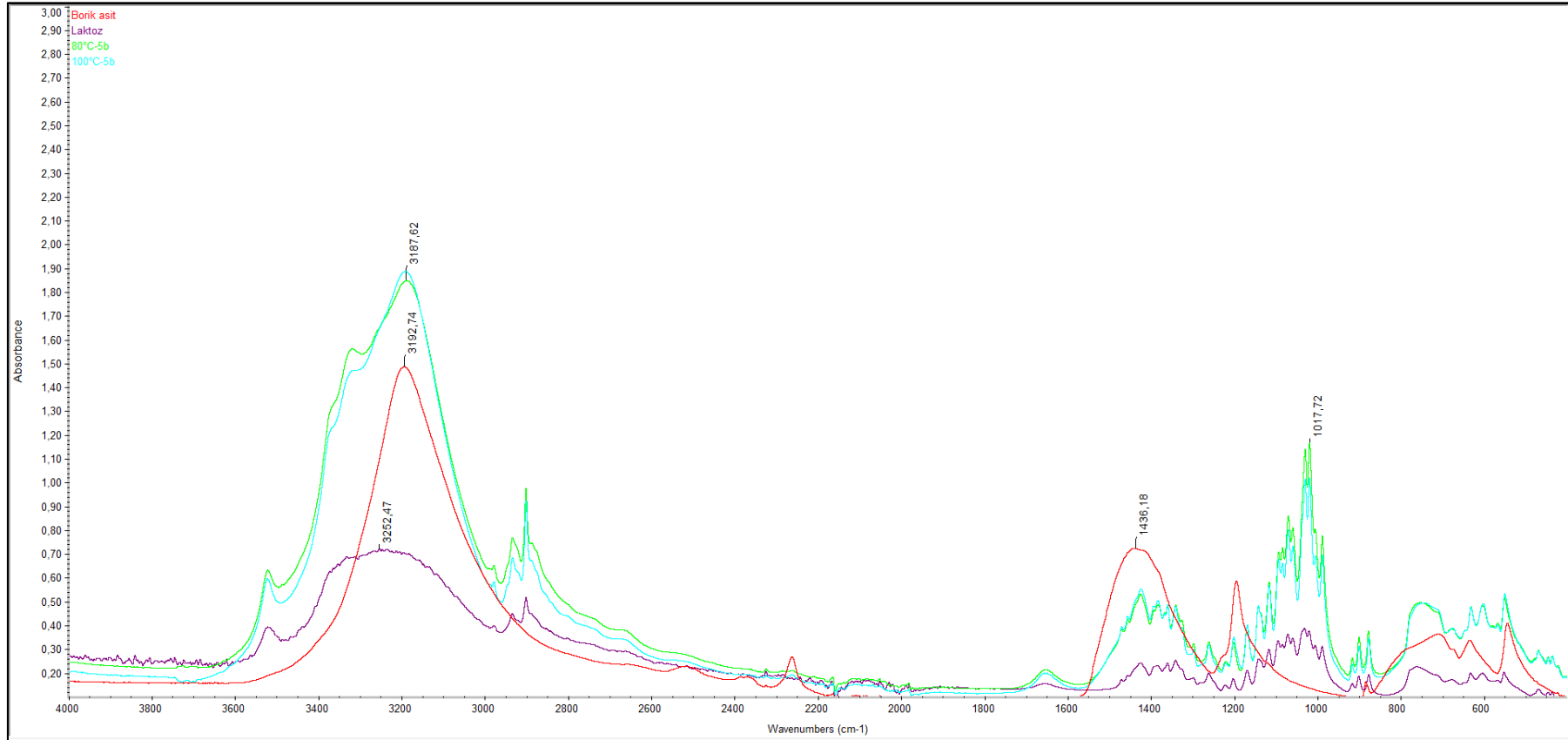
Borik asit, glikoz, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-glikozdan elde edilen ‘4d’ ye ait FTIR spektrumları



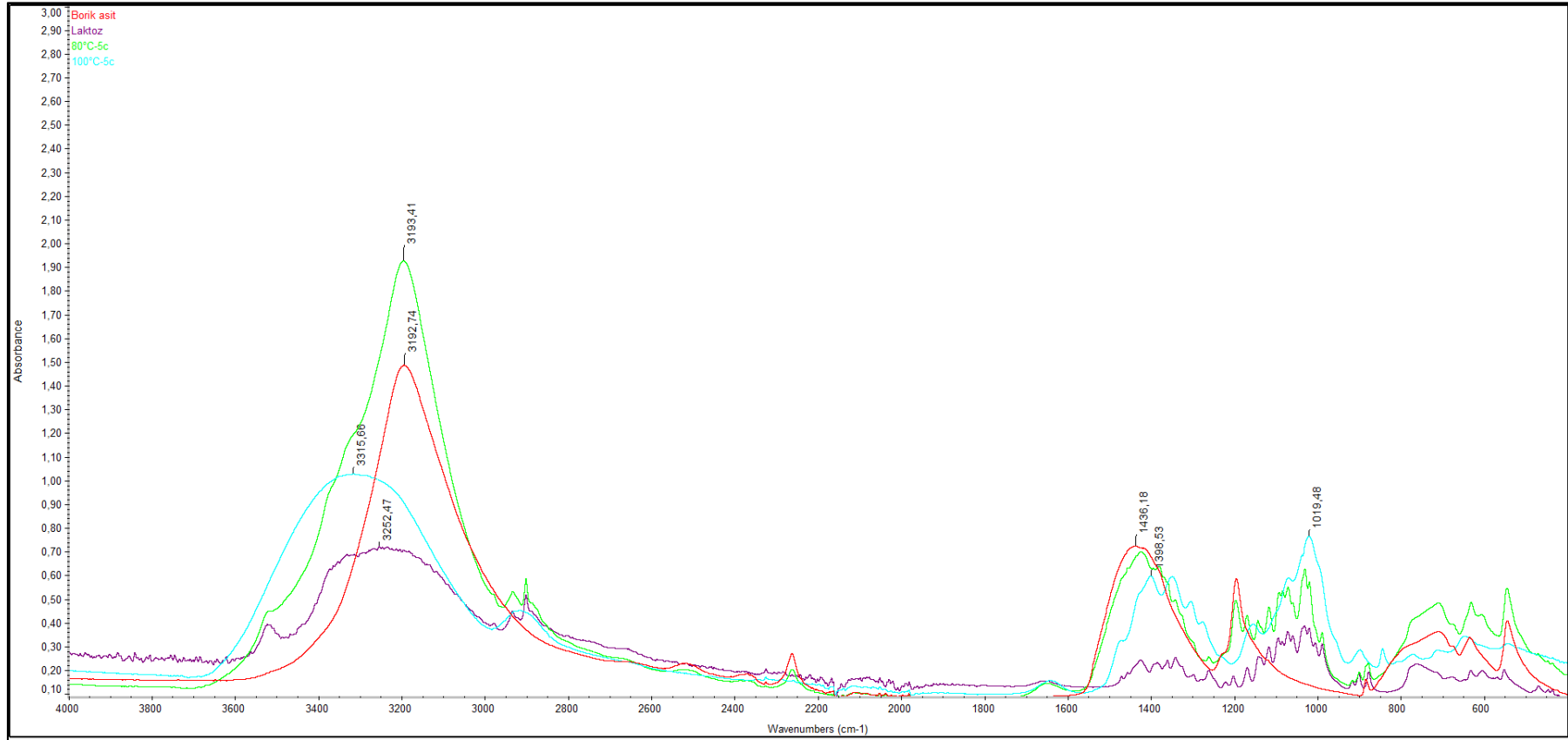
Borik asit, laktoz, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-laktozdan elde edilen “5a” ya ait FTIR spektrumları



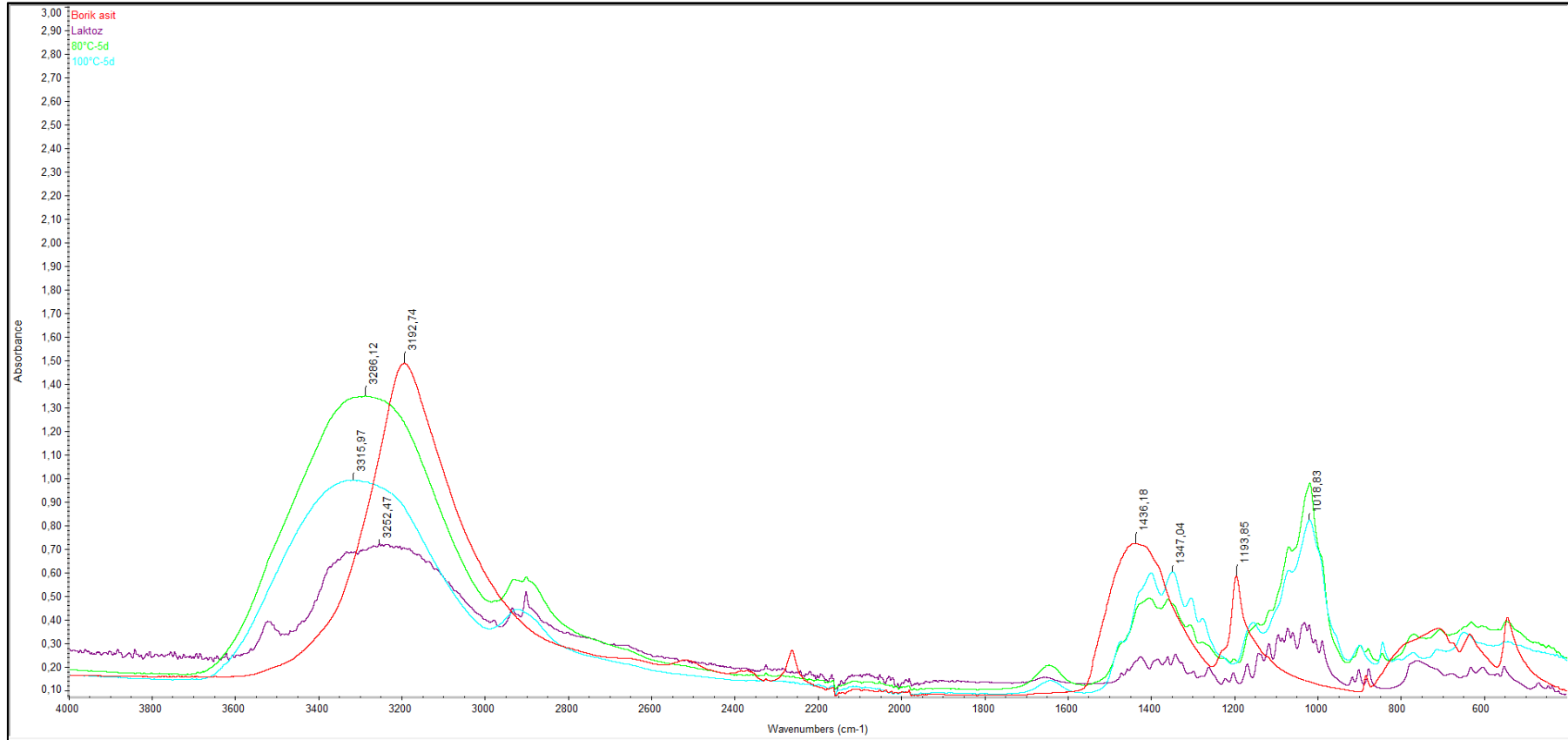
Borik asit, laktoz, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-laktozdan elde edilen “5b” ye ait FTIR spektrumları



Borik asit, laktoz, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-laktozdan elde edilen “5c” ye ait FTIR spektrumları

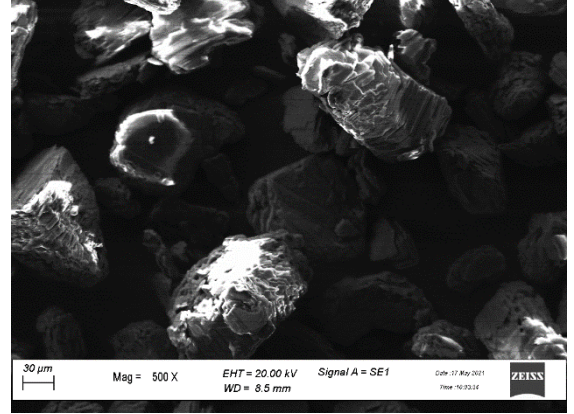
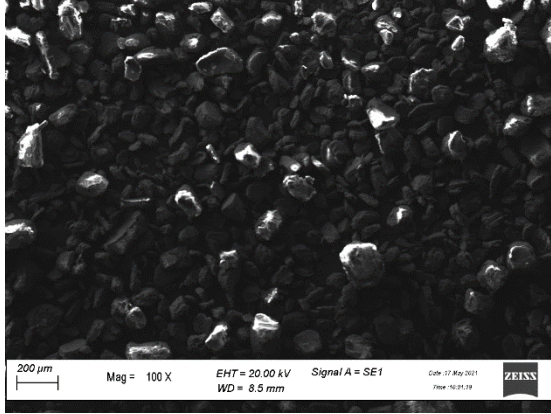


Borik asit, laktoz, 80 °C ve 100 °C’de borik asit-laktozdan elde edilen “5d” ye ait FTIR spektrumları

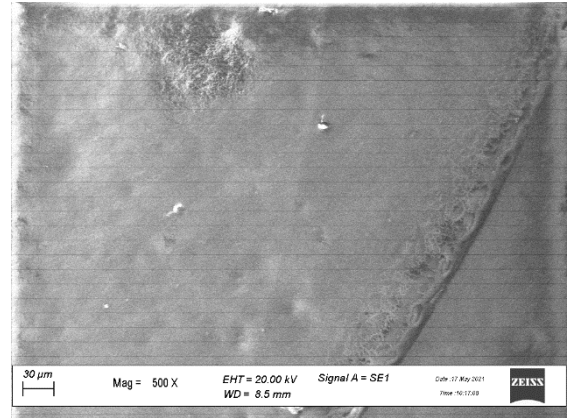
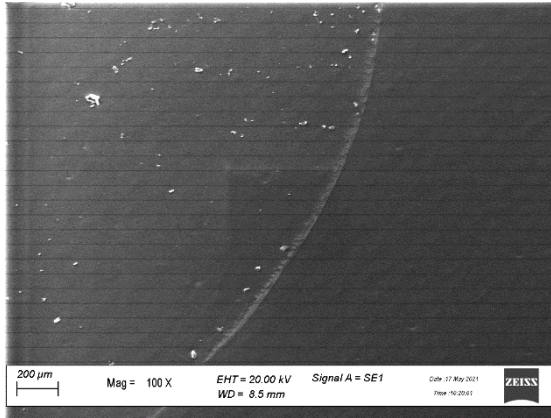


EK 3 Ürünlerin ve Ham Hallerinin SEM Görüntüleri

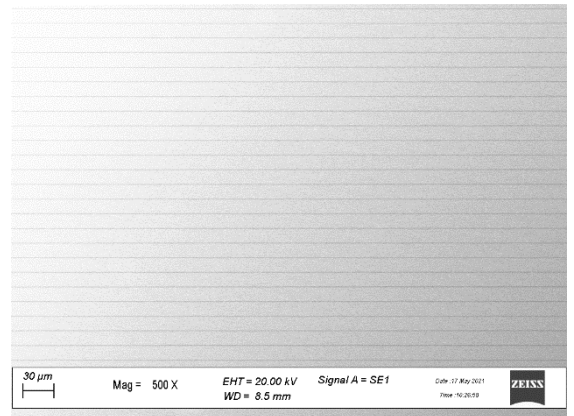
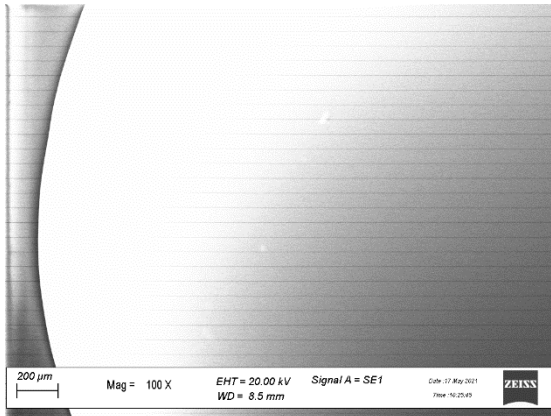
Ham Hallerinin SEM Görüntüleri



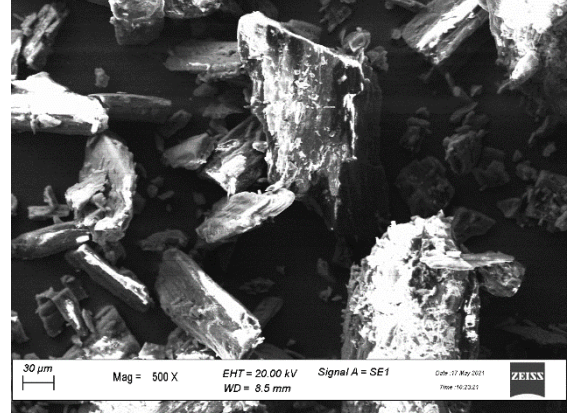
Borik asite ait 200 µm ve 30 µm SEM görüntüleri



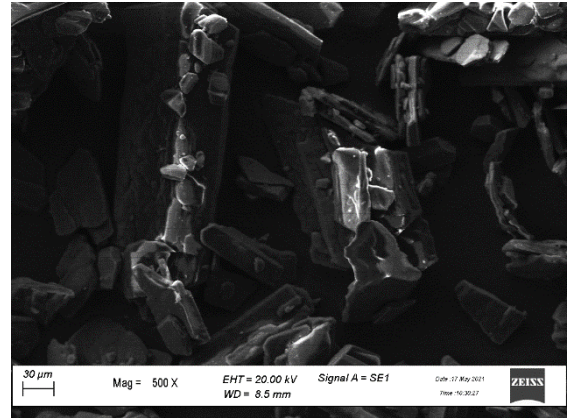
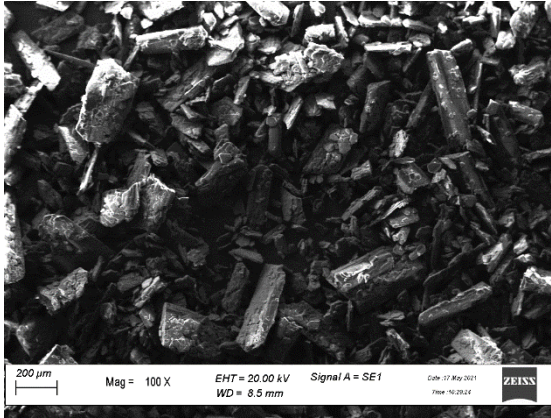
Monoetilen glikole ait 200 µm ve 30 µm SEM görüntüleri



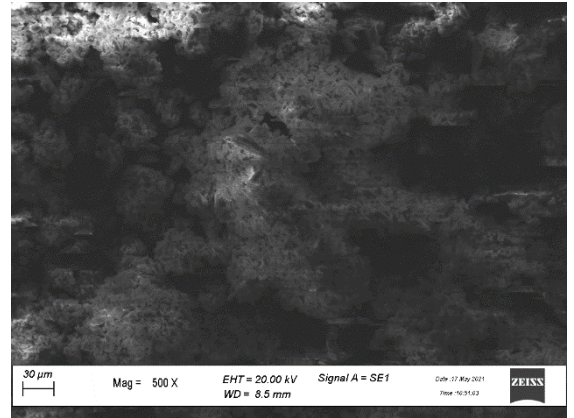
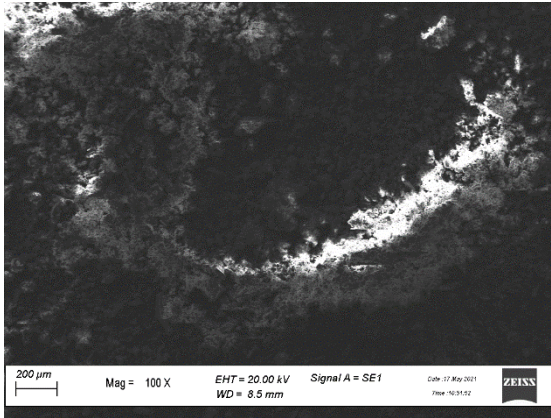
Gliserole ait 200 µm ve 30 µm SEM görüntüleri



Mannitole ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri

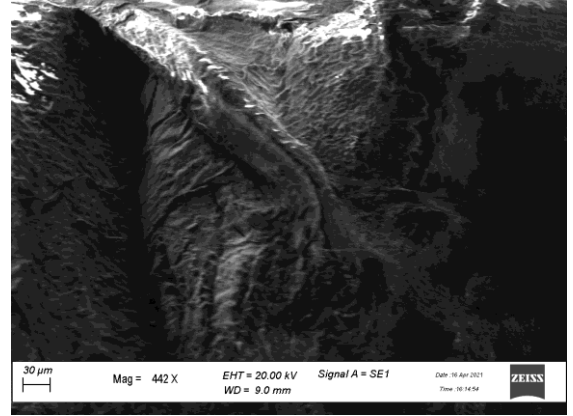
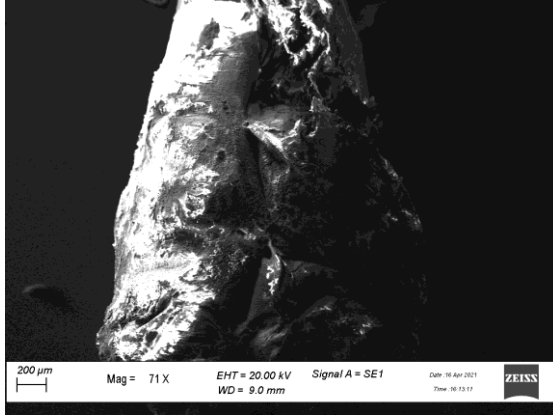


Glikoza ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri

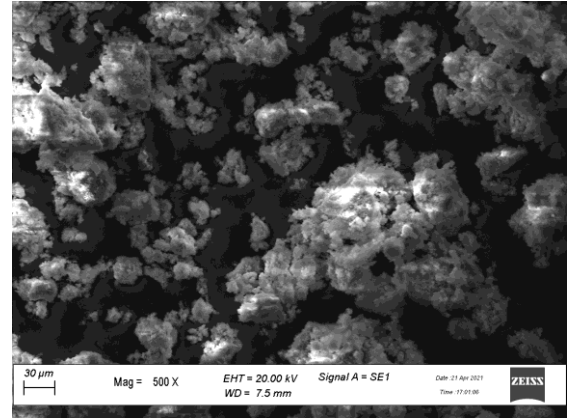
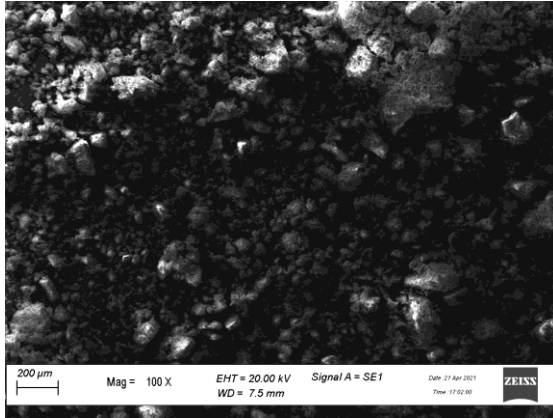


Laktoza ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri

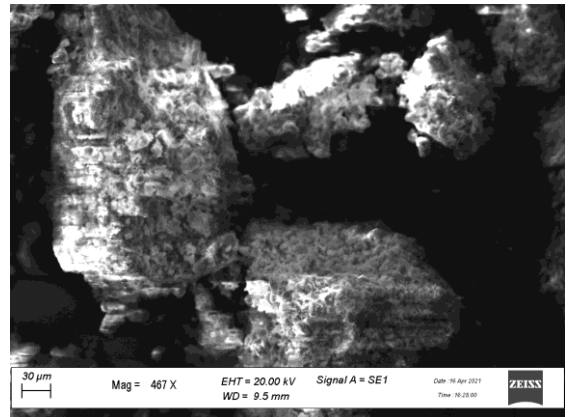
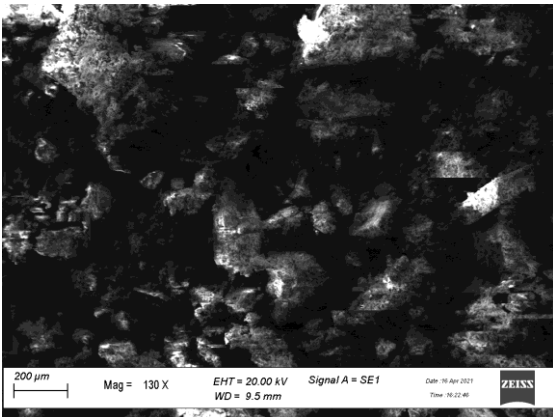
Borik asit-monoetilen glikol reaksiyonundan sentezlenen ürünlere ait SEM görüntüleri



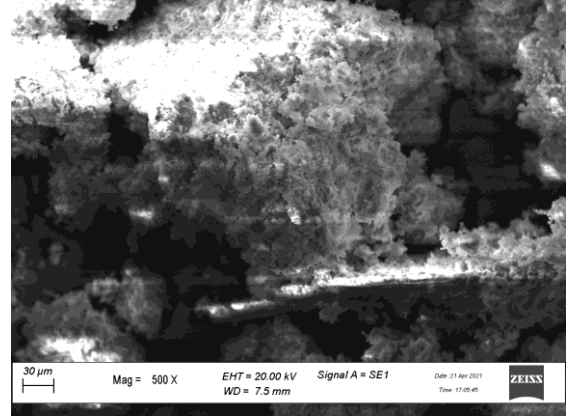
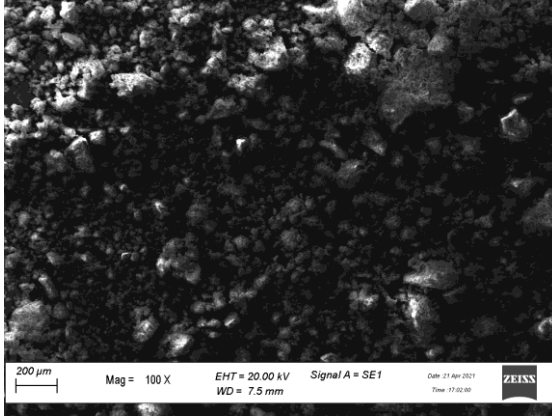
80 °C' de sentezlenen "1a" ya ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



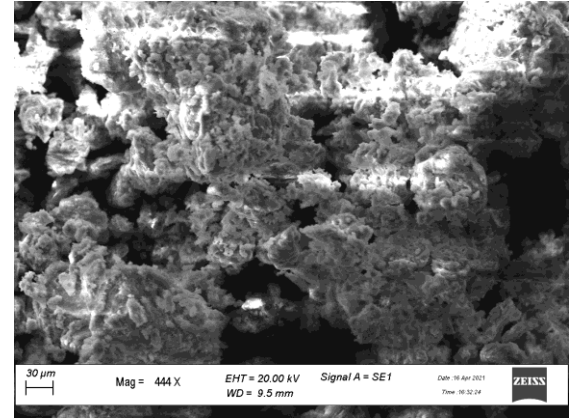
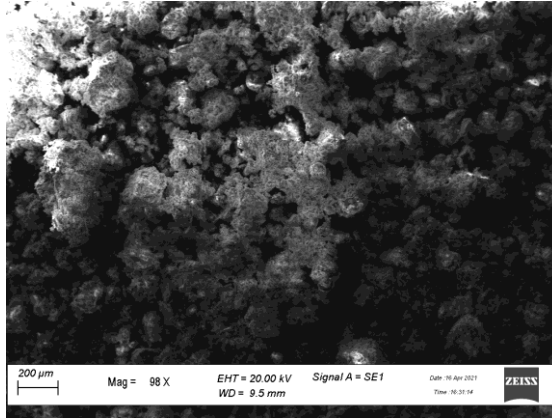
100 °C' de sentezlenen "1a" ya ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



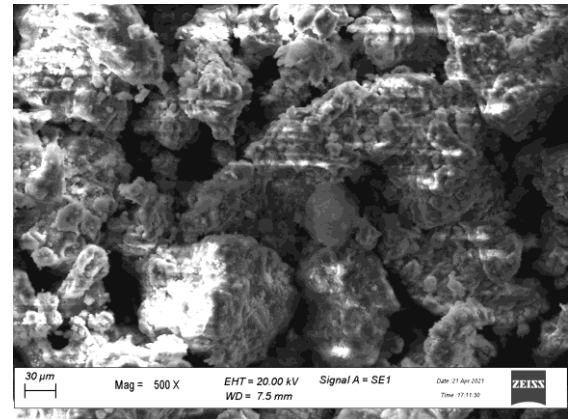
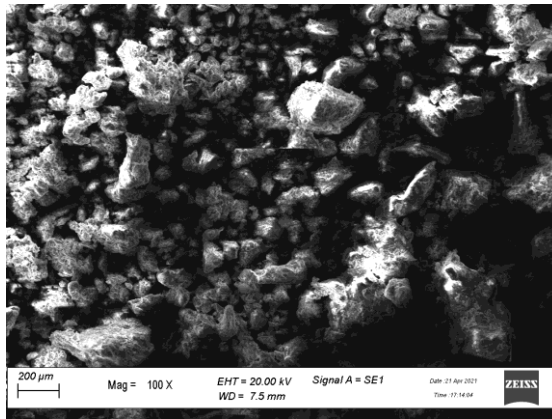
80 °C' de sentezlenen "1b" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



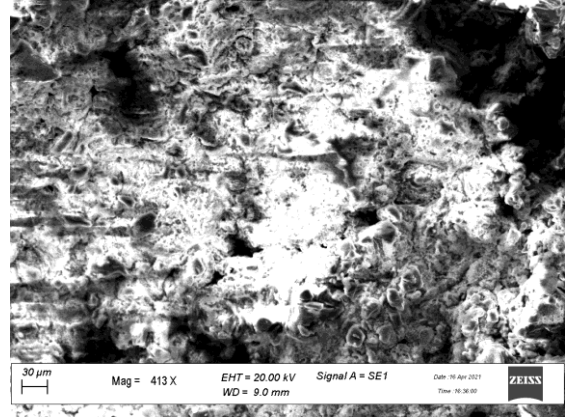
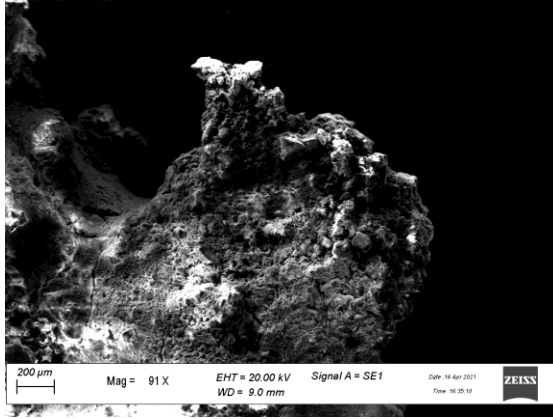
100 °C' de sentezlenen "1b" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



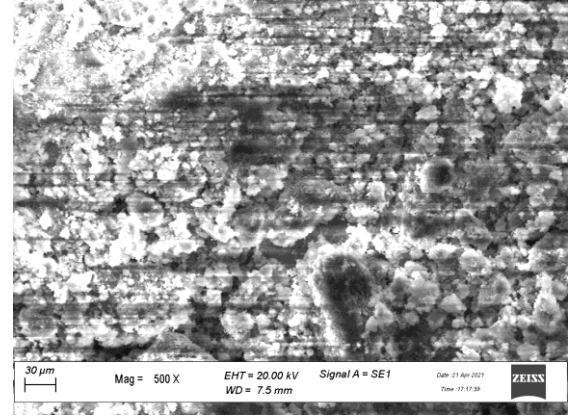
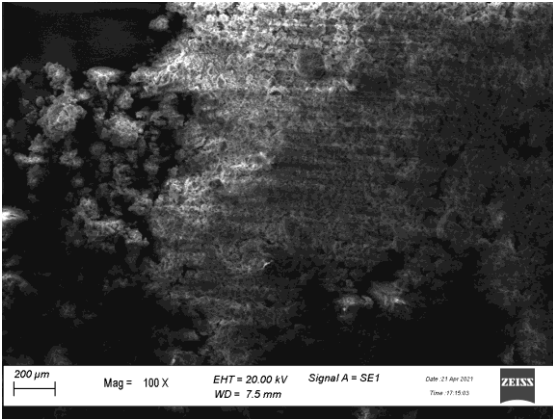
80 °C' de sentezlenen "1c" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



100 °C' de sentezlenen "1c" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri

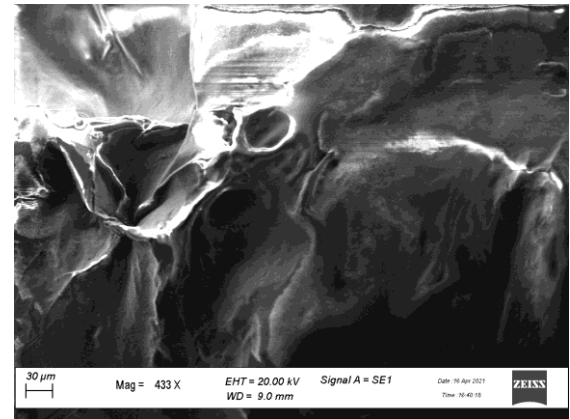
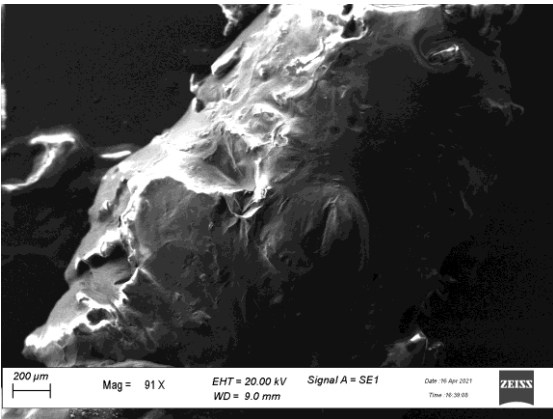


80 °C' de sentezlenen "1d" ye ait 200 µm ve 30 µm SEM görüntüleri

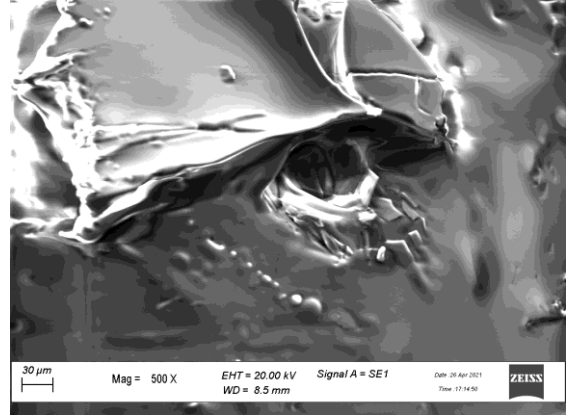
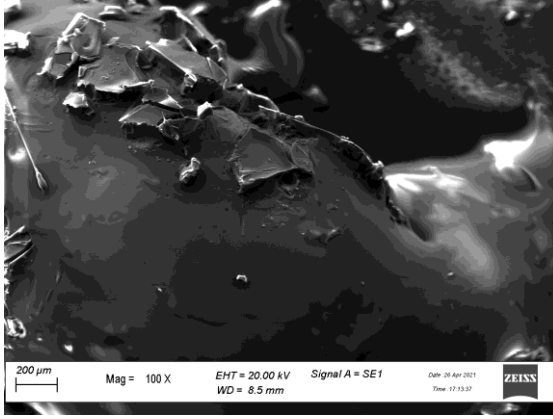


100 °C' de sentezlenen "1d" ye ait 200 µm ve 30 µm SEM görüntüleri

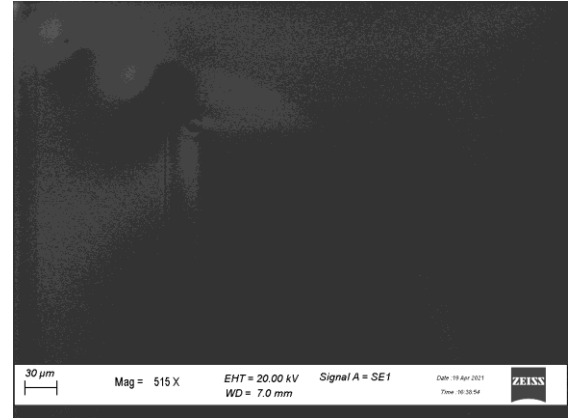
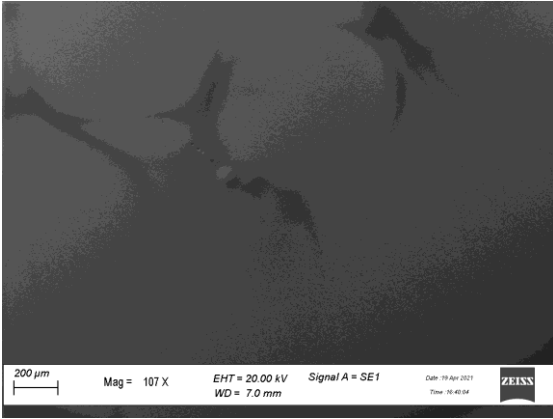
Borik asit-gliseroil reaksiyonundan sentezlenen ürünlere ait SEM görüntüleri



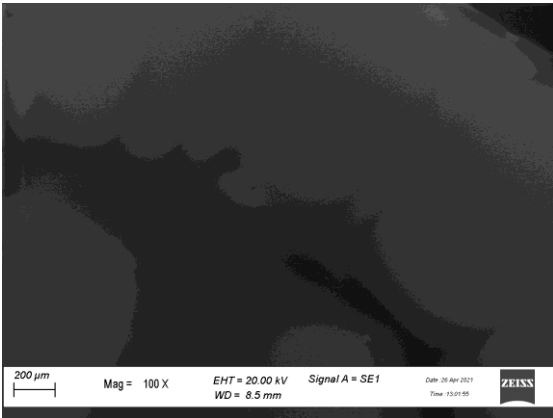
80 °C' de sentezlenen "2a" ya ait 200 µm ve 30 µm SEM görüntüleri



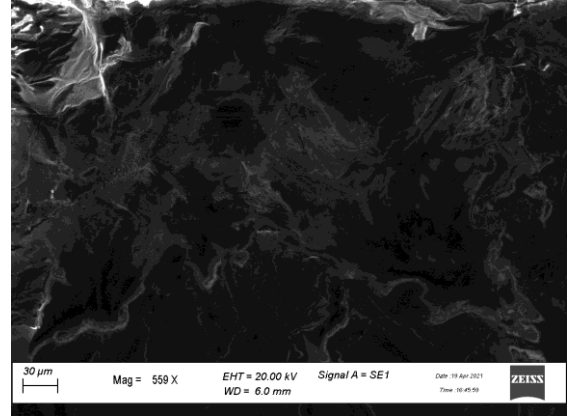
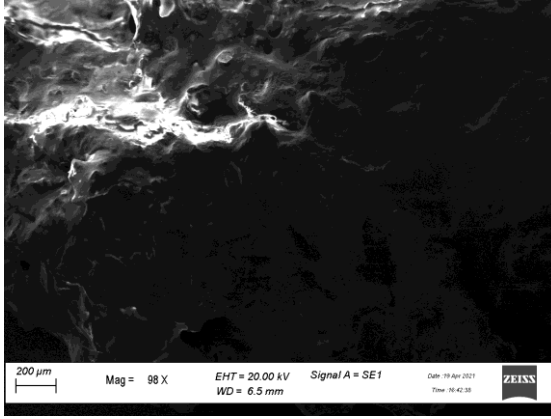
100 °C’ de sentezlenen “2a” ya ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



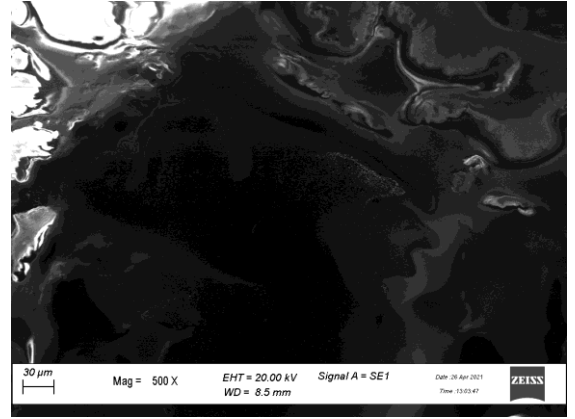
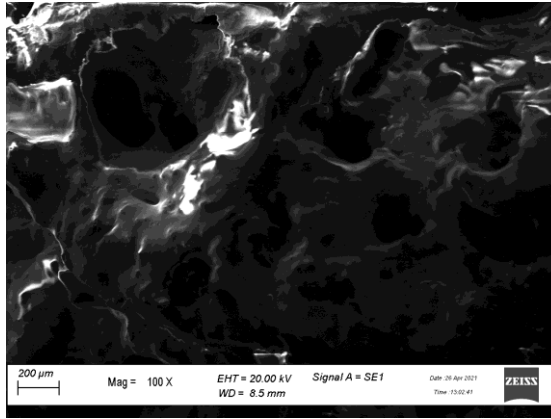
80 °C’ de sentezlenen “2b” ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



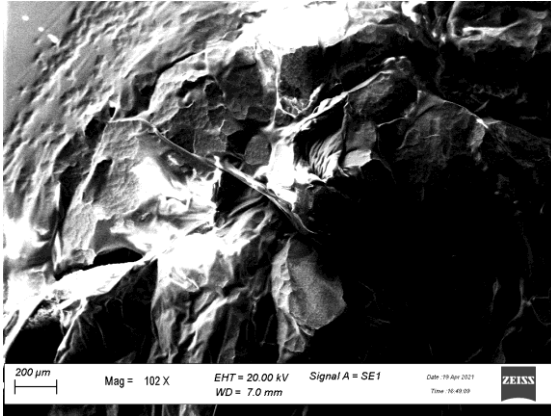
100 °C’ de sentezlenen “2b” ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



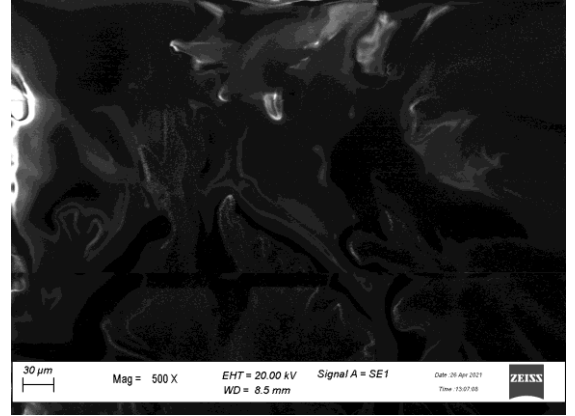
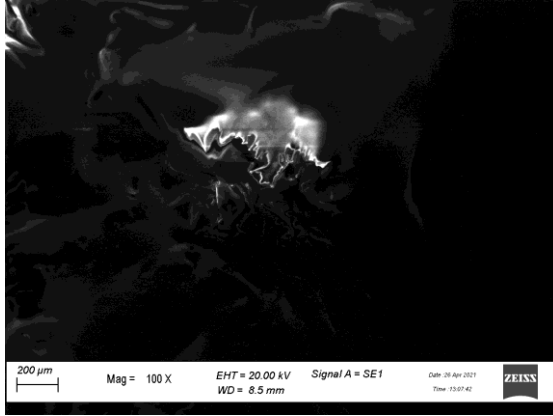
80 °C' de sentezlenen "2c" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



100 °C' de sentezlenen "2c" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri

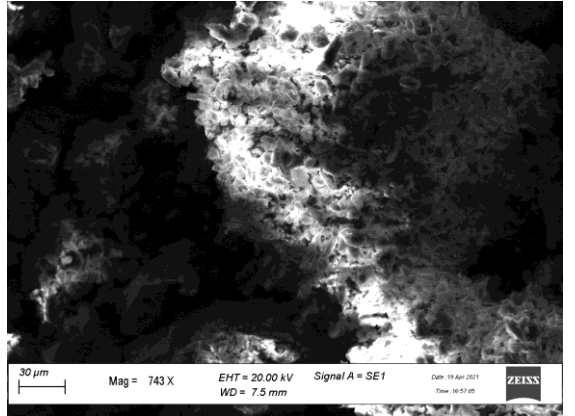
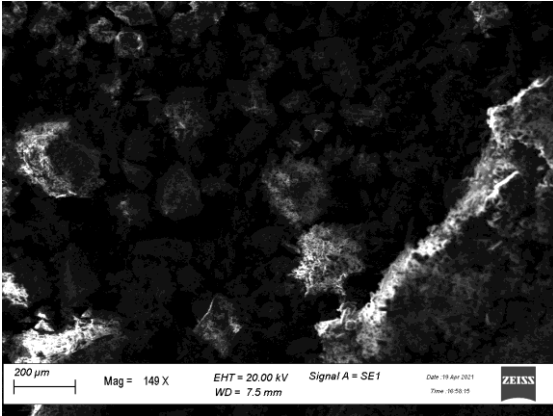


80 °C' de sentezlenen "2d" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri

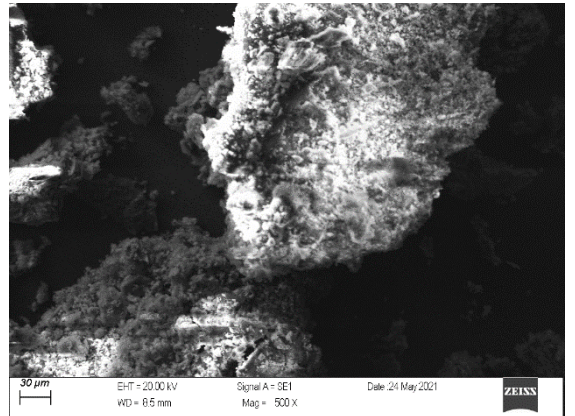
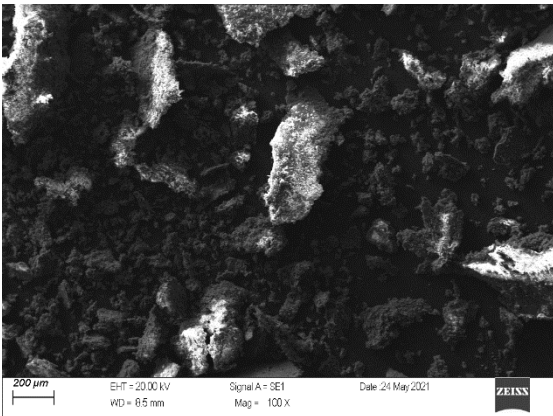


100 °C' de sentezlenen "2d" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri

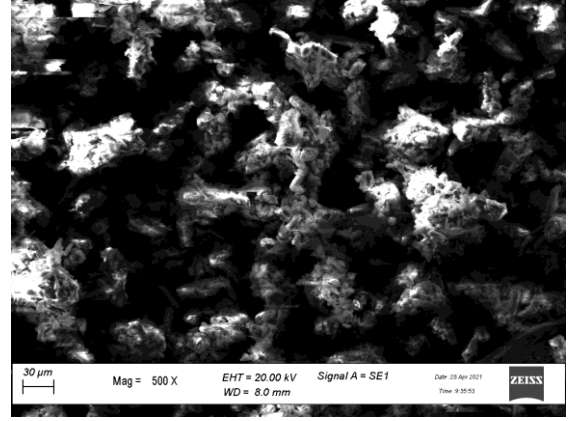
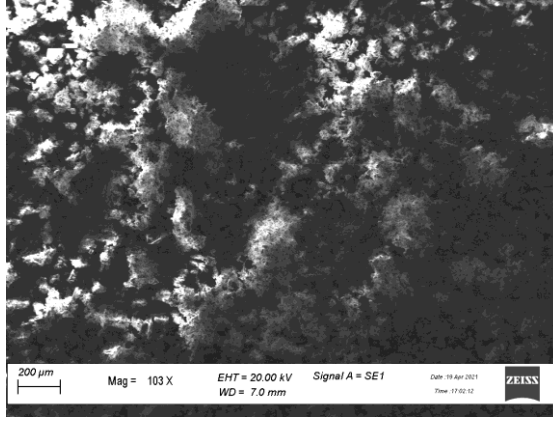
Borik asit-mannitol reaksiyonundan sentezlenen ürünlere ait SEM görüntüleri



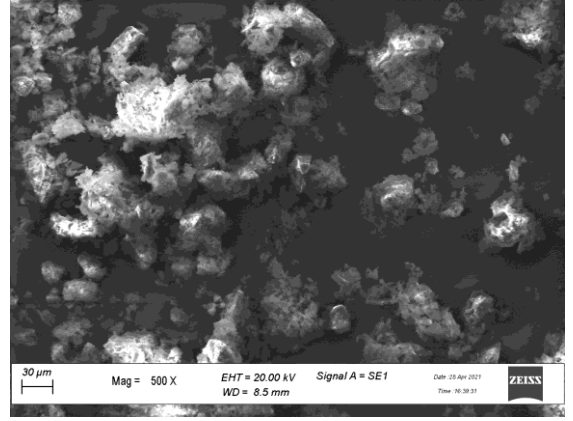
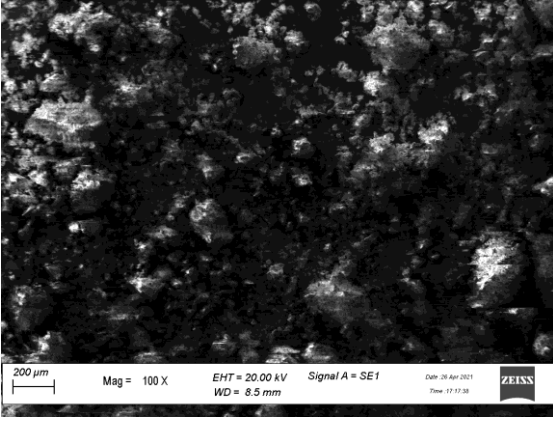
80 °C' de sentezlenen "3a" ya ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



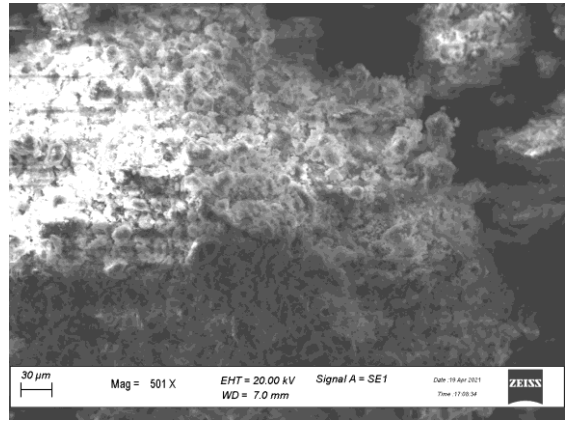
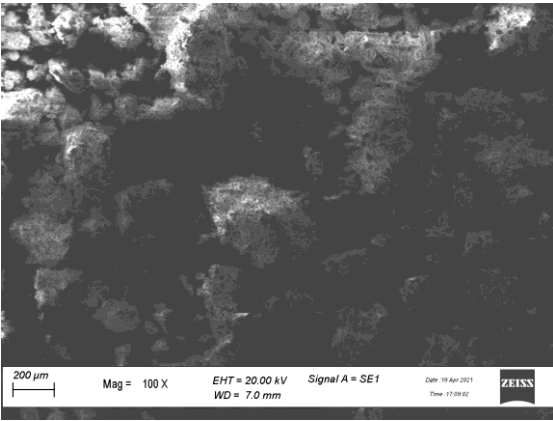
100 °C' de sentezlenen "3a" ya ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



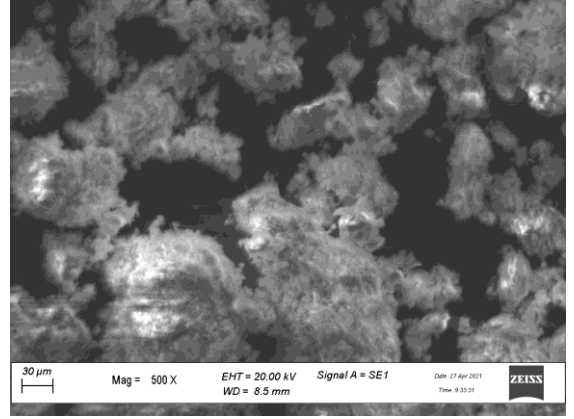
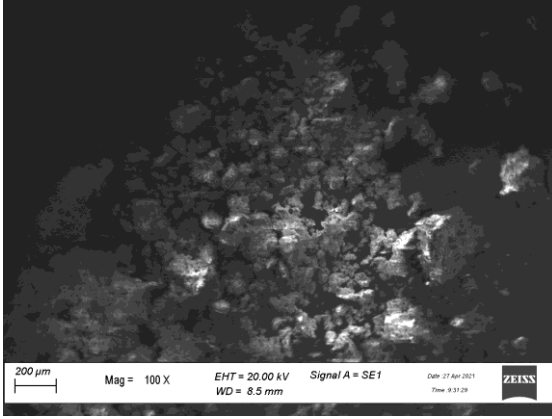
80 °C' de sentezlenen "3b" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



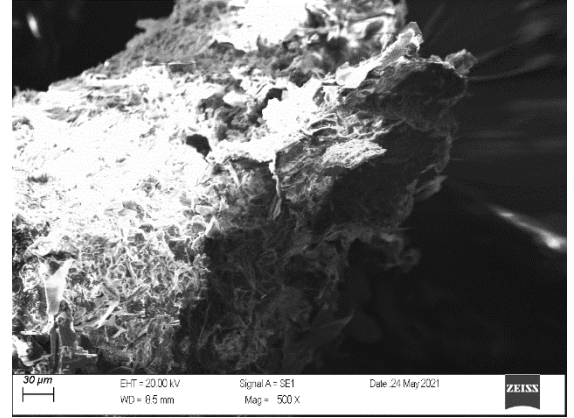
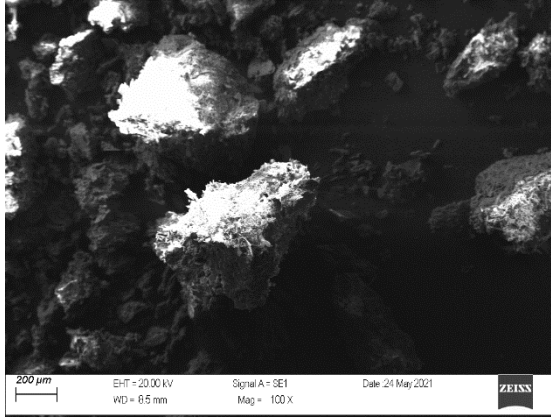
100 °C' de sentezlenen "3b" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



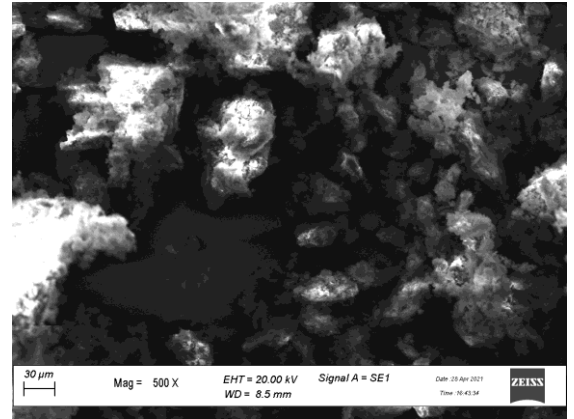
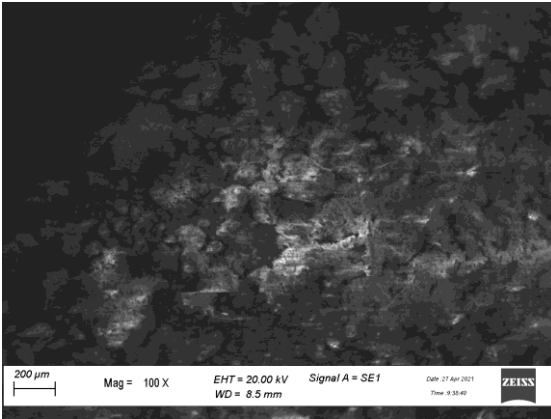
80 °C' de sentezlenen "3c" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



100 °C' de sentezlenen "3c" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri

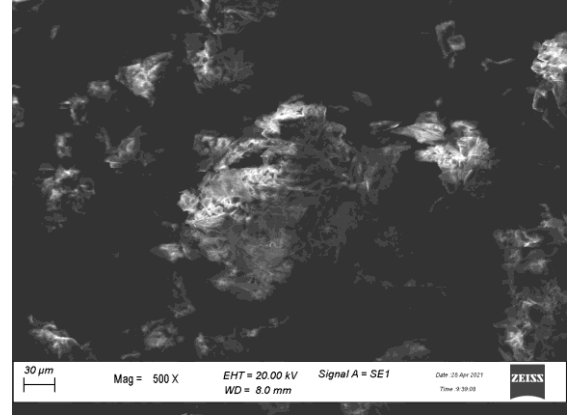
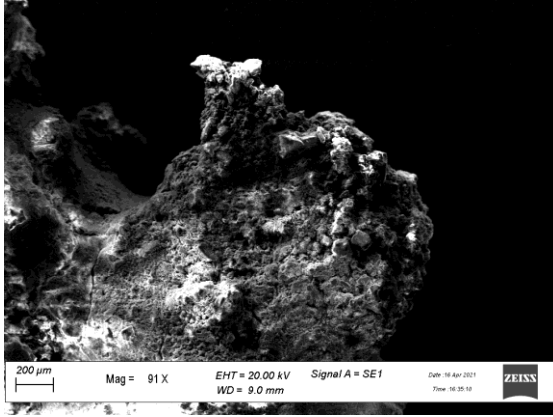


80 °C' de sentezlenen "3d" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri

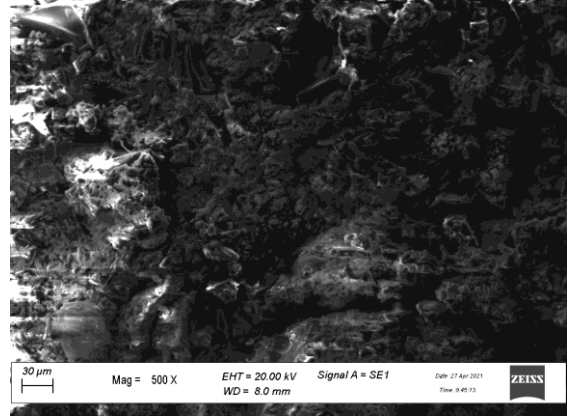
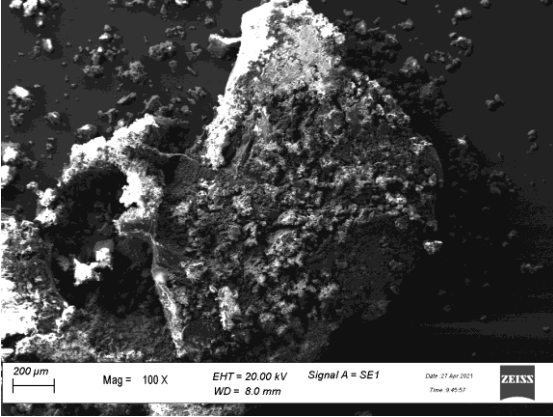


100 °C' de sentezlenen "3d" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri

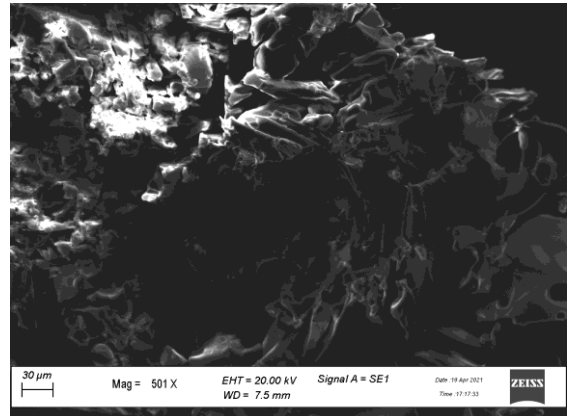
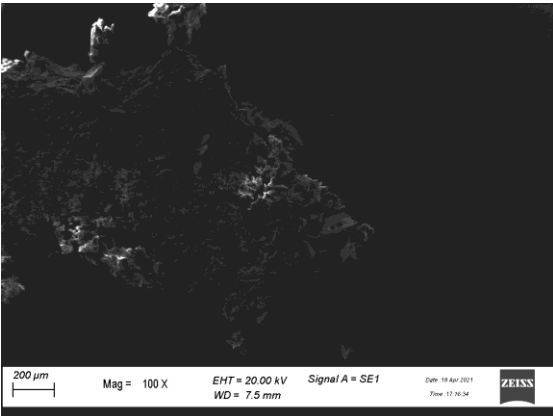
Borik asit-glikoz reaksiyonundan sentezlenen ürünlere ait SEM görüntüleri



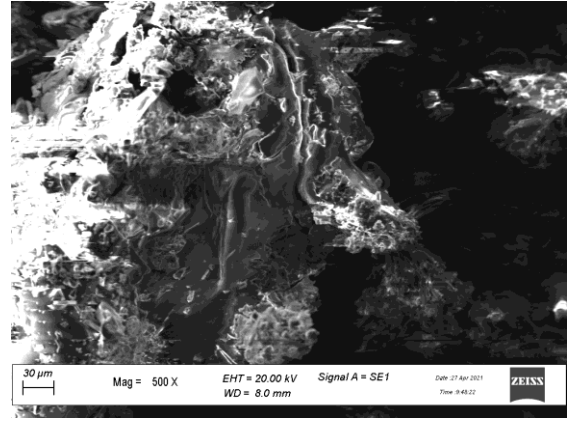
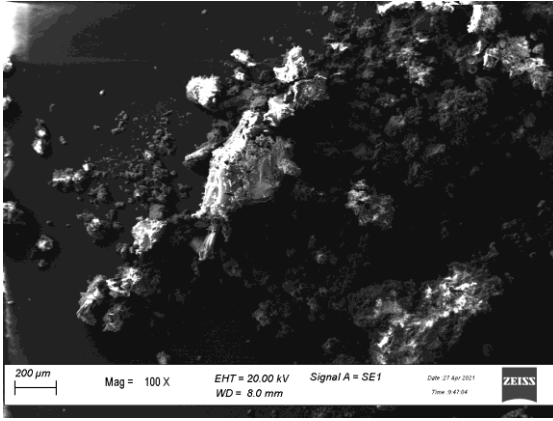
80 °C' de sentezlenen "4a" ya ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



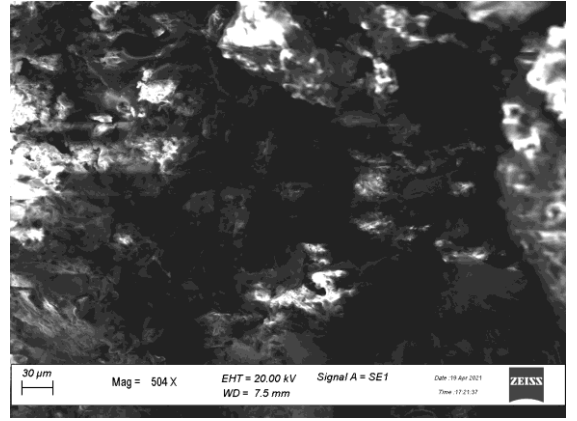
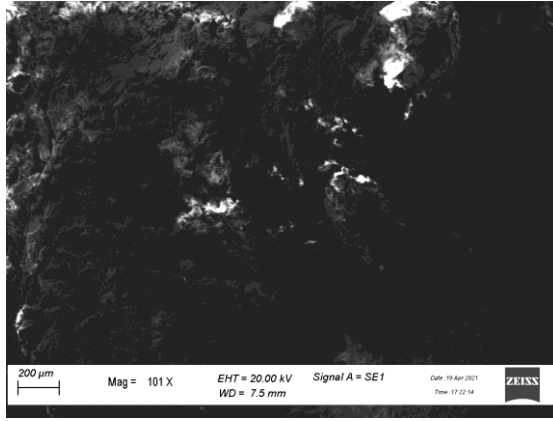
100 °C' de sentezlenen "4a" ya ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



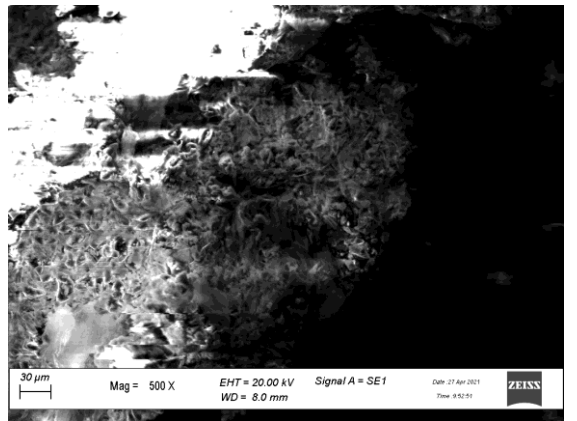
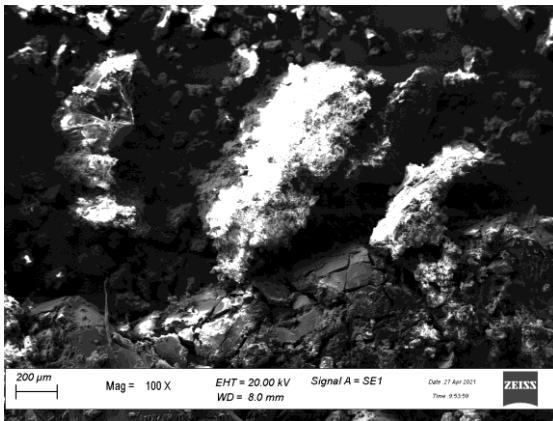
80 °C' de sentezlenen "4b" ya ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



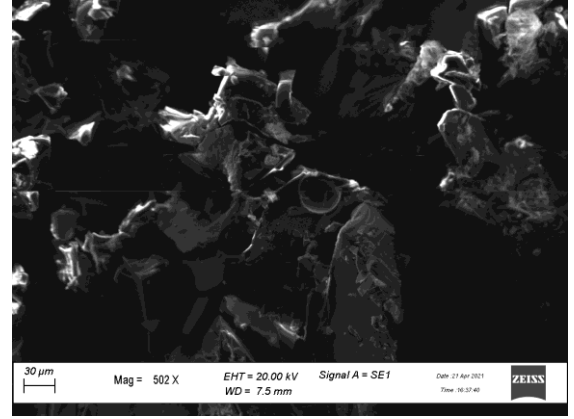
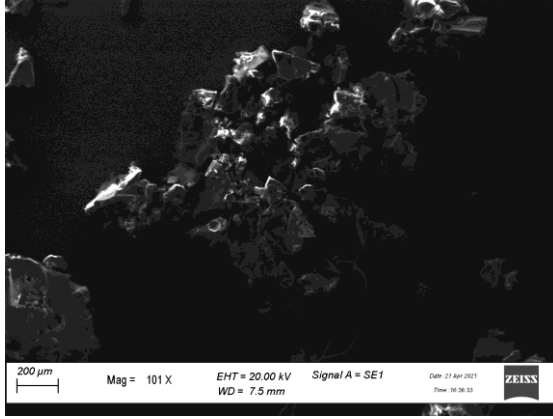
100 °C’ de sentezlenen “4b” ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



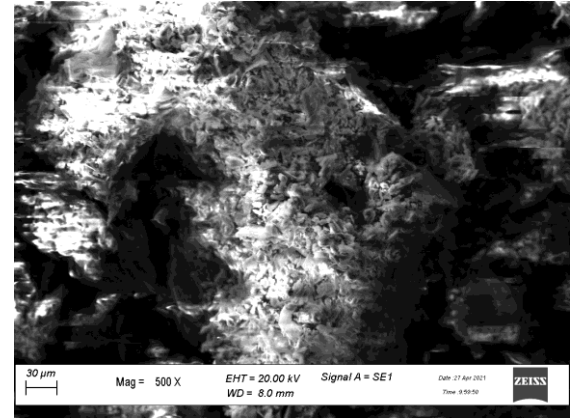
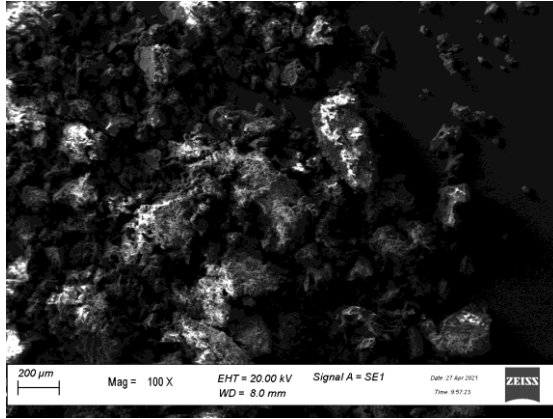
80°C’ de sentezlenen “4c” ya ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



100 °C’ de sentezlenen “4c” ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri

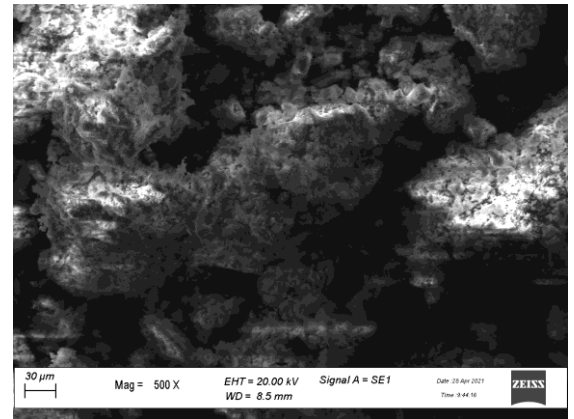
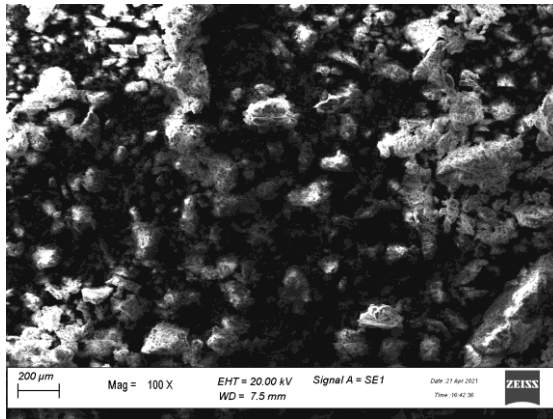


80 °C' de sentezlenen "4d" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri

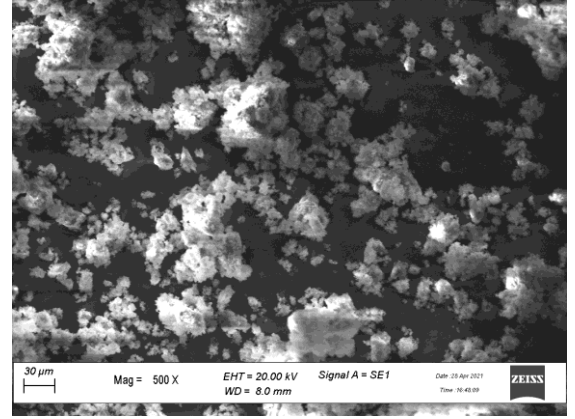
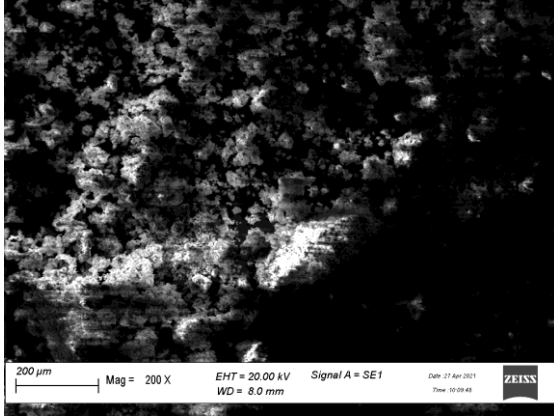


100 °C' de sentezlenen "4d" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri

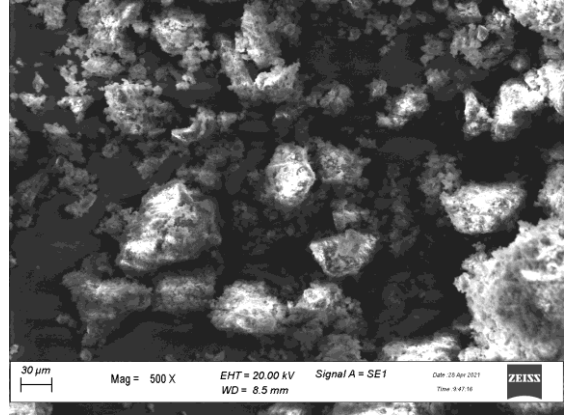
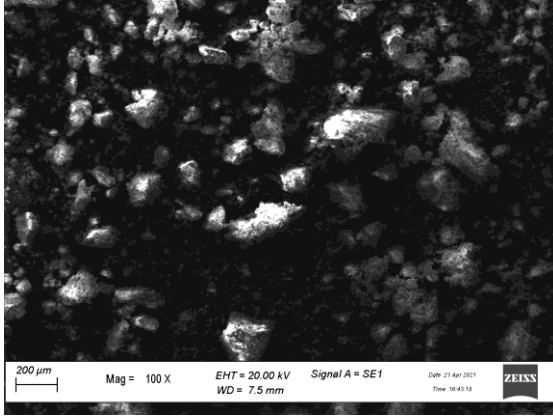
Borik asit-laktoz reaksiyonundan sentezlenen ürünlere ait SEM görüntüleri



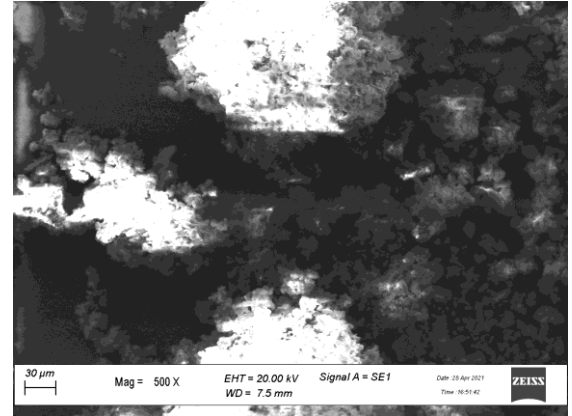
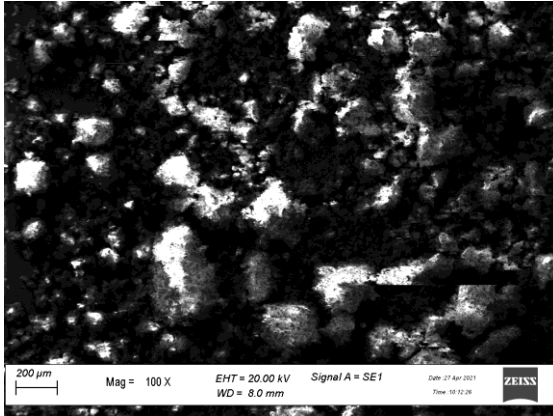
80°C' de sentezlenen "5a" ya ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



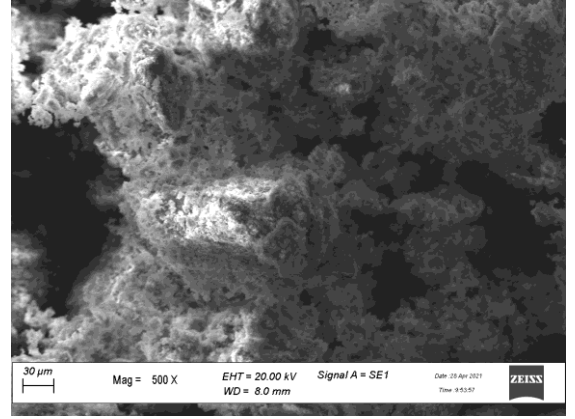
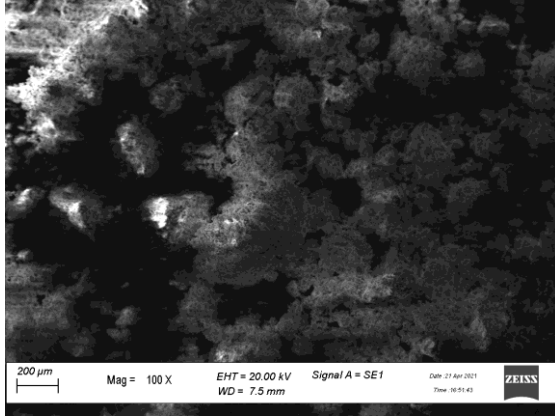
100 °C' de sentezlenen "5a" ya ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



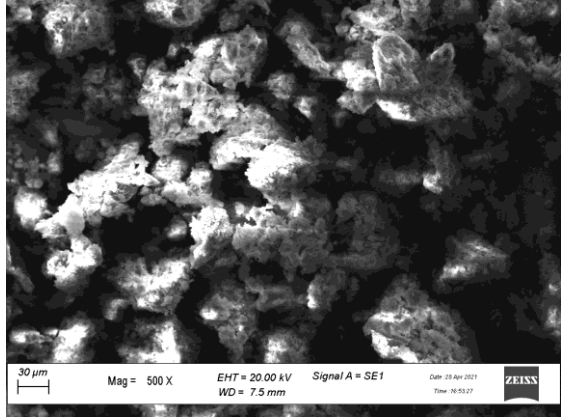
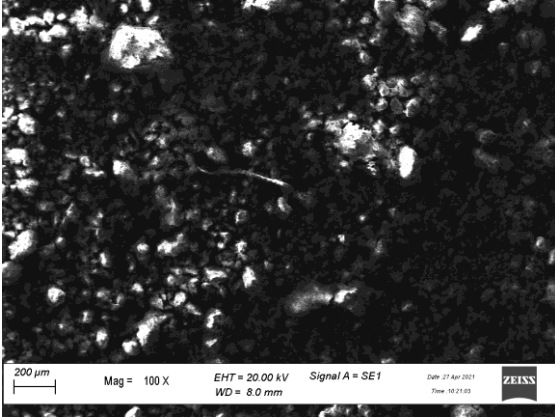
80°C' de sentezlenen "5b" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



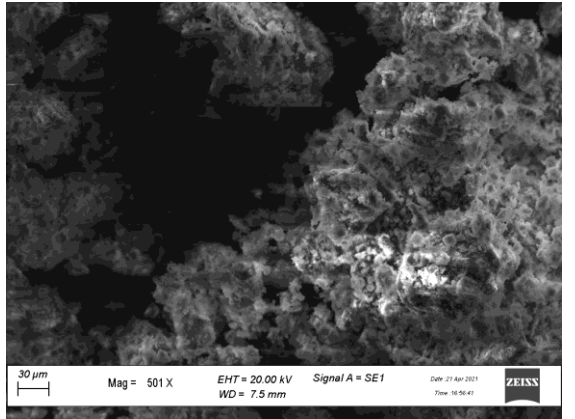
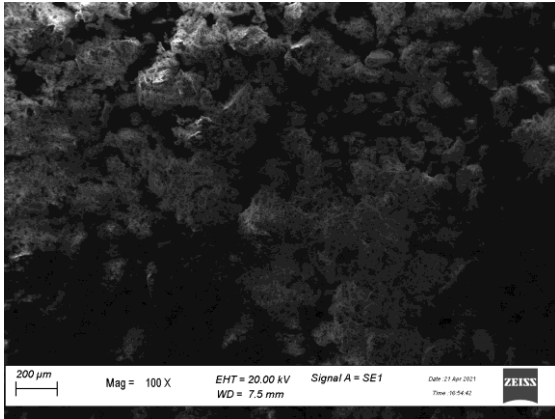
100 °C' de sentezlenen "5b" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



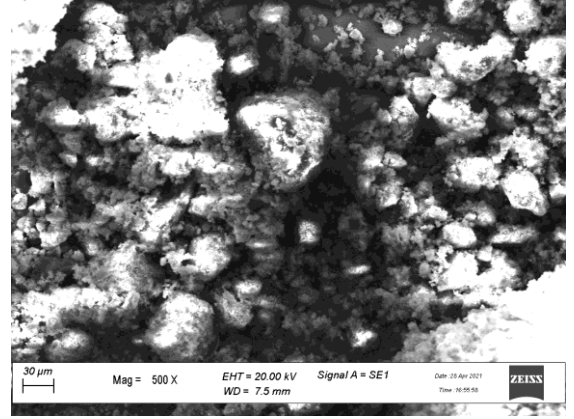
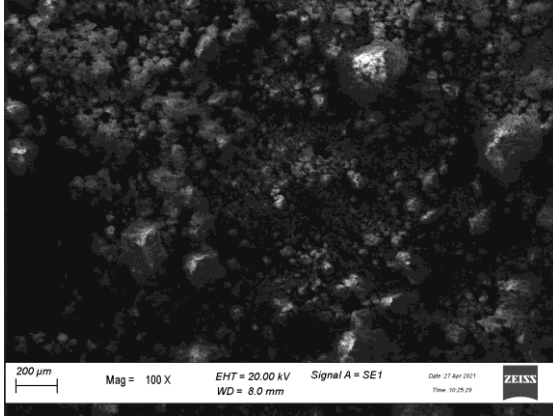
80 °C' de sentezlenen "5c" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



100 °C' de sentezlenen "5c" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



80 °C' de sentezlenen "5d" ye ait 200 μm ve 30 μm SEM görüntüleri



100 °C' de sentezlenen "5d" ye ait 200 µm ve 30 µm SEM görüntüleri