

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**YENİ KATYONİK BOR İÇEREN İYONİK SIVILARIN
SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜLDEN SUNGUR

BALIKESİR, ARALIK - 2016

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**YENİ KATYONİK BOR İÇEREN İYONİK SIVILARIN
SENTEZİ**

YÜKSEK LISANS TEZİ

GÜLDEN SUNGUR

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ümit ÇAKIR (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. H.İbrahim UĞRAŞ (Eş Danışmanı)

Prof.Dr. Hilmi NAMLI

Prof. Dr. Serap DOĞAN

Yrd.Doç. Dr. Haydar GÖKSU

BALIKESİR, Aralık - 2016

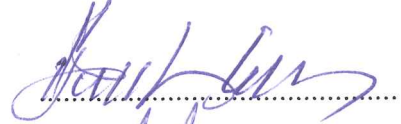
KABUL VE ONAY SAYFASI

Glden Sungur tarafından hazırlanan “**YENİ KATYONİK BOR İÇEREN İYONİK SIVILARIN SENTEZİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 29.12.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

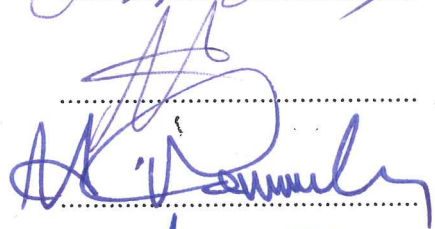
Jüri yeleri

İmza

Danışman
Prof.Dr mit akır



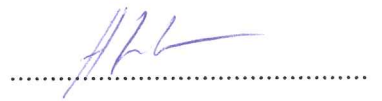
Eş Danışman
Prof. Dr Halil İbrahim Uğraş



ye
Prof. Dr. Hilmi Namlı



ye
Prof.Dr. Serap Doğan



ye
Yrd. Doç.Dr. Haydar GÖKSU

Jüri yeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması Tubitak Öncelikli Alanlar Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı tarafından 114M933 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**YENİ KAYONİK BOR İÇEREN İYONİK SIVILARIN SENTEZİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GÜLDEN SUNGUR
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ÜMİT ÇAKIR)
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. H.İBRAHİM UĞRAŞ)
BALIKESİR, ARALIK - 2016**

İyonik sıvılar eşsiz özellikler barındıran bir madde sınıfı olarak kimya endüstrisinde ve teknolojik uygulamalara kadar pek çok alanda kullanım potansiyeli taşıyan yeni bir kimyasal türü oluşturmaktadır. İyonik sıvıların karakteristik özellikleri, bunların hem iyonik bileşikler hem de oda sıcaklığında sıvı halde olmasıdır. Bu materyaller, son on yılda alışık olmadığımız yeni uygulamalara kapı açmıştır.

Borun katyonik formları üç farklı boronyum, borenyum ve borinyum formunda oluşur ve bu formdaki iyonik sıvılar literatürde çok az sayıdadır. Bu nedenle, çalışmamızda yeni boronik bazlı iyonik sıvıların sentezi gerçekleştirilmiş ve özellikleri karakterize edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: İyonik sıvı, borinyum katyon, borenyum katyon, boronyum katyon.

ABSTRACT

**SYNTHESIS OF NEW IONIC LIQUID CONTAINING CATIONIC BOR
MSC THESIS
GÜLDEN SUNGUR
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR: PROF. DR. ÜMİT ÇAKIR)
(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. H. İBRAHİM UĞRAŞ)
BALIKESİR, DECEMBER 2016**

Ionic liquid is kind of material class which has unique properties with usage potential on many kind of department from chemical industry to technological activity that create a new kind of chemical. The characteristic properties of ionic liquids are that they are both liquid at ionic compounds and at room temperature. These materials have been unfamiliar in the last decade and have opened doors to new applications.

The cationic forms of boron are formed in the form of three different boronium, borenium and borinium, and the ionic liquids in this form are few in the literature. For this reason, in our study, new boronic-based ionic liquids were synthesized and characterized.

KEYWORDS: Ionic Liquid, borinium cation, borenium cation, boronium cation.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ	xi
SEMBOL LİSTESİ.....	xii
ÖNSÖZ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Bor.....	3
1.1.1 Bor'un Tarihçesi	3
1.1.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
1.1.3 Dünyada ve Türkiye'de Bor	5
1.2 Katyonik Bor Türevleri.....	6
1.2.1 Borinyum Katyonu	7
1.2.2 Borenyum Katyonu.....	9
1.2.3 Boronyum Katyonu.....	12
1.3 İyonik Sıvılar.....	14
1.3.1 Katyonik Bor İçeren İyonik Sıvılar	16
2. DENEYSEL BÖLÜM	20
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	20
2.2 Kullanılan Cihaz ve Aletler.....	20
2.3 Boronyum İyodürlerin Sentezi.....	21
2.3.1 Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum iyodür GS-1 'in Sentezi.....	21
2.3.2 Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum iyodür GS-2 'nin sentezi	22
2.3.3 Bis(2-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum iyodür GS-3 'ün Sentezi.....	23
2.3.4 Bis(1-bütil-1H-imidazol-3il)dihidroboronyum iyodür GS-4 'ün Sentezi.....	24
2.4 İyon Değişim Reaksiyonları ile Hedef Moleküllerin Sentezi	25
2.4.1 Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-3-fenilpropanoat GF-1 'in sentezi.....	28
2.4.2 Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-3-fenilpropanoat GF-2 'nin sentezi.....	29
2.4.3 Bis(2-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-3-fenilpropanoat GF-3 'ün sentezi.....	30
2.4.4 Bis(1-bütil-1H-imidazol-3il)dihidroboronyum L-2-amino-3-fenilpropanoat GF-4 'ün sentezi.....	31
2.4.5 Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum (S)-2-amino-3-metibütanoat GV-1 'in sentezi.....	32
2.4.6 Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum (S)-2-amino-3-metibütanoat GV-2 'nin sentezi.....	33
2.4.7 Bis(1-bütil-1H-imidazol-3il)dihidroboronyum (S)-2-amino-3-metibütanoat GV-4 'ün sentezi.....	34

2.4.8	Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-4-metilpentanoat GL-1 'in sentezi	35
2.4.9	Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-4-metilpentanoat GL-2 'nin sentezi	36
2.4.10	Bis(2-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-4-metilpentanoat GL-3 'ün sentezi	37
2.4.11	Bis(1-bütil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-4-metilpentanoat GL-4 'ün sentezi	38
2.4.12	Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum (S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat GG-1 'in sentezi	39
2.4.13	Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum (S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat GG-2 'nin sentezi	40
2.4.14	Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-aminopropanoat GA-1 'in sentezi	41
2.4.15	Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-aminopropanoat GA-2 'nin sentezi	42
2.5	Borenyum İyonik Sıvılarının Sentezi	43
2.5.1	Disikloheksilborenyum dimetil amino pridin trifloro asetat EK-1 'in sentezi	43
2.5.2	Disikloheksilborenyum dimetil amino pridin trifloro metan sülfonat EK-4 'ün sentezi	44
2.5.3	Disikloheksilborenyum dimetil amino pridin L-2-amino-3-fenilpropanoat EF-1 'in sentezi	45
2.5.4	Disikloheksilborenyum dimetil amino pridin L-2-amino-4-metilpentanoat EL-1 'in sentezi	47
2.5.5	Bis dimetilamino borenyum dimetil amino pridin trifloro asetat ES-1 'in sentezi	48
2.5.6	Bis dimetilamino borenyum dimetil amino pridin trifloro metan sülfonat ES-4 'ün sentezi	49
2.5.7	Bis dimetilamino borenyum dimetil amino pridin (S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat EG-2 'nin sentezi	51
2.6	Borinyum İyonik Sıvılarının Sentezi	52
2.6.1	Disikloheksilborinyum trifloro asetat MS-1 'in sentezi	52
2.6.2	Disikloheksilborinyum trifloro metan sülfonat MS-4 'ün sentezi	53
2.6.3	Bis dimetilamino borinyum trifloro asetat VA-1 'in sentezi	54
2.6.4	Bis dimetilamino borinyum trifloro metan sülfonat VA-4 'ün sentezi	55
2.6.5	Disikloheksilborinyum L-2-amino-3-fenilpropanoat MF-3 'ün sentezi	57
3.	TARTIŞMA SONUÇ	59
4.	KAYNAKLAR.....	65
5.	EKLER.....	68
Ek A:	Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR ve FT-NMR Spektrumu	68
A.1:	GS-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu	69
A.2:	GS-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	70
A.3:	GS-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	71
A.4:	GS-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu	72
A.5:	GS-2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	73
A.6:	GS-2 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	74
A.7:	GS-3 bileşiğinin FT-IR spektrumu	75

A.8: GS-3 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	76
A.9: GS-3 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	77
A.10: GS-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu	78
A.11: GS-4 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	79
A.12: GS-4 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	80
A.13: GF-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu	81
A.14: GF-1 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	82
A.15: GF-1 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	83
A.16: GF-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	84
A.17: GF-2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	85
A.18: GF-2 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	86
A.19: GF-3 bileşiğinin FT-IR spektrumu	87
A.20: GF-3 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	88
A.21: GF-3 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	89
A.22: GF-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu	90
A.23: GF-4 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	91
A.24: GF-4 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	92
A.25: GV-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	93
A.26: GV-1 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	94
A.27: GV-1 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	95
A.28: GV-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	96
A.29: GV-2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	97
A.30: GV-2 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	98
A.31: GV-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	99
A.32: GV-4 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	100
A.33: GV-4 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	101
A.34: GL-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu	102
A.35: GL-1 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	103
A.36: GL-1 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	104
A.37: GL-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu	105
A.38: GL-2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	106
A.39: GL-2 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	107
A.40: GL-3 bileşiğinin FT-IR spektrumu	108
A.41: GL-3 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	109
A.42: GL-3 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	110
A.43: GL-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu	111
A.44: GL-4 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	112
A.45: GL-4 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	113
A.46: GG-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	114
A.47: GG-1 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	116
A.48: GG-1 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	117
A.49: GG-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	118
A.50: GG-2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	119
A.51: GG-2 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	120
A.52: GA-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	121
A.53: GA-1 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	122
A.54: GA-1 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	123
A.55: GA-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	124
A.56: GA-2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	125
A.57: GA-2 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	126

A.58: EK-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu	127
A.59: EK-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	128
A.60: EK-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	129
A.61: EK-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu	130
A.62: EK-4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	131
A.63: EK-4 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	132
A.64: EF-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu	133
A.65: EF-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	134
A.66: EF-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	135
A.67: EL-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu	136
A.68: EL-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	137
A.69: EL-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	138
A.70: ES-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu	139
A.71: ES-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	140
A.72: ES-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	141
A.73: ES-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu	142
A.74: ES-4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	143
A.75: ES-4 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	144
A.76: EG-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu	145
A.77: EG-2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	146
A.78: EG-2 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	147
A.79: MS-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu	148
A.80: MS-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	149
A.81: MS-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	150
A.82: MS-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu	151
A.83: MS-4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	152
A.84: MS-4 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	153
A.85: VA-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu	154
A.86: VA-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	155
A.87: VA-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	156
A.88: VA-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu	157
A.89: VA-4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	158
A.90: VA-4 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	159
A.91: MF-3 bileşiğinin FT-IR spektrumu	160
A.92: MF-3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	161
A.93: MF-3 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	162

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Borun katyonik formlarının genel gösterimi.	7
Şekil 1.2: Bisimino boronyum bileşiğinin sentez gösterimi.	7
Şekil 1.3: Bis diizopropilamido ve Tetrametil piperidin ligandlı yapının şekil gösterimi.	8
Şekil 1.4: Borenyum katyonu eldesinin genel gösterimi.	9
Şekil 1.5: Narula'nın çalışmasına ait borenyum katyon bileşiği ve akrinin $AlCl_4$ kompleksinin istenmeyen (yan) ürünün şekil gösterimi.	10
Şekil 1.6: Schneider S.'nin çalışmasına ait borenyum katyon bileşiğinin sentez gösterimi.	10
Şekil 1.7: Bonnier C.'nin çalışmasına ait borenyum katyonunun sentez gösterimi.	11
Şekil 1.8: Triflorometil halojenür boronyum katyonu bileşiği sentez gösterimi.	12
Şekil 1.9: Agrifoglio G.'nin çalışmasına ait boronyum katyonu bileşiğinin sentez gösterimi.	13
Şekil 1.10: Jenkins H. A.'nin çalışmasına ait boronyum katyonu bileşiğinin sentez gösterimi.	13
Şekil 1.11: Sadece anyonu kiral, sadece katyonu kiral ve hem anyonu kiral hem katyonu kiral iyonik sıvıların şekil gösterimi.	15
Şekil 1.12: 3-bütül-1-metil-1H-imidazol-3-metylimidazolyum (S)- 2-hidroksipropanoat'ın şekil gösterimi.	15
Şekil 1.13: Davis'in çalışmasına ait iyonik sıvı örmeginin şekil gösterimi.	16
Şekil 1.14: Bor katyonu eldesinden iyonik sıvı eldesinin aşamalı sentez şeması.	17
Şekil 2.1: Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum iyodür GS-1 için sentez şeması.	21
Şekil 2.3: Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum iyodür GS-2 için sentez şeması.	22
Şekil 2.4: Bis(2-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum iyodür GS-3 için sentez şeması.	23
Şekil 2.5: Bis(1-bütül-1H-imidazol-3il)dihidroboronyum iyodür GS-4 için sentez şeması.	24
Şekil 2.7: Disikloheksilborenyum dimetil amino pridin trifloro asetat EK-1 'in sentez şeması.	43
Şekil 2.8: Disikloheksilborenyum dimetil amino pridin trifloro metan sülfonat EK-4 'ün sentez şeması.	44
Şekil 2.9: Disikloheksilborenyum dimetil amino pridin L-2-amino-3-fenilpropanoat EF-1 'in sentez şeması.	45
Şekil 2.10: Disikloheksilborenyum dimetil amino pridin L-2-amino-4-metilpentanoat EL-1 'in sentez şeması.	47
Şekil 2.11: Bis dimetilamino borenyum dimetil amino pridin trifloro asetat ES-1 'in sentez şeması.	48
Şekil 2.12: Bis dimetilamino borenyum dimetil amino pridin trifloro metan sülfonat ES-4 'ün sentez şeması.	49

Şekil 2.13: Bis dimetilamino borenium dimetil amino pridin (S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat EG-2 'nin sentez şeması.....	51
Şekil 2.14: Disikloheksilborinyum trifloro asetat MS-1 'in sentez şeması.....	52
Şekil 2.15: Disikloheksilborinyum trifloro metan sülfonat MS-4 'ün sentez şeması.....	53
Şekil 2.16: Bis dimetilamino borinyum trifloro asetat VA-1 'in sentez şeması.....	54
Şekil 2.17: Bis dimetilamino borinyum trifloro metan sülfonat VA-4 'ün sentez şeması.....	55
Şekil 2.18: Disikloheksilborinyum L-2-amino-3-fenilpropanoat MF-3 'ün sentez şeması.....	57
Şekil A.2: GS-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	70
Şekil A.3: GS-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	71
Şekil A. 4: GS-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	72
Şekil A.5: GS-2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	73
Şekil A.6: GS-2 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	74
Şekil A.7: GS-3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	75
Şekil A.8: GS-3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	76
Şekil A.9: GS-3 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	77
Şekil A.10: GS-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	78
Şekil A.11: GS-4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	79
Şekil A.12: GS-4 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	80
Şekil A.13: GF-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	81
Şekil A.14: GF-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	82
Şekil A.15: GF-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	83
Şekil A.16: GF-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	84
Şekil A.17: GF-2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	85
Şekil A.18: GF-2 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	86
Şekil A.19: GF-3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	87
Şekil A.20: GF-3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	88
Şekil A.21: GF-3 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	89
Şekil A.22: GF-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	90
Şekil A.23: GF-4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	91
Şekil A.24: GF-4 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	92
Şekil A.25: GV-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	93
Şekil A.26: GV-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	94
Şekil A.27: GV-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	95
Şekil A.28: GV-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	96
Şekil A.29: GV-2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	97
Şekil A.30: GV-2 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	98
Şekil A.31: GV-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	99
Şekil A.32: GV-4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	100
Şekil A.33: GV-4 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	101
Şekil A.34: GL-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	102
Şekil A.35: GL-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	103
Şekil A.36: GL-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	104
Şekil A.37: GL-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	105
Şekil A.38: GL-2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	106
Şekil A.39: GL-2 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	107
Şekil A.40: GL-3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	108

Şekil A.41: GL-3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	109
Şekil A.42: GL-3 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	110
Şekil A.43: GL-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	111
Şekil A.44: GL-4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	112
Şekil A.45: GL-4 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	113
Şekil A.46: GG-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	115
Şekil A.47: GG-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	116
Şekil A.48: GG-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	117
Şekil A.49: GG-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	118
Şekil A.50: GG-2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	119
Şekil A.51: GG-2 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	120
Şekil A.52: GA-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	121
Şekil A.53: GA-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	122
Şekil A.54: GA-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	123
Şekil A.55: GA-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	124
Şekil A.56: GA-2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	125
Şekil A.57: GA-2 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	126
Şekil A.58: EK-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	127
Şekil A.59: EK-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	128
Şekil A.60: EK-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	129
Şekil A.61: EK-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	130
Şekil A.62: EK-4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	131
Şekil A.63: EK-4 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	132
Şekil A.64: EF-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	133
Şekil A.65: EF-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	134
Şekil A.66: EF-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	135
Şekil A.67: EL-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	136
Şekil A.68: EL-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	137
Şekil A.69: EL-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	138
Şekil A.70: ES-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	139
Şekil A.71: ES-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	140
Şekil A.72: ES-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	141
Şekil A.73: ES-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	142
Şekil A.74: ES-4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	143
Şekil A.75: ES-4 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	144
Şekil A.76: EG-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	145
Şekil A.77: EG-2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	146
Şekil A.78: EG-2 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	147
Şekil A.79: MS-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	148
Şekil A.80: MS-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	149
Şekil A.81: MS-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	150
Şekil A.82: MS-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	151
Şekil A.83: MS-4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	152
Şekil A.84: MS-4 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	153
Şekil A.85: VA-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	154
Şekil A.86: VA-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	155
Şekil A.87: VA-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	156
Şekil A.88: VA-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	157
Şekil A.89: VA-4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	158
Şekil A.90: VA-4 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	159

Şekil A.91: MF-3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	160
Şekil A.92: MF-3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	161
Şekil A.93: MF-3 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.	162

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1: Sentezlenen bileşiklerin isimlendirilmesi	2
Tablo 1.2: Bor elementinin fiziksel özellikleri.	5
Tablo 2.1: İyon değişim reaksiyonları ile hedef moleküllerin sentezi.	26

SEMBOL LİSTESİ

EtOAc	:	Etil asetat
ekv	:	Ekivalent
h	:	Saat
g	:	Gram
mg	:	Miligram
dk	:	Dakika
cm⁻¹	:	Santimetre
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
NMR	:	Nükleer Magnetik Rezonans
TLC	:	İnce Tabaka Kromatografisi
E.N.	:	Erime Noktası
°C	:	Santigrat Derece
nm	:	Nanometre
R	:	Alkil Grubu
Ph	:	Fenil Grubu
Δ	:	Kimyasal Kayma
IR	:	Infrared spektroskopisi
L	:	Ligand
BODIPY	:	4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene
Et	:	Etil Grubu
Me	:	Metil grubu
Hal	:	Halojenür grubu
CDCl₃	:	Dötero kloroform
CD₃OD	:	Dötero methanol
s	:	Singlet

d	:	Doublet
dd	:	Doublet in doublet
t	:	Triplet
m	:	Multiplet
dt	:	Doublet in triplet

ÖNSÖZ

"Yeni Katyonik Bor İçeren İyonik Sıvıların Sentezi" isimli bu Yüksek Lisans çalışması Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında Prof. Dr. Ümit ÇAKIR ve Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ'ın danışmanlıklarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarım esnasında her türlü desteği gösteren değerli hocam Prof. Dr. Ümit ÇAKIR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında yanımda olan ve Düzce'de bana babalık yapan, iyi yürekli hocam Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımda desteğini daima hissettiğim ikinci annem, canım Türkçe öğretmenim Serap AKYOL'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmam esnasındaki yönlendirmeleri ve değerli katkılarından ötürü Yrd. Doç. Dr. Haydar GÖKSU ve canım abim Dr. Şeref KARADENİZ hocalarıma teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemediğim hayatımın her aşamasında yanımda olan ve aldığım her kararı destekleyen annem, babam, canım abim Veli ALPER'e ve kardeşlerime gönülden sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Sevgili arkadaşım Kübra ARAT'a hayatımda olduğu için sonsuz teşekkür ederim.

Hayatımın anlamı, canım kardeşim Eser Umut SUNGUR sana özel teşekkür etmek istedim, iyi ki hayatımdasın, iyi ki varsın meleğim...

1. GİRİŞ

İyonik sıvılar oda koşullarında ve daha düşük sıcaklıklarda sıvı halde bulunan ve genellikle katyonik formda organik yapıya sahip olan tuzlardır. İyonik sıvılar yüksek polariteye, düşük buhar basıncına sahip olup yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Bu özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar bir çok reaksiyonda gerek çözücü gerekse katalizör olarak defalarca kullanılabilen ve ayrıca reaksiyon ortamından kolaylıkla atık bırakmadan uzaklaştırılabilmektedirler. Bu sayede iyonik sıvılar diğer klasik çözücülere göre üstünlük sağlamak ve çevre açısından tercih edilmelerine neden olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar, son yıllarda önemi giderek artarak "yeşil kimya" olarak da adlandırılırlar. Literatürde geçen ilk iyonik sıvı olarak 1914 yılında Paul Walden tarafından sentezlenen 120 °C'lik erime noktasına sahip etilamonyum nitrat $[EtNH_3^+ NO_3^-]$ tuzu bilinmektedir. Geçen yıllar boyunca iyonik sıvılar, kimyasal reaksiyonlar için yeni bir çözücü ortamı olarak, ayrıca ayırma teknolojilerinde de organik çözücülere alternatif olarak kullanılmışlardır. Katyonların ve anyonların olası birleşmeleri farklı fiziksel ve kimyasal özellikli iyonik sıvıların oluşturulmasını sağlamaktadır.

Çalışmamızın amacı bu üstün bileşikler yani iyonik sıvılar ailesine yeni bor içeren molekülleri katmak ve endüstriyel açıdan bu materyalleri değerlendirmektir. Bu çalışmada borun katyonik merkezli, BF_4^- anyonu dışında farklı anyonlarla yeni iyonik sıvıların sentezlenmiştir. Borun katyonik formları borinyum, borenium ve boronyum şeklinde 3 ayrı formda şekillenmektedir. Bu çalışmada söz konusu yapıların değişik kiral şekillerinide içeren organik uzantılı türevleri ile orijinal iyonik sıvıları sentezlenmiştir.

Bu aşamada öncelikle bu materyallerin katı formları sentezlenip daha sonra ise bunlar anyon değişimi ile iyonik sıvı haline getirilmiştir. Ayrıca her sentez planında gerek seçilen başlangıç molekülleri olsun gerekse anyon değişiminde kullanılan yapılar olsun hepsi alternatifli ve farklı moleküler karaktere sahip olarak düşünüldü.

Tablo 1.1: Sentezlenen bileşiklerin isimlendirilmesi

GS-1
Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür
GS-2
Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür
GS-3
Bis(2-metil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür
GS-4
Bis(1-bütül-1H-imidazol-3il) dihidroboronyum iyodür
GF-1
Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-3-fenilpropanoat
GF-2
Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum L-2-amino-3-fenilpropanoat
GF-3
Bis(2-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-3-fenilpropanoat
GF-4
Bis(1-bütül-1H-imidazol-3il)dihidroboronyum L-2-amino-3-fenilpropanoat
GV-1
Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum (S)-2-amino-3-metibütanoat
GV-2
Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum (S)-2-amino-3-metibütanoat
GV-4
Bis(1-bütül-1H-imidazol-3il)dihidroboronyum (S)-2-amino-3-metibütanoat
GL-1
Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-4-metilpentanoat
GL-2
Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-4-metilpentanoat
GL-3
Bis(2-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-4-metilpentanoat
GL-4
Bis(1-bütül-1H-imidazol-3il)dihidroboronyum L-2-amino-4-metilpentanoat
GG-1
Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum (S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat
GG-2
Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum(S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat
GA1
Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-aminopropanoat
GA-2
Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-aminopropanoat
EK-1
Disikloheksilboran dimetil amino pridin trifloro asetat
EK-4
Disikloheksilboran dimetil amino pridin trifloro metan sülfonat
EF-1
Disikloheksilboran dimetil amino pridin L-2-amino-3-fenilpropanoat
EL-1
Disikloheksilboran dimetil amino pridin L-2-amino-4-metilpentanoat

Tablo 1.1(Devamı): Sentezlenen bileşiklerin isimlendirilmesi.

ES-1
Bis dimetilamino boran dimetil amino pridin trifloro asetat
ES-4
Bis dimetilamino boran dimetil amino pridin trifloro metan sülfonat
EG-2
Bis dimetilamino boran dimetil amino pridin (S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat
MS-1
Disikloheksilboran trifloro asetat
MS-4
Disikloheksilboran trifloro metan sülfonat
MF-3
Disikloheksilboran L-2-amino-3-fenilpropanoat
VA-1
Bis dimetilamino boran trifloro asetat
VA-4
Bis dimetilamino boran trifloro metan sülfonat

1.1 Bor

1.1.1 Bor'un Tarihçesi

Bor bileşikleri uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Bor tuzlarının 4000 yıl önce ilk kez Tibet'te altın işletmeciliğinde kullanıldığı bilinmektedir. Mısırlıların boru mumyalamada, tıpta ve metalürjide kullandığı saptanmıştır [1]. İlk defa Hommerg 1702'de boraksı demir sülfatla birlikte ısıtarak bor asidini elde etmiştir. Baron ise ilk defa bor asidinden boraksı elde etmeyi başarmıştır [2]. Elementel bor ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager J.L.Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir [3]. Kristalize bor, ilk defa 1909 yılında Weintraub tarafından elde edilmiştir [4].

Modern Bor Endüstrisi, borun 13. yy' da Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmıştır.

1830 yılında İtalya'da borik asit üretimi başlamıştır. Aynı dönemde 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Daha sonra, Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir [2]. 1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde % 3 olan payını 1962'de % 15, 1977' de % 39 düzeyine yükseltmiştir [1].

1.1.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor, periyodik tabloda **B** harfiyle gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,811 olan 3A grubu elementidir. Doğal bor **B-10** (% 18.83) ve **B-11** (% 81.17) izotoplarının karışımından oluşmuştur. Bunların dışında kütle numaraları 9.12 ve 13 olan kısa ömürlü yapay izotopları elde edilmiştir. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir [5].

Yer kabuğu (Litosfer) takriben % 0,0003 oranında bor içerir. Bor, yer kabuğunda yaygın olarak bulunan 51. elementtir. Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir.

Tablo 1.2: Bor elementinin fiziksel özellikleri.

Kaynama noktası	4002 °C
Ergime noktası	2300 °C
Yoğunluk	2,34 g/cm ³
Termal genleşme katsayısı	0,0000083 1/ °C
Buharlaşma ısısı	489 kJ/mol
Spesifik ısısı	1,027 J/g.K
Isı kapasitesi	11,087 J/mol.K
Elektriksel iletkenlik	1,0 E-12 106/cm.Ω
Termal iletkenlik	0,274 W/cm.K
Sertlik	9,3 Mohs
Atomizasyon entalpisi	573 kJ/mol (25 °C)
Buharlaşma entalpisi	480 kJ/mol
Füzyon entalpisi	22,18 kJ/mol
Elastik modülü	320/GPa

1.1.3 Dünyada ve Türkiye’de Bor

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunur. Toprağın bor içeriği ortalama 10-20 ppm (parts per million) olmakla birlikte ABD’nin batı bölgeleri ve Akdeniz’den Kazakistan’a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0,5 - 9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01 - 1,5 ppm aralığındadır [6]. Bor minerali rezervleri dünyada üç kuşakta oluşmuştur:

- ABD’ nin Güneybatı bölgesi Mojave Çölü: Bu bölge şu anda dünyanın en büyük üreticilerinden biri olan US Borax’ın işlettiği rezervlerin bulunduğu bölgedir.
- Güney-Orta Asya Alp Kuşağı: Türkiye’nin de yer aldığı bu kuşaktaki bor rezervleri Çin’den başlayıp Kazakistan, Kuzeydoğu Rusya, Türkiye özellikle iç Ege ve Marmara Bölgesinde değişik tuzlar halinde dünyanın en büyük bor rezervlerini oluşturmaktadır.
- Güney Amerika And Kuşağı

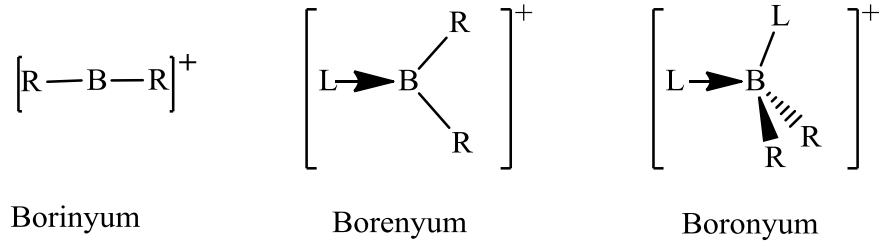
Dünya'daki önemli bor yatakları Türkiye, ABD ve Rusya'dadır. Dünya toplam bor rezervinde Türkiye %73, diğer önemli ülke olan Rusya %8.5 ve ABD %6.8 paylara sahiptir [7]. Dünyadaki en önemli bor üreticisi şirketler uluslararası madencilik kuruluşu Rio Tinto Plc. şirketinin bir alt kuruluşu olup ABD'de yerleşik olan US Borax Inc. ve Eti Holding A.Ş' dir. Dünya bor üretiminin büyük bir bölümünü Türkiye ve ABD'de gerçekleştirmektedir.

Bor, Türkiye'nin sahip olduğu en önemli madenlerden biridir. Son yıllarda Türkiye'nin bor ihracatının parasal değeri 220-240 milyon ABD doları arasında olup bu değerde ham bor ve rafine bor ürünlerinin payı yaklaşık yarı yarıyadır [8]. Türkiye ham bor ihracatında dünyada %95'in üzerinde bir paya sahip olup bu özelliği ile ham bor ihracatçısı tek ülke durumundadır [8].

1.2 Katyonik Bor Türevleri

Bor bileşikleri yapıları gereği garip bir şekilde elektron yetersizliğinden dolayı Lewis asidi özelliği göstermektedir. Son yörüngesinde yer alan 3 elektron sebebiyle 3 kovalent bağ yapması sonucunda son yörüngede bulunan boş orbitalden dolayı son derece elektrofildir [9]. Bor kimyasının geçmişine bakıldığında çoğunlukla nötral ve anyonik formlarıyla karşılaşılır. Literatüre baktığımızda organik yapı içeren kısmında bor içeren yani katyonik yapıda bor içeren çalışmalar sayılıdır bor içeren iyonik bileşiklerin hemen hemen tamamına yakını BF_4^- anyonuna sahip iyonik bileşiklerdir.

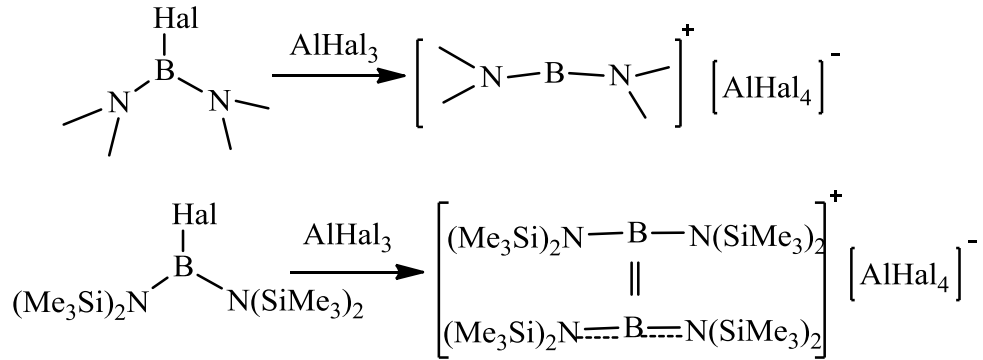
Uzun yıllardır borun katyonik formu bilinmesine rağmen üzerinde çok fazla çalışılmamıştır [10]. Nöth ve Kelle adında bilim adamları 1985 yılında borun katyonik formu üzerinde çalışıp çeşitli araştırmalar yapmışlardır ve borun katyonik formunu sistematik olarak üç sınıfa ayırmışlardır [11]. Borun katyonik formu 2,3,4 koordinasyon sayısına göre 3'e ayrılır. Bunlar;



Şekil 1.1: Borun kationik formlarının genel gösterimi.

1.2.1 Borinyum Katyonu

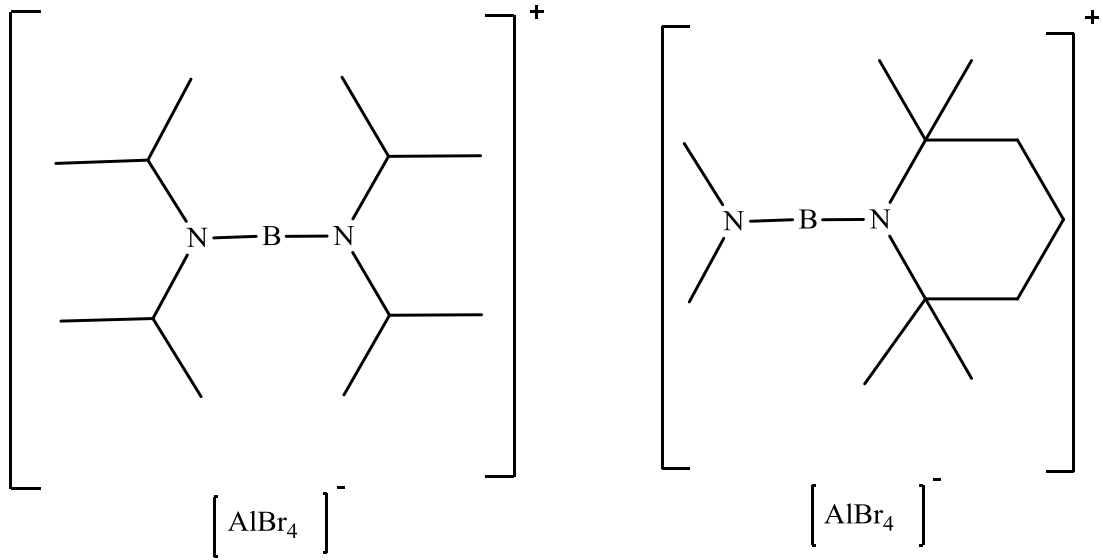
Boronyum katyonları çok uzun zamandır bilinmesine rağmen ilk olarak borinyum ve borenyum katyonları 1980’li yıllarda keşfedilmiştir. Bor katyonlarının sentezi genel olarak B-Hal bağının heterolitik olarak parçalanmasına dayanmaktadır. Bu işlem için çoğunlukla BX_3 , AlX_3 ve GaX_3 kullanılmaktadır. Ott ve ark. Bis silylamino bor florür bileşiğini AlCl_3 ile reaksiyona sokarak bisimino borinyum bileşiğini sentezlemişlerdir [12].



Şekil 1.2: Bisimino borinyum bileşiğinin sentez gösterimi.

Bu kationik bor türlerinden en reaktifi borinyum katyonudur. Bunun da sebebi düşük koordinasyon sayısı ve boş orbitalleri nedeniyle çevresi elektron verici gruplar ile kolaylıkla sarılmasından ileri gelmektedir. Bu durum reaktivitesini arttırmaktadır.

1982 yılına kadar kütle spektrometresinde gaz fazı dışında kararlı borinyum kasyonu bileşiği elde edilemedi. İlk elde edilen bis diizopropilamido olup onu tetrametil piperidin ligandlı yapı takip etmiştir. [13].

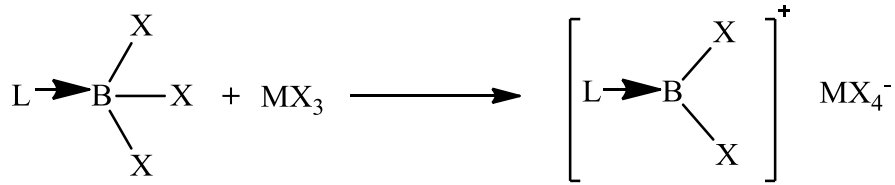


Şekil 1.3: Bis diizopropilamido ve Tetrametil piperidin ligandlı yapının şekil gösterimi.

Borinyum kationları; alkilamino bor halojenürlerin Lewis asitleri (BX_3 , AlX_3 ve GaX_3) ile reaksiyonu sonucu halojenürün Lewis asidine aktarımı neticesinde sentezlenir. Bu reaksiyonda dikkat edilmesi gereken husus; dimer ve trimer gibi çoklu yapıların oluşmamasını engellemek için sterik olarak hacimli gruplara sahip alkil grupları seçilmelidir.

1.2.2 Borenyum Katyonu

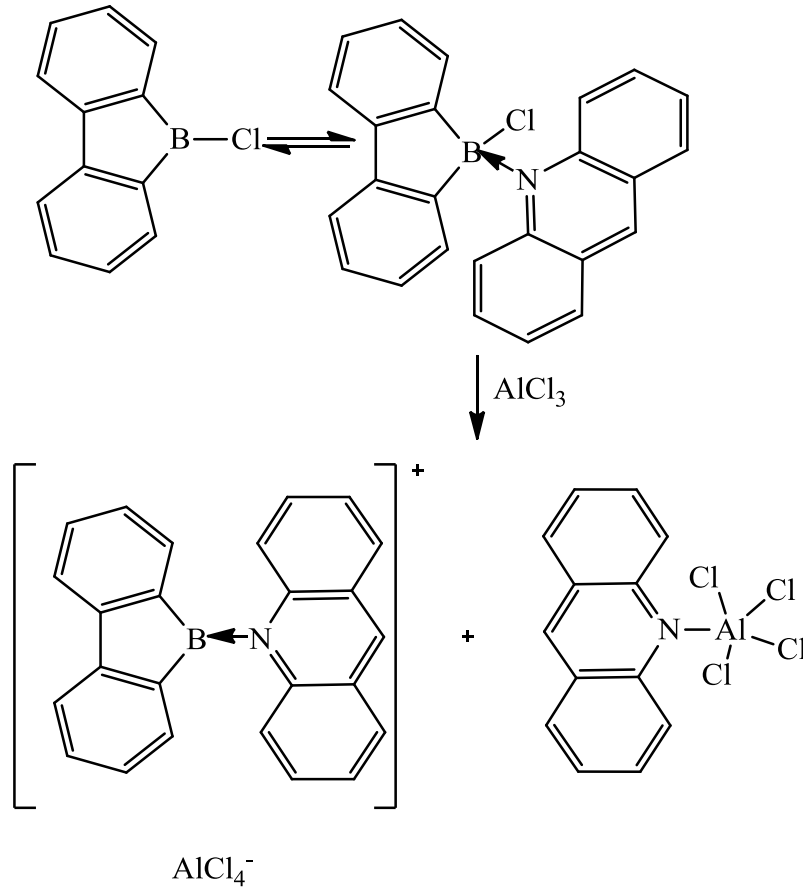
Borenyum katyonları; 2 sigma bağı ve 3 koordinasyon sayısına sahip olup nötral ligandın borun boş p orbitallerine elektron transferi yapmasıyla koordinasyonunu tamamlamaktadır. Borun boş orbitallerinden kaynaklanan elektron yetersizliğine rağmen donör ligandın elektron vericiliği ile reaktivitesi artmaktadır. Piers'in buluşunda ele alınan nötral 4 koordinatlı bor kompleksinin Lewis asitleri ile reaksiyonu sonucu borenyum katyonu eldesi bilinen en yaygın borenyum katyonu sentezidir [14]. Bu nötral bor komplekslerinin sentezinde piridin, imidazol gibi Lewis bazları kullanılmaktadır.



Şekil 1.4: Borenyum katyonu eldesinin genel gösterimi.

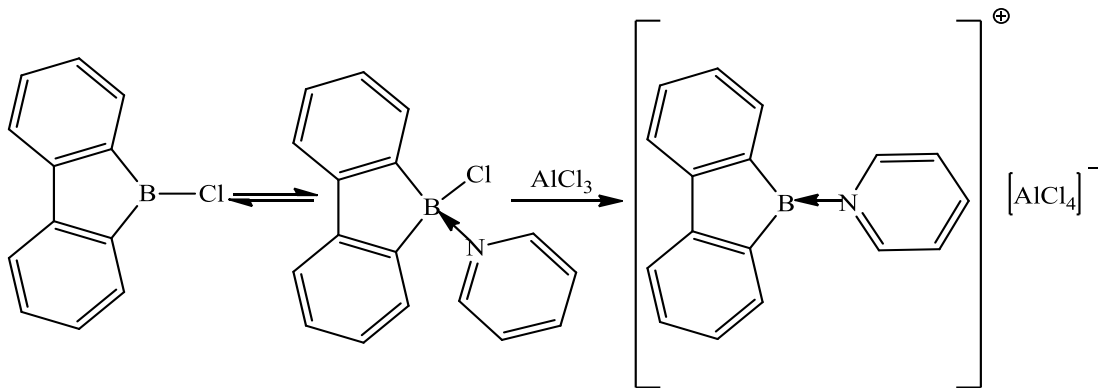
Borenyum katyonları genel olarak Lewis asitlerinin, Lewis bazı bağlanmış bor halojenürler ile reaksiyon sonucu halojen ayrılmasıyla elde edilirler. Ancak burada kullanılan Lewis asidinin Lewis bazı ile kompleks yaparak yan (istenmeyen) ürün meydana getirme ihtimali oldukça yüksektir.

Yapılan bir sentez çalışmasında 9-koloro,9-borafloren bileşiğinin AlCl_3 ile reaksiyonu sonucu oluşan borenyum katyon bileşiği ek olarak oluşan akridin AlCl_4 kompleksi istenmeyen (yan) üründür [15].



Şekil 1.5: Narula'nın çalışmasına ait boryum kation bileşiği ve akridin AlCl_4 kompleksinin istenmeyen (yan) ürünün şekil gösterimi.

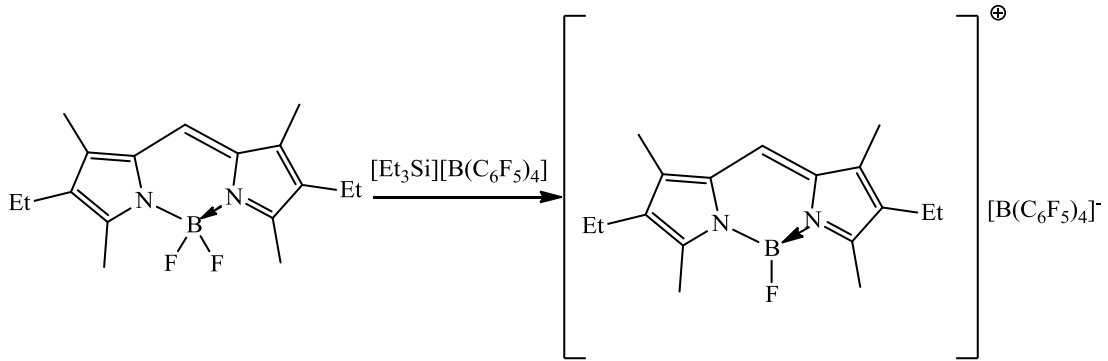
Bir diğer sentez çalışmasında ise akridin yerine piridin kullanıldığında sonuç olarak sadece boryum kation bileşiği elde edilmiştir [8].



Şekil 1.6: Schneider S.'nin çalışmasına ait boryum kation bileşiğinin sentez gösterimi.

Bu iki reaksiyondaki fark hem elektronik hemde hacimsel etki farkıyla açıklanmaktadır. Çünkü akridindeki ek 2 adet aromatik halka bora elektron transfer ederek azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu çekerek azaltarak azot ile bor arasındaki etkileşimi zayıflatmaktadır. Akridinin hacimsel olarak bor ve diğer ligandlarla aynı düzleme gelmesi çok zordur bu da negatif etki yapmıştır [16].

Borenyum katyonları son zamanlarda flor içeren bor bileşiklerinin silisyumun bora olan katkısı nedeniyle silli bileşikleri ile reaksiyona sokularak elde edilmiştir. Yapılan bir çalışmada bu reaksiyonlar kullanılarak borenyum katyonu sentezlenmiştir. Bu çalışma BODIPY türevi bileşiklerin borenyum katyonu türevleri olması nedeniyle önemlidir. Çünkü bu bileşikler floresan tuzlar olarak fotokimya da önemli yere sahiptir [17].

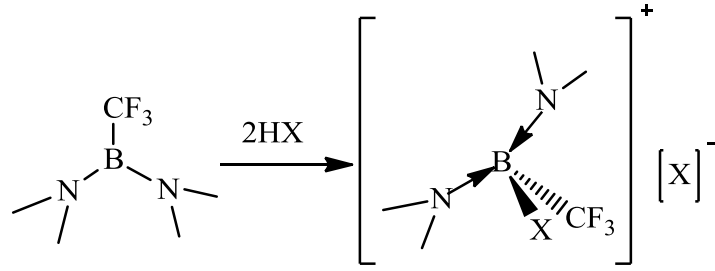


Şekil 1.7: Bonnier C.'nin çalışmasına ait borenyum katyonunun sentez gösterimi.

1.2.3 Boronyum Katyonu

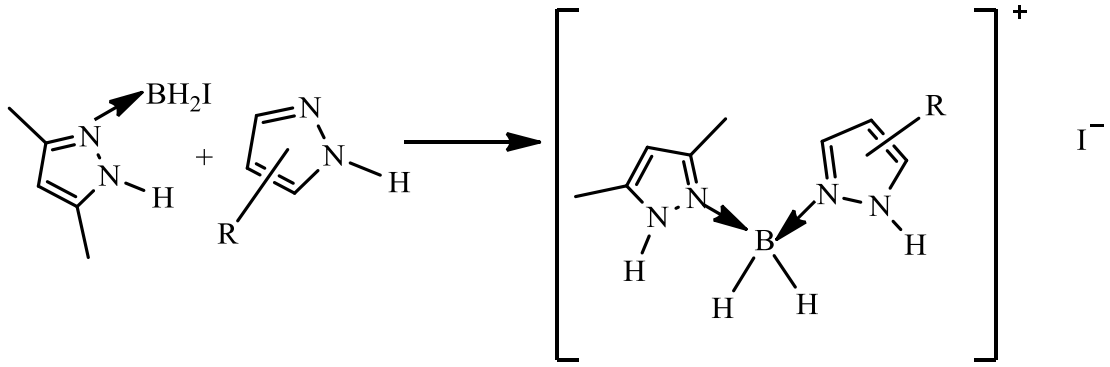
Boronyum katyonları; tetrahedral yapıda olup bu türlerin en yaygınıdır. Yaygınlığı kararlılığından, kararlılığı ise koordinasyonunun 4 olup tam olmasından ileri gelmektedir. Donör ligandların boş orbitallere elektron transfer etmesiyle kararlılığı artar. Bu nötral ligandların elektron transfer eden atomlarına göre bor atomu daha elektropozitifdir dolayısıyla pozitif yük kesinlikle bor atomu üzerindedir [9].

1905 yılında ilk boronyum katyonu Singer ve ark. Tarafından 1,3 diketon bileşiklerinin BCl_3 ile reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. 1968 yılında Balaban ve arkadaşları bu reaksiyonu modifiye etmişlerdir [18]. Bu bileşikler bor türlerinin yanı sıra nötral bor türlerine göre de düşük reaktiviteye sahiptir. Artan kararlılıkları ve azalan reaktiviteleri sebebiyle sentetik uygulamalarda çok kullanılmışlardır bu nedenle bu zamana kadar birçok boronyum katyonu bileşiği sentezlenmiştir [19]. Triflorometil bis (dimetilamido) bor bileşiğinin aşırı HX ile reaksiyonu sonucu triflorometil halojenür boronyum katyonu bileşiği elde edilmiştir. Bunlar katı formda, renksiz ve polar çözücülerde çözünen tuzlar şeklindedir [20].



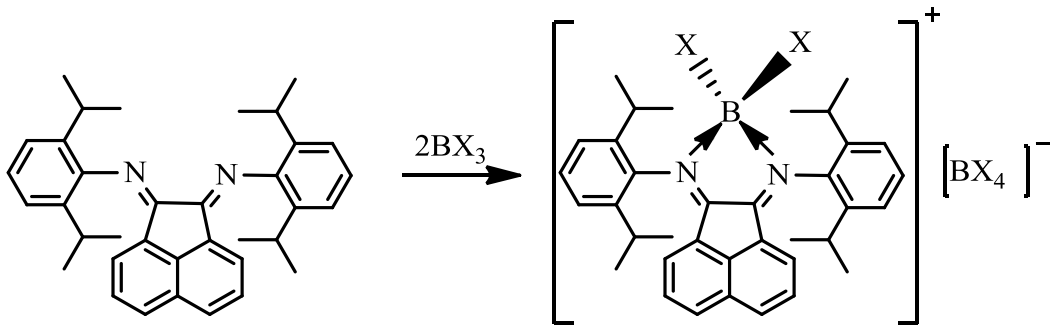
Şekil 1.8: Triflorometil halojenür boronyum katyonu bileşiği sentez gösterimi.

Pirazoller boronyum katyonu eldesinde sık kullanılmaktadır. 3,5 dialkil pirazollerden yola çıkılarak boronyum katyonu bileşiği elde edilmiştir [21]. Fakat pirazol bileşiklerinde serbest NH grubu üzerinde polimerleşme büyük problem oluşturmaktadır.



Şekil 1.9: Agrifoglio G.'nin çalışmasına ait boronyum katyonu bileşiğinin sentez gösterimi.

Son zamanlarda C=N veya C=O yapısına sahip bileşiklerin BX_3 ile reaksiyonu sonucu boronyum katyonu bileşiği sentezlenmiştir. Genellikle aromatik hacimli gruplar seçilerek pi elektron donör kararlılığı sağlanır [22].



Şekil 1.10: Jenkins H. A.'nın çalışmasına ait boronyum katyonu bileşiğinin sentez gösterimi.

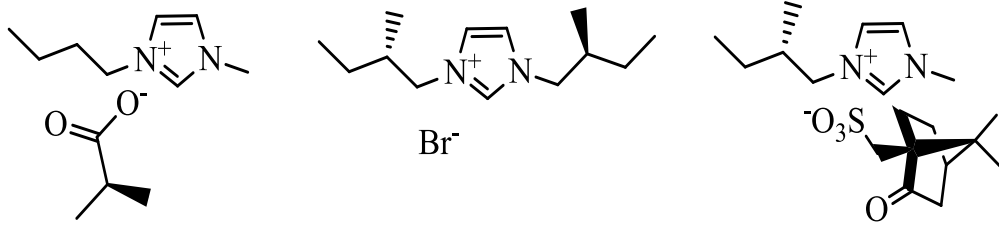
1.3 İyonik Sıvılar

Kiral katalizörler ve kiral çözücüler asimetric sentezlerde enantioseçicilik açısından önem arz etmektedir. Ancak bunların sentezi zor ve çok pahalı olduğundan pek tercih edilmemektedir. Son zamanlarda bu kiral katalizörler ve kiral çözücüler yerine kiral iyonik sıvılarla ilgili çalışmalara rastlanılmaktadır. Kiral iyonik sıvıların hem çözücü hem de katalizör özelliğinin olması ve kolay sentezlenebilir olması sebebiyle enantiyomer seçici olarak organik kimyada büyük öneme sahiptir.

İyonik sıvılar oda koşullarında ve düşük sıcaklıklarında sıvı fazda bulunur. Genel olarak katyonik kısmı organik yapı da olan bu tuzlar yüksek polariteye, düşük buhar basıncına sahiptir ve yüksek sıcaklıklara oldukça dayanıklıdır. Bundan dolayı birçok kimyasal reaksiyonda çözücü ve katalizör olarak tekrar tekrar kullanılabilir ve reaksiyon ortamından atık bırakmadan kolayca alınabilmektedir. Bu sahip olduğu özelliklerden dolayı diğer reaksiyon çözücülerine göre üstün olmakla beraber çevre açısından rağbet görmektedir. Bu yüzden son yıllarda çok önem arz eden ‘yeşil kimya’ olarak tanımlanmaktadır.

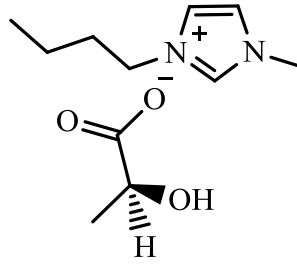
1914 yılında Paul Walden tarafından sentezlenen Etilamonyum nitrat $[EtNH_3^+ NO_3^-]$ tuzu literatürdeki ilk iyonik sıvı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu tuz $120^{\circ}C$ 'lik erime noktasına sahiptir [23]. Günümüzde hem organik kimyada yeni bir çözücü sistemi olarak hem de ayırma teknolojilerinde diğer çözücü sistemlerine alternatif olarak yer almaktadır. Farklı anyon-katyon birleşmeleri farklı yapıda iyonik sıvıları meydana getirmektedir. Kiral iyonik sıvıların hem çözücü hem de katalizör özelliğinin olması ve kolay sentezlenebilir olması sebebiyle enantiyomer seçici olarak organik kimyada büyük öneme sahiptir.

İlk katyonik kiral iyonik sıvı 1997 yılında Howarth tarafından *N,N'*-bis [(2*S*)-2-metilbütıl] imidazolyum bromür olarak sentezlenmiştir [24]. Daha sonra ise sadece anyonu kiral, sadece katyonu kiral ve hem anyonu kiral hem katyonu kiral iyonik sıvılar sentezlenmiştir.



Şekil 1.11: Sadece anyonu kiral, sadece katyonu kiral ve hem anyonu kiral hem katyonu kiral iyonik sıvıların şekil gösterimi.

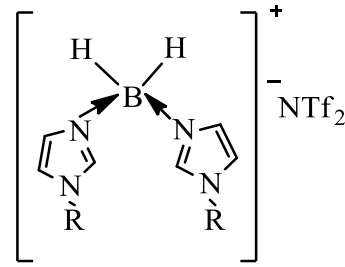
Seddon ve arkadaşları 1999 yılında kiral anyonik iyonik sıvı bileşimini sentezlemişlerdir [25]. Burada kiralite laktat anyonuyla sağlanmıştır. 1-bütıl-3-metilimidazolyum klorür ve aseton içindeki sodyum (*S*)-2-hidroksipropanoat ile iyonik sıvı anyon değişimi yapılmıştır.



Şekil 1.12: 3-bütıl-1-metil-1H-imidazol-3-metilimidazolyum (*S*)-2-hidroksipropanoat'ın şekil gösterimi.

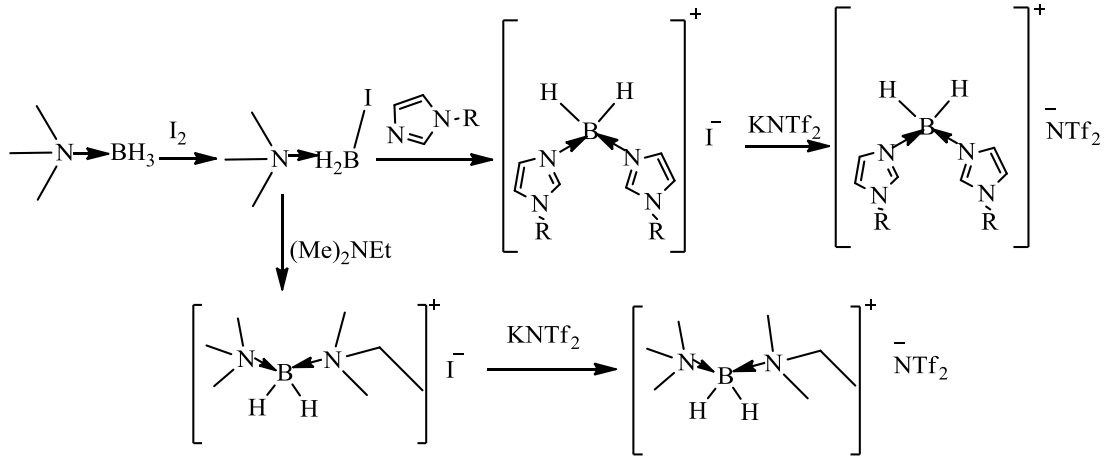
1.3.1 Katyonik Bor İçeren İyonik Sıvılar

Bor katyonu içeren iyonik sıvı örneği literatürde yok denecek kadar azdır. Bu örnekler ve yapılan çalışmalar aşağıda gösterilmektedir. 2005 yılında Davis ve arkadaşları N-alkilimidazol-amin BH_2^+ yapısını içeren bir seri iyonik sıvıyı elde edip elektronik ve spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir [26]. Davis ayrıca boronyum katyonu içeren bir seri iyonik sıvının sentezini gerçekleştirip bu çalışmalarının patentini almıştır. Bu sentezlerde trialkilaminoboran kompleksi iyot ile reaksiyona sokulduktan sonra oluşan yapı özellikle heterosiklik bileşikler ile etkileştirilerek boronyum katyon bileşiği elde edilmektedir. Elde edilen katyon yapısında tuzların anyonları anyon değişim reaksiyonu ile (özellikle bis triflorometan sülfonil imid) anyonu değiştirilip iyonik sıvı eldesi gerçekleştirilir.



Şekil 1.13: Davis'in çalışmasına ait iyonik sıvı örmeginin şekil gösterimi.

Ruther ve ark. 2010 yılında bazı yeni boronyum katyon bazlı iyonik sıvıları sentezleyerek lityum pillerinde kullanılabilirliklerini incelemişlerdir. Davis patentindeki yöntem kullanılmıştır. Elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri incelenerek lityum iyon pillerinde kullanılma potansiyelleri araştırılmıştır. Bu çalışmada bor katyonlu iyonik sıvıların uygulamada kullanılabilirliğini test etme açısından büyük öneme sahiptir.



Şekil 1.14: Bor katyonu eldesinden iyonik sıvı eldesinin aşamalı sentez şeması.

Borun katyonik formdaki türevleri üzerine çalışmalar hızla sürerken bu yapıların iyonik sıvı halindeki türevleri ne yazık ki çok çok azdır. Bu konuda literatürde büyük eksiklik mevcuttur. Öyleki optikçe aktif karbon içeren bor katyonik iyonik sıvılara ise literatürde rastlanılmamıştır. İyonik sıvılar eşsiz özellikler barındıran bir madde sınıfı olarak kimya endüstrisinde ve teknolojik uygulamalara kadar pek çok alanda kullanım potansiyeli taşıyan yeni bir kimyasal türü oluşturmaktadır. İyonik sıvıların karakteristik özellikleri hem iyonik bileşikler olmaları hem de oda sıcaklığı civarında sıvı halde bulunmalarından kaynaklanmaktadır. Son on yıla kadar alışık olmadığımız bu durum yeni uygulamaların yolunu açmaktadır. Sıvı faz maddenin akışkan bir hali olup gerek kimyasal gerekse elektrokimyasal reaksiyonlar için çözücü ortamı oluşturmaktadır. Çeşitliliklerinin çok olması, kaynama noktaları, polariteleri ve farklı viskozite değerleri gibi pek çok karakteristik özellikleri sıvı fazda gerçekleştirilen reaksiyonların temel reaksiyonlar olmalarının nedenini oluşturmaktadır.

Bununla birlikte termodinamik özellikleri gereği sıvıların buhar fazları ile her zaman denge halinde bulunmaları gereği olarak sıvıların uçuculuk özellikleri toksik açıdan çevre ve insan sağlığı açısından riskler taşımaktadır. İyonik sıvıların iyonik yapıda güçlü etkileşimlere sahip olması buhar basınçlarını olağan üstü derecede düşürerek neredeyse buhar fazı olmayan bir sıvı yapısının oluşmasına imkan tanımıştır.

Böylece buhar faza geçiş vasıtasıyla taşınımından kaynaklanan çözücü kayıpları, uçucu toksik maddelerin çevreye yayılım riski ve parlayıcı buhar karışımlarından kaynaklanan yangın riskleri de bertaraf edilmiş olmaktadır. İyonik sıvıların düşük vizkoziteleri, oda sıcaklığında kararlı olmaları ve ancak yüksek sıcaklıklarda bozunabilmeleri ve kısa tutuşma sürelerinden dolayı Wang ve arkadaşları Davis'in daha önce belirttiğimiz sentez metodunu baz alıp modifiye ederek imidazol temelli boronyum katyonik iyonik sıvıları sentezlemişlerdir.

Yüksek enerjili iyonik sıvıların elde edilmesi için yüksek enerjili azot-azot bağı içeren gruplar, bir azid grubu, doymamış süstitüentlerle birlikte imidazol veya triazol grubu içermelerine dikkat edilmelidir. Böyle bir durumda yapıda kuvvetli indirgen olan B-H bağının varlığı esasında bir indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu olan geliştirilmiş hipergolik reaksiyon başlatma özelliği kazandırdığını düşünülmektedir. B-H bağının bu reaktivite avantajından yararlanmak üzere boronyum iyonu içeren yeni iyonik sıvıların sentezi düşünülmüştür. İki farklı süstitüe imidazol halkası ve iki hidrojen atomuna bağlı merkezi bor atomu içeren katyon türü termal kararlılığının diğer pek çok azol türevinden yüksek olması ve sonuçta oluşan katyonun yüksek oluşum entalpisine sahip olması tercih nedeni oluşturmaktadır. İmidazol halkasına bağlı süstitüentler vasıtasıyla (metil, alil vs.) oluşan iyonik sıvının fiziksel özelliklerinden olan sudaki çözünürlüğünü etkileyebilmektedir. Elde edilmiş bu tür iyonik sıvıların 100 °C'nin altında erime noktasına sahip oldukları belirlenmiştir. Hipergolik reaksiyon vermeleri nedeniyle roket yakıtı olarak kullanılması amaçlanan sıvılarda aşırı soğuk (-80°C gibi) şartlarda sıvı halde olmaları, yüksek termal kararlılığa sahip olmaları (200°C üstü sıcaklıklar), yüksek enerji yoğunluğuna katkısı nedeniyle yüksek yoğunluk ve düşük viskozitede olmaları istenir. Ancak genellikle yüksek yoğunluk yüksek viskoziteyi de beraberinde getirmektedir. Örneğin aynı boronyum katyonuna bağlı nitrat anyonu ile disiyanoborhidrür anyonunun yoğunluk ve viskozite üzerindeki etkisi karşılaştırıldığında nitrat anyonu ile katyon arasında oluşan kuvvetli hidrojen bağları nedeniyle yoğunluk 1.05 den 1.15 g/cm³'e çıkmakta ve viskozitesi 35 mPas dan 844 mPas çıkmaktadır. Yukarıda bahsedilen özelliklerden dolayı bu iyonik sıvıların hipergolik sıvı olma özelliklerini incelemişlerdir.

Yüksek enerjili iyonik sıvı yakıtlar özellikle bipropellant yakıtlar için idealdir. Hipergolik reaksiyon yakıt ile oksitleyicinin karışması neticesinde ek başka tutuşturuculara ihtiyaç duymadan reaksiyonun gerçekleşmesidir. Bu amaçla kullanılan malzeme ve sistemler ek maliyet ve çevre-sağlık problemleri ortaya çıkarmaktadır. Bu amaçla bu araştırmacılar disiyanoborhidrür içeren iyonik sıvılar üzerine yoğunlaşmışlardır. Bunların hem yukarıda bahsedilen üstün özellikleri hem de gerek katyonik gerekse anyonik yapıdaki istenilen modifikasyonların rahatlıkla gerçekleştirilebilmeleri neticesinde potansiyelleri yüksektir. Bu konuda bir çok çalışma araştırmacılar tarafından yürütülmektedir. Wang ve ark. bütün bu sebeplere dayanarak B-H bağının reaktivitesini de hesaba katarak boronyum katyon içeren iyonik sıvıların serisini elde etmişlerdir. Trimetilamino boran kompleksini iyot ile reaksiyona soktukten sonra bazı alkilimidazol tepkimeye girdirilmiştir. Elde edilen iyonik yapılar farklı anyona sahip gümüş tuzları ile etkileştirilip iyonik sıvı haline dönüştürülmüştür. Elde edilen iyonik sıvıların tutuşma zamanları, vizkoziteleri gibi fizikokimyasal özellikleri belirlenmiş ve hipergolik sıvı olma potansiyelleri yönünden umut verici sonuçlar elde edilmiştir.

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup Merck, Sigma-Aldrich, Fluka ve Acros gibi firmalardan, 114M933 nolu Öncelikli Alanlar Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı tarafından desteklenen “**Yeni katyonik bor içeren iyonik sıvıların sentezi**” adlı proje kapsamında temin edilmiştir. Gerçekleştirilen sentezlerin tümü azot gazı kullanılarak inert atmosferde gerçekleştirilmiştir.

2.2 Kullanılan Cihaz ve Aletler

Elektronik Terazı: İno PA413C, tartım kapasitesi 410 g, hassasiyet 0.0001 g, standart sapma ≤ 0.1 mg.

Mağnetik Karıştırıcı: Heidolp MR Hei-Standard, 230V 50/60.

Evaporatör: BUCHİ.

Erime Noktası Tayin Cihazı: Stuart SMP40.

FT- Infrared Spektrofotometresi: Agilent Cary 630 FTIR.

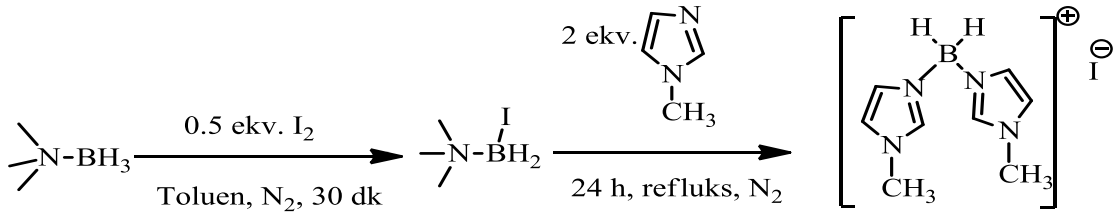
NMR Spektrometresi : Agilent Premium Contact NMR 600 MHz.

Santrifüj cihazı : Elektro-mag M450P.

Analitik TLC: (SiO₂, Merck 60 F₂₅₄) kaplanmış alüminyum plakalar.

2.3 Boronyum İyodürlerin Sentezi

2.3.1 Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum iyodür GS-1'in Sentezi



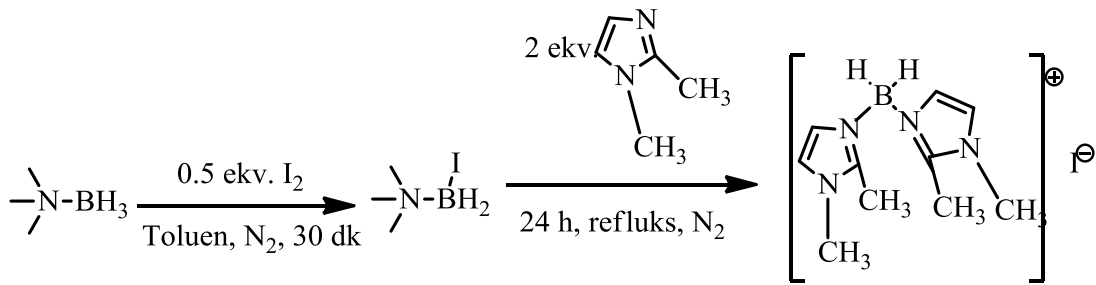
Şekil 2.1: Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum iyodür **GS-1** için sentez şeması.

50 mL'lik reaksiyon balonuna (N₂ gazı altında) trimetilamin boran kompleksi (1 gr, 0.0137 mol) eklendi ve madde 10 mL toluende çözüldü. Daha sonra karışmakta olan çözeltiliye 15 dakika içerisinde I₂(1.738 gr, 0.00685 mol) yavaş yavaş eklendi. (H₂ gazı çıkışı gözlemlendi). I₂ ekleme işlemi bittikten sonra bu karışım 30 dk oda sıcaklığında ve N₂ gazı altında manyetik karıştırıcıda şiddetli bir şekilde karıştırıldı. 30 dk sonra 1-metil imidazol (2.25 gr, 0.0274 mol) tek seferde karışmakta olan çözeltiliye eklenerek reaksiyonun geri soğutucu altında 24 saat reflux edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra N₂ gazı altında reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Reaksiyon ortamındaki çözücü evaporatör (rotary) ile uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı ve yapışkan madde önce dietileter (3x10 mL) sonra da diklorometan (3x10 mL) ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve vakum altında ortamdaki tüm çözücü uzaklaştırılarak beyaz renkli bir katı elde edildi.

Çıkış maddeleri ve ürünün ince tabaka kromatografi (İTK) takibi yapılarak ham ürünün kütlesi 3.70 gr olarak tartıldı. Elde edilen katının izolasyon verimi %89'dur. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için vakumda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Ham ürün CD₃OD çözücüsü ile ¹H ve ¹³C NMR spektrumu alındı.

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 8.52 (s, 2H; CH aromatik), 7.37 (s, 2H; CH aromatik), 7.28 (s, 2H; CH aromatik), 4.77 (s, 2H, BH₂), 3.87 (s, 6H; CH₃ azota bağlı). ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): δ 138.8, 125.1, 123.1, 34.4. IR (cm⁻¹): 3856, 3104, 2956, 2816, 2424, 2394, 1516, 1676, 1100.

2.3.2 Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum iyodür GS-2'nin sentezi



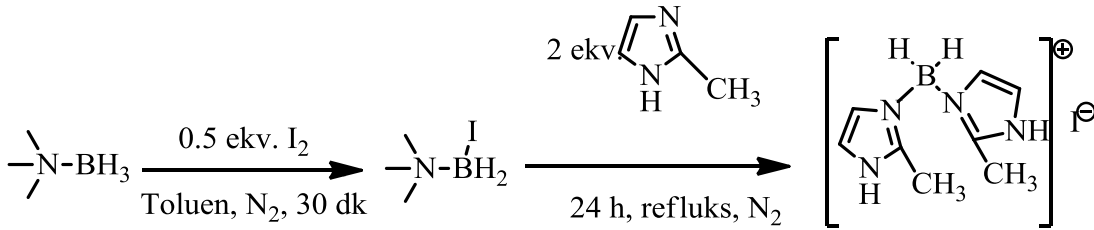
Şekil 2.2: Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum iyodür GS-2 için sentez şeması.

50 mL'lik reaksiyon balonuna (N₂ gazı altında) trimetilamin boran kompleksi (1 gr, 0,0137 mol) eklendi ve madde 10 mL toluende çözüldü. Daha sonra karışmakta olan çözeltiliye 15 dakika içerisinde I₂ (1.738 gr, 0.00685 mol) yavaş yavaş eklendi. (H₂ gazı çıkışı gözlemlendi). I₂ ekleme işlemi bittikten sonra bu karışım 30 dk oda sıcaklığında ve N₂ gazı altında manyetik karıştırıcıda şiddetli bir şekilde karıştırıldı. 30 dk sonra 1,2-dimetil imidazol (2.634 gr, 0.0274 mol) tek seferde karışmakta olan çözeltiliye eklenerek reaksiyonun geri soğutucu altında 24 saat reflux edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra N₂ gazı altında reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Reaksiyon ortamındaki çözücü evaporatör (rotary) ile uzaklaştırıldı.

Kalan beyaz renkli katı madde önce dietileter (3x10 mL) sonra da diklorometan (3x10 mL) ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve vakum altında ortamdaki tüm çözücü uzaklaştırılarak beyaz renkli bir katı elde edildi. Çıkış maddeleri ve ürünün ince tabaka kromatografisi (İTK) takibi yapılarak ham ürünün kütlesi 3.73 gr olarak tartıldı. Elde edilen katının izolasyon verimi %82'dir. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için vakumda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Ham ürün CD₃OD çözücüsü ile ¹H ve ¹³C NMR spektrumu alındı ve erime noktası tayini yapıldı (EN:213-215⁰C).

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 7.26 (d, *J*=1.7 Hz, 2H; CH aromatik), 7.10 (d, *J*=1.7 Hz, 2H; CH aromatik), 4.80 (s, 2H; BH₂), 3.74 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 2.52 (s, 6H; CH₃). **¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD):** δ 145.9, 124.0, 121.5, 33.4, 9.37. **IR (cm⁻¹):** 3800, 3137, 3104, 3078, 3000, 2436, 2142, 1638, 1414.

2.3.3 Bis(2-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum iyodür GS-3'ün Sentezi



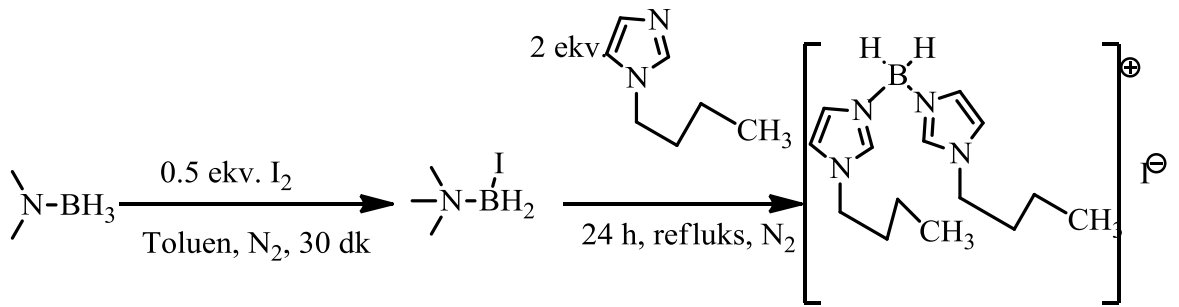
Şekil 2.3: Bis(2-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum iyodür GS-3 için sentez şeması.

50 mL'lik reaksiyon balonuna (N₂ gazı altında) trimetilamin boran kompleksi (1 gr, 0.0137 mol) eklendi ve madde 10 mL toluende çözüldü. Daha sonra karışmakta olan çözeltiliye 15 dakika içerisinde I₂ (1.738 gr, 0.00685 mol) yavaş yavaş eklendi. (H₂ gazı çıkışı gözlemlendi). I₂ ekleme işlemi bittikten sonra bu karışım 30 dk oda sıcaklığında ve N₂ gazı altında manyetik karıştırıcıda şiddetli bir şekilde karıştırıldı.

30 dk sonra 2-metil imidazol (2.25 gr, 0.0274 mol) tek seferde karışmakta olan çözeltiliye eklenerek reaksiyonun geri soğutucu altında 24 saat reflux edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra N₂ gazı altında reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Reaksiyon ortamındaki çözücü evaporatör (rotary) ile uzaklaştırıldı. Kalan renksiz, yağimsı madde önce dietileter (3x10 mL) sonra da diklorometan (3x10 mL) ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve vakum altında ortamdaki tüm çözücü uzaklaştırılarak renksiz, yağimsı bir madde elde edildi. Çıkış maddeleri ve ürünün ince tabaka kromatografi (İTK) takibi yapılarak ham ürünün kütlesi 3.29 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %79'dur. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için vakumda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Ham ürün CD₃OD çözücüsü ile ¹H ve ¹³C NMR spektrumu alındı.

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 7.28 (s, 2H; CH aromatik), 7.10 (s, 2H; CH aromatik), 4.9 (s, 2H; BH₂), 2.53 (s, 6H; CH₃). **¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD):** δ 145.6, 125.0, 116.8, 10.6, 10.5. **IR (cm⁻¹):** 3871, 3091, 3055, 2931, 2429, 2127, 1583, 1420.

2.3.4 Bis(1-bütil-1H-imidazol-3il)dihidroboronyum iyodür GS-4'ün Sentezi



Şekil 2.4: Bis(1-bütil-1H-imidazol-3il)dihidroboronyum iyodür GS-4 için sentez şeması.

50 mL'lik reaksiyon balonuna (N₂ gazı altında) trimetilamin boran kompleksi (1 gr, 0.0137 mol) eklendi ve madde 10 mL toluende çözüldü. Daha sonra karışmakta olan çözeltiye 15 dakika içerisinde I₂ (1.738 gr, 0.00685 mol) yavaş yavaş eklendi. (H₂ gazı çıkışı gözlemlendi). I₂ ekleme işlemi bittikten sonra bu karışım 30 dk oda sıcaklığında ve N₂ gazı altında manyetik karıştırıcıda şiddetli bir şekilde karıştırıldı. 30 dk sonra 1-bütül imidazol (3.402 gr, 0.0274 mol) tek seferde karışmakta olan çözeltiye eklenerek reaksiyonun geri soğutucu altında 24 saat reflux edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra N₂ gazı altında reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Reaksiyon ortamındaki çözücü evaporatör (rotary) ile uzaklaştırıldı. Kalan renksiz, yağimsı madde önce dietileter (3x10 mL) sonra da diklorometan (3x10 mL) ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve vakum altında ortamdaki tüm çözücü uzaklaştırılarak renksiz, yağimsı bir madde elde edildi. Çıkış maddeleri ve ürünün ince tabaka kromatografi (İTK) takibi yapılarak ham ürünün kütlesi 4.094 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %77'dir. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için vakumda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Ham ürün CD₃OD çözücüsü ile ¹H ve ¹³C NMR spektrumu alındı.

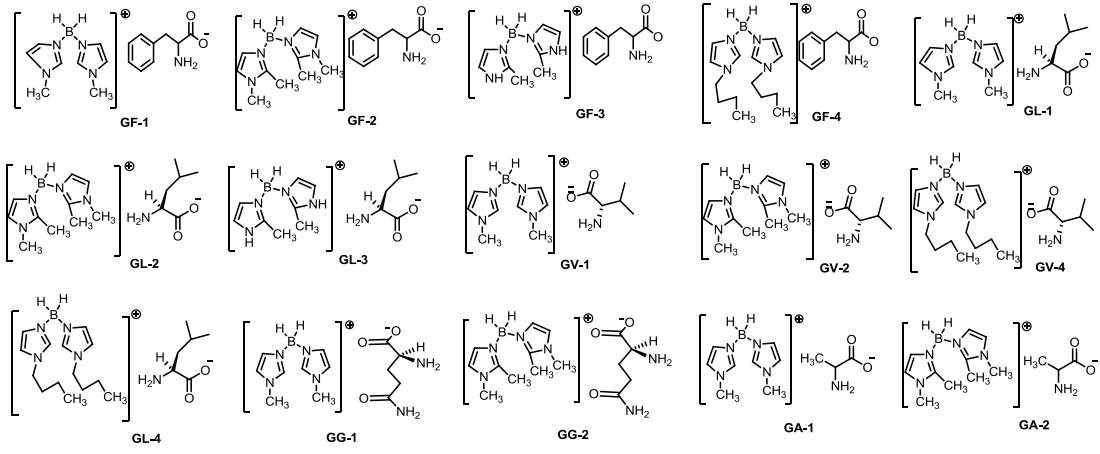
¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 8.72 (s, 2H; CH aromatik), 7.90 (s, 2H; CH aromatik), 7.33 (s, 2H; CH aromatik), 4.68 (s, 2H; BH₂), 4.21 (t, J=7.4 Hz, 4H; CH₂ azota bağlı), 1.88-1.83 (m, 4H; CH₂ alifatik), 1.37-1.31 (m, 4H; CH₂ alifatik), 0.94 (t, J=7.51 Hz, 6H; CH₃ alifatik). **¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD):** δ 138.1, 125.2, 122.0, 32.1, 19.1, 17.1, 12.5. **IR (cm⁻¹):** 3486, 3106, 3064, 2957, 2931, 2422, 2303, 2150, 1539, 1617, 1458, 1263, 1122.

2.4 İyon Değişim Reaksiyonları ile Hedef Moleküllerin Sentezi

Genel reaksiyon; uygun çözücüde çözülmüş aminoasitlerin gümüş tuzlarının, yine uygun çözücüde çözülmüş boronyum iyodür tuzları çözeltisine oda sıcaklığında, karanlık ortamda yavaş yavaş ilave edilmesiyle reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon bittikten sonra ise reaksiyon çözeltisine süzme işlemi uygulandı. Çökelek metanol-etanol ile yıkandı sıvı kısımlar birleştirildi ve süzüntü evapore edildi.

Tablo 2.1: İyon değişim reaksiyonları ile hedef moleküllerin sentezi.

$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{B} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}' \quad \text{R}'' \quad \text{R}' \end{array} \right]^{\oplus} \text{I}^{\ominus} + \text{H}_2\text{N}-\overset{\text{COO}^-\text{Ag}^+}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{R} \xrightarrow[\text{metanol/çözücü}]{25 \text{ C , 8-22 saat}} \left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{B} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}' \quad \text{R}'' \quad \text{R}' \end{array} \right]^{\oplus} \overset{\text{COO}^-}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{R} + \text{AgI} \downarrow$										
R'/R''	R									
	-CH ₂ Ph		-CH(CH ₃) ₂		-CH ₂ CH(CH ₃) ₂		-(CH ₂) ₂ CONH ₂		-CH ₃	
	Süre (h)	Verim (%)	Süre (h)	Verim (%)	Süre (h)	Verim (%)	Süre (h)	Verim (%)	Süre (h)	Verim (%)
-CH ₃ /H (4a)	18	88	18	90	18	88	18	74	18	78
-CH ₃ /-CH ₃ (4b)	18	81	18	87	18	79	18	71	18	70
H/-CH ₃ (4c)	21	79	21	-	21	74	21	-	21	-
-C ₄ H ₉ /H (4f)	18	78	18	79	18	73	21	-	21	-



Şekil 2.5: İyon değişimi ile elde edilen tüm ürünlerin molekül yapıları.

2.4.1 Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-3-fenilpropanoat GF-1'in sentezi

L-fenilalaninin gümüş tuzu (1 g, 0.00367 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL metanolde çözünen bis(1-metil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür (1.11 g, 0.00367 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 18 saat sonra tamamlanmıştır. Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katası önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 1.10 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %88'dir. Kahverenkli ve viskoz olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, DMSO): δ 8.49 (s, 2 H; CH aromatik imidazol), 7.35 (d, *j* = 1.3 Hz, 2 H; CH aromatik imidazol), 7.27 (s, 2 H; CH aromatik imidazol), 7.25-7.17 (m, 5H; CH aromatik), 4.87 (s, 2H, BH₂), 3.83 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 3.57 (dd, *j* = 8.2, 4.7 Hz, 1 H; CH kiral merkez), 3.18 (dd, *j* = 13.8, 4.6 Hz, 1 H; CH benzilik), 2.85 (dd, *j* = 13.8, 8.3 Hz, 1 H; CH benzilik).

¹³C NMR (150 MHz, DMSO): δ 177.6, 138.8, 138.0, 137.7, 129.1, 128.1, 126.2, 125.1, 123.1, 57.1, 34.1.

IR (cm⁻¹): 3124, 3060, 2925, 2812, 2423,2297, 2143, 1577, 1540,1550, 1356, 1382, 1126.

2.4.2 Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-3-fenilpropanoat GF-2'nin sentezi

L-fenilalaninin gümüş tuzu(1 g, 0.00367 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL aseton-metanol karışımında çözünen bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(1.21 g, 0.00367 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 18 saat sonra tamamlanmıştır. Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katısı önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 1.09 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %81'dir. Kahverenkli ve viskoz olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.26 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 6.84 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.34-7.14 (m, 5H; CH aromatik), 3.67 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 3.38 (dd, *J*=13.4, 3.2 Hz, 1H; CH kiral merkez), 3.16 (dd, *J*=13.4, 3.2 Hz, 1H; CH benzilik), 2.58 (dd, *J*=13.2, 9.7 Hz, 1H; CH benzilik), 2.43 (s, 6H; CH₃).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): 179.2, 143.3, 140.4, 129.4, 128.0, 126.7, 125.7, 124.2, 122.0, v120.3, 58.1, 42.3, 34.5, 12.7, 10.4.

IR (cm⁻¹): 3357,3200, 2432, 2092, 1565, 1507,1382, 1228, 1189, 1140.

2.4.3 Bis(2-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-3-fenilpropanoat GF-3'ün sentezi

L-fenilalaninin gümüş tuzu (1g, 0.00367 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL metanolde çözünen bis(2-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum iyodür(1.11 g, 0.00367 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 21 saat sonra tamamlanmıştır Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katası önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 1.09 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %81'dir. Turuncu renkte ve viskoz olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, DMSO): δ 7.05 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 6.81 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 6.98-6.87 (m, 5H; CH aromatik), 3.46 (dd, *J*=7.6, 4.6 Hz, 1H; CH kiral merkez), 3.13 (dd, *J*=14.3, 4.3 Hz, 1H; CH benzilik), 2.86 (dd, *J*=14.2, 8.1 Hz, 1H; CH benzilik), 2.48 (s, 6H; CH₃).

¹³C NMR (150 MHz, DMSO): 170.7, 146.1, 146.0, 143.8, 129.7, 128.7, 126.8, 124.2, 121.6, 120.7, 120.4, 55.9, 14.1, 12.9, 11.7.

IR (cm⁻¹): 3031, 3058, 2947, 2413, 2119, 1559, 1408, 1480, 1436, 1304, 1129.

2.4.4 Bis(1-bütül-1H-imidazol-3il)dihidroboronyum L-2-amino-3-fenilpropanoat GF-4'ün sentezi

L-fenilalaninin gümüş tuzu(1 g, 0.00367 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL metanolde çözünen bis(1-bütül-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(1.42 g, 0.00367 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 18 saat sonra tamamlanmıştır. Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katası önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 1.21 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %78'dir. Kahverenkli ve viskoz olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 8.69 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.26 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 6.97 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.33-7.11 (m, 5H; CH aromatik), 4.04 (t, *J*=7.2 Hz, 4H; CH₂ azota bağlı), 3.49 (dd, *J*=7.5, 4.4 Hz, 1H; CH kirale merkez), 2.63 (dd, *J*=14.6, 8.4 Hz, 1H; CH benzilik), 2.43 (dd, *J*=14.6, 4.1 Hz, 1H; CH benzilik), 1.71-1.66 (m, 4H; CH₂ alifatik), 1.27-1.21 (m, 4H; CH₂ alifatik), 0.84 (t, *J*=7.3 Hz, 6H; CH₃ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): 176.9, 139.0, 129.8, 129.4, 129.1, 128.2, 128.0, 127.7, 127.3, 125.4, 125.1, 120.7, 48.6, 32.9, 32.1, 30.8, 29.2, 19.4, 13.4.

δ IR (cm⁻¹): 3370, 3125, 2959, 2935, 2873, 2423, 2147, 2020, 1559, 1545, 1457, 1381, 1125.

2.4.5 Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum (S)-2-amino-3-metibütanoat GV-1'in sentezi

L-valinin gümüş tuzu(1 g, 0.00446 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL metanolde çözünen bis(1-metil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(1.35 g, 0.00446 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 18 saat sonra tamamlanmıştır. Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katası önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 1.17 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %90'dır. Kahverenkli ve viskoz olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 8.46 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.36 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.26 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 3.85 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 3.73 (d, *J*=6.8 Hz, 1H; CH kiral merkez), 2.00 (m, 1H; CH alifatik), 0.98 (d, *J*=7.0 Hz, 3H; CH₃ alifatik), 0.89 (d, *J*=6.8 Hz, 3H; CH₃ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 179.8, 138.7, 125.1, 123.1, 61.7, 34.3, 31.6, 18.8, 16.3.

IR (cm⁻¹): 3746, 3127, 3071, 2966, 2809, 2426, 2376, 2302, 2125, 1559, 1576, 1405, 1383, 1127.

2.4.6 Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum (S)-2-amino-3-metibütanoat GV-2'nin sentezi

L-valinin gümüş tuzu(1 g, 0.00446 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL aseton-metanol karışımında çözünen bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(1.48 g, 0.00446 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 18 saat sonra tamamlanmıştır Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katısı önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 1.24 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %87'dir. Yeşil renkli ve viskoz olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, DMSO): δ 7.43 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.22 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 3.66 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 3.51 (d, *J*=6.5 Hz, 1H; CH kiral merkez), 2.46 (s, 6H; CH₃), 1.85 (m, 1H; CH alifatik), 0.81 (d, *J*=6.9 Hz, 3H; CH₃ alifatik), 0.71 (d, *J*=6.8 Hz, 3H; CH₃ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, DMSO): 176.7, 146.3, 124.5, 122.5, 61.9, 34.4, 31.8, 20.1, 18.7, 17.7, 10.5.

IR (cm⁻¹): 3338, 3430, 3159, 2955, 2869, 2435, 2129, 1559, 1507, 1328, 1388, 1140.

2.4.7 Bis(1-bütül-1H-imidazol-3il)dihidroboronyum (S)-2-amino-3-metibütanoat GV-4'ün sentezi

L-valinin gümüş tuzu(1 g, 0.00446 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL metanolde çözünen bis(1-bütül-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(1.73 g, 0.00446 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 18 saat sonra tamamlanmıştır. Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katası önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 1.73 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi % 79'dur. Yeşil renkli ve viskoz olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, DMSO): δ 8.83 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.61 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.37 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 4.08 (t, *J*=7.2 Hz, 4H; CH₂ azota bağlı), 3.42 (d, *J*=7.2 Hz, 1H; CH kiral merkez), 1.91-1.87 (m, 1H; CH alifatik), 1.76-1.70 (m, 4H; CH₂ alifatik), 1.23-1.17 (m, 4H; CH₂ alifatik), 0.88 (t, *J*=7.4 Hz, 6H; CH₃ alifatik zincir), 0.79 (d, *J*=6.7 Hz, 3H; CH₃ alifatik), 0.67 (d, *J*=6.9 Hz, 3H; CH₃ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, DMSO): 138.8, 125.4, 122.7, 48.1, 32.0, 20.9, 20.1, 19.9, 19.3, 13.7.

IR (cm⁻¹): 3378, 3314, 3070, 2957, 2871, 2932, 2871, 2424, 2301, 2069, 1545, 1559, 1507, 1388, 1125.

2.4.8 Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-4-metilpentanoat GL-1'in sentezi

L-lösinin gümüş tuzu(1 g, 0.0042 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL metanolde çözünen bis(1-metil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(1.27 g, 0.0042 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 18 saat sonra tamamlanmıştır. Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katısı önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 1.13 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %88'dir. Yeşil renkli ve viskoz olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 8.44 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.35 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.26 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 3.84 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 3.28 (dd, *J*=8.3,5.8 Hz, 1H; CH kiral merkez), 1.63-1.57 (m, 2H; CH₂ alifatik), 1.49-1.44 (m, 1H; CH alifatik), 0.9 (d, *J*=6.6 Hz, 6H; CH₃ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 180.6, 138.7, 125.0, 123.0, 54.4, 44.2, 34.0, 24.6, 22.9, 20.9.

IR (cm⁻¹): 3061, 2954, 2870, 2421, 2125, 1599, 1576, 1341, 1405, 1128.

2.4.9 Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-4-metilpentanoat GL-2'nin sentezi

L-lösinin gümüş tuzu(1 g, 0.0042 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL aseton-metanol karışımında çözünen bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(1.39 g, 0.0042 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 18 saat sonra tamamlanmıştır. Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katısı önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 1.11 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %79'dur. Kahverenkli ve viskoz olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.16 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 6.94 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 3.78 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 3.52 (dd, *J*=9.1,4.1 Hz, 1H; CH kiral merkez), 2.52 (s, 6H; CH₃), 2.35 (m, 2H; CH₂ alifatik), 1.80-1.73 (m, 1H; CH alifatik), 0.90 (d, *J*=7.8 Hz, 6H; CH₃ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): 172.8, 145.7, 124.4, 121.8, 45.6, 34.6, 25.1, 23.7, 21.7, 10.6, 9.9.

IR (cm⁻¹): 3355, 3158, 2953, 2868, 2437, 2112, 1559, 1382, 1350, 1395, 1140.

2.4.10 Bis(2-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-amino-4-metilpentanoat GL-3'ün sentezi

L-lösinin gümüş tuzu(1 g, 0.0042 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL metanolde çözünen bis(2-metil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(1.27 g, 0.0042 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 21 saat sonra tamamlanmıştır. Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katası önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 0.954 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %74'dür. Gri renkli ve katı olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı ve erime noktası tayini yapıldı (EN = 209-211 °C).

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 7.03 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 6.93 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 3.45 (dd, *J*=7.8, 5.7 Hz, 1H; CH kiral merkez), 2.43 (s, 6H; CH₃), 1.56-1.61 (m, 1H; CH alifatik), 1.53-1.51 (m, 2H; CH₂ alifatik), 0.97 (d, *J*=5.1 Hz, 6H; CH₃ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 176.1, 145.9, 124.5, 118.6, 53.6, 41.7, 24.4, 22.0, 20.7, 11.0.

IR (cm⁻¹): 3021, 2983, 2955, 2928, 2869, 2410, 1950, 1578, 1507, 1405, 1385, 1123.

2.4.11 Bis(1-bütül-1H-imidazol-3il)dihidroboronyum L-2-amino-4-metilpentanoat GL-4'ün sentezi

L-lösinin gümüş tuzu(1 g, 0.0042 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL metanolde çözünen bis(1-bütül-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(1.63 g, 0.0042 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 18 saat sonra tamamlanmıştır. Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katası önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 1.19 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %73'dür. Yeşil renkli ve viskoz olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, DMSO): δ 8.86 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.80 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.37 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 4.08 (t, *J*=7.2 Hz, 4H; CH₂ azota bağlı), 3.44 (d, *J*=7.0 Hz, 1H; CH kiral merkez), 1.72 (m, 4H; CH₂ alifatik), 1.41-1.38 (m, 2H; CH₂ alifatik), 1.24-1.18 (m, 4H; CH₂ alifatik), 1.10-1.01 (m, 1H; CH alifatik), 0.86 (t, *J*=7.4 Hz, 6H; CH₃ alifatik zincir), 0.82 (d, *J*=6.6 Hz, 6H; CH₃ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, DMSO): 178.3, 138.9, 125.4, 122.7, 48.1, 33.0, 32.0, 25.0, 22.3, 19.3, 13.7.

IR (cm⁻¹): 3400, 3124, 2955, 2933, 2870, 2420, 2140, 2132, 1570, 1559, 1545, 1364, 1382, 1125.

2.4.12 Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum (S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat GG-1'in sentezi

L-glutaminin gümüş tuzu(1 g, 0.0039 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL metanolde çözünen bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum iyodür(1.20 g, 0.0039 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 18 saat sonra tamamlanmıştır. Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katası önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 0.932 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %74'dür. Yeşil renkli ve viskoz ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR *(600 MHz, CD₃OD): δ 8.44 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.35 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.26 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 4.08 (m, 1H; CH kiral merkez), 3.84 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 2.36-2.24 (m, 2H; CH₂ karbonile komşu), 1.17 (m, 2H; CH₂ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 179.6, 178.2, 138.7, 125.0, 123.0, 58.2, 34.0, 29.6, 25.5.

IR (cm⁻¹): 3365, 3131, 2900, 2424, 2130, 2139, 1586, 1559, 1332, 1289, 1125.

2.4.13 Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum (S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat GG-2'nin sentezi

L-glutaminin gümüş tuzu(1 g, 0.0039 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL aseton-metanol karışımında çözünen bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(1.29 g, 0.0039 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 18 saat sonra tamamlanmıştır. Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katısı önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 0.969 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %71'dir. Yeşil renkli ve viskoz olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 7.26 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.09 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 4.04 (d, *J*=7.0 Hz, 1H; CH kiral merkez), 3.73 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 2.51 (s, 6H; CH₃), 2.37-2.24 (m, 2H; CH₂ karbonile komşu), 1.17 (m, 2H; CH₂ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 179.6, 177.7, 145.9, 124.0, 121.5, 57.9, 33.1, 29.6, 25.4, 9.0.

IR (cm⁻¹): 3750, 3800, 3385, 3158, 2437, 2140, 2147, 1676, 1570, 1382, 1205, 1139.

2.4.14 Bis(1-metil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-aminopropanoat GA-1'in sentezi

L-alaninin gümüş tuzu(1 g, 0.0051 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL metanolde çözünen bis(1-metil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(1.55 g, 0.0051 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 18 saat sonra tamamlanmıştır. Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katası önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 1.05 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %78'dir. Yeşil renkli ve viskoz olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 8.44 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.35 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.26 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 3.84 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 3.38 (q, *J*=7.5 Hz, 1H; CH kiral merkez), 1.33 (d, *J*=7.1 Hz, 3H; CH₃ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 179.1, 138.7, 125.0, 123.0, 51.1, 33.9, 18.7.

IR (cm⁻¹): 3700, 3350, 3125, 2425, 2299, 1559, 1395, 1356, 1158, 1125.

2.4.15 Bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il)dihidroboronyum L-2-aminopropanoat GA-2'nin sentezi

L-alaninin gümüş tuzu(1 g, 0.0051 mol) 20 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 mL aseton-metanol karışımında çözünen bis(1,2-dimetil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(1.69 g, 0.0051 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 18 saat sonra tamamlanmıştır. Reaksiyon karışımından ürünün ayrılması süzme yöntemi ile gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli AgI katası önce 2x10 mL metanol daha sonra da 2x10 mL etanol çözücüleri ile yıkandı. Sıvı kısımlar birleştirilerek çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün kütlesi 1.04 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin izolasyon verimi %70'dir. Kahverenkli ve viskoz olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

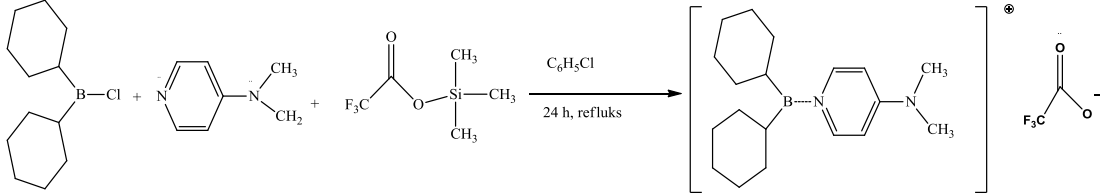
¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 7.26 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.09 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 3.71 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 3.31 (q, *J*=7.6 Hz, 1H; CH kiral merkez), 2.51 (s, 6H; CH₃), 1.28 (d, *J*=7.0 Hz, 3H; CH₃ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 181.0, 145.9, 124.0, 121.5, 51.4, 33.1, 19.7, 8.9.

IR (cm⁻¹): 3386, 3158, 2437, 2147, 2140, 1676, 1592, 1436, 1226, 1139.

2.5 Borenyum İyonik Sıvılarının Sentezi

2.5.1 Disikloheksilborenyum dimetil amino piridin trifloro asetat EK-1'in sentezi



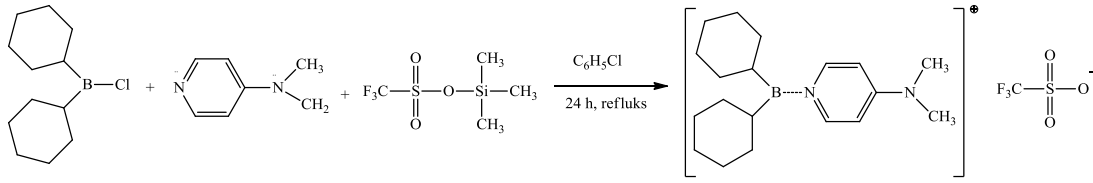
Şekil 2.6: Disikloheksilborenyum dimetil amino piridin trifloro asetat **EK-1**'in sentez şeması.

İlk olarak kapalı tüpe (Ar gazı altında) 5 mL klorobenzen eklendi. Daha sonra bunun üzerine klorodisikloheksilboran solüsyonu (4.70 mL, 0.004704 mol) eklendi ve üzerine damla damla trimetilsilyl trifloroasetat (0.702 mL, 0.004065 mol) eklendi ve 2,3 dk karışması sağlandı. Karışma sağlandıktan sonra bu reaksiyon çözeltisine 4-dimetil amino piridin (DMAP) (0.496 g, 0.004065 mol) eklendi ve sıcaklık yavaş yavaş artırılarak 1 gece geri soğutucu altında kaynaması sağlandı. 1 gece sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ilk olarak santrifüj işlemi uygulandı ve açık sarı renkli çözücü kısmı alındı çökelek ise 4x5 mL dietileter ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve sıvı kısımlar birleştirilip daha önceki açık sarı renkli çözücü fazının üzerine eklendi tüm çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) yapılarak ham ürünün kütlesi 1.63 gr olarak tartıldı. Elde edilen katının verimi %84'dür. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için havasız bir ortamda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Açık sarı renkte olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 8.21 (d, *J*=6.2 Hz, 2H; CH aromatik piridin), 6.96 (d, *J*=6.3 Hz, 2H; CH aromatik piridin), 4.49-3.86 (m, 2H; CH bora bağlı), 3.16 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 3.17 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 1.62-1.18 (m, 20H; CH₂ alifatik).

^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD): 158.7, 158.6, 158.5, 158.3, 157.3, 139.6, 107.3, 68.6, 25.7, 24.2. IR(cm): 3275 (C-H aromatik), 2955 (C-H alifatik), 2950 (C-H alifatik), 1644 (C=O), 1402 (C=C aromatik), 1167 (C-C alifatik).

2.5.2 Disikloheksilborenyum dimetil amino pridin trifloro metan sülfonat EK-4'ün sentezi



Şekil 2.7: Disikloheksilborenyum dimetil amino pridin trifloro metan sülfonat EK-4'ün sentez şeması.

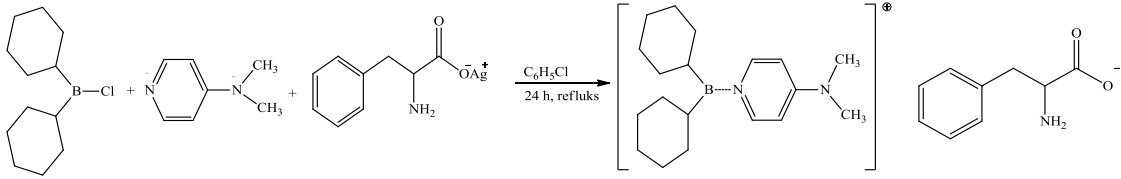
İlk olarak kapalı tüpe (Ar gazı altında) 5 mL kloro benzen eklendi. Daha sonra bunun üzerine klorodisikloheksilboran solüsyonu (4.70 mL, 0.004704 mol) eklendi ve üzerine damla damla trimetilsilyl trifloro metan sülfonat (0.735 mL, 0.004065 mol) eklendi ve 2,3 dk karışması sağlandı. Karışma sağlandıktan sonra bu reaksiyon çözeltisine 4-dimetil amino pridin (DMAP) (0.496 g, 0.004065 mol) eklendi ve sıcaklık yavaş yavaş artırılarak 1 gece geri soğutucu altında kaynaması sağlandı. 1 gece sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ilk olarak santrifüj işlemi uygulandı ve kahverengi çözücü kısmı alındı kahverengi çökelek kısmı ise 4x5 mL dietileter ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve sıvı kısımlar birleştirilip daha önceki kahverengi çözücü fazının üzerine eklendi. Vakum altında ortamdaki tüm çözücü uzaklaştırılarak kahverengi viskoz bir madde elde edildi. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) yapılarak ham ürünün kütlesi 1.83 gr olarak tartıldı. Elde edilen kahverengi ve viskoz olan maddenin verimi %84'dür. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için havasız bir ortamda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Kahverengi olan ürünün yapısı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 8.05 (d, *J*=5.5 Hz, 2H; CH aromatik piridin), 6.74 (d, *J*=5.3 Hz, 2H; CH aromatik piridin), 4.86 (m, 2H; CH bora bağlı), 3.09 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 3.05 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 1.90-1.53 (m, 20H; CH₂ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): 178.5, 155.8 144.4, 142.1, 129.1, 128.4, 126.5, 106.5, 106.3, 69.4, 38.1, 34.8, 27.7, 27.2.

IR(cm): 3341 (C-H aromatik), 2932 (C-H alifatik), 2856 (C-H alifatik), 1654(C=O), 1402 (C=C aromatik), 1025 (C-C alifatik).

2.5.3 Disikloheksilborenyum dimetil amino piridin L-2-amino-3-fenilpropanoat EF-1'in sentezi



Şekil 2.8: Disikloheksilborenyum dimetil amino piridin L-2-amino-3-fenilpropanoat EF-1'in sentez şeması.

İlk olarak kapalı tüpe (Ar gazı altında) 5 mL kloro benzen eklendi. Daha sonra bunun üzerine klorodisikloheksilboran solüsyonu (4.70 mL, 0.004704 mol) eklendi ve üzerine kısım kısım L-fenilalanin gümüş tuzu (1.106 gr, 0.004065 mol) eklendi ve 2,3 dk karışması sağlandı. Karışma sağlandıktan sonra bu reaksiyon çözeltisine 4-dimetil amino piridin (DMAP) (0.496 g, 0.004065 mol) eklendi ve sıcaklık yavaş yavaş artırılarak 1 gece geri soğutucu altında kaynaması sağlandı. 1 gece sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ilk olarak santrifüj işlemi uygulandı ve kahverengi çözücü kısmı atıldı, kahverengi çökelek ise 4x5 mL dietileter ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve vakum altında ortamdaki tüm çözücü uzaklaştırılarak kahverengi katı bir madde elde edildi.

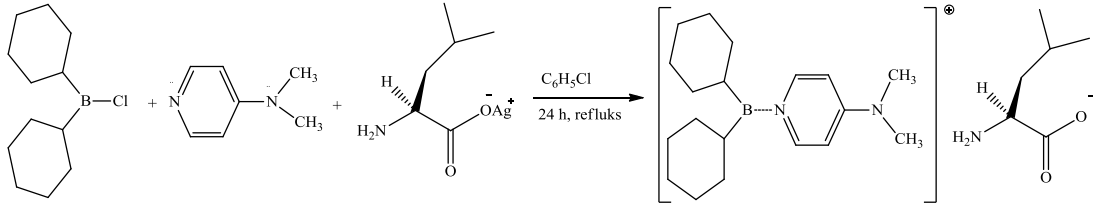
Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) yapılarak ham ürünün kütlesi 1.70 gr olarak tartıldı. Elde edilen katının verimi %81'dir. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için havasız bir ortamda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Kahverenkli olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı ve erime noktası tayini yapıldı (EN =190-192 °C).

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 8.09 (d, *J*=5.5 Hz, 2H; CH aromatik piridin), 7.35 (m, 2H; CH aromatik), 7.30 (m, 3H; CH aromatik), 6.9 (d, *J*=5.5 Hz, 2H; CH aromatik piridin), 3.19 (s, 2H; CH₃ azota bağlı), 3.17 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 3.14 (d, *J*=5.0 Hz, 1H; CH alifatik), 1.88 (m, 2H, CH₂ benzilik), 1.62-1.03 (m, 20H; CH₂ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 175.0, 157.0, 140.8, 134.9, 129.5, 128.8, 128.5, 127.3, 106.7, 55.9, 38.5, 36.8, 35.2, 28.0, 27.9, 27.8, 27.5.

IR(cm): 3677 (-NH₂), 3259 (C-H aromatik), 2920 (C-H alifatik), 2842 (C-H alifatik), 1669 (C=O), 1561 (C=C aromatik), 1115 (C-C alifatik) .

2.5.4 Disikloheksilborenyum dimetil amino piridin L-2-amino-4-metilpentanoat EL-1'in sentezi



Şekil 2.9: Disikloheksilborenyum dimetil amino piridin L-2-amino-4-metilpentanoat EL-1'in sentez şeması.

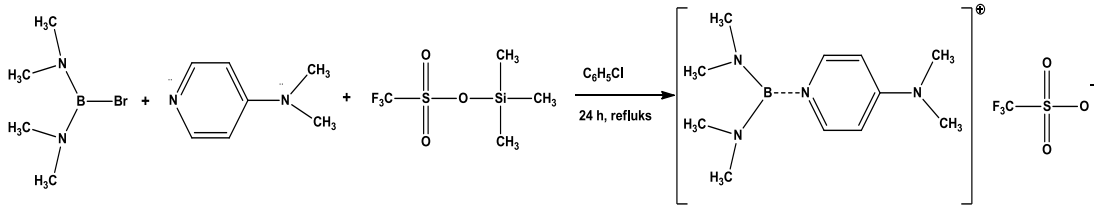
İlk olarak kapalı tüpe (Ar gazı altında) 5 mL ml kloro benzen eklendi. Daha sonra bunun üzerine klorodisikloheksilboran solüsyonu (4.70 mL, 0.004704 mol) eklendi ve üzerine kısım kısım L-lösinin gümüş tuzu (0.967 gr, 0.004065 mol) eklendi ve 2,3 dk karışması sağlandı. Karışma sağlandıktan sonra bu reaksiyon çözeltisine 4-dimetil amino piridin (DMAP) (0.496 g, 0.004065 mol) eklendi ve sıcaklık yavaş yavaş artırılarak 1 gece geri soğutucu altında kaynaması sağlandı. 1 gece sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ilk olarak santrifüj işlemi uygulandı ve sarı renkli çözücü kısmı atıldı mor renkli çökelek kısmı ise 4x5 mL dietileter ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve vakum altında ortamdaki tüm çözücü uzaklaştırılarak mor renkli katı bir madde elde edildi. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) yapılarak ham ürünün kütlesi 1.35 gr olarak tartıldı. Elde edilen katının verimi %67'dir. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için havasız bir ortamda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Mor renkte ve katı olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı ve erime noktası tayini yapıldı (EN =205-207 °C).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 8.18 (d, *J*=6.5 Hz, 2H; CH aromatik piridin), 6.71 (d, *J*=6.4 Hz, 2H; CH aromatik piridin), 3.98 (s, 1H; CH alifatik), 3.22 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 3.02 (d, *J*=7.5 Hz, 2H; CH₂ alifatik), 1,68 (m,1H; CH alifatik), 1.55-0.94 (m, 20H; CH₂ alifatik), 0.93 (d, *J*=5.5 Hz, 6H; CH₃ alifatik),

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): 175.5, 155.6, 154.9, 144.0, 129.6, 128.5, 126.3, 106.6, 77.2, 77.0, 53.8, 39.7, 24.8, 23.0.

IR(cm): 3313 ($-\text{NH}_2$), 3197 (C-H aromatik), 2915 (C-H alifatik) , 2841 (C-H alifatik), 1697 (C=O), 1370 (C=C aromatik), 1232 (C-C alifatik), 1055 (C-O).

2.5.5 Bis dimetilamino borenium dimetil amino pridin trifloro asetat ES-1'in sentezi



Şekil 2.10: Bis dimetilamino borenium dimetil amino pridin trifloro asetat ES-1'in sentez şeması.

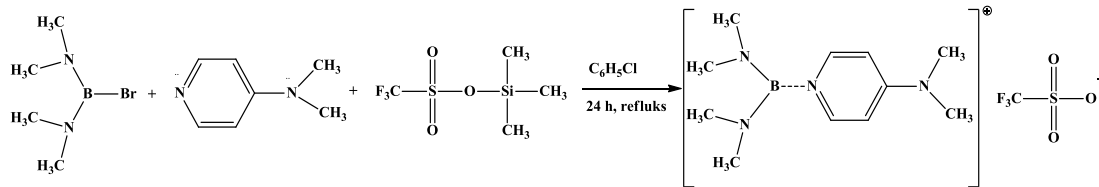
İlk olarak kapalı tüpe (Ar gazı altında) 5 mL kloro benzen eklendi. Daha sonra bunun üzerine Bromobis(dimetilamino)boran kompleksi (0.794 mL, 0.005590 mol) eklendi ve üzerine damla damla trimetilsilil trifloroasetat (0.834 mL, 0.004831 mol) eklendi ve 2,3 dk karışması sağlandı. Karışma sağlandıktan sonra bu reaksiyon çözeltisine 4-dimetil amino pridin (DMAP) (0.590 g, 0.004831 mol) eklendi ve sıcaklık yavaş yavaş artırılarak 1 gece geri soğutucu altında kaynaması sağlandı. 1 gece sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ilk olarak santrifüj işlemi uygulandı ve kahverengi çözücü kısmı alındı çökelek ise 4x5 mL dietileter ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve sıvı kısımlar birleştirilip daha önceki kahverengi çözücü fazının üzerine eklendi tüm çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) yapılarak ham ürünün kütlesi 1.19 gr olarak tartıldı. Elde edilen katının verimi %64'dür. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için havasız bir ortamda ve +4 °C'de muhafaza edildi. kahverengi olan ürünün yapısı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizi ile aydınlatıldı ve erime noktası tayini yapıldı (EN =203-205 °C).

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 8.09 (d, *J*=6.9 Hz, 2H; CH aromatik piridin), 6.90 (d, *J*=6.7 Hz, 2H; CH aromatik piridin), 3.21 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 3.19 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 2.70 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 2.68 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 2.67 (s, 3H; CH₃ azota bağlı).

¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 161.7, 157.0, 140.6, 119.6, 116.8, 115.4, 114.3, 106.6, 38.5, 33.9, 29.3, 24.0.

IR(cm): 3067 (C-H aromatik), 2934 (C-H alifatik), 1962 (C-H), 1641 (C=O), 1392 (C=C aromatik), 1207 (C-C alifatik) .

2.5.6 Bis dimetilamino borenyum dimetil amino pridin trifloro metan sülfonat ES-4'ün sentezi



Şekil 2.11: Bis dimetilamino borenyum dimetil amino pridin trifloro metan sülfonat ES-4'ün sentez şeması.

İlk olarak kapalı tüpe (Ar gazı altında) 5 mL ml kloro benzen eklendi. Daha sonra bunun üzerine Bromobis(dimetilamino)boran kompleksi (0.794 mL, 0.005590 mol) eklendi ve üzerine damla damla trimetilsillil trifloro metan sülfonat (0.874 mL, 0.004831 mol) eklendi ve 2,3 dk karışması sağlandı. Karışma sağlandıktan sonra bu reaksiyon çözeltisine 4-dimetil amino pridin (DMAP) (0.590 g, 0.004831 mol) eklendi ve sıcaklık yavaş yavaş artırılarak 1 gece geri soğutucu altında kaynaması sağlandı.

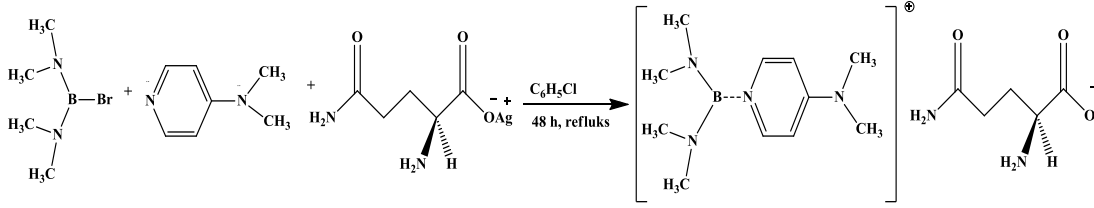
1 gece sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ilk olarak santrifüj işlemi uygulandı ve kahverengi çözücü kısmı alındı kahverengi çökelek kısmı ise 4x5 mL dietileter ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve sıvı kısımlar birleştirilip daha önceki kahverenkli çözücü fazının üzerine eklendi. Vakum altında ortamdaki tüm çözücü uzaklaştırılarak kahverenkli viskoz bir madde elde edildi. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) yapılarak ham ürünün kütlesi 1.18 gr olarak tartıldı. Elde edilen kahverengi ve viskoz olan maddenin verimi %57'dir. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için havasız bir ortamda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Kahverenkli olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD):): δ 8.06 (d, *J*=6.9 Hz, 2H; CH aromatik piridin), 6.74 (d, *J*=6.7 Hz, 2H; CH aromatik piridin), 3.11 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 3.08 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 2.69 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 2.67 (s, 3H; CH₃ azota bağlı).

¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 155.9, 144.5, 141.9, 129.6, 128.1, 126.3, 124.0, 106.9, 106.5, 38.1, 34.2.

IR(cm): 3299 (C-H aromatik), 3106 (C-H alifatik), 2967 (C-H alifatik), 1566 (C=C aromatik), 1148 (C-C alifatik).

2.5.7 Bis dimetilamino borenyum dimetil amino pridin (S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat EG-2'nin sentezi



Şekil 2.12: Bis dimetilamino borenyum dimetil amino pridin (S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat **EG-2**'nin sentez şeması.

İlk olarak kapalı tüpe (Ar gazı altında) 5 mL ml kloro benzen eklendi. Daha sonra bunun üzerine Bromobis(dimetilamino)boran kompleksi (0.794 ml, 0.00559 mol) eklendi ve üzerine kısım kısım gümüş (S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat (1.22 g, 0.004831 mol) eklendi ve 2,3 dk karışması sağlandı. Karışma sağlandıktan sonra bu reaksiyon çözeltisine 4-dimetil amino pridin (DMAP) (0.590 g, 0.004831 mol) eklendi ve sıcaklık yavaş yavaş artırılarak 48 saat geri soğutucu altında kaynaması sağlandı. 48 saat sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ilk olarak santrifüj işlemi uygulandı ve turuncu renkli çözücü kısmı alındı kahverengi çökelek kısmı ise 4x5 mL dietileter ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve sıvı kısımlar birleştirilip daha önceki turuncu renkli çözücü fazının üzerine eklendi. Vakum altında ortamdaki tüm çözücü uzaklaştırılarak turuncu renkli viskoz bir madde elde edildi. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) yapılarak ham ürünün kütlesi 1.41 gr olarak tartıldı. Elde edilen turuncu renkli ve viskoz olan maddenin verimi %69'dur. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için havasız bir ortamda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Turuncu renkte olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı

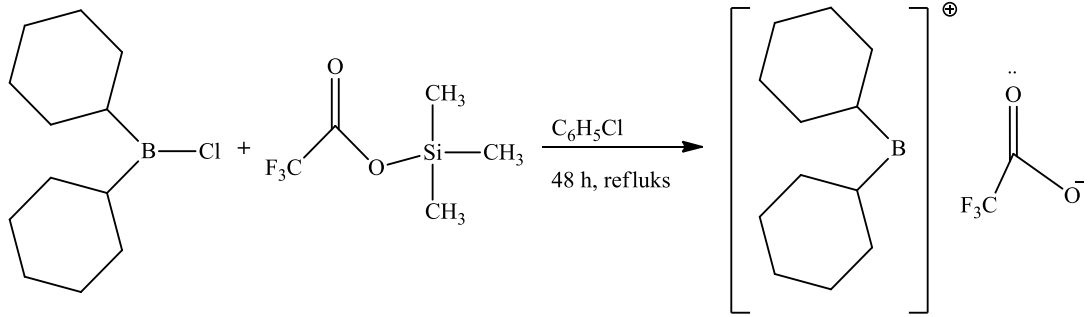
¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 8.11 (d, *J*=6.0 Hz, 2H; CH aromatik piridin), 6.40 (d, *J*=6.3 Hz, 2H; CH aromatik piridin), 3.13 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 2.86 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 2.85 (s, 6H; CH₃ azota bağlı), 2.68 (m, 1H; CH kiral), 2.44 (t, *J*=5.4 Hz, 2H; CH₂ karbonil), 2.28-2.25 (m, 2H, CH₂ alifatik).

^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD): 177.8, 173.5, 169.1, 149.5, 106.4, 67.4, 53.8, 38.9, 37.3, 35.7, 32.0, 29.3, 26.8, 25.0.

IR(cm): 3100 ($-\text{NH}_2$), 2921 (C-H alifatik), 2862 (C-H alifatik), 1643 (C=O), 1606 (C=C aromatik), 1400 (C=C aromatik), 1210 (C-C alifatik).

2.6 Borinyum İyonik Sıvılarının Sentezi

2.6.1 Disikloheksilborinyum trifloro asetat MS-1'in sentezi



Şekil 2.13: Disikloheksilborinyum trifloro asetat MS-1'in sentez şeması.

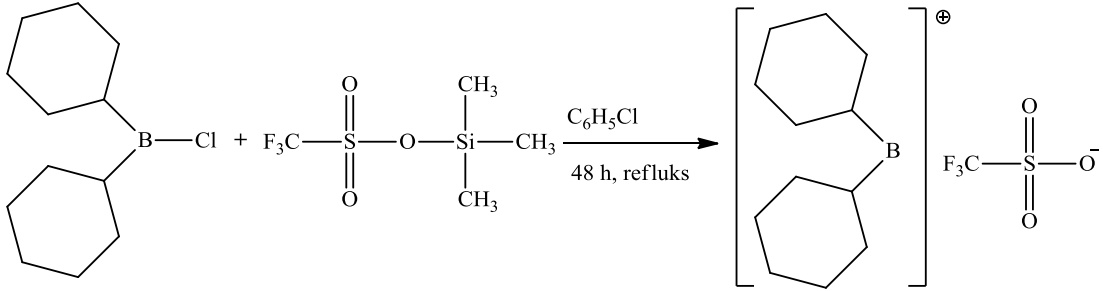
İlk olarak kapalı tüpe (Ar gazı altında) 5 mL kloro benzen eklendi. Daha sonra bunun üzerine klorodisikloheksilboran solüsyonu (4.70 mL, 0.004704 mol) eklendi ve üzerine damla damla trimetilsilil trifloroasetat (0.702 mL, 0.004065 mol) eklenip karışması sağlandı ve sıcaklık yavaş yavaş artırılarak 48 saat geri soğutucu altında kaynaması sağlandı. 48 saat sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ilk olarak santrifüj işlemi uygulandı ve kahverengi çözücü kısmı alındı. Çökelek ise 4x5 mL dietileter ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve sıvı kısımlar birleştirilip daha önceki kahverengi çözücü fazının üzerine eklendi tüm çözücü evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) takibi yapılarak ham ürünün kütlesi 1.037 gr olarak tartıldı. Elde edilen maddenin verimi %76'dır. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için havasız bir ortamda ve $+4\text{ }^\circ\text{C}$ 'de muhafaza edildi. Kahverenkli ve viskoz olan ürünün yapısı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizi ile aydınlatıldı.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 3.60-3.47 (m, 2H; CH bora bağlı), 1.86-1.16 (m, 20H; CH_2 alifatik).

$^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): 69.50 (d), 34.87(d), 25.84, 25.27(d), 23.9(d).

IR(cm): 2922 (C-H alifatik), 2850 (C-H alifatik), 1756 (C=O), 1159 (C-C alifatik).

2.6.2 Disikloheksilborinyum trifloro metan sülfonat MS-4'ün sentezi



Şekil 2.14: Disikloheksilborinyum trifloro metan sülfonat MS-4'ün sentez şeması.

İlk olarak kapalı tüpe (Ar gazı altında) 5 mL kloro benzen eklendi. Daha sonra bunun üzerine klorodisikloheksilboran solüsyonu (4.70 mL, 0.004704 mol) eklendi ve üzerine damla damla trimetilsilyl trifloro metan sülfonat (0.735 mL, 0.004065 mol) eklenip karışması sağlandı ve sıcaklık yavaş yavaş artırılarak 48 saat geri soğutucu altında kaynaması sağlandı. 48 saat sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ilk olarak santrifüj işlemi uygulandı ve kahverengi çözücü kısmı alındı kahverengi çökelek kısmı ise 4x5 mL dietileter ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve sıvı kısımlar birleştirilip daha önceki kahverengi çözücü fazının üzerine eklendi. Vakum altında ortamdaki tüm çözücü uzaklaştırılarak kahverengi viskoz bir madde elde edildi.

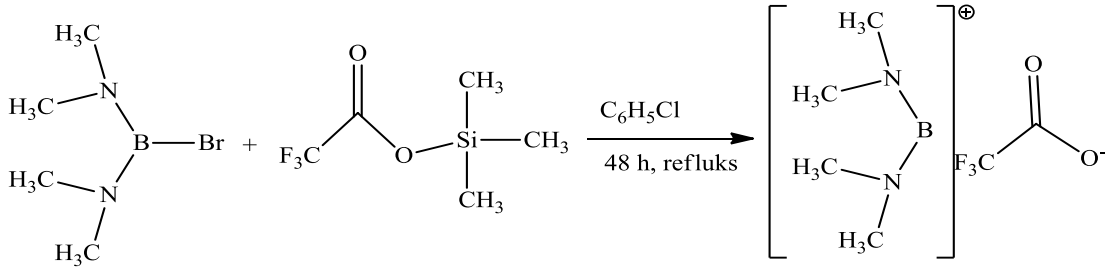
Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) yapılarak ham ürünün kütlesi 1.012 gr olarak tartıldı. Elde edilen kahverengi ve viskoz olan maddenin verimi %66'dır. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için havasız bir ortamda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Kahverengi olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 3.60 (m, 2H; CH bora bağlı), 1.86-1.27 (m, 20H; CH₂ alifatik).

¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 69.5, 56.9, 34.8, 34.1, 32.2, 25.2, 23.8.

IR(cm): 2937 (C-H alifatik), 2860 (C-H alifatik), 1176 (-CH alifatik).

2.6.3 Bis dimetilamino borinyum trifloro asetat VA-1'in sentezi



Şekil 2.15: Bis dimetilamino borinyum trifloro asetat VA-1'in sentez şeması.

İlk olarak kapalı tüpe (Ar gazı altında) 5 mL kloro benzen eklendi. Daha sonra bunun üzerine Bromobis(dimetilamino)boran kompleksi (0.794 mL, 0.005590 mol) eklendi ve üzerine damla damla trimetilsillil trifloro metan sülfonat (0.874 ml, 0.004831 mol) eklenip karışması ve sıcaklık yavaş yavaş artırılarak 48 saat geri soğutucu altında kaynaması sağlandı.

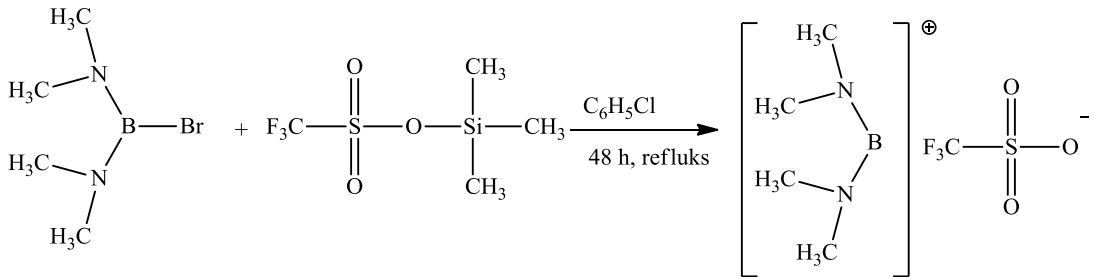
48 saat sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ilk olarak santrifüj işlemi uygulandı ve sarı renkli çözücü kısmı alındı açık kahverengi çökelek kısmı ise 4x5 mL dietileter ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve sıvı kısımlar birleştirilip daha önceki sarı renkli çözücü fazının üzerine eklendi. Vakum altında ortamdaki tüm çözücü uzaklaştırılarak sarı renkli katı bir madde elde edildi. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) yapılarak ham ürünün kütlesi 0.84 gr olarak tartıldı. Elde edilen sarı renkli katı maddenin verimi %71'dir. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için havasız bir ortamda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Sarı renkte olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı ve erime noktası tayini yapıldı (EN =176-178 °C).

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 3.30 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 2.65 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 2.62 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 2.60 (s, 3H; CH₃ azota bağlı).

¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 59.5, 55.3, 34.5, 28.29.

IR(cm): 2960 (C-H alifatik), 2800 (C-H alifatik), 1713 (C=O), 1453 (C-O),

2.6.4 Bis dimetilamino borinyum trifloro metan sülfonat VA-4'ün sentezi



Şekil 2.16: Bis dimetilamino borinyum trifloro metan sülfonat VA-4'ün sentez şeması.

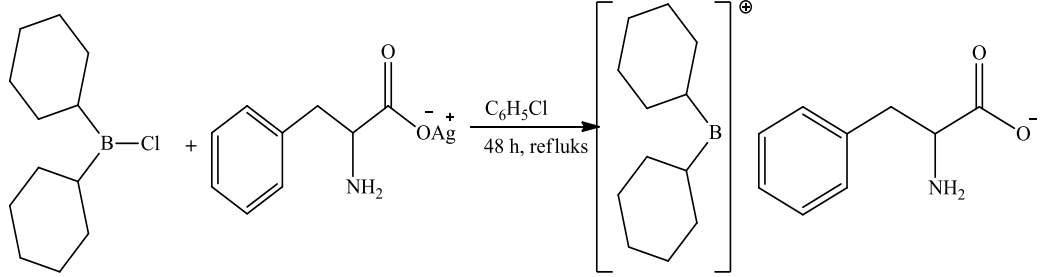
İlk olarak kapalı tüpe (Ar gazı altında) 5 mL kloro benzen eklendi. Daha sonra bunun üzerine Bromobis(dimetilamino)boran kompleksi (0.794 mL, 0.005590 mol) eklendi ve üzerine damla damla trimetilsillil trifloro metan sülfonat (0.874 mL, 0.004831 mol) eklenip karışması sağlandı ve sıcaklık yavaş yavaş artırılarak 48 saat geri soğutucu altında kaynaması sağlandı. 48 saat sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ilk olarak santrifüj işlemi uygulandı ve kahverengi çözücü kısmı alındı kahverengi çökelek kısmı ise 4x5 mL dietileter ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve sıvı kısımlar birleştirilip daha önceki kahverengi çözücü fazının üzerine eklendi. Vakum altında ortamdaki tüm çözücü uzaklaştırılarak kahverengi viskoz bir madde elde edildi. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) yapılarak ham ürünün kütlesi 0.956 gr olarak tartıldı. Elde edilen kahverengi ve viskoz olan maddenin verimi %69'dur. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için havasız bir ortamda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Kahverengi olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 2.96 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 2.94 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 2.80 (s, 3H; CH₃ azota bağlı), 2.77 (s, 3H; CH₃ azota bağlı).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): 45.75, 35.6, 35.3, 29.4.

IR(cm): 2967 (C-H alifatik), 2867 (C-H alifatik), 1224 (-CH alifatik).

2.6.5 Disikloheksilborinyum L-2-amino-3-fenilpropanoat MF-3'ün sentezi



Şekil 2.17: Disikloheksilborinyum L-2-amino-3-fenilpropanoat **MF-3**'ün sentez şeması.

İlk olarak kapalı tüpe (Ar gazı altında) 5 mL kloro benzen eklendi. Daha sonra bunun üzerine klorodisikloheksilboran solüsyonu (4.70 mL, 0.004704 mol) eklendi ve üzerine kısım kısım gümüş 2-amino-3-fenilpropanoat (1.106 gr, 0.004065 mol) eklenip karışması sağlandı ve sıcaklık yavaş yavaş artırılarak 48 saat geri soğutucu altında kaynaması sağlandı. 48 saat sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ilk olarak santrifüj işlemi uygulandı ve kahverengi çözücü kısmı atıldı, kahverengi çökelek ise 4x5 mL dietileter ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve vakum altında ortamdaki tüm çözücü uzaklaştırılarak kahverengi katı bir madde elde edildi. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) yapılarak ham ürünün kütlesi 1.30 gr olarak tartıldı. Elde edilen katının verimi %81'dir. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için havasız bir ortamda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Kahverengi olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı ve erime noktası tayini yapıldı (EN =217-219 °C).

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 7.37 (m, 2H; CH aromatik), 7.32 (m, 3H; CH aromatik), 3.31 (d, J=6.2 Hz, 1H; CH kiral), 3.14 (m, 2H; CH bora bağlı), 1.32-0.91 (s, 20H; CH₂ alifatik).

^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD): 175.0, 134.9, 129.5, 128.9, 128.8, 128.5, 127.3, 126.9, 55.9, 36.8, 35.2, 27.5, 26.9, 26.8.

IR(cm): 3274 ($-\text{NH}_2$), 3241 (C-H aromatik), 2927 (C-H alifatik), 2844 (C-H alifatik), 1709 (C=O), 1586 (C=C aromatik), 1032 (C-C aromatik).

3. TARTIŞMA SONUÇ

Bor, periyodik tabloda **B** harfiyle gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,811 olan 3A grubu elementidir. Doğal bor **B-10** (% 18.83) ve **B-11** (% 81.17) izotoplarının karışımından oluşmuştur. Bunların dışında kütle numaraları 9.12 ve 13 olan kısa ömürlü yapay izotopları elde edilmiştir. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir [5]. Bor bileşikleri yapıları gereği garip bir şekilde elektron yetersizliğinden dolayı Lewis asidi özelliği göstermektedir. Son yörüngesinde yer alan 3 elektron sebebiyle 3 kovalent bağ yapması sonucunda son yörüngede bulunan boş orbitalden dolayı son derece elektrofiliktir [9].

İyonik sıvılar oda koşullarında ve daha düşük sıcaklıklarda sıvı halde bulunan ve genellikle katyonik kısmı organik yapıya sahip olan tuzlardır. İyonik sıvılar yüksek polariteye, düşük buhar basıncına sahip ve yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Bu özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar bir çok reaksiyonda gerek çözücü gerekse katalizör olarak defalarca kullanılabilen ve ayrıca reaksiyon ortamından kolaylıkla atık bırakmadan uzaklaştırılabilmektedirler. Bu sayede iyonik sıvılar diğer klasik çözücülere göre üstünlük sağlamakta ve çevre açısından tercih edilmelerine neden olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar, son yıllarda önemi giderek artan "yeşil kimya" olarak da adlandırılırlar. Literatürde geçen ilk iyonik sıvı olarak 1914 yılında Paul Walden tarafından sentezlenen 120°C 'lik erime noktasına sahip etilamonyum nitrat $[\text{EtNH}^{3+} \text{NO}^{3-}]$ tuzu görülmektedir. Geçen yıllar boyunca iyonik sıvılar, kimyasal reaksiyonlar için yeni bir çözücü ortamı olarak, ayrıca ayırma teknolojilerinde de organik çözücülere alternatif olarak kullanılmışlardır. Katyonların ve anyonların olası birleşmeleri farklı fiziksel ve kimyasal özellikli iyonik sıvıların oluşturulmasını sağlamaktadır. Kullanım alanlarına bakacak olursak;

Endüstriyel bor kaplama işleminde kullanılabilirlikleri: Makine parçaları olarak kullanılan çelik ve diğer alaşımların zorlu koşullara dayanımının artırılması ve kullanım ömürlerinin uzatılması ekonomik anlamda üretim proseslerinin maliyetlerini düşürmekte ve ürün fiyatlarına yansımaktadır. Bu nedenle nikel, krom gibi klasik kaplamalar günümüzde yerini yavaş yavaş daha gelişmiş türlerine bırakmaktadır. Bunlar arasında nikel türü için sayabileceğimiz Ni-B, Ni-Teflon, Ni-Al₂O₃, Ni-SiO₂, Ni-MoS₂ gibi amaca yönelik komposit kaplamalar diğer metaller için de çeşitlendirilebilir. Hatta B-C (bor karbür), B-N (bor nitrür) ve DLC (elmas benzeri karbon) özel kaplamalar yaygınlaşmaya başlamıştır.

Korozyon inhibitörü olarak kullanım: Korozyon önleyiciler (inhibitörler), korozif etkiyi azaltmak veya önlemek için korozyon ortamına katılan maddelerdir. İnhibitör olarak kullanıldığı başlıca sektörler; Petrol Rafinerileri, Petrol Üretimi, Petrol Stok ve Transferi, Petrol Katkılı Ürünler, Otomotiv Sanayi, Kâğıt Üretimi, Kimyasal Üretimi, Demir ve Çelik, Yiyecek Sanayisi.

Yüksek lisans çalışmamda bu üstün bileşikler yani iyonik sıvılar ailesine yeni bor içeren moleküller kazandırılarak, endüstriyel açıdan önem arz edebilecek ve literatürde kendine kolayca yer bulabilecek yeni iyonik sıvıların sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmamda sentezini gerçekleştirdiğimiz borun katyonik formları; borinyum, borenyum ve boronyum şeklinde 3 ayrı formda şekillenmektedir. Bu katyonik bor türlerinden en reaktif borinyum katyonudur. Bunun da sebebi düşük koordinasyon sayısı ve boş orbitalleri nedeniyle çevresi elektron verici gruplar ile kolaylıkla sarılmasından ileri gelmektedir [13]. Borinyum katyonları; alkilamino bor halojenürlerin Lewis asitleri (BX₃, AlX₃ ve GaX₃) ile reaksiyonu sonucu halojenürün Lewis asidine aktarımı neticesinde sentezlenir. Bu reaksiyonda dikkat edilmesi gereken husus; dimer ve trimer gibi çoklu yapıların oluşmamasını engellemek için sterik olarak hacimli gruplara sahip alkil grupları seçilmelidir. Borenyum katyonları; 2 sigma bağı ve 3 koordinasyon sayısına sahip olup nötral ligandın borun boş p orbitallerine elektron transferi yapmasıyla koordinasyonunu tamamlamaktadır. Borun boş orbitallerinden kaynaklanan elektron yetersizliğine rağmen donör ligandın elektron vericiliği ile reaktivitesi artmaktadır.

Boronyum katyonları genel olarak Lewis asitlerinin, Lewis bazı bağlanmış bor halojenürler ile reaksiyon sonucu halojen ayrılmasıyla elde edilirler. Ancak burada kullanılan Lewis asidinin Lewis bazı ile kompleks yaparak yan (istenmeyen) ürün meydana getirme ihtimali oldukça yüksektir. Boronyum katyonları; tetrahedral yapıda olup bu türlerin en yaygınıdır. Yaygınlığı kararlılığından, kararlılığı ise koordinasyonunun 4 olup tam olmasından ileri gelmektedir. Donör ligandların boş orbitallere elektron transfer etmesiyle kararlılığı artar. Bu nötral ligandların elektron transfer eden atomlarına göre bor atomu daha elektropozitifdir dolayısıyla pozitif yük kesinlikle bor atomu üzerindedir [9].

Çalışmamın ilk safhasında, boronyum iyonik sıvılarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sentezler iki ana basamaktan oluşmaktadır: İlk basamakta; trimetilamin boran kompleksi öncelikle iyot ile etkileştirilmiş ve reaksiyon ortamına farklı imidazol türevlerinin ilavesi ile dihidroboronyum iyodür imidazol türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (GS-1, GS-2, GS-3, GS-4). Bu aşamada sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumlarına bakıldığında bor atomuna bağlı 2 adet hidrojen atomuna ait sinyalin varlığı bize hedeflediğimiz sentezlerin gerçekleştiğini göstermektedir . Bu değerler GS-1 için: 4.77 (s, 2H), GS-2 için: 4.80 (s, 2H), GS-3 için: 4.9 (s, 2H), GS-4 için: 4.68 (s, 2H) olarak saptanmıştır. Ayrıca bu seride sentezlenmiş bileşiklerde ortak yapı olarak yer alan imidazol halkasına ait 7.50 ppm-9.00 ppm aralığında sinyal veren H-C aromatik (s, 2H) pikleri ve 2.60 ppm ve 3.90 ppm aralığında yer alan imidazol halkasına bağlı -H₃C gruplarına ait (s, 6H) piklerinin varlığı bize hedeflediğimiz moleküllerin sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirdiğimizi kanıtlamaktadır.

İkinci basamakta; ilk basamakta elde edilen boronyum iyodür bileşikleri üzerinden anyon değişimi ile boronyum aminoasit tuzlarının eldesi gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada uygun çözücüde çözülmüş çeşitli aminoasit türevlerinin gümüş tuzları, yine uygun çözücüde çözülmüş boronyum iyodür tuzları çözeltisine oda sıcaklığında, karanlık ortamda yavaş yavaş ilave edilmiştir ve hedeflenen bileşiklerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

Bu basamakta sentezi gerçekleştirilen moleküllerin spektral verilerine bakıldığında, imidazol türevlerine ve aminoasit türevlerine ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR sinyallerinin varlığı bize hedeflediğimiz moleküllerin sentezini başarı ile gerçekleştirdiğimizi göstermektedir. Bu sinyalleri kısaca özetlersek;

GF serisi için;

L-Fenilalanin halkasına ait piklerin değerleri: 3.50-3.50 ppm arası (dd, 1H; CH kiral merkez), 2.87-3.20 ppm arası (dd, 1H; CH benzilik), 6.99-7.35 arası (m, 5H; CH aromatik).

GV serisi için;

L-valin halkasına ait piklerin değerleri: 3.53-3.47 ppm arası (d, 1H; CH kiral merkez), 0.68-0.99 ppm arası (d, 3H; CH₃ alifatik), 1.88-2.01 ppm arası (m, 1H; CH alifatik).

GL serisi için;

L-Lösin halkasına ait piklerin değerleri: 3.29-3.53 ppm arası (dd, 1H; CH kiral merkez), 0.83-0.98 ppm arası (d, 3H; CH₃ alifatik), 1.39-2.36 ppm arası (m, 2H; CH₂ alifatik).

GG serisi için;

L-Glutamin halkasına ait piklerin değerleri: 3.32-4.39 ppm arası (q, 1H; CH kiral merkez), 2.25-2.38 ppm arası (m, 2H; CH₂ karbonil grubuna komşu).

GA serisi için;

L-Alanin halkasına ait piklerin değerleri: 1.29-1.34 ppm arası (d, 3H; CH₃ alifatik), 3.32-3.39 ppm arası (q, 1H; CH kiral merkez).

Çalışmamızın ikinci safhasında Borenyum iyonik sıvılarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada klorodisikloheksilboran bileşiği, 4-dimetil amino pridin ve çeşitli trimetilsillil türevleri etkileştirilerek hedeflenen borenyum iyonik sıvılarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarına bakıldığında klorodisikloheksilboran bileşiğini, 4-dimetil amino pridin bileşiğini ve trimetilsillil türevlerinde bulunan grupları işaret eden piklerin varlığı bize hedeflenen bileşiklerin sentezinin başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir. Sentezlenen bileşiklerdeki yapıları karakterize eden ¹H-NMR sinyanları aşağıda gösterilen şekilde özetleyebiliriz;

Disikloheksilborenyum dimetilaminopridin yapısına ait piklerin değerleri: 1.19-1.92 ppm arası (m, 20 H; CH₂ alifatik), 3.87-4.87 ppm arası (m, 2H; CH bor atomuna bağlı), 1.88-2.01 ppm arası (m, 1H; CH alifatik), 8.07-8.22 ppm arası (d, 2H; CH; aromatik piridin), 6.41-6.89 ppm arası (d, 2H; CH aromatik piridin), 3.06-3.23 ppm arası (s, 3H; CH₃ azot atomuna bağlı).

Bis dimetilamino borenyum dimetilaminopridin yapısına ait piklerin değerleri: 3.12-3.20 ppm arası (s, 3H; CH₃ piridin halkasına ait azota bağlı), 2.87-3.22 ppm arası (s, 3H; CH₃ piridin halkasına ait azota bağlı), 2.69-2.86 ppm arası (s, 6H; CH₃ bor atomuna bağlı azot atomunda yeralan), 2.70-2.72 ppm arası (s, 6H; CH₃ bor atomuna bağlı azot atomunda yeralan).

Çalışmamızın üçüncü safhasında Borinyum iyonik sıvılarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada çeşitli bor halojenür türevleri çeşitli trimetilsilil türevleriyle kloro benzen içerisinde etkileştirilmiş ve hedeflenen moleküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen borinyum iyonik sıvılarının spektral değerlerine bakıldığında sentezlenen moleküllerde yer alan gruplara ait piklerin varlığı tespit edilmektedir. Buda bize sentezlerin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş olduğunu göstermektedir. Sentezlenen bileşiklerdeki yapıları karakterize eden ¹H-NMR sinyanları aşağıda gösterilen şekilde özetleyebiliriz;

Disikloheksilborinyum yapısına ait piklerin değerleri: 3.46-3.61 ppm arası (m, 2H; CH bor atomuna bağlı), 1.15-1.87 ppm arası (m, 20H; CH₂ alifatik).

Bis dimetilamino borinyum yapısına ait piklerin değerleri: 2.61-3.31 ppm arası 4 adet (s, 3H; CH₃; azota bağlı).

4. KAYNAKLAR

- [1] Balıkesir Üniversitesi Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi, Borun Tarihçesi, http://www.balikesir.edu.tr/index.php/baun/birim/bor_arastirma_uygulama_merkezi/menu/90122 , 15.07.2015.
- [2] Boren Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Borun Tarihçesi, <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-tarihcesi>, 15.07.2015.
- [3] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Bor Elementi, <http://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi-73s.htm> , 06.07.2015.
- [4] Çeçen, D., (1968). “Bor Cevherleri ve Borun Çağımızdaki ve Gelecekteki Önemi”, Madencilik, VIII (1) :10-18.
- [5] Boren Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Bor Elementi, <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi> , 18.07.2015.
- [6] Yılmaz, A., “Her Derde Deva Hazinemiz Bor”, Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi, 414: 38-41, (2002).
- [7] Davies, T.W., Colak, S. ve Hooper R.M., (1991). “Boric Acid Production by The Calcination and Leaching of Powdered Colemanite”, Powder Technology, 65: 433-440.
- [8] Sapmaz, A., Gözen, M. ve Gözler, M.Z., Dünya Bor Sektörü ve Türkiye Açısından Önemi, Eti Holding A Ş. Genel Müdürlüğü, Ankara.
- [9] Warren E. P., Sara C. B., and Korey D. C., “Borinium, Borenium, and Boronium Ions: Synthesis, Reactivity, and Applications, Angew”, *Chem. Int. Ed.*, 44, 5016 – 5036, (2005).
- [10] Vedejs E., De Vries T. S., Prokofjevs A., “Lewis Base Activation of Lewis Acids – Group 13. In Situ Generation and Reaction of Borenium Ions”, *Chem. Rev.*, 112, 4246, (2012).
- [11] Nöth H., Kölle P., “The chemistry of borinium and borenium ions”, *Chemistry Rev.*, 85, 399, (1985).
- [12] Ott H., Matthes C., Schmatz S., Klingebiel U., Stalke D., “First Trichloroaluminum Adducts of Silyliminoborens”, *Z. Naturforsch.*, 63b, 1023-1026, (2008).

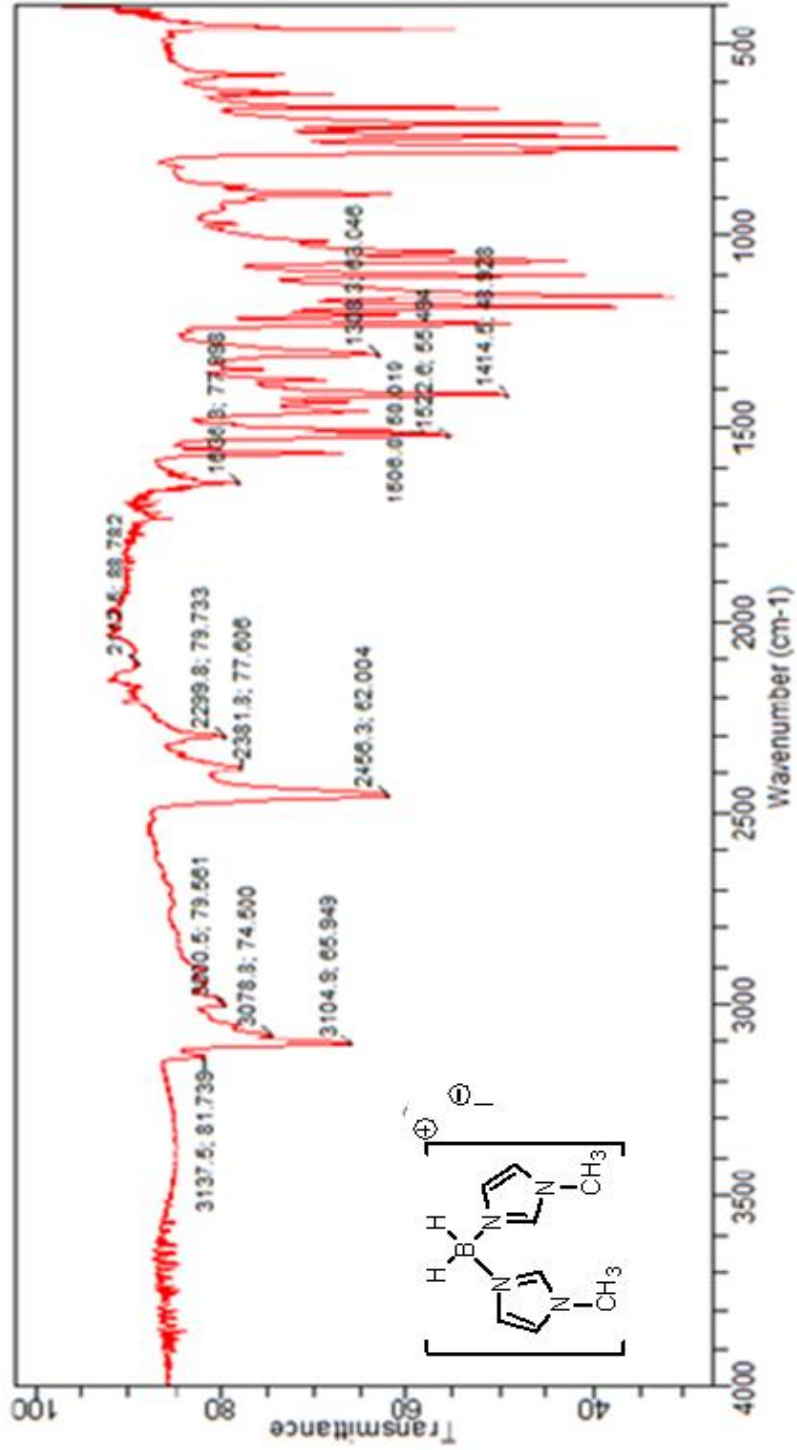
- [13] Nöth H., Staudigl R., Wagner H.-U., “A two-coordinate boron cation featuring C–B⁺–C bonding”, *Inorg. Chem.*, 21, 706–716, (1982).
- [14] Piers W. E., Bourke S. C., Conroy K. D. Angew; “Borinium, borenium, and boronium ions: synthesis, reactivity, and applications”, *Chem. Int. Ed.*, 44, 5016, (2005).
- [15] Narula C. K., Nöth H. “The chemistry of borinium and borenium ions”, *Inorg. Chem.*, 24, 2532, (1985).
- [16] Schneider S., Hawkins T., Rosander M., Vaghjiani G., Chambreau S., Drake G., “Ionic Liquids as Hypergolic Fuels”, *Energy Fuels*, 22, 2871 – 2872, (2008).
- [17] Bonnier C., Piers W. E., Parvez M., Sorensen T. S., “Formation of *N*-heterocyclic, donor-stabilized borenium ions”, *Chem. Commun.*, 4593, (2008).
- [18] Barabás E., Roman I. M., Paraschiv M., Romaş E., Balaban A. T., “Lewis Base Complexes of Borane as Hydride Sources and C–B Bond Forming Reactions of the Resulting Electrophilic Boron”, *Tetrahedron Letters*, 24, 1133, (1968).
- [19] Ryschkewitsch G. E., “*Boron Hydride Chemistry* (Ed.: E. L. Muetterties)”, New York: Academic Press, (1975).
- [20] Brauer D. J., Bürger H., Pawelke G., Weuter W., Wilke J., “Synthesis and crystal structure of the *N*-8-(diphenyl-hydroxy-2-aminomethylpyridine)borane”, *J. Organomet. Chem.*, 329, 293, (1987).
- [21] Agrifoglio G., “Recent advances in poly(pyrazolyl)borate (scorpionate) chemistry”, *Inorg. Chim. Acta*, 197, 159 – 162, (1992).
- [22] Jenkins H. A., Dumaresque C. L., Vidovic D., Clyburne J. A. C., Can. J., “A cationic mononuclear and a neutral trinuclear boron compound derived from boric acid and N₂O₂-type ligands of the Salan class”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 80, 1398 – 1403, (2002).
- [23] Wilkes J.S., “A short history of ionic liquids from molten salts to neoteric solvents”, *Green Chemistry*, 4, 73-80. (2002).
- [24] Howarth J., Hanlon K., Fayne, D., McCormac, P., “Moisture Stable Dialkylimidazolium Salts as Heterogeneous and Homogeneous Lewis Acids in the Diels-Alder Reaction”, *Tetrahedron Letters*, 38, 3097–3100. (1997).
- [25] Earle M. J., McCormac P. B., Seddon, K. R. “Diels–Alder reactions in ionic liquids, A safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethyl ether mixtures”, *Green Chemistry*, 1, 23–25, (1999).

- [26] Fox P.A., Griffin S.T., Reichert M., Salter A., Smith A.B., Tickell M.D., Wicker B.F., Cioffi E.A., Davis J.H., Rogesr R.D., Wierzbicki A., “Exploiting isolobal relationships to create new ionic liquids: novel room-temperature ionic liquids based upon (N-alkylimidazole) (amine)BH₂⁺ “boronium” ions”, *Chem. Commun.*, 3679–3681, (2005).

5. EKLER

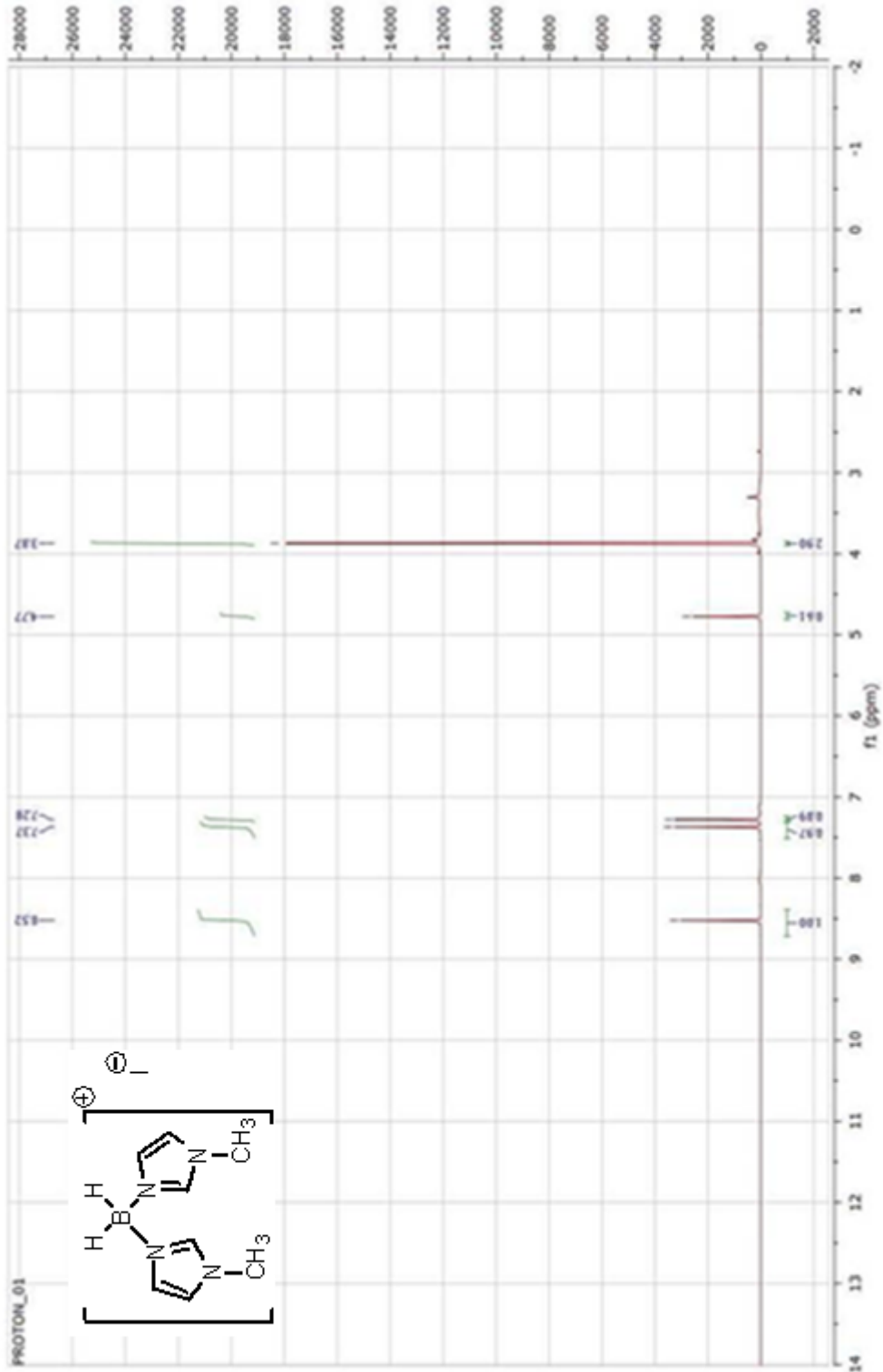
Ek A: Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR ve FT-NMR Spektrumu

A.1: GS-1 bileşğinin FT-IR spektrumu



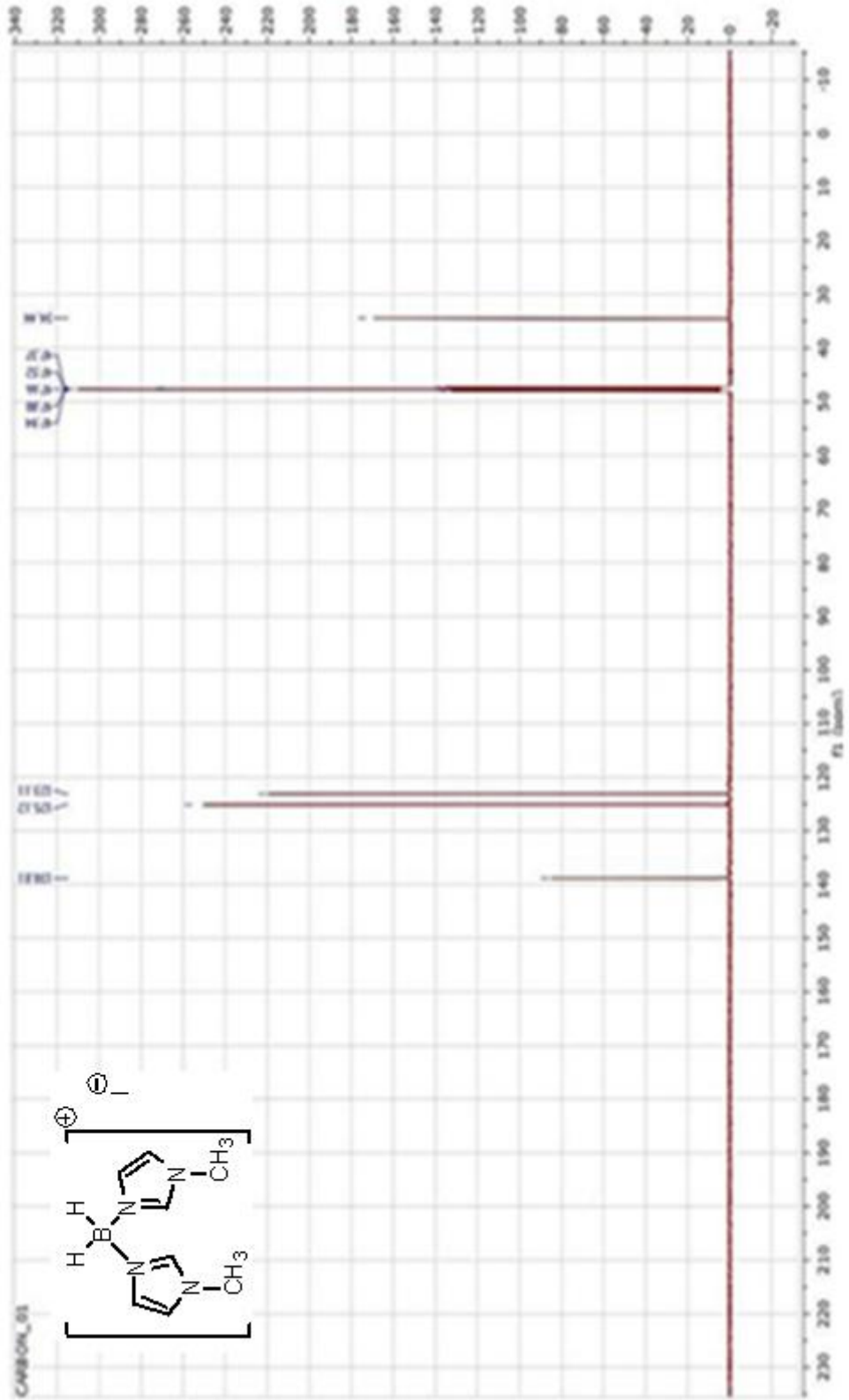
Şekil A.1: GS-1 bileşğinin FT-IR spektrumu.

A.2: GS-1 bileşiminin ^1H -NMR spektrumu



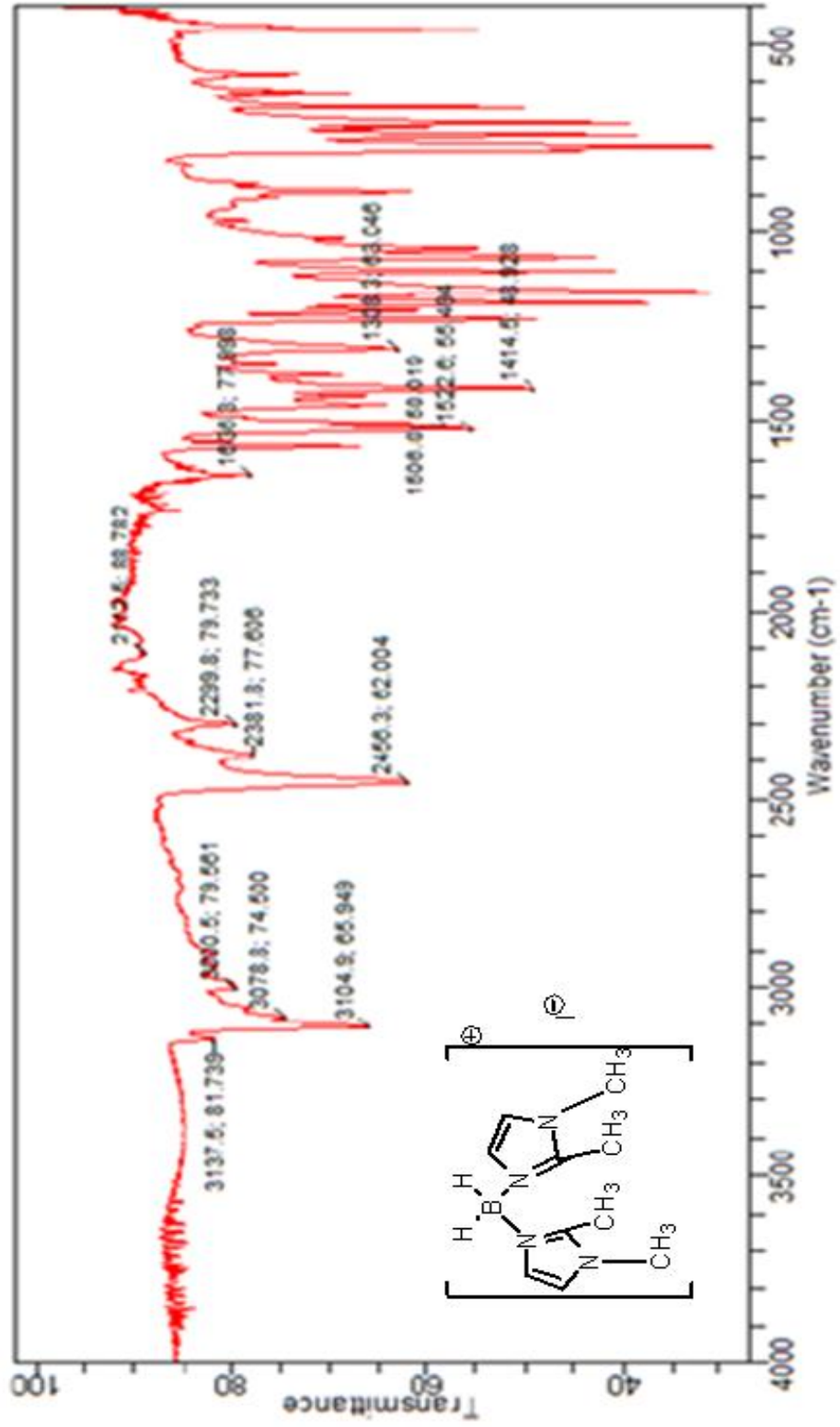
Şekil A.1: GS-1 bileşiminin ^1H -NMR spektrumu.

A.3: GS-1 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



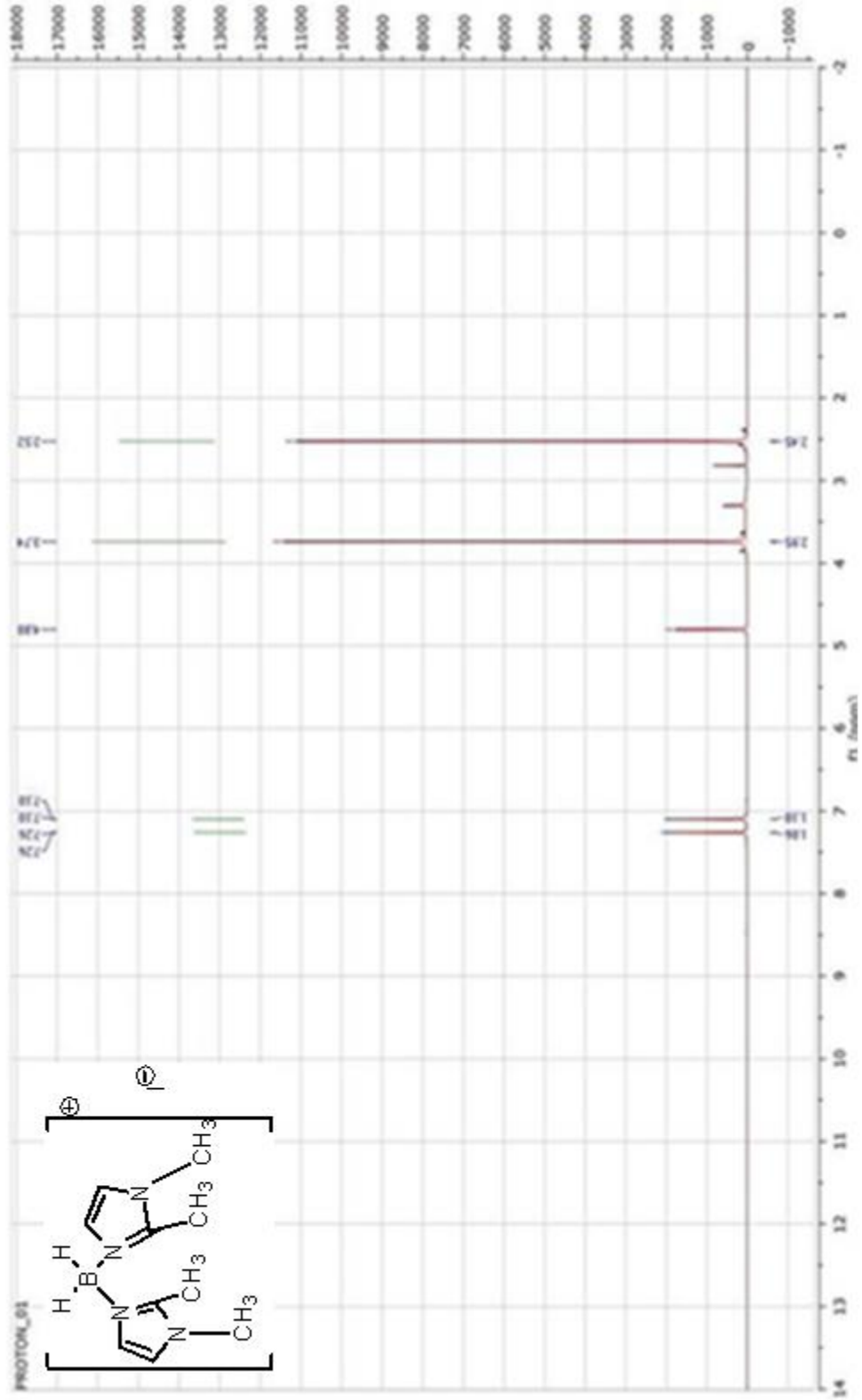
Şekil A.2: GS-1 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.4: GS-2 bileşiminin FT-IR spektrum



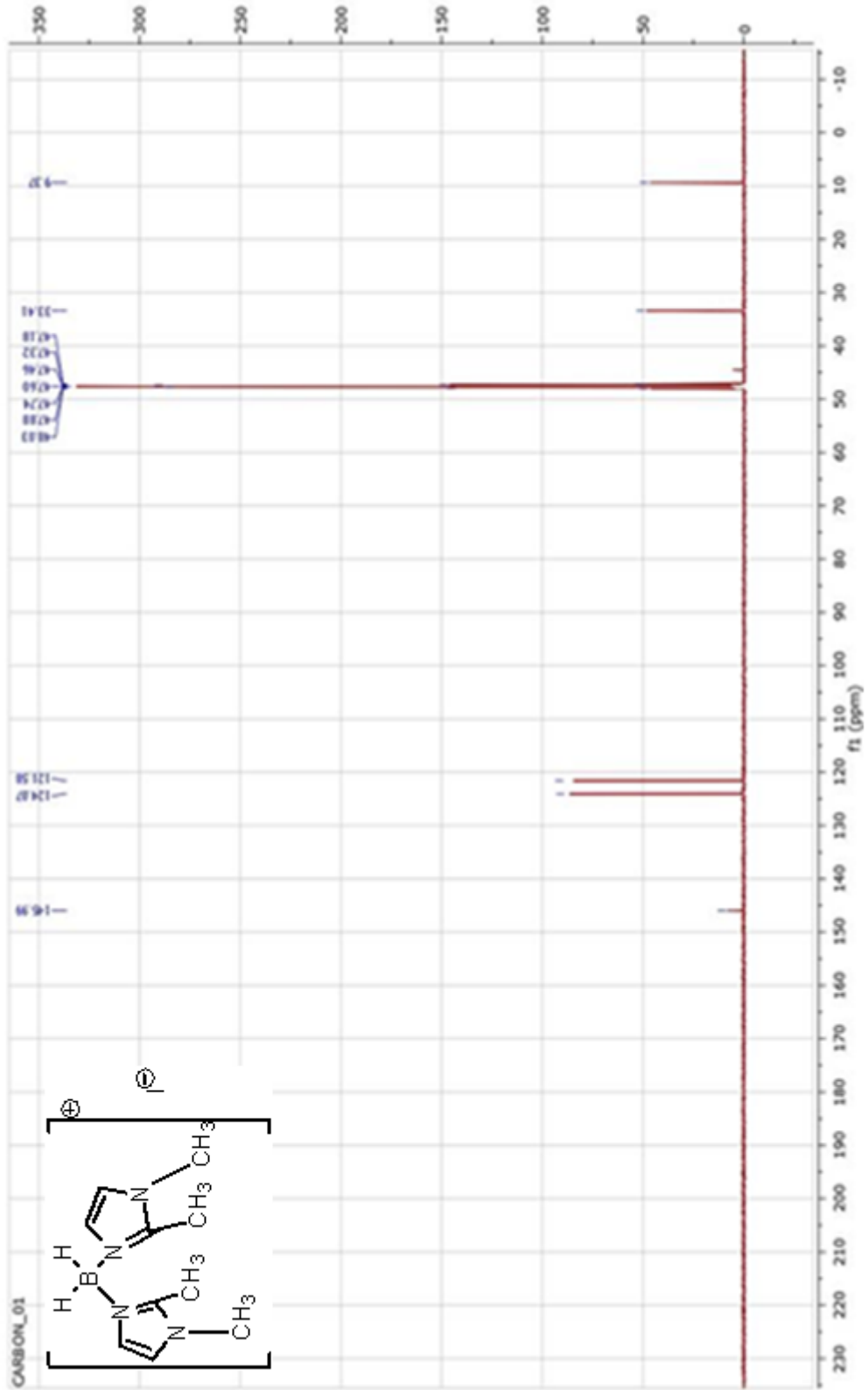
Şekil A. 3: GS-2 bileşiminin FT-IR spektrumu..

A.5: GS-2 bileşğinin ^1H -NMR spektrumu



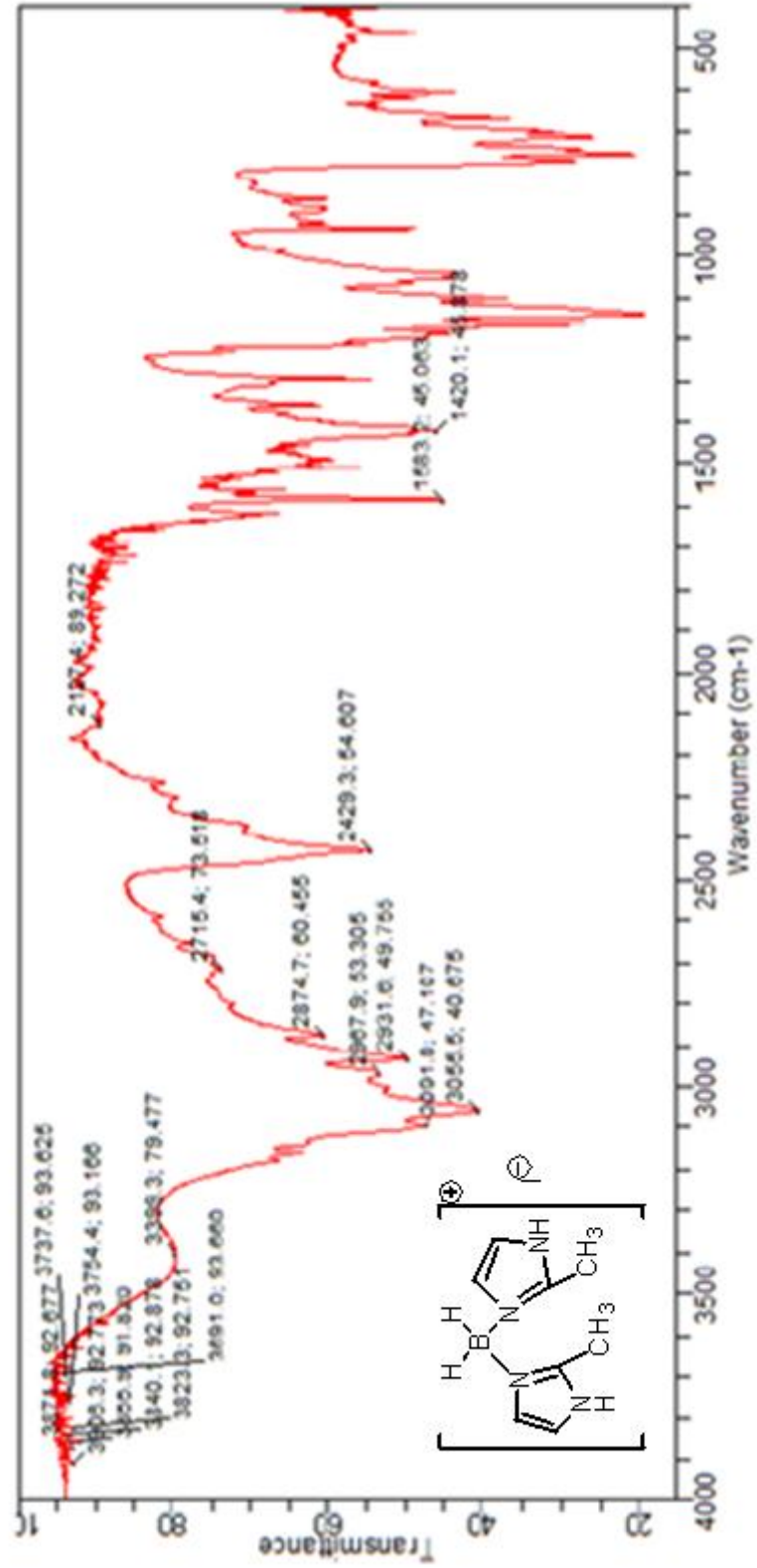
Şekil A.4: GS-2 bileşğın ^1H -NMR spektrumu.

A.6: GS-2 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



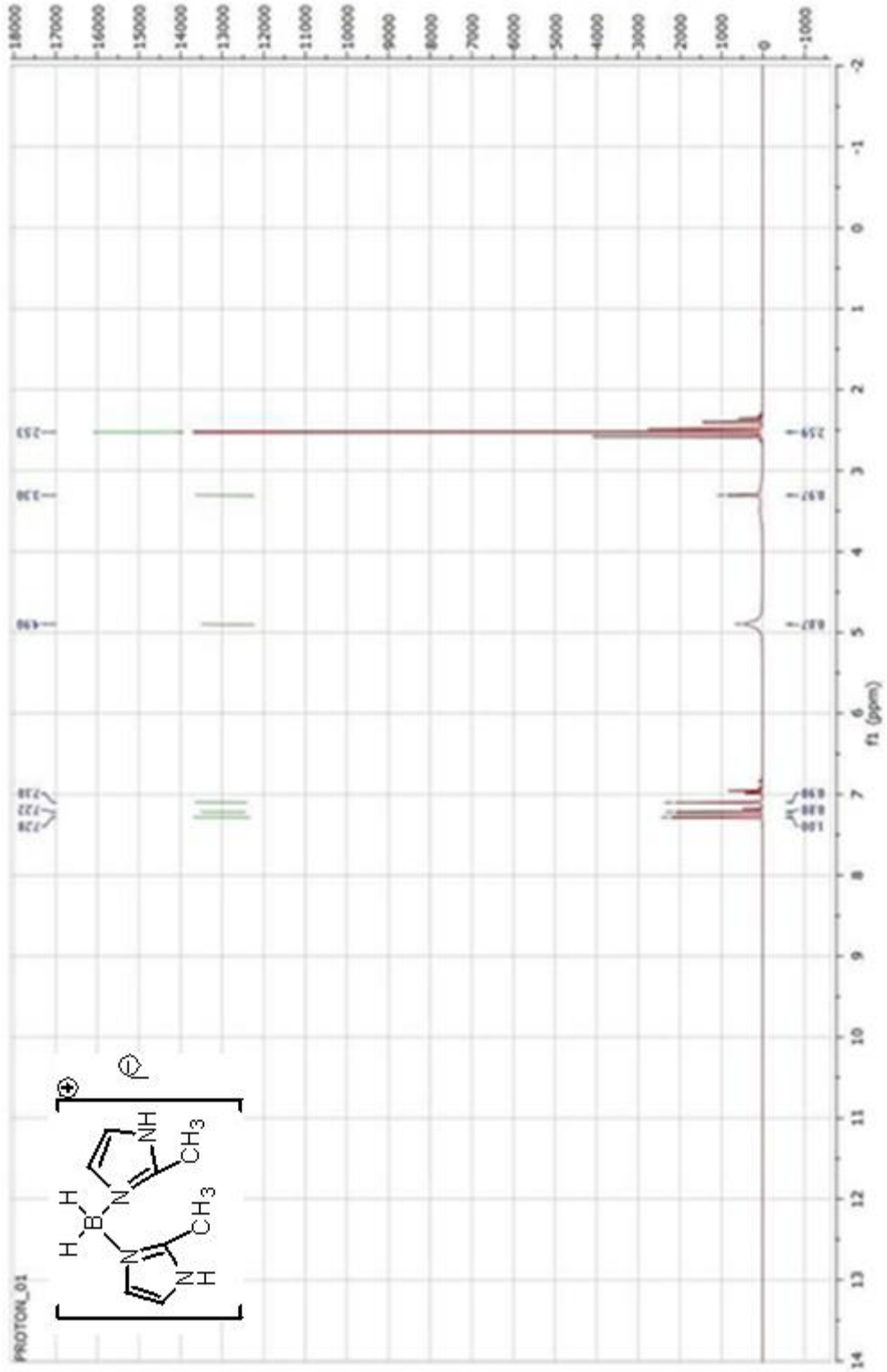
Şekil A.5: GS-2 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu

A.7: GS-3 bileşiminin FT-IR spektrumu



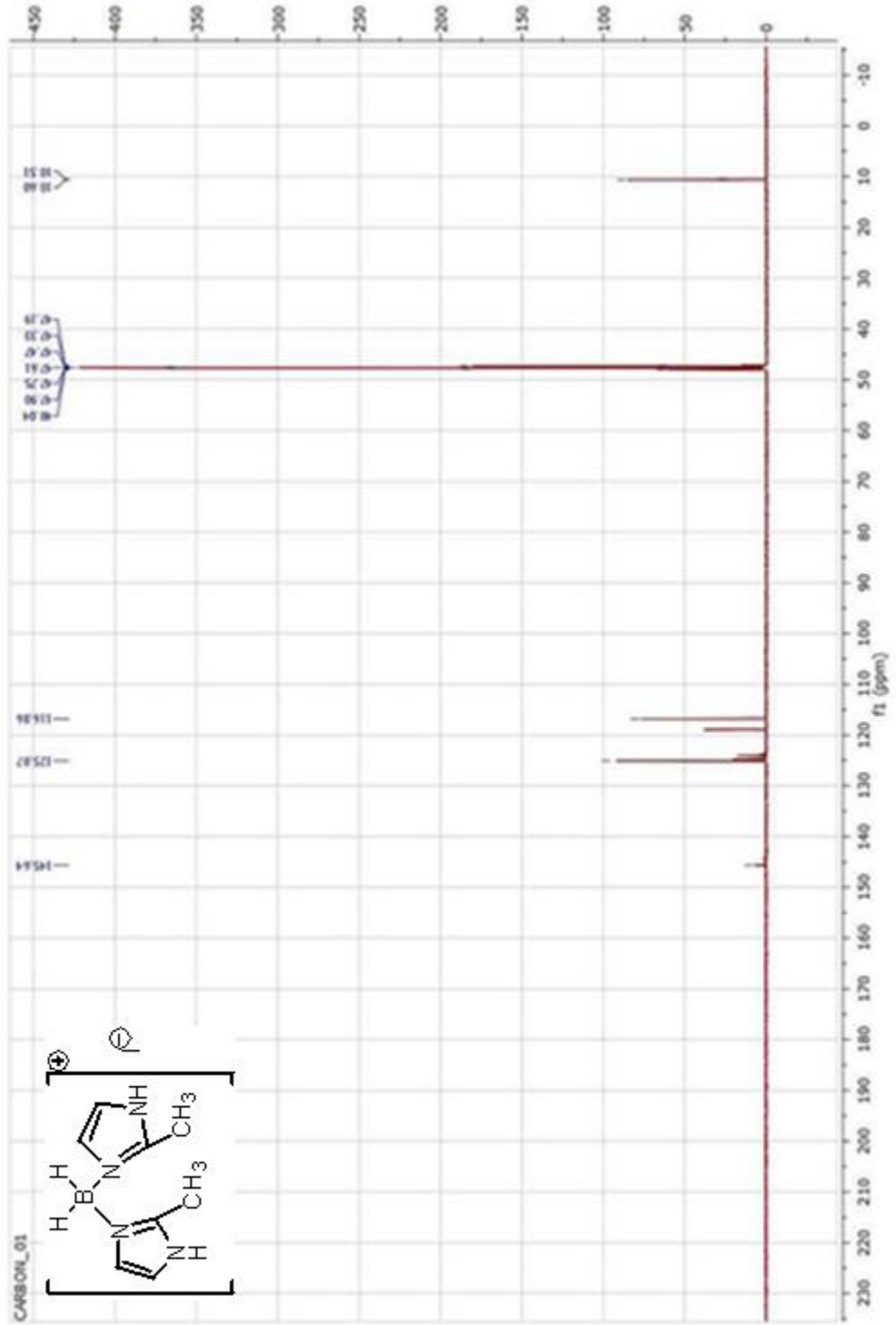
Şekil A.6: GS-3 bileşiminin FT-IR spektrumu.

A.8: GS-3 bileşiminin ¹H-NMR spektrumu



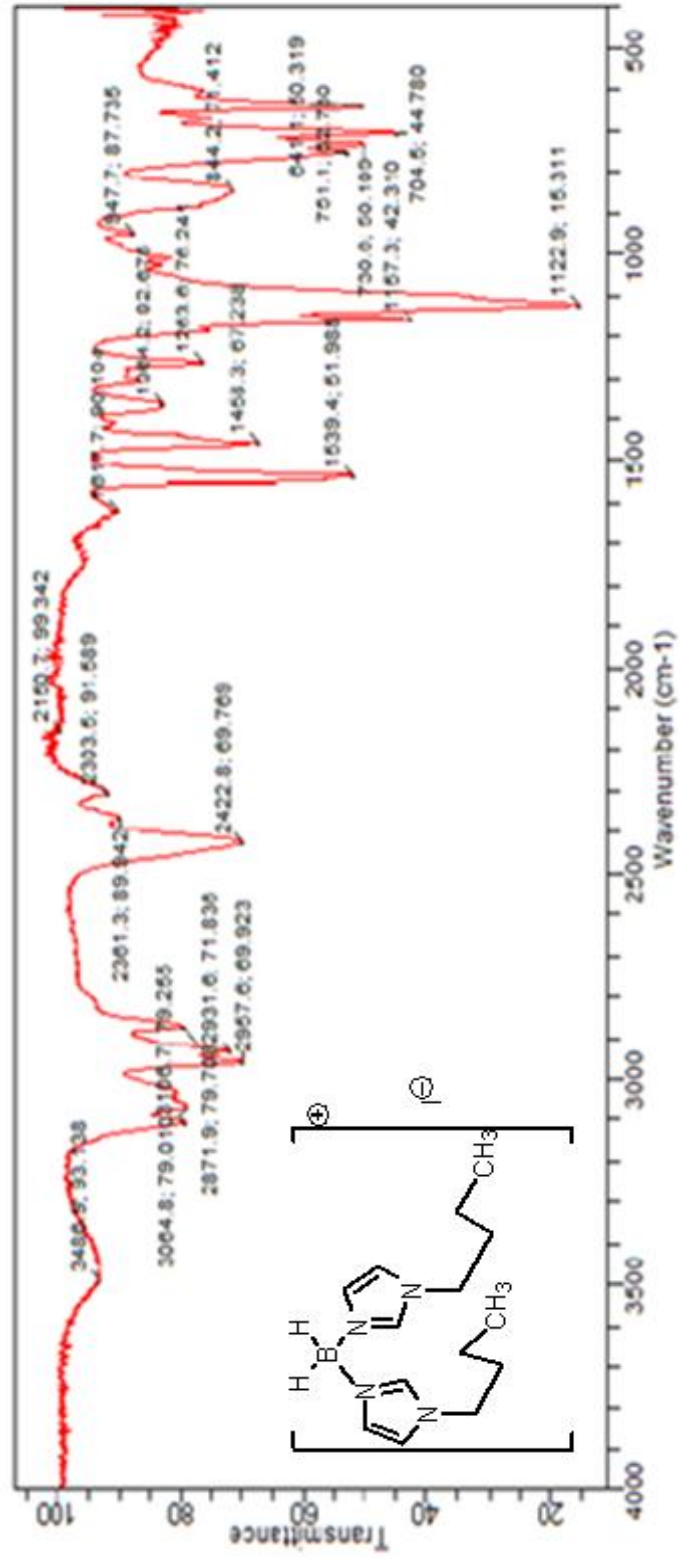
Şekil A.7: GS-3 bileşiminin ¹H-NMR spektrumu.

A.9: GS-3 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



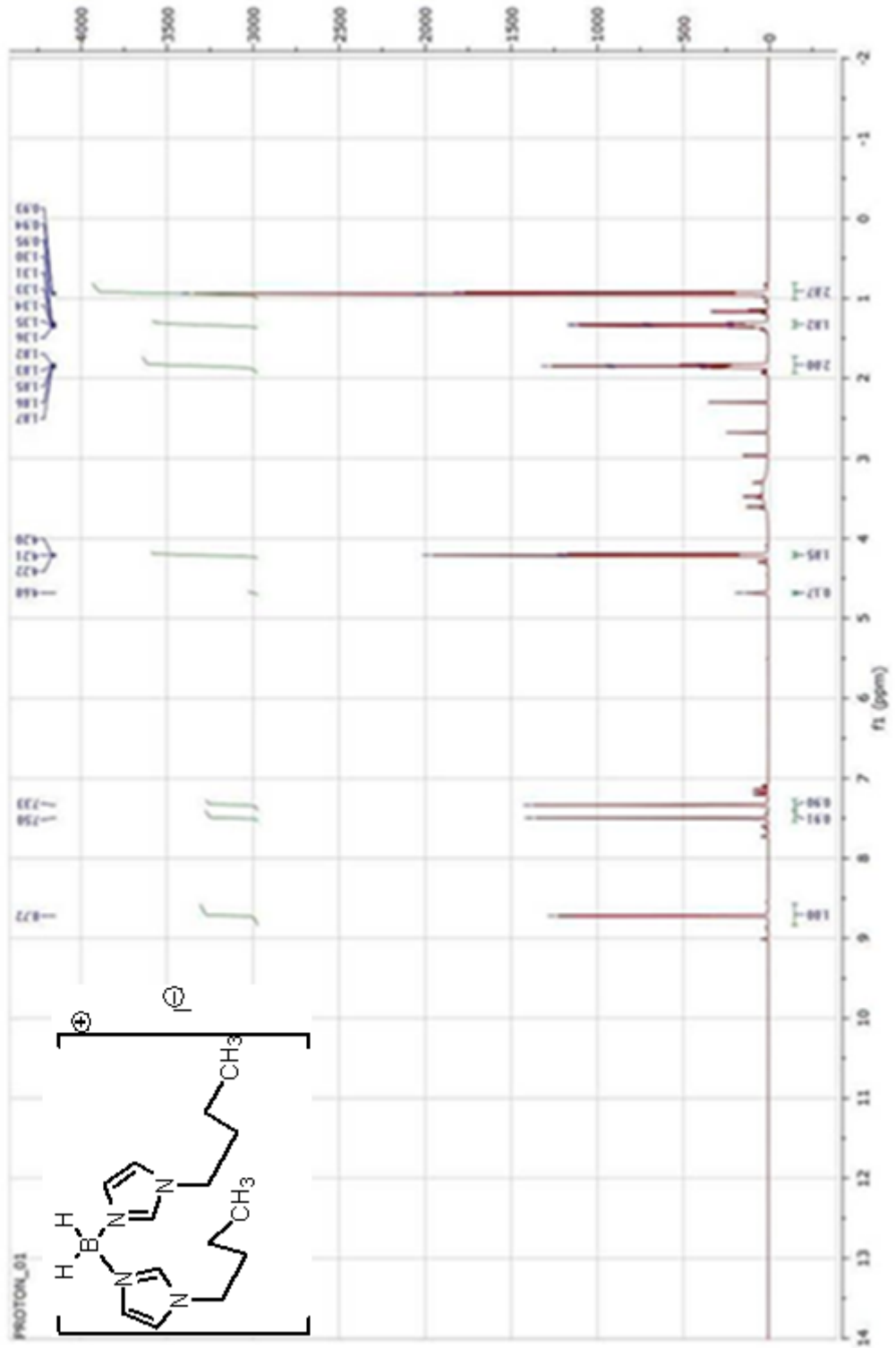
Şekil A.8: GS-3 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.10: GS-4 bileşiminin FT-IR spektrumu



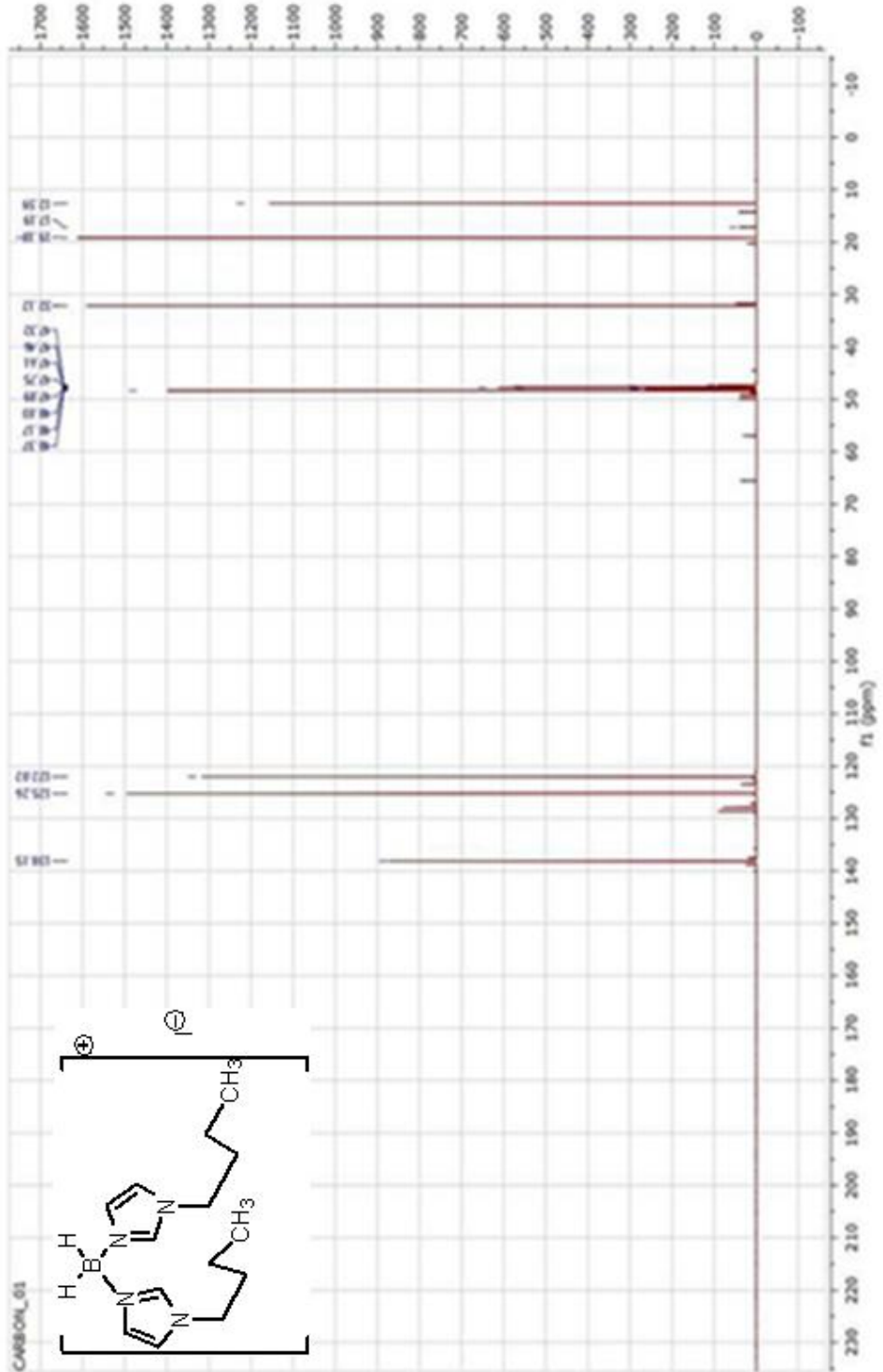
Şekil A.9: GS-4 bileşiminin FT-IR spektrumu.

A.11: GS-4 bileşğinin ¹H-NMR spektrumu



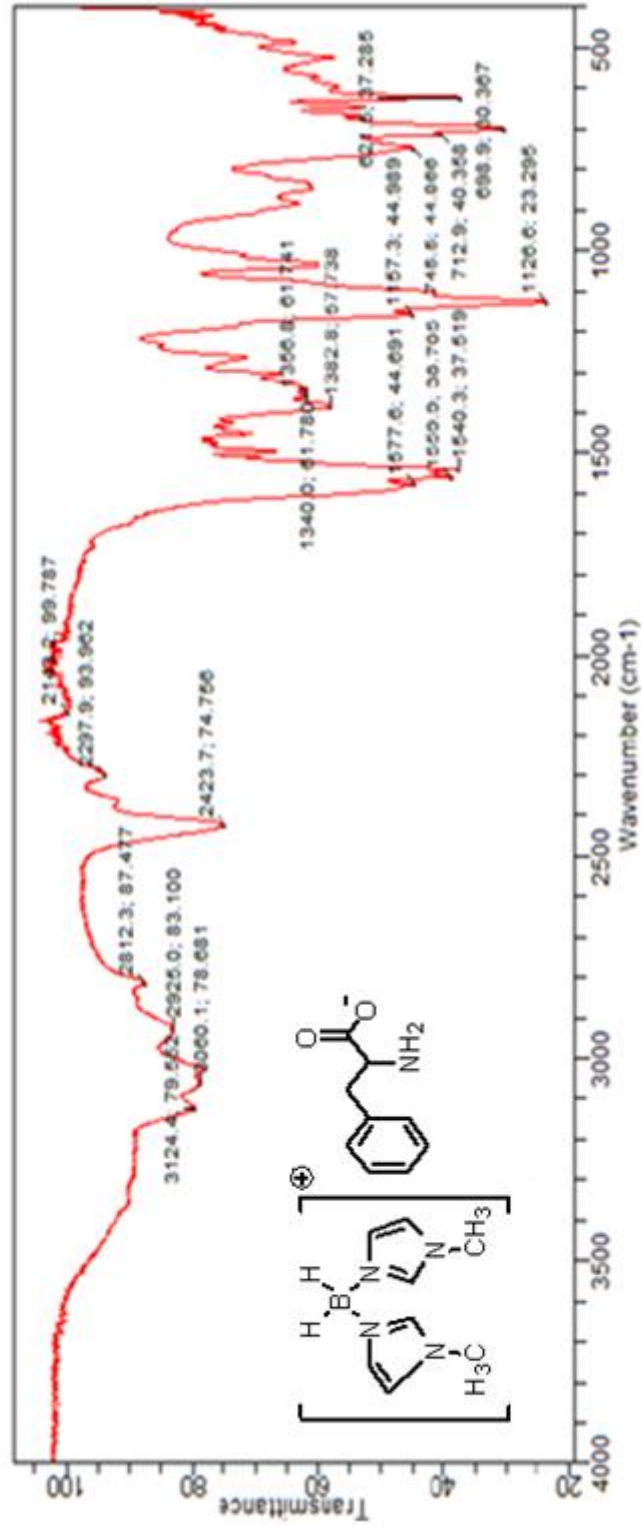
Şekil A.10: GS-4 bileşğinin ¹H-NMR spektrumu.

A.12: GS-4 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



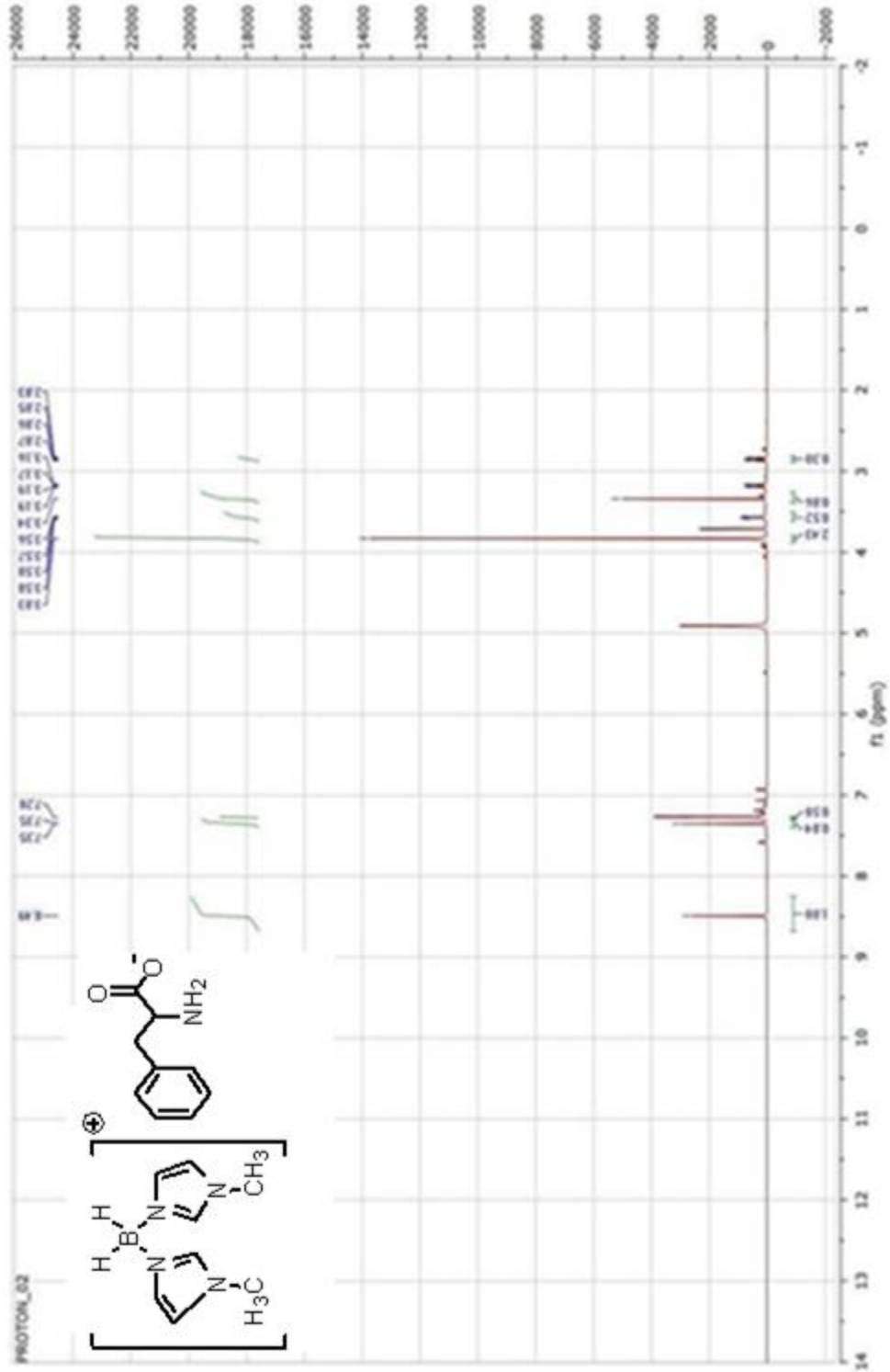
Şekil A.11: GS-4 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.13: GF-1 bileşğinin FT-IR spektrumu



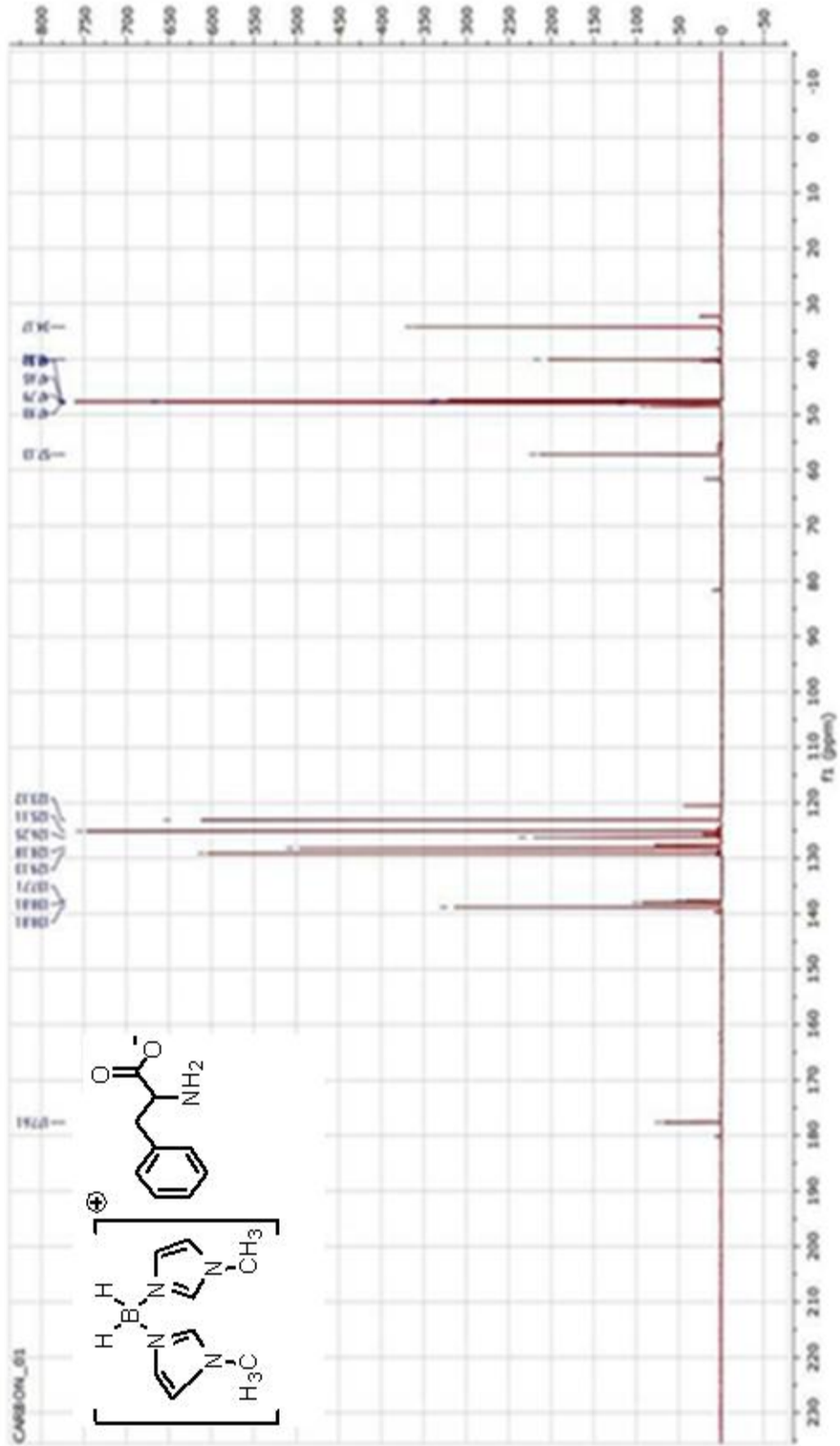
Şekil A.12: GF-1 bileşğinin FT-IR spektrumu.

A.14: GF-1 bileşğinin ¹H-NMR spektrumu



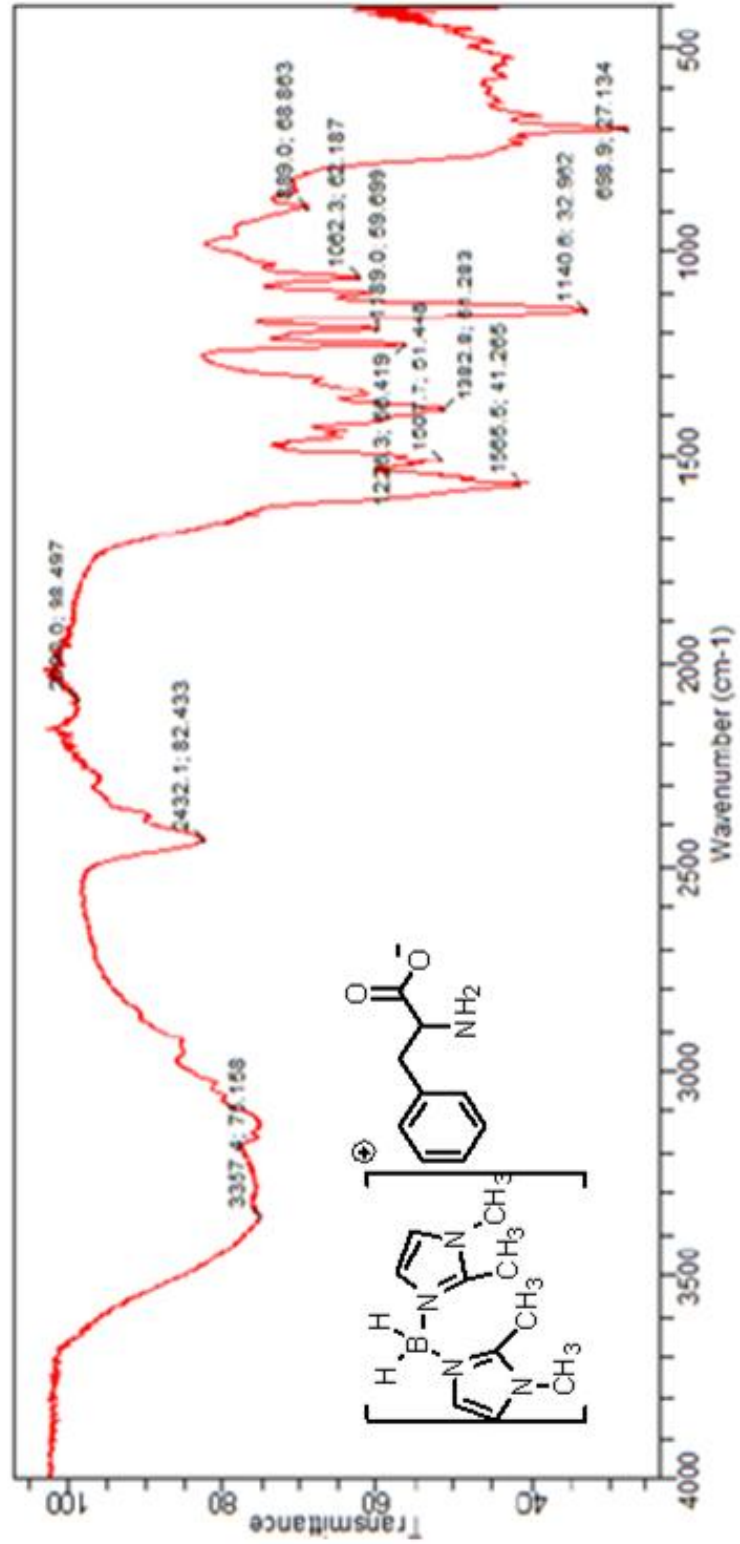
Şekil A.13: GF-1 bileşğinin ¹H-NMR spektrumu.

A.15: GF-1 bileşinin ^{13}C -NMR spektrumu



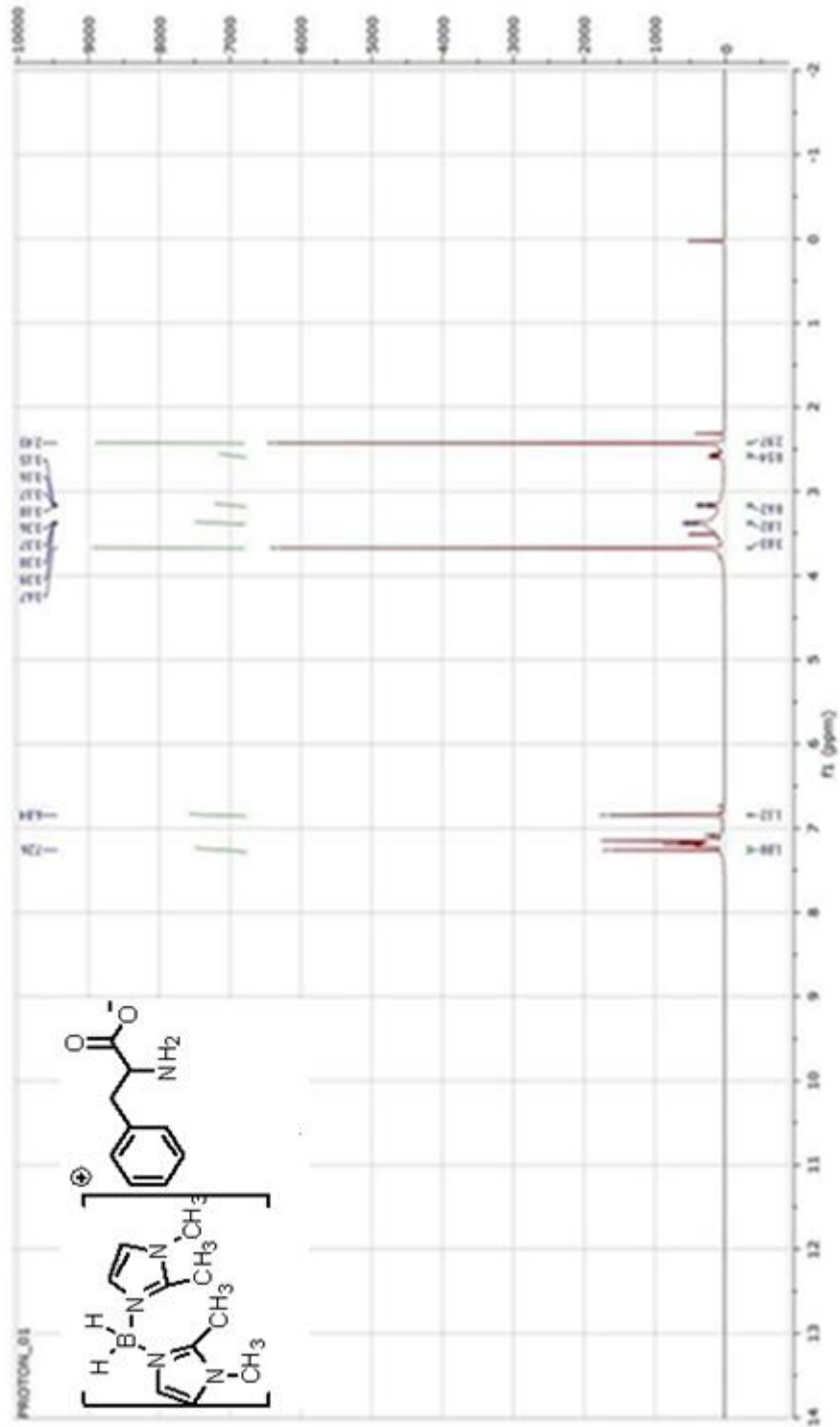
Şekil A.14: GF-1 bileşinin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.16: GF-2 bileşğinin FT-IR spektrumu.



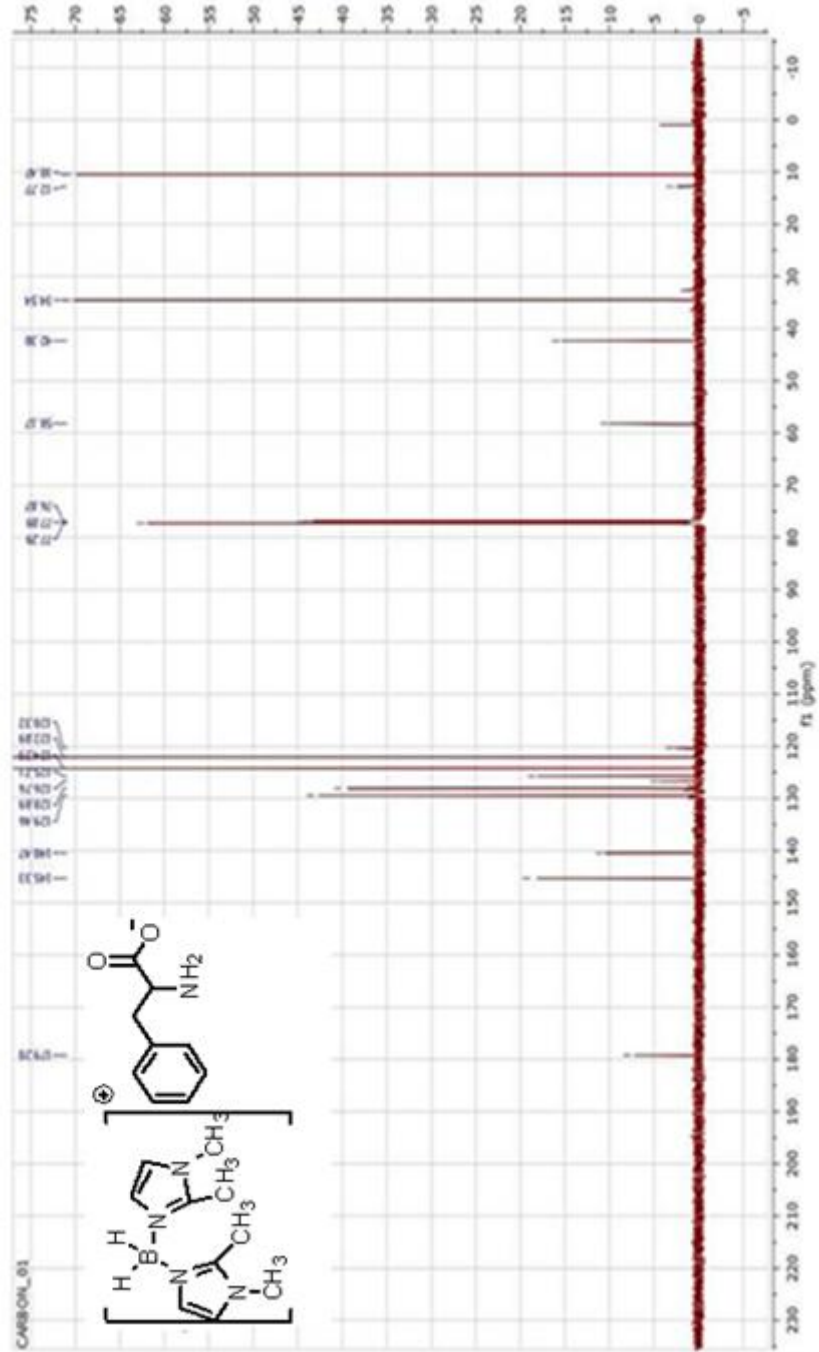
Şekil A.15: GF-2 bileşğinin FT-IR spektrumu.

A.17: GF-2 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



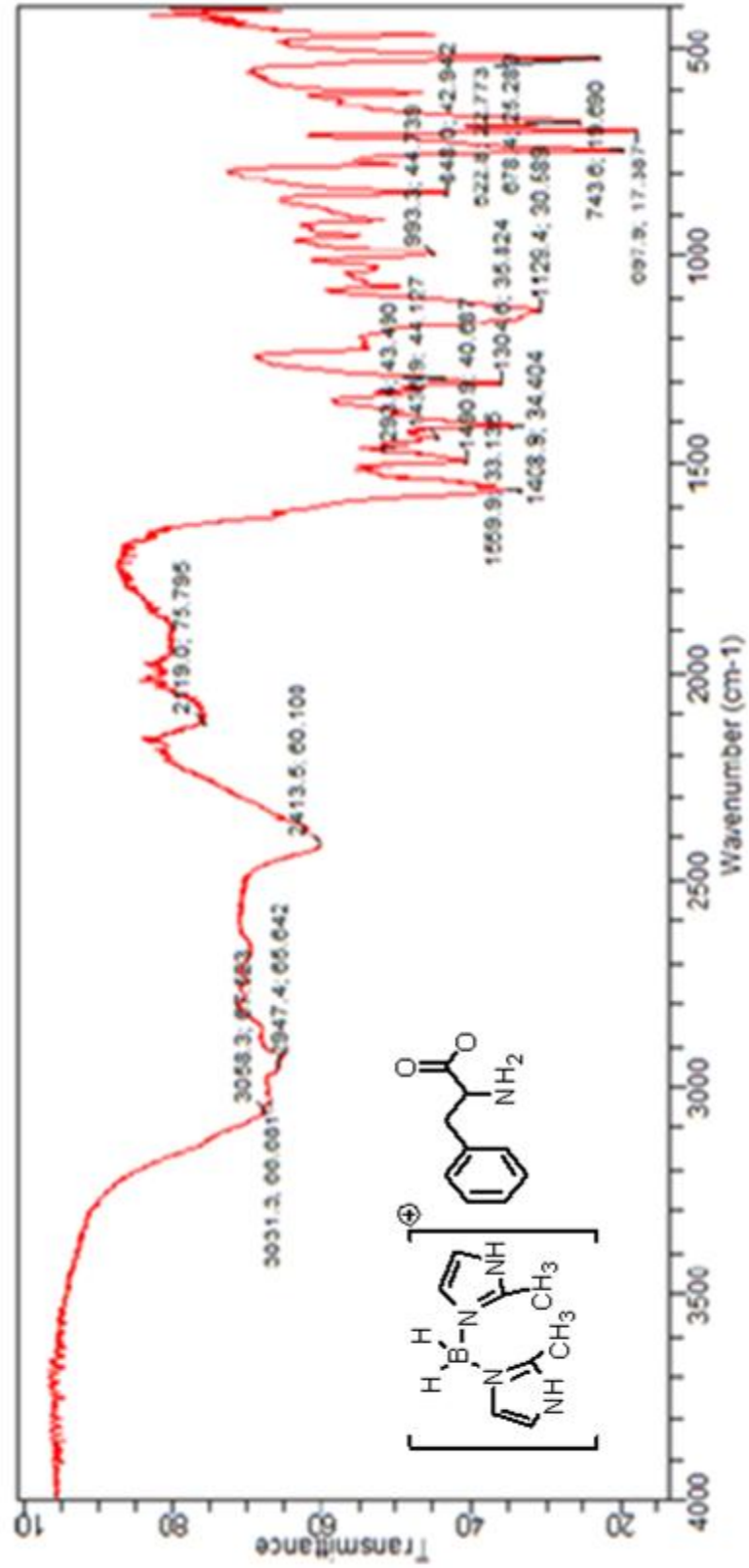
Şekil A.16: GF-2 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.18: GF-2 bileşinin ^{13}C -NMR spektrumu



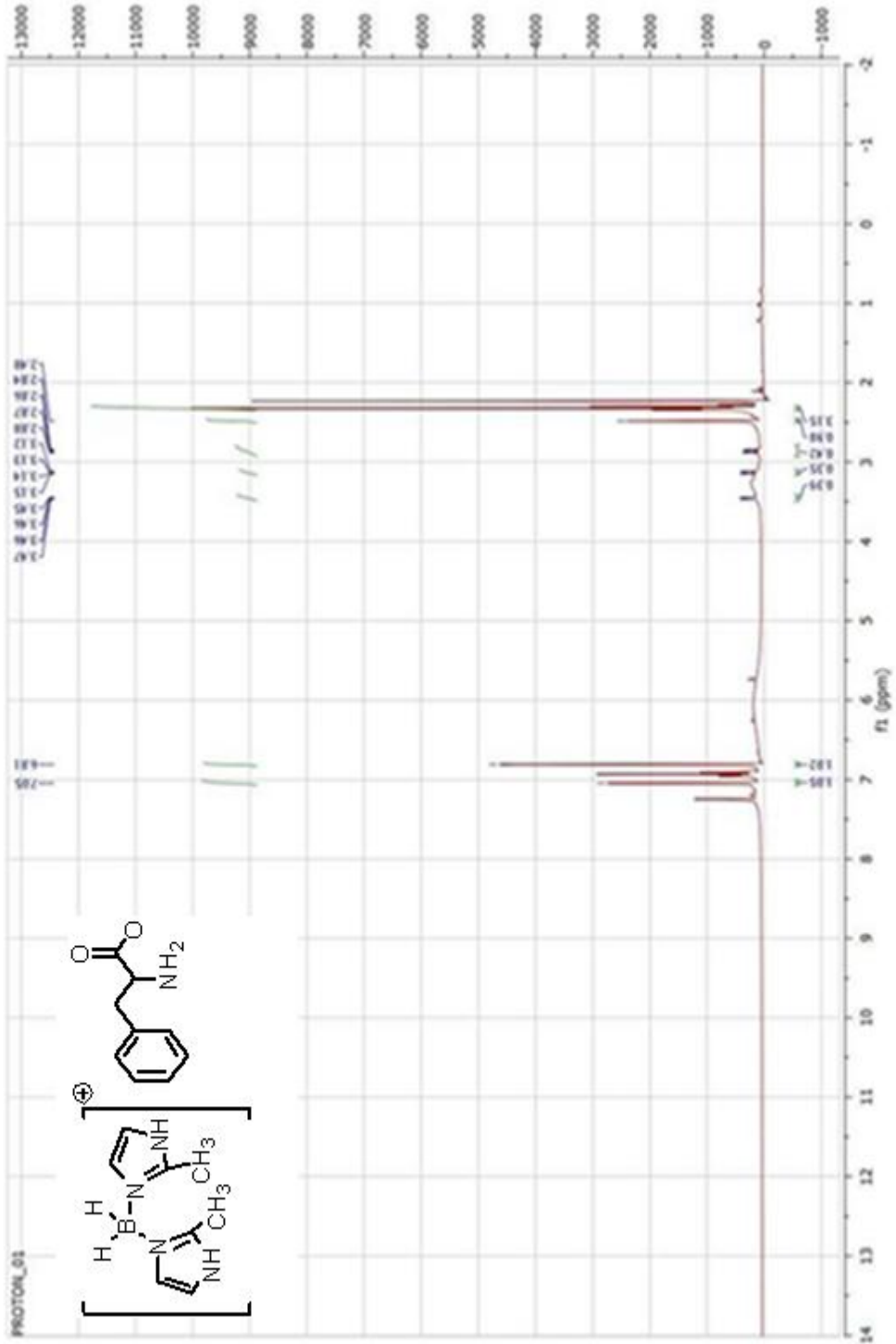
Şekil A.17: GF-2 bileşinin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.19: GF-3 bileşğinin FT-IR spektrumu



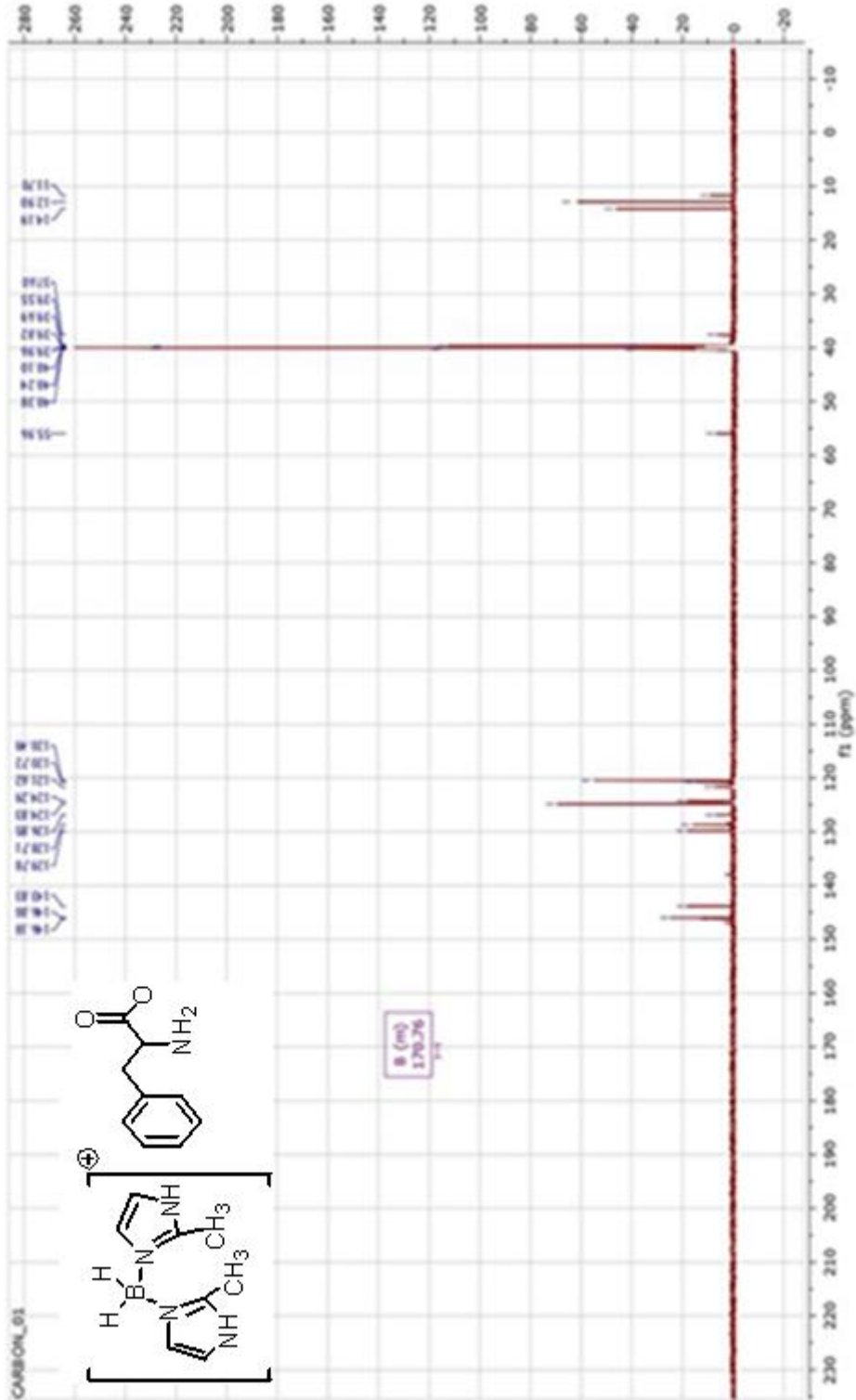
Şekil A.18: GF-3 bileşğinin FT-IR spektrumu.

A.20: GF-3 Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



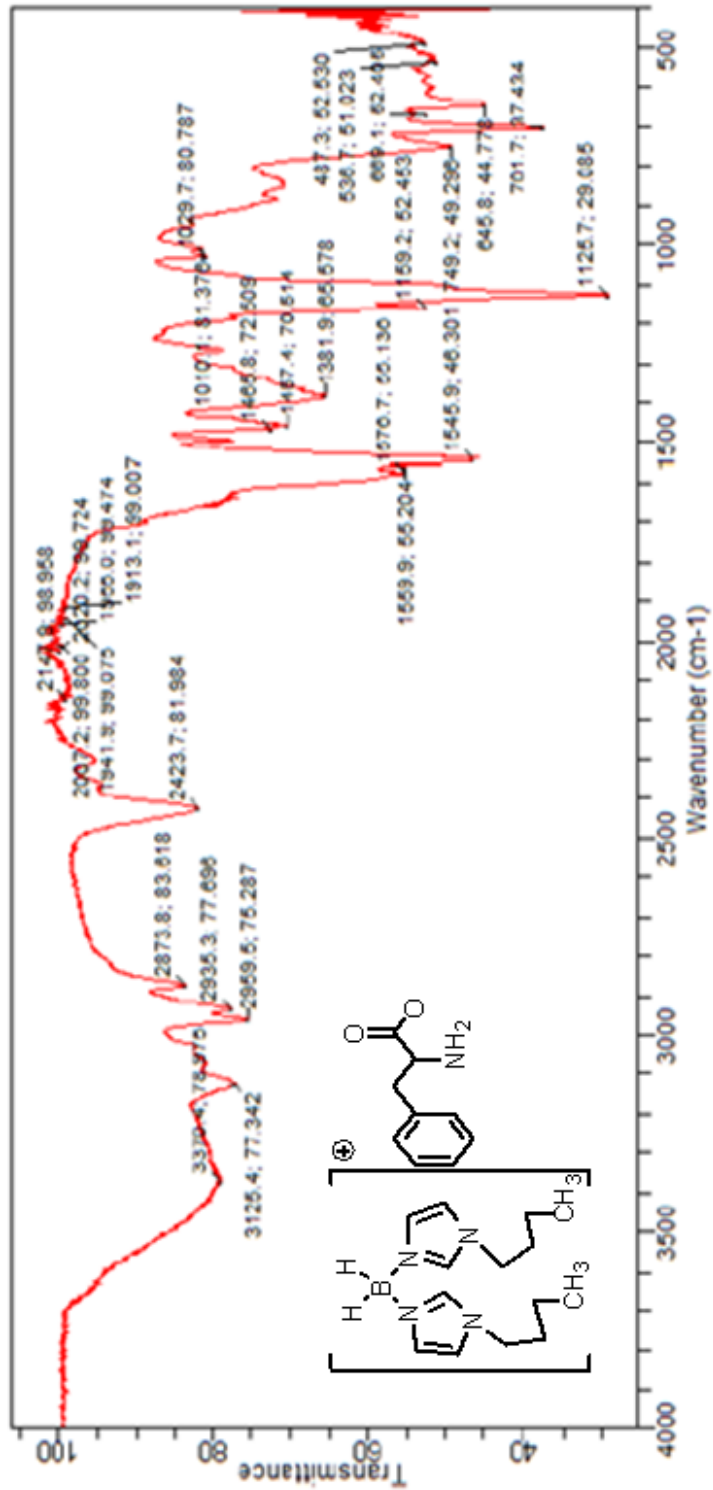
Şekil A.19: GF-3 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.21: GF-3 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



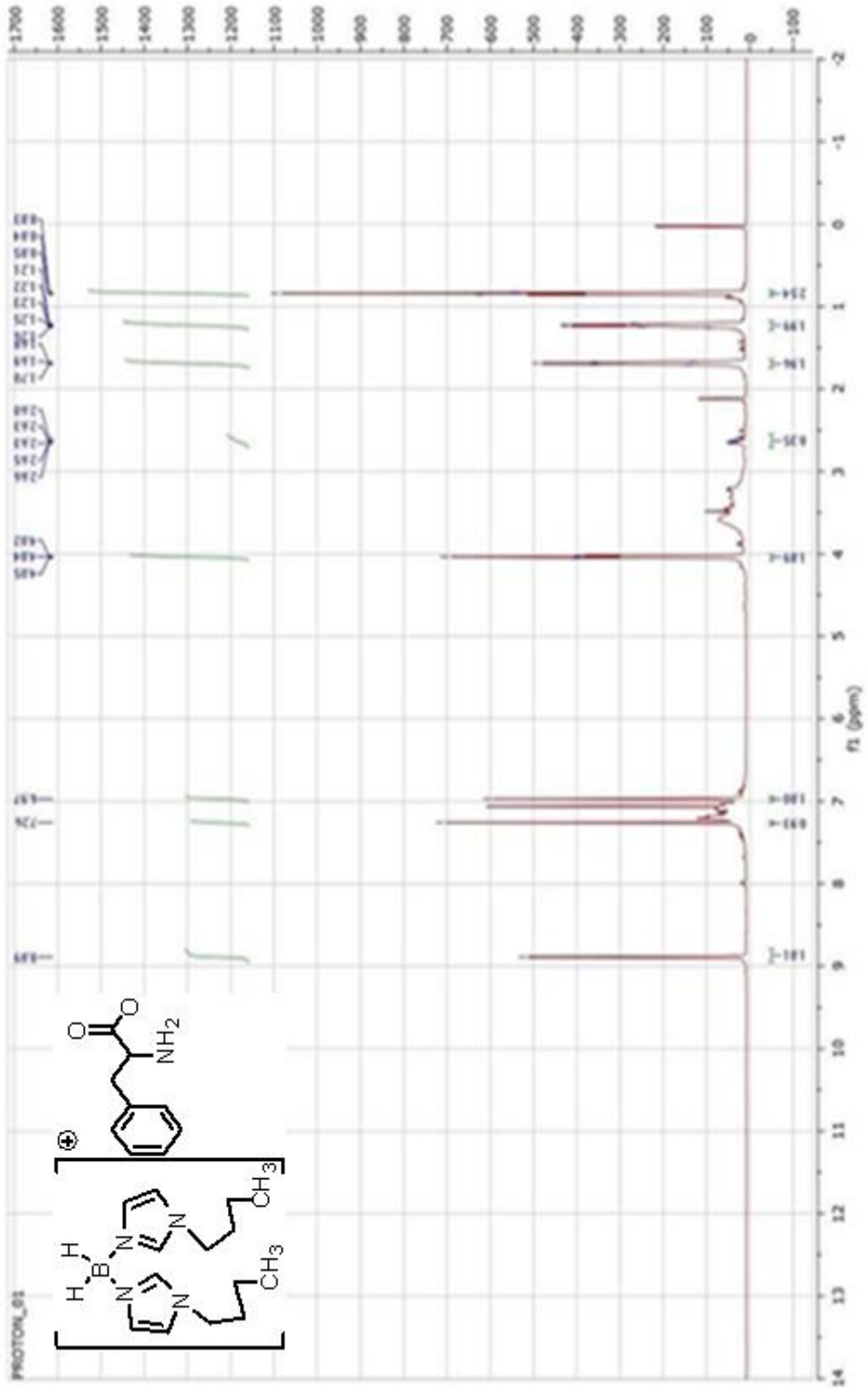
Şekil A.20: GF-3 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.22: GF-4 bileşiminin FT-IR spektrumu



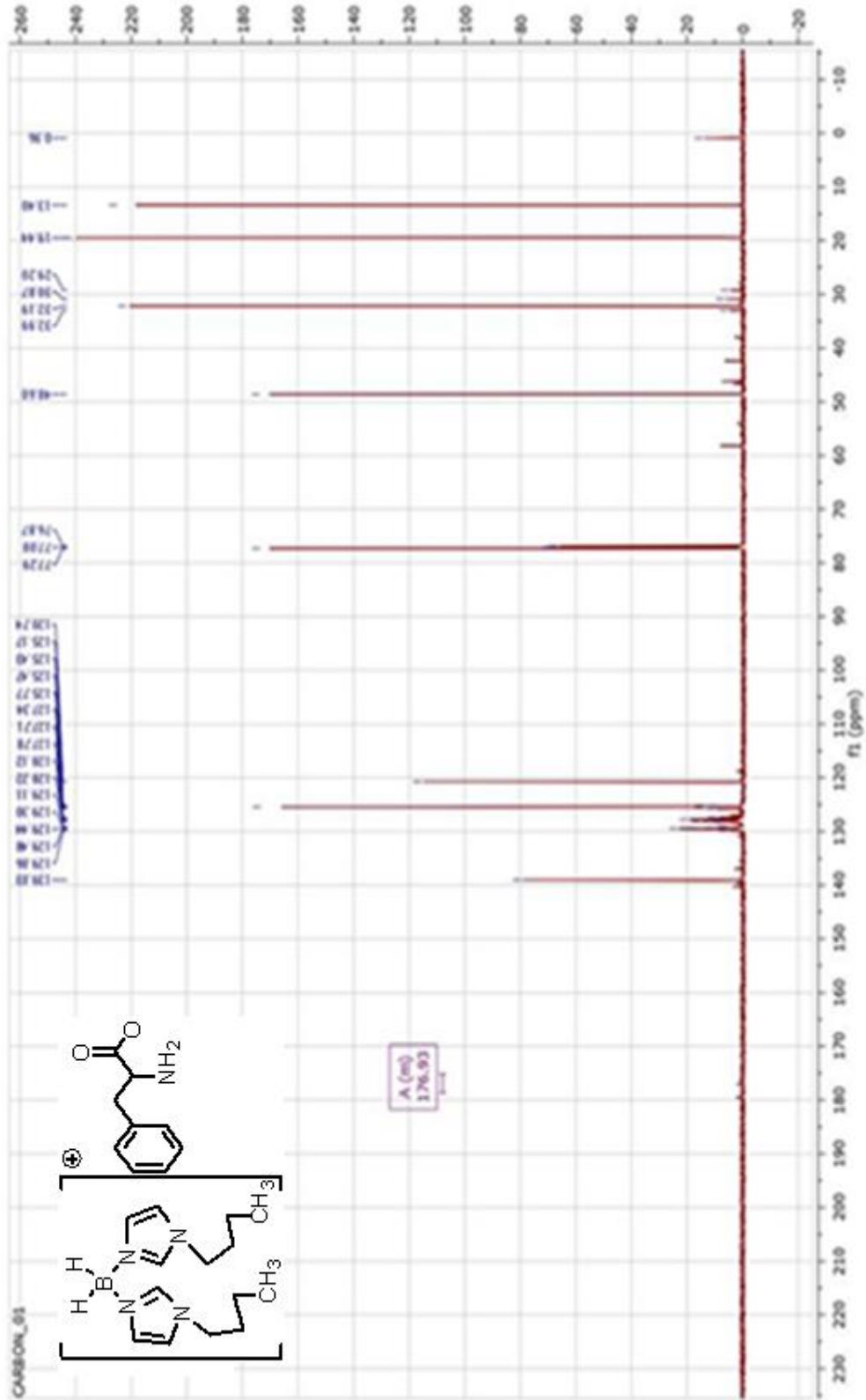
Şekil A.21: GF-4 bileşiminin FT-IR spektrumu.

A.23: GF-4 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



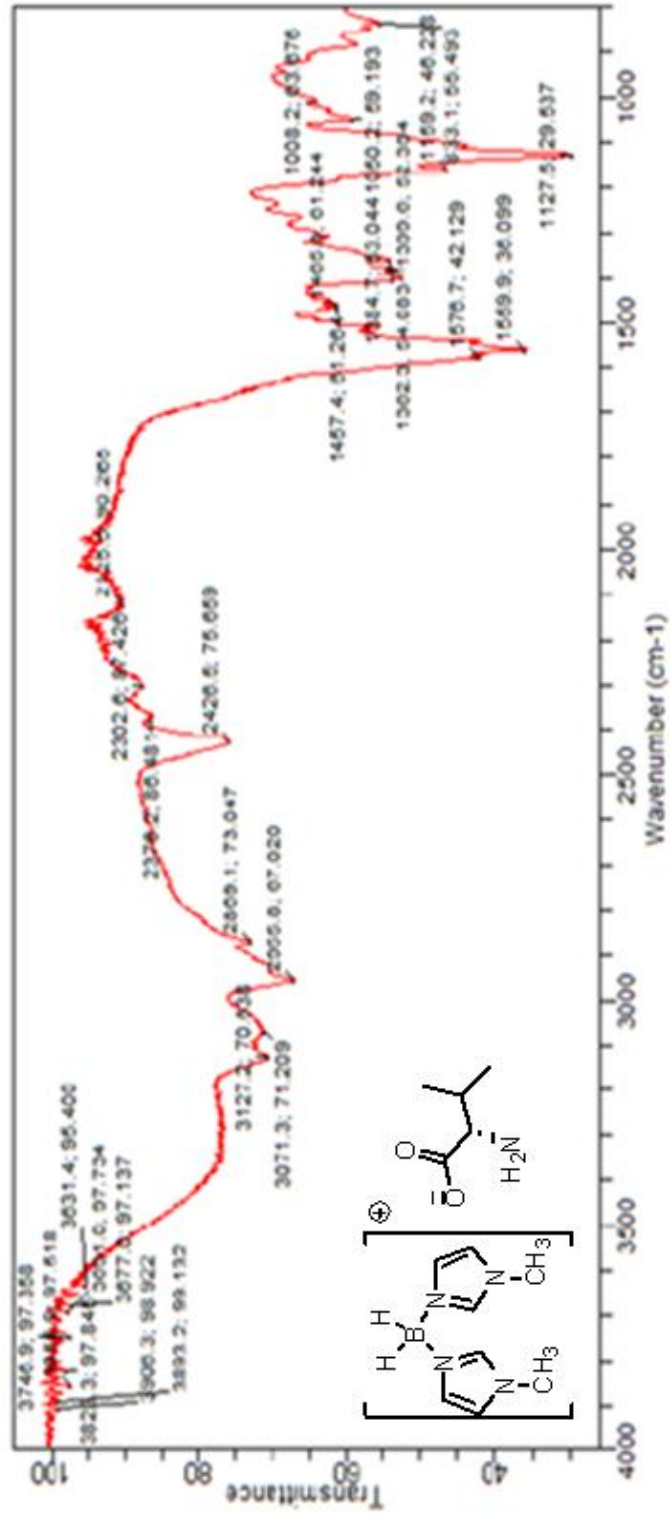
Şekil A.22: GF-4 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.24: GF-4 bileşinin ^{13}C -NMR spektrumu



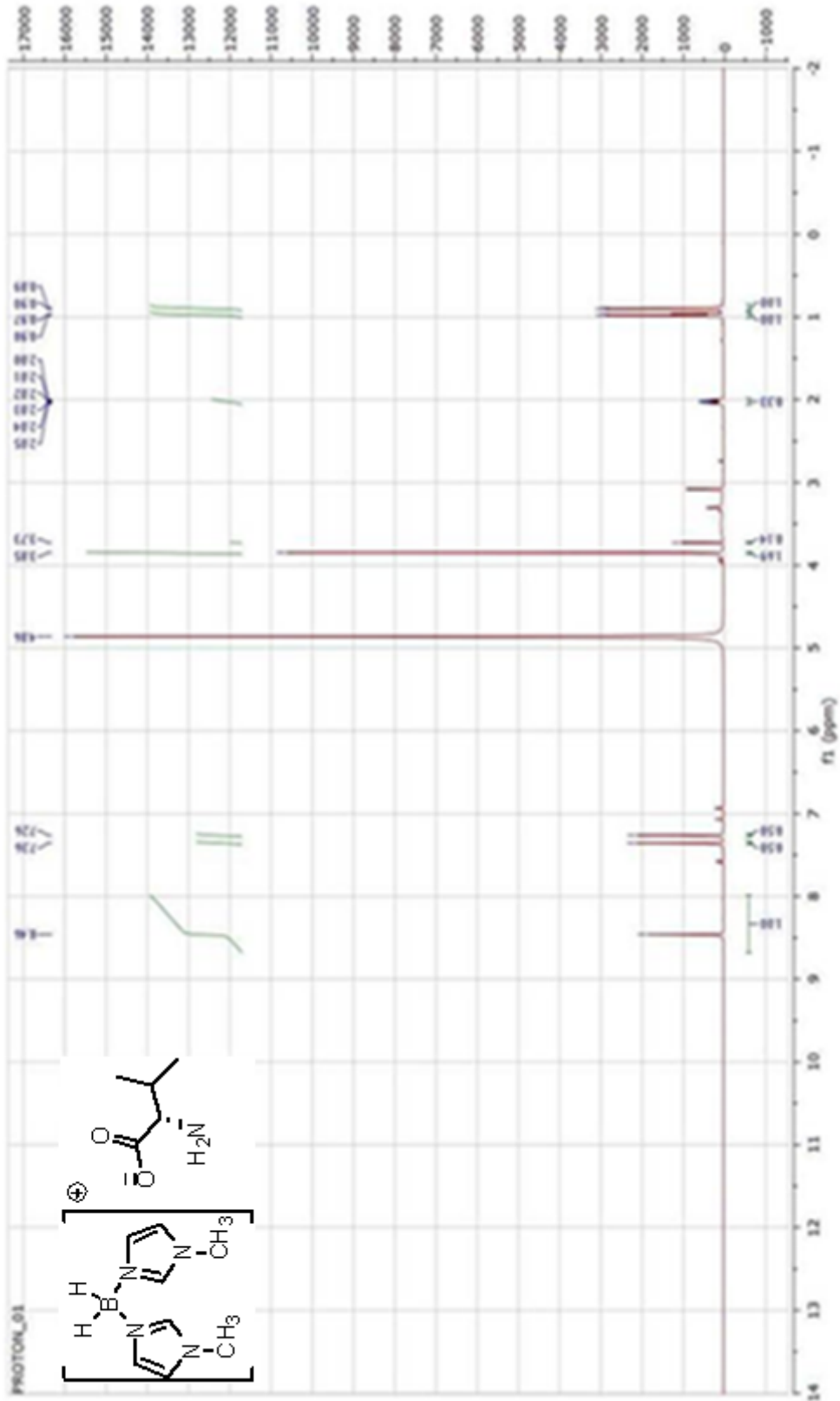
Şekil A.23: GF-4 bileşinin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.25: GV-1 bileşiminin FT-IR spektrumu



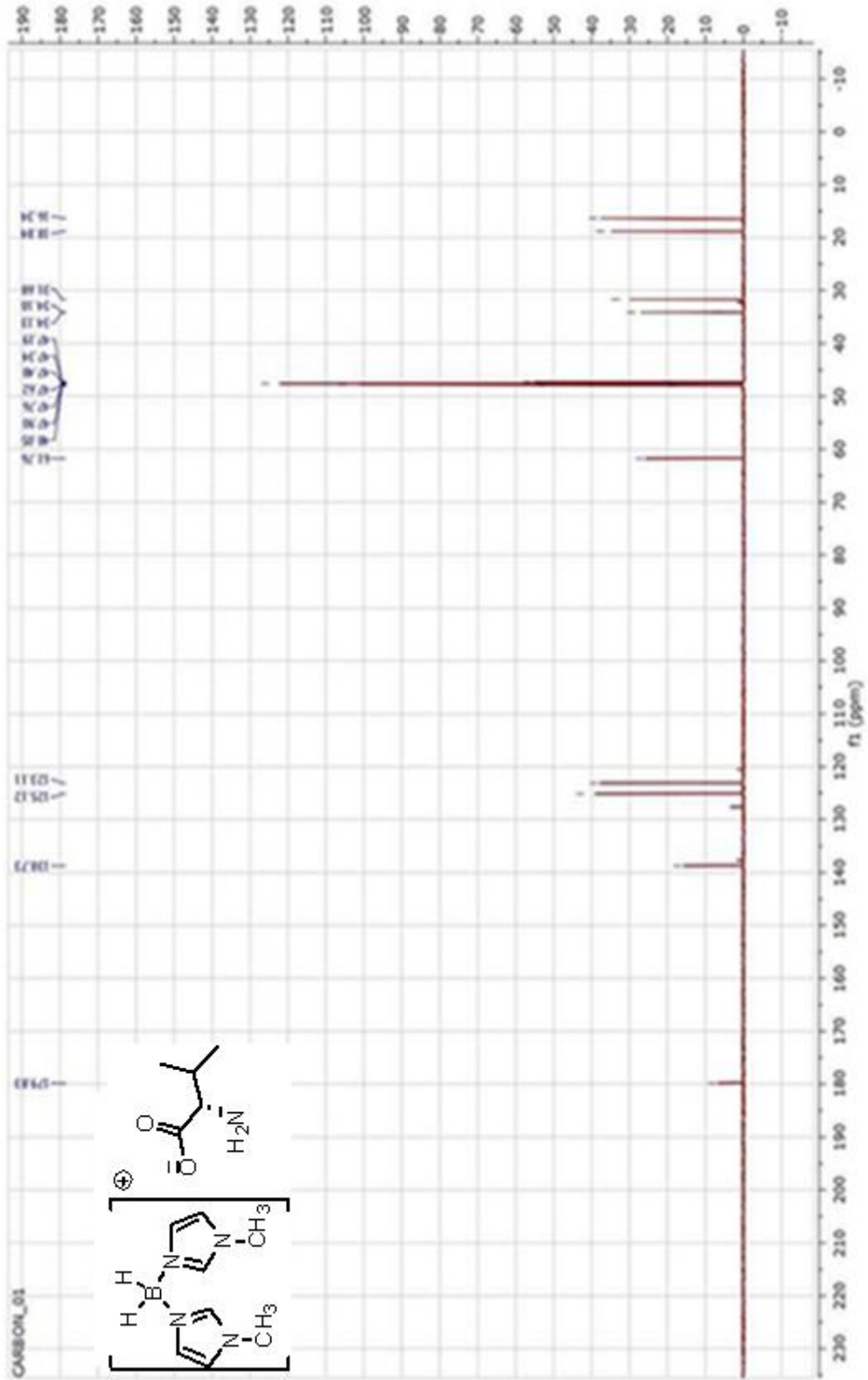
Şekil A.24: GV-1 bileşiminin FT-IR spektrumu.

A.26: GV-1 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



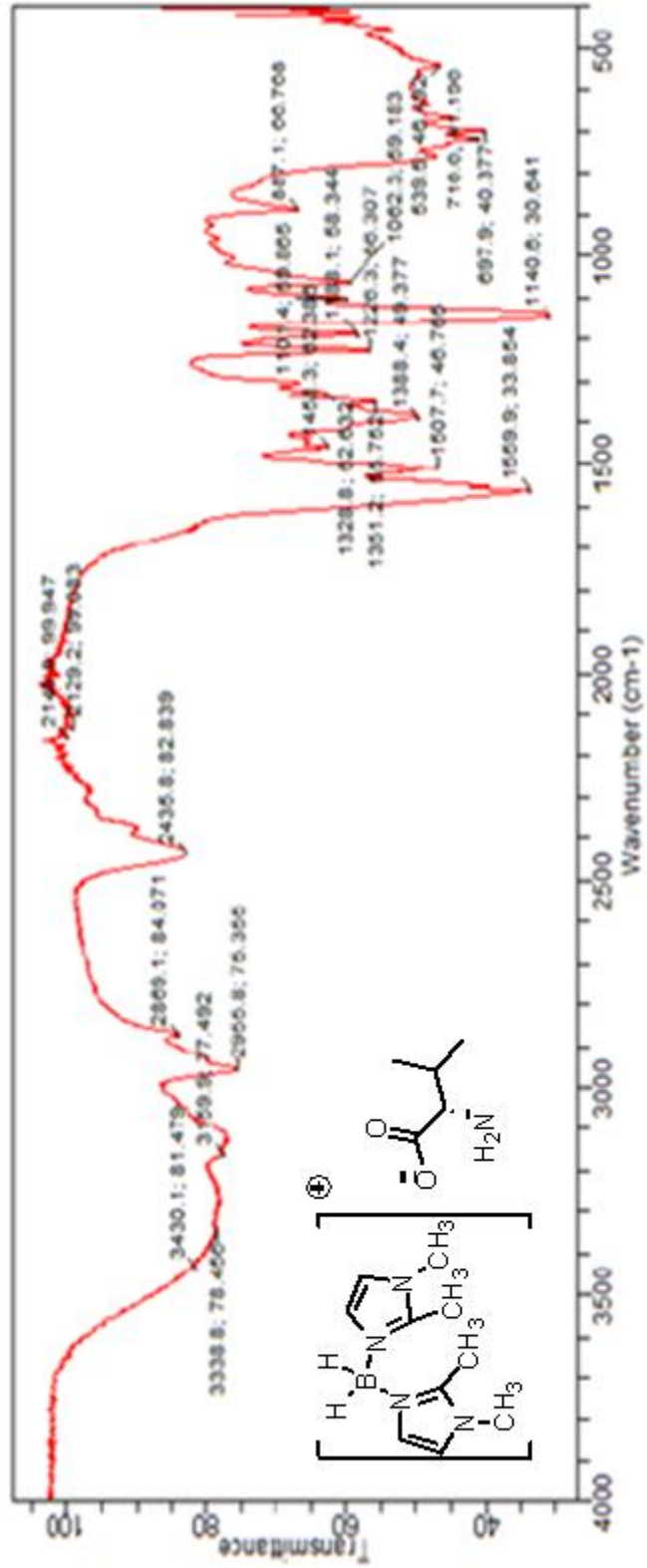
Şekil A.25: GV-1 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.27: GV-1 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



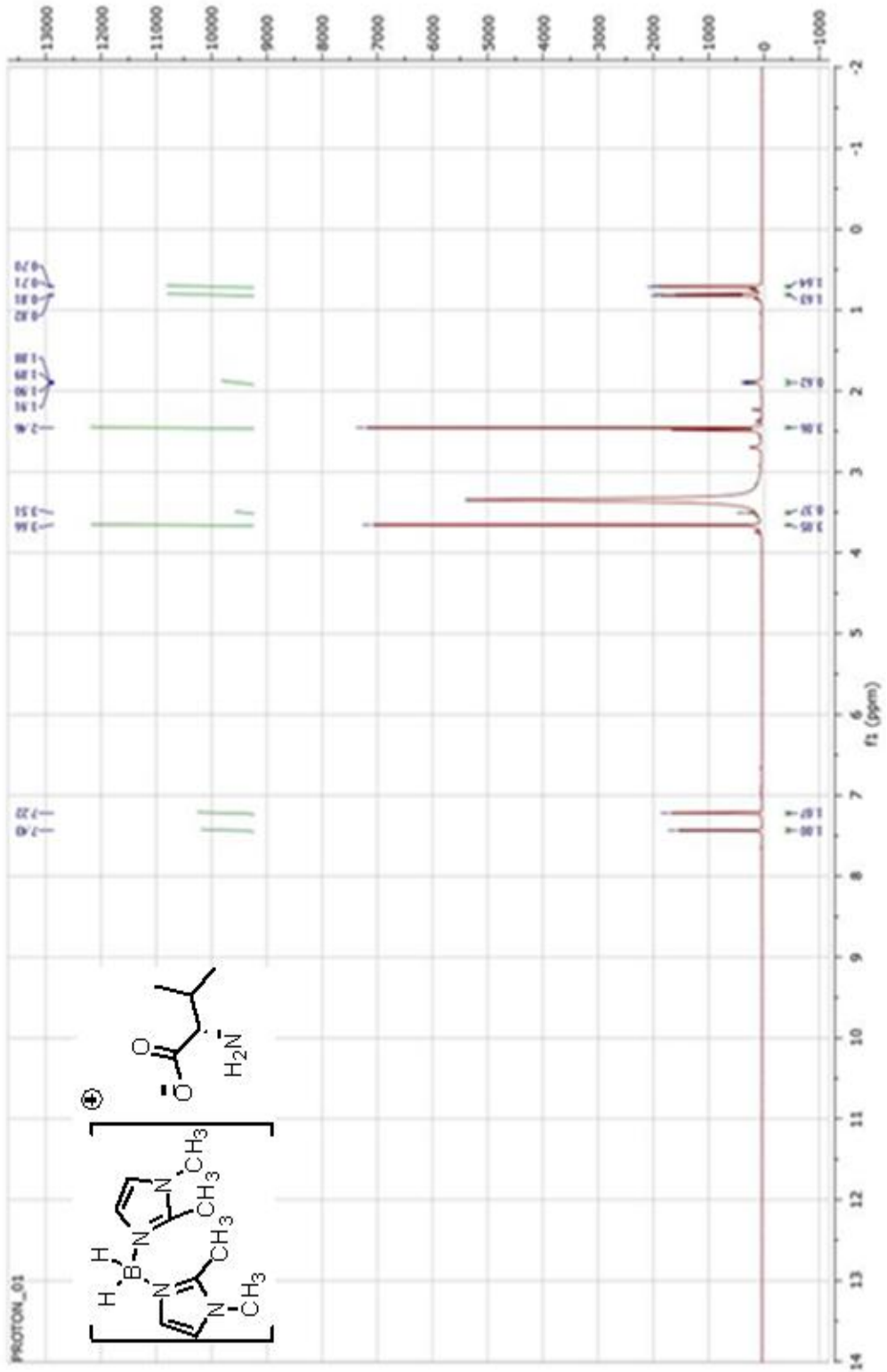
Şekil A.26: GV-1 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.28: GV-2 bileşinin FT-IR spektrumu



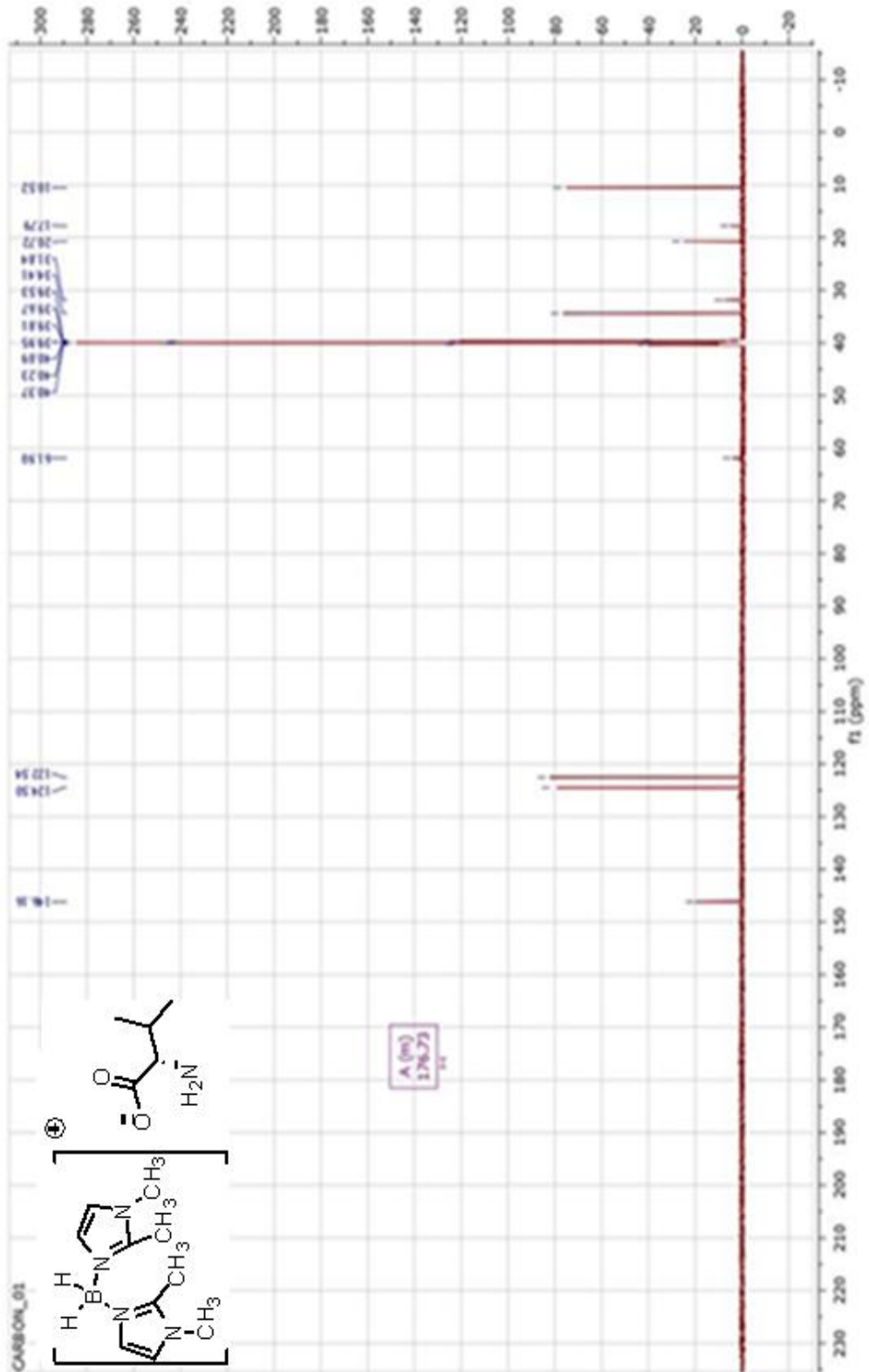
Şekil A.27: GV-2 bileşinin FT-IR spektrumu.

A.29: GV-2 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



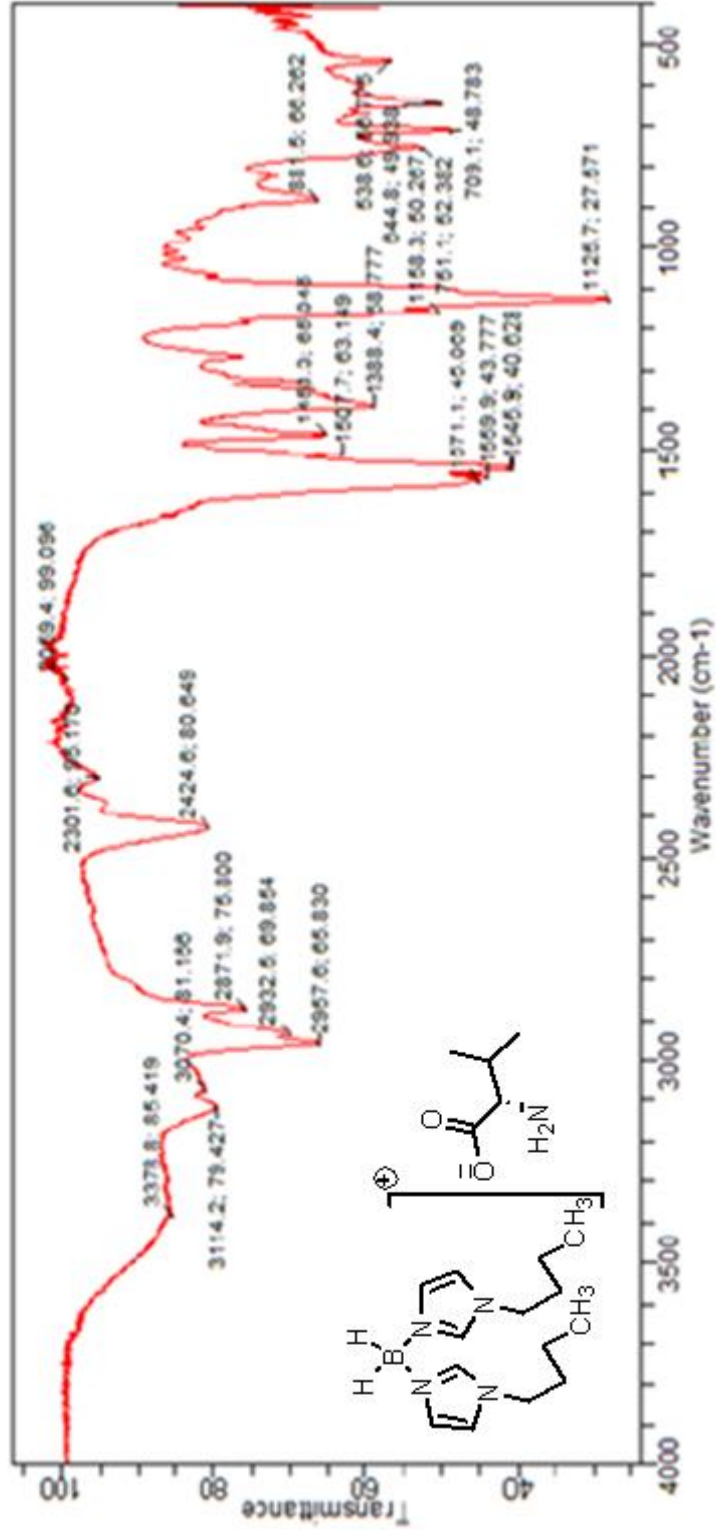
Şekil A.28: GV-2 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.30: GV-2 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



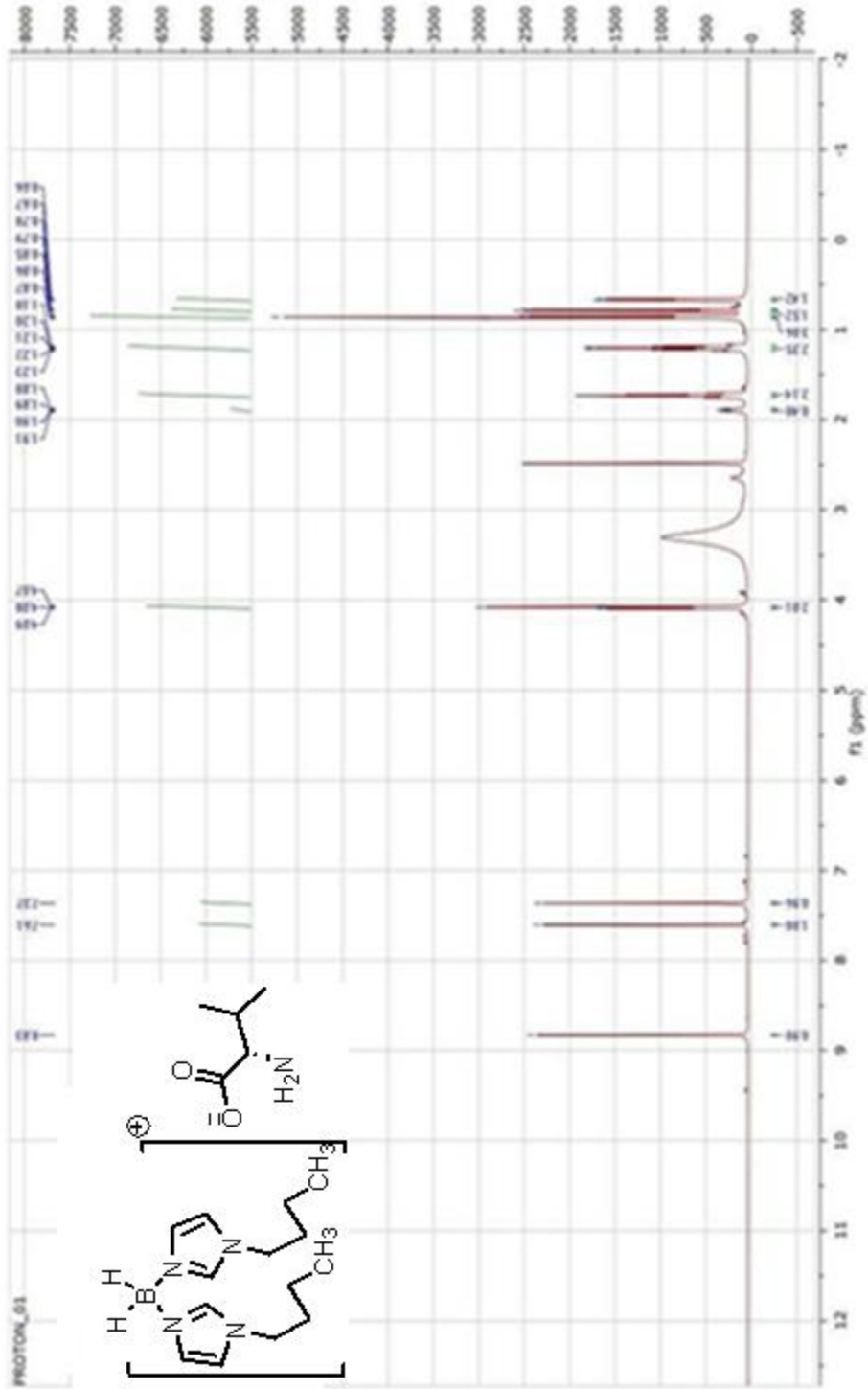
Şekil A.29: GV-2 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.31: GV-4 bileşğinin FT-IR spektrumu



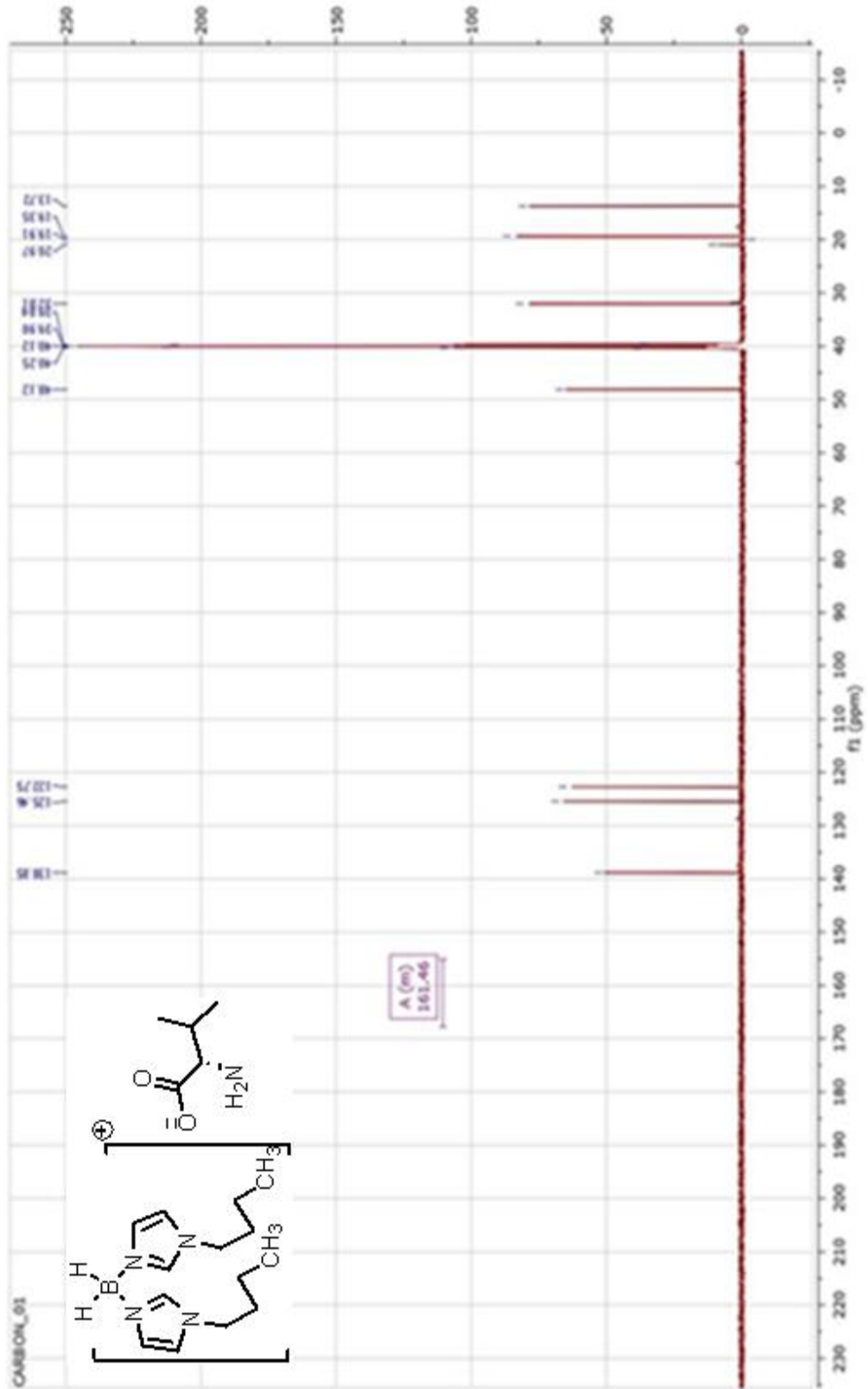
Şekil A.30: GV-4 bileşğinin FT-IR spektrumu.

A.32: GV-4 bileşğinin ¹H-NMR spektrumu



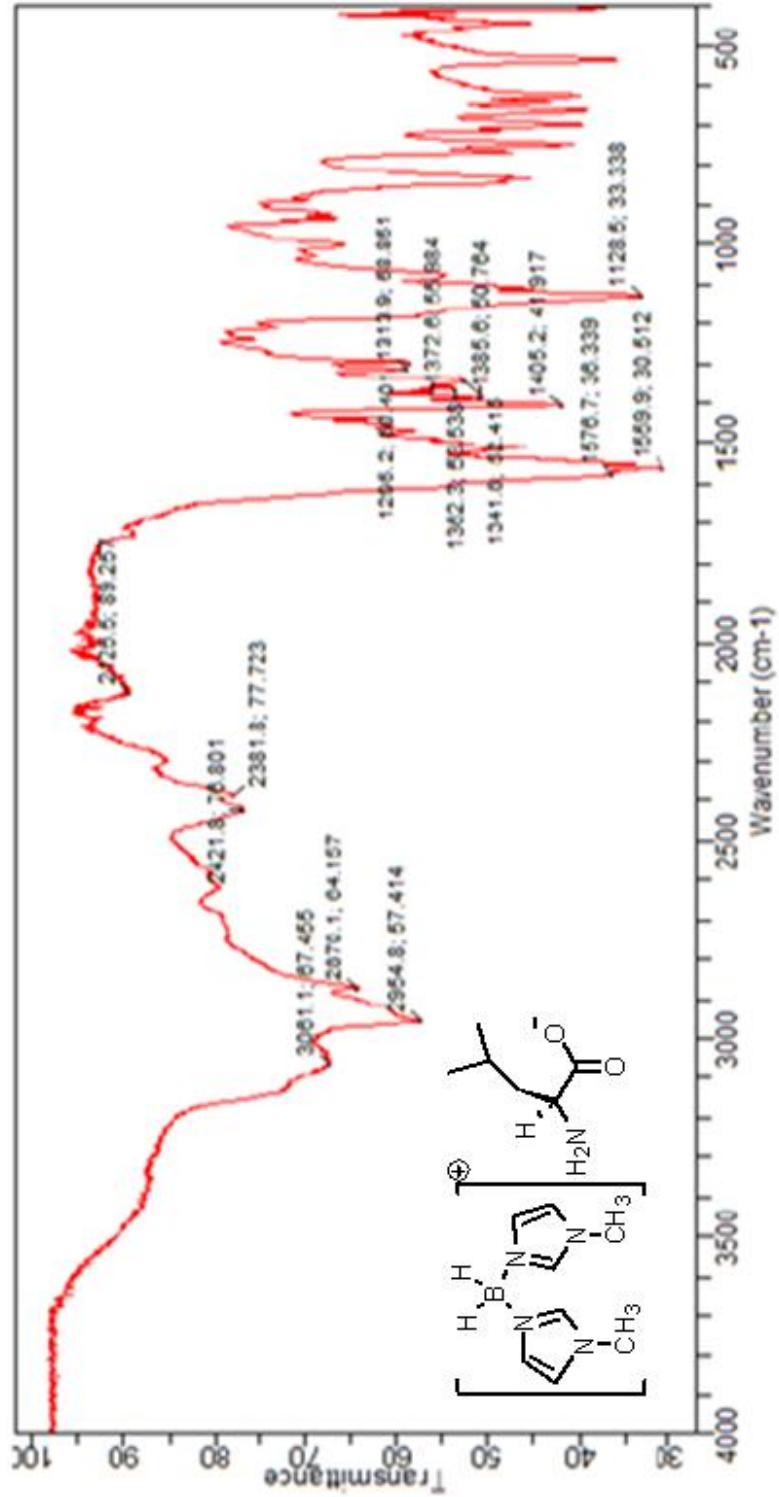
Şekil A.31: GV-4 bileşğinin ¹H-NMR spektrumu.

A.33: GV-4 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



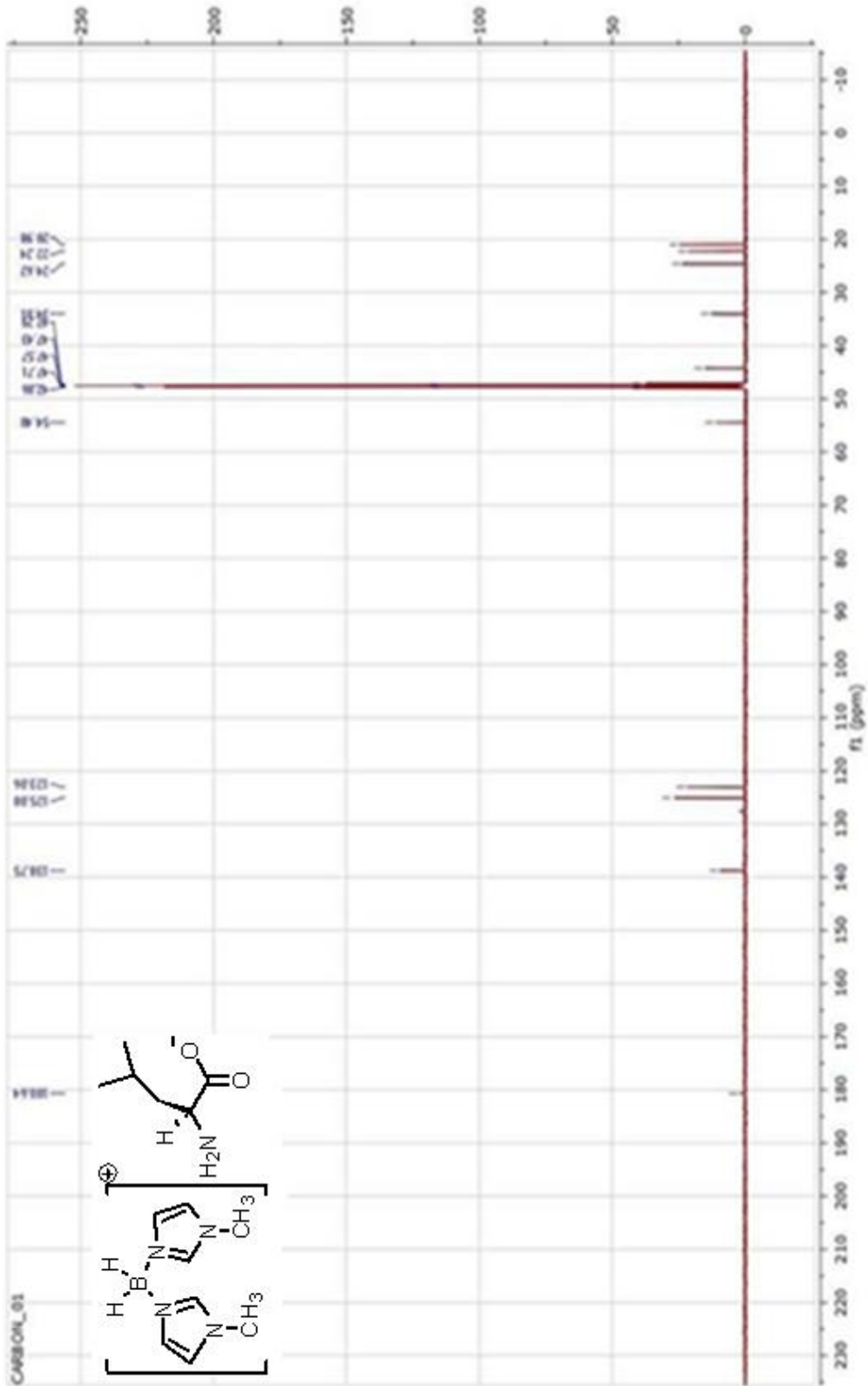
Şekil A.32: GV-4 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.34: GL-1 bileşiminin FT-IR spektrumu



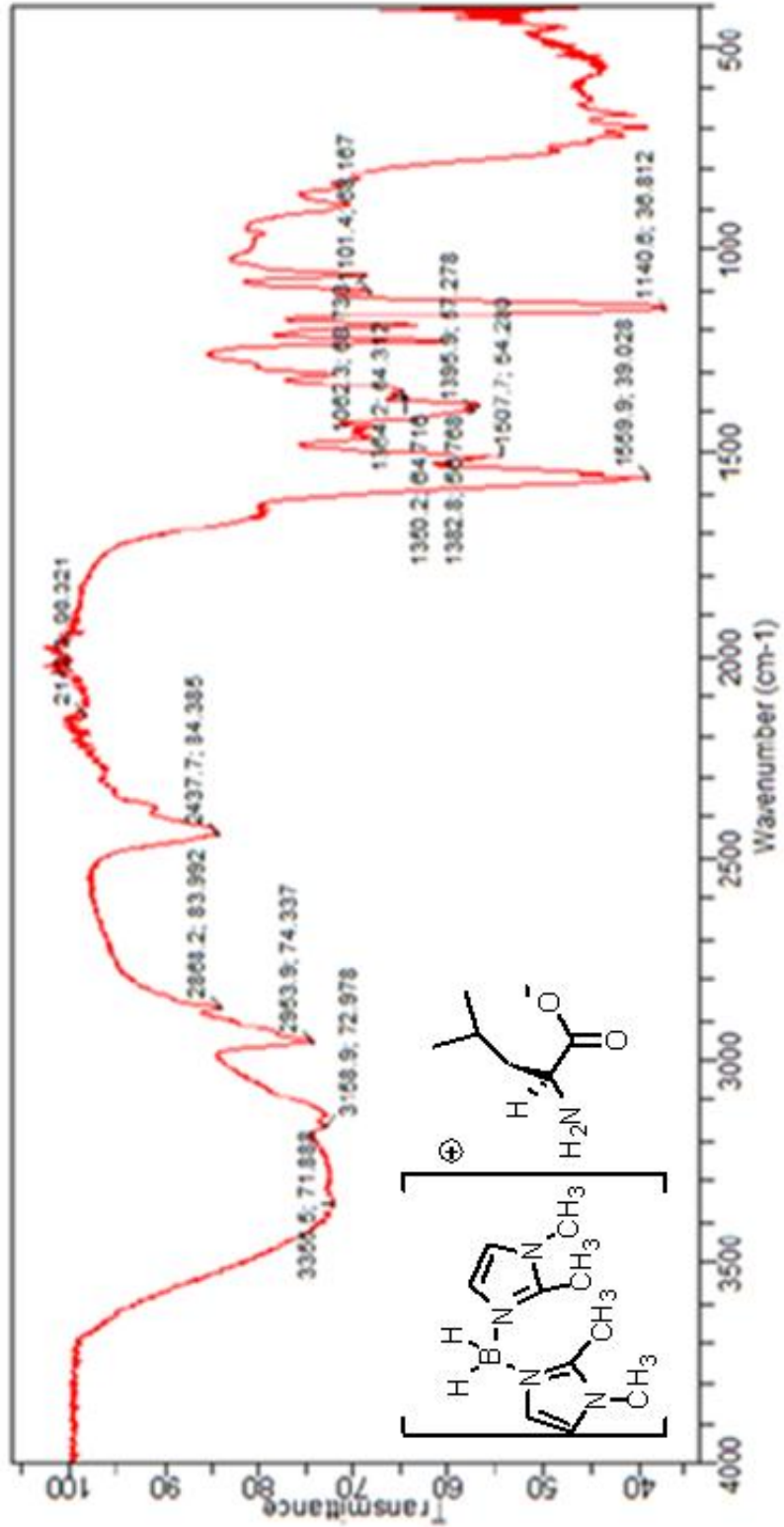
Şekil A.33: GL-1 bileşiminin FT-IR spektrumu.

A.36: GL-1 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



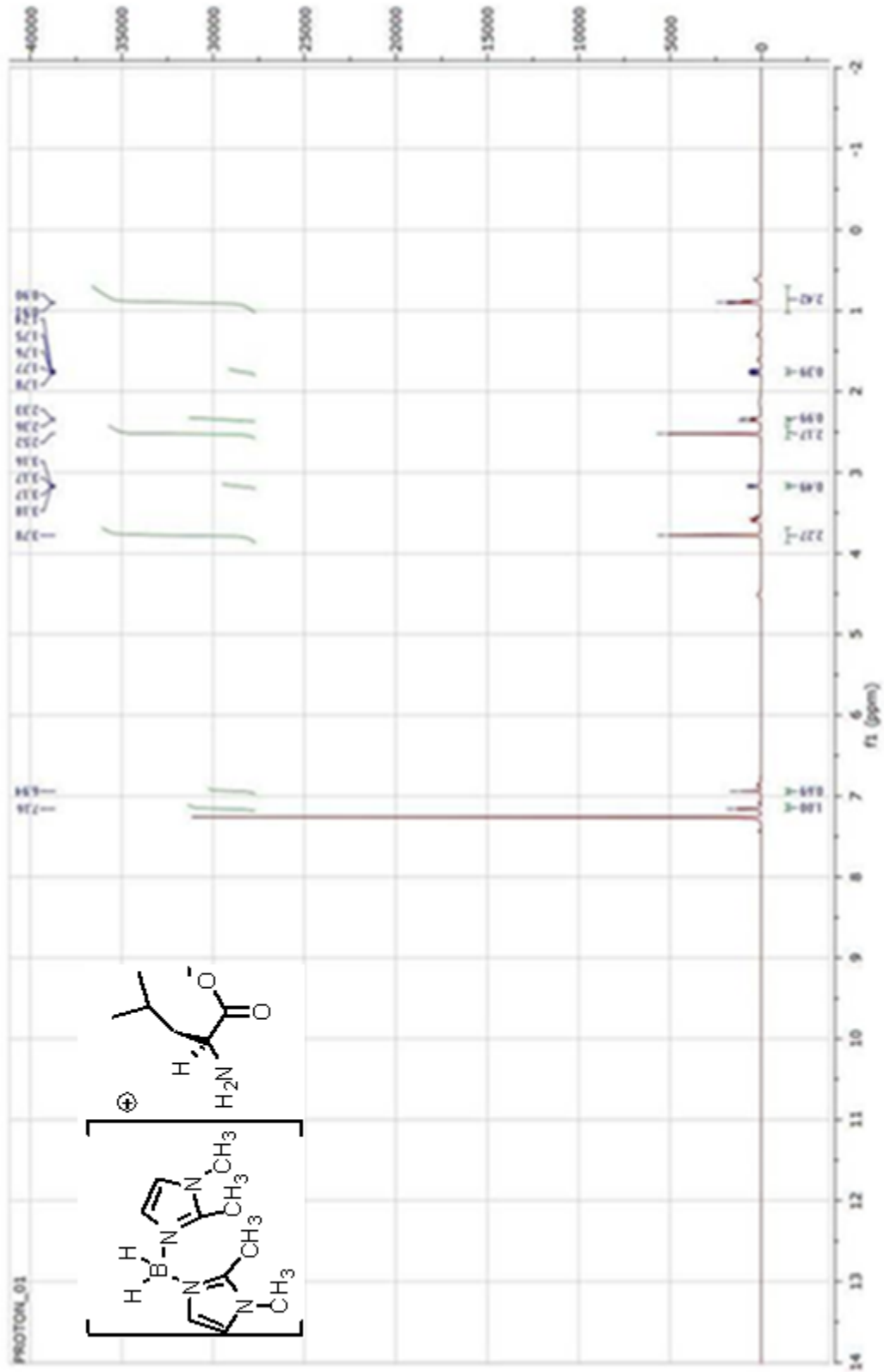
Şekil A.35: GL-1 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.37: GL-2 bileşinin FT-IR spektrumu



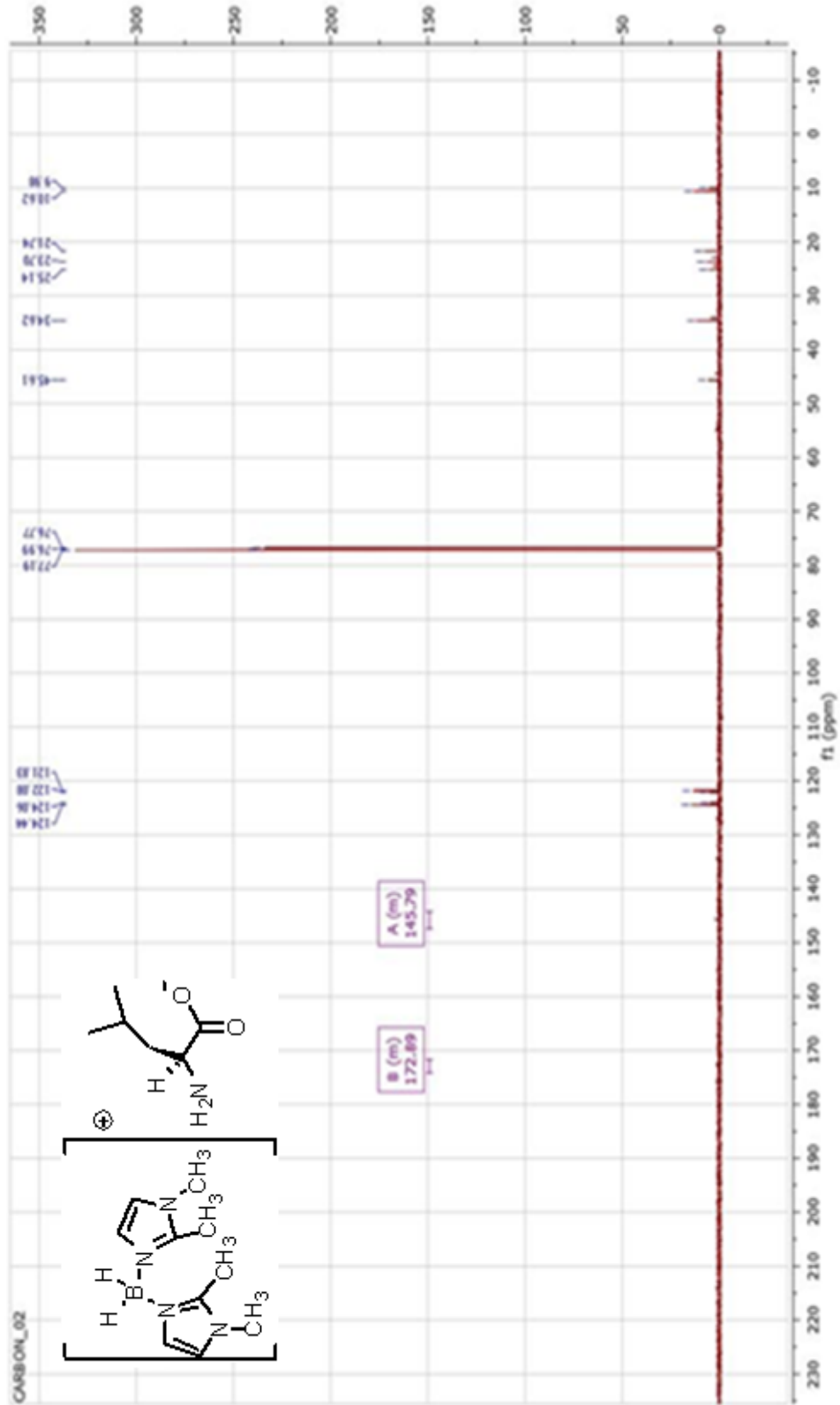
Şekil A.36: GL-2 bileşinin FT-IR spektrumu.

A.38: GL-2 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



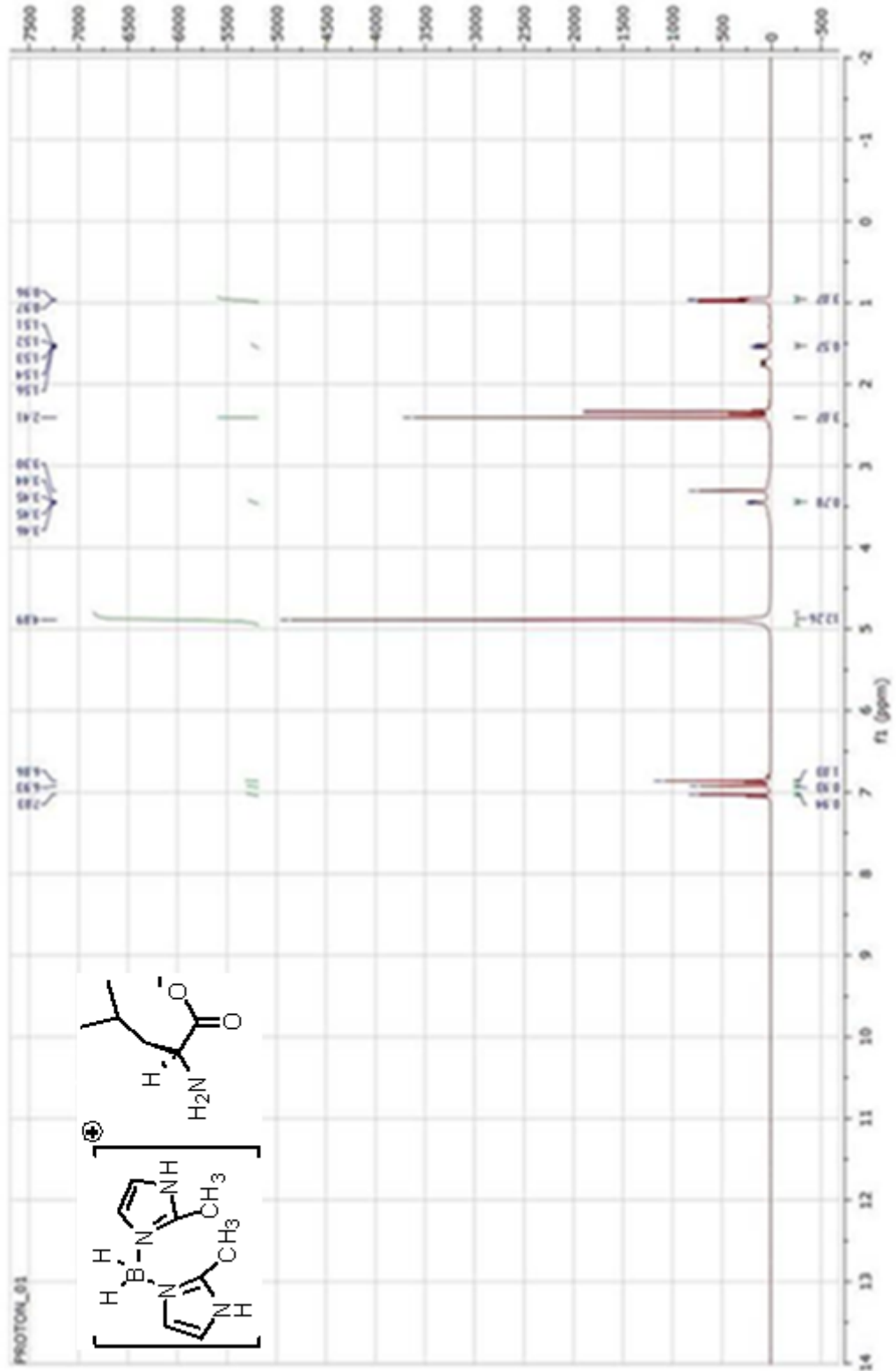
Şekil A.37: GL-2 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.39: GL-2 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



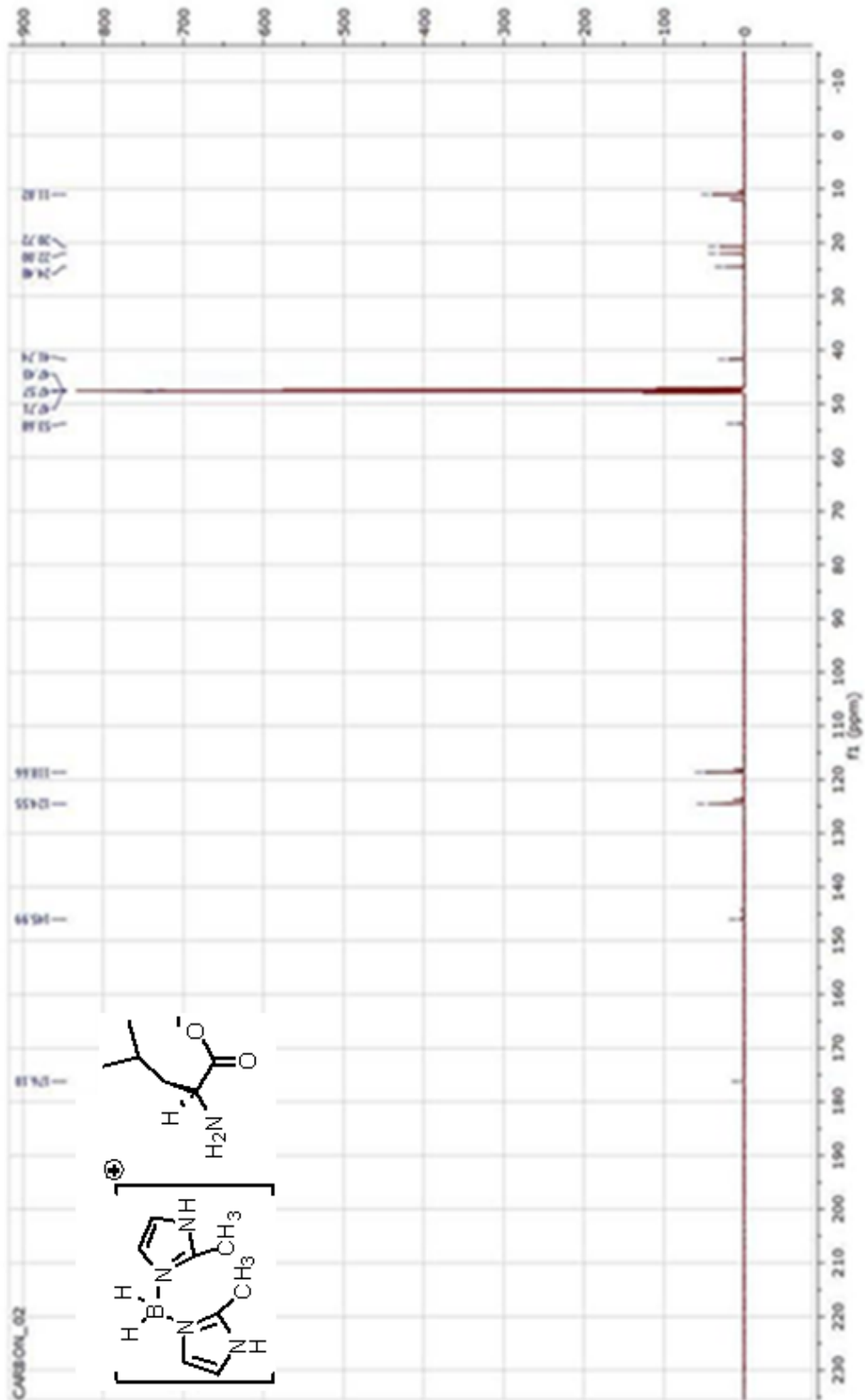
Şekil A.38: GL-2 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.41: GL-3 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



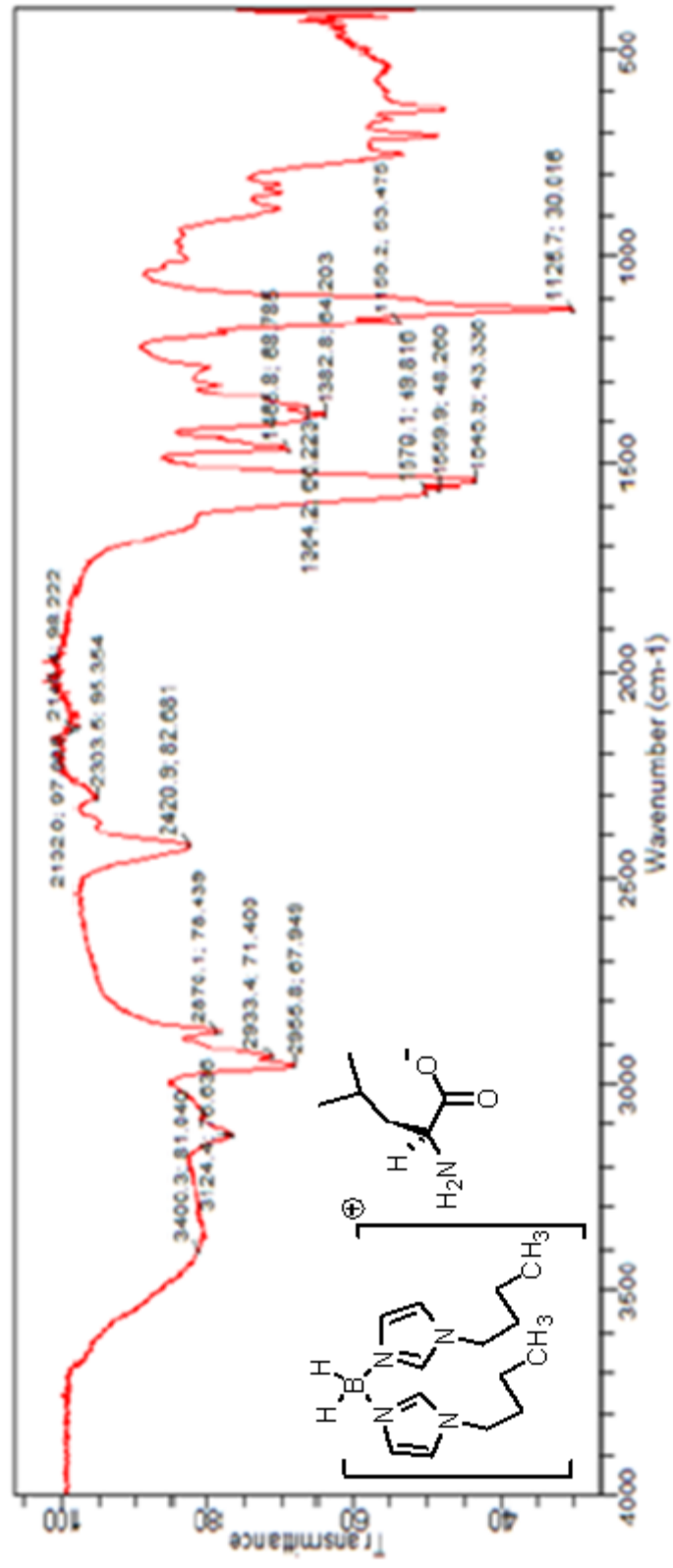
Şekil A.40: GL-3 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.42: GL-3 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



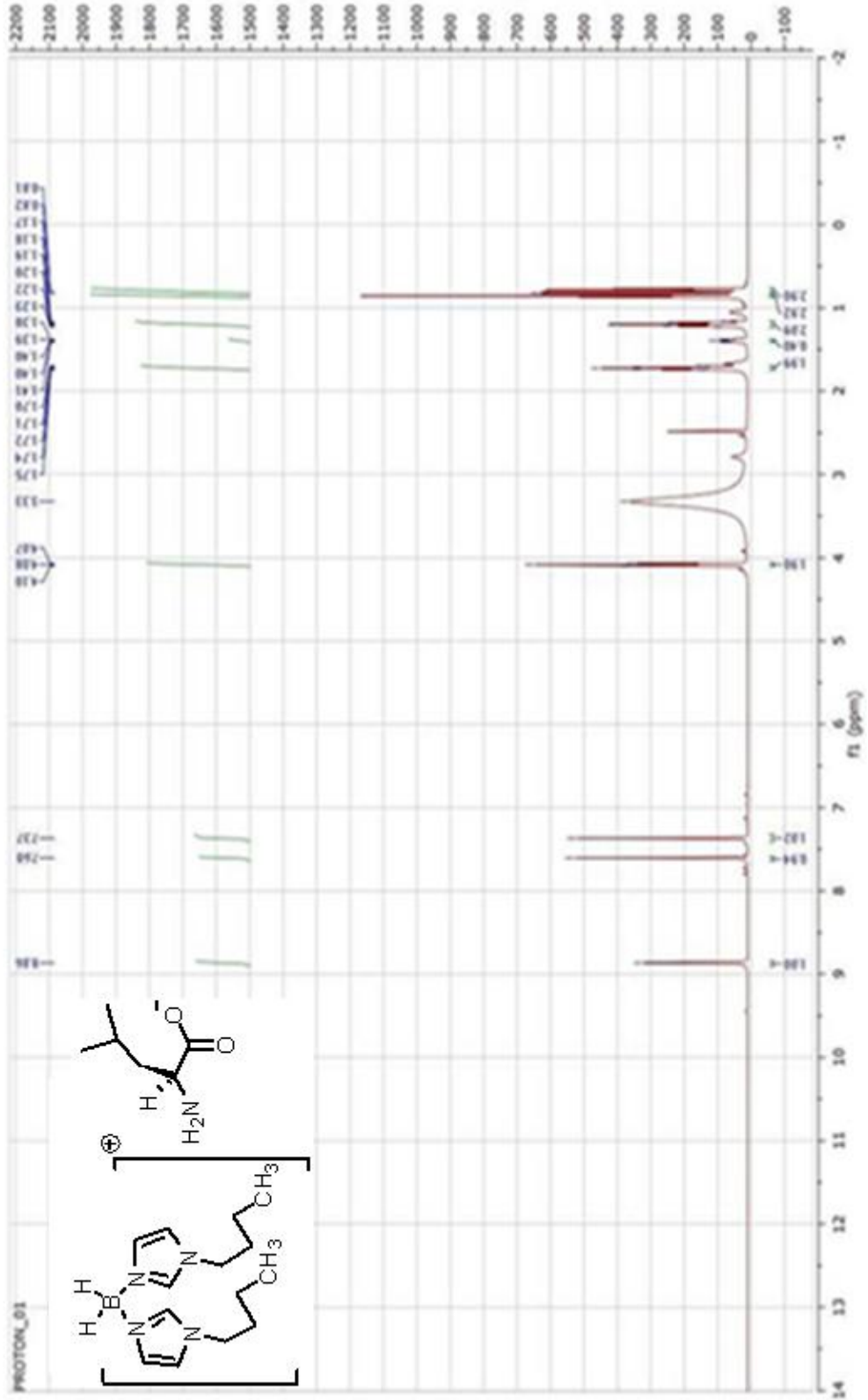
Şekil A.41: GL-3 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.43: GL-4 bileşğinin FT-IR spektrumu



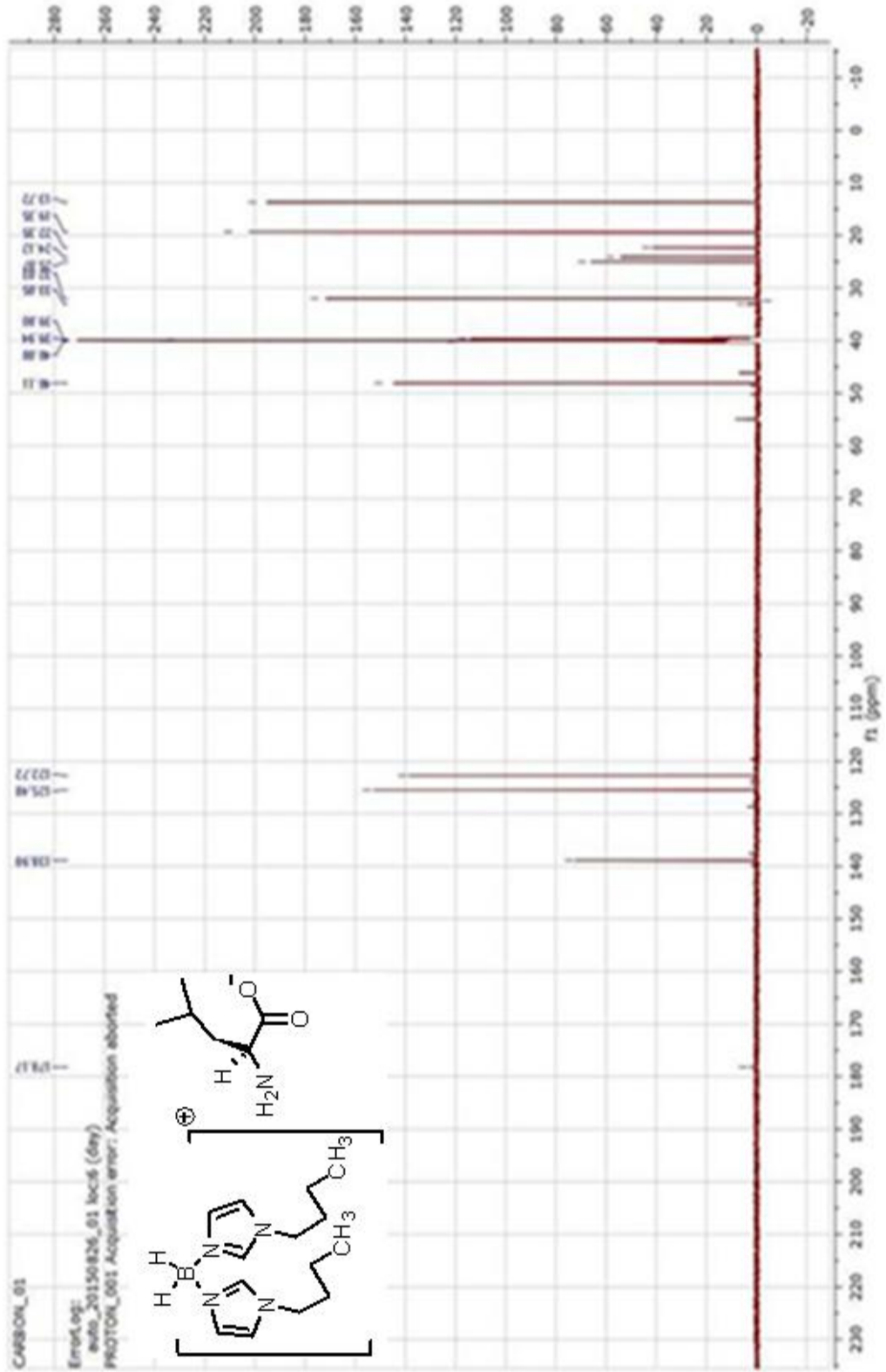
Şekil A.42: GL-4 bileşğinin FT-IR spektrumu.

A.44: GL-4 bileşğinin ^1H -NMR spektrumu



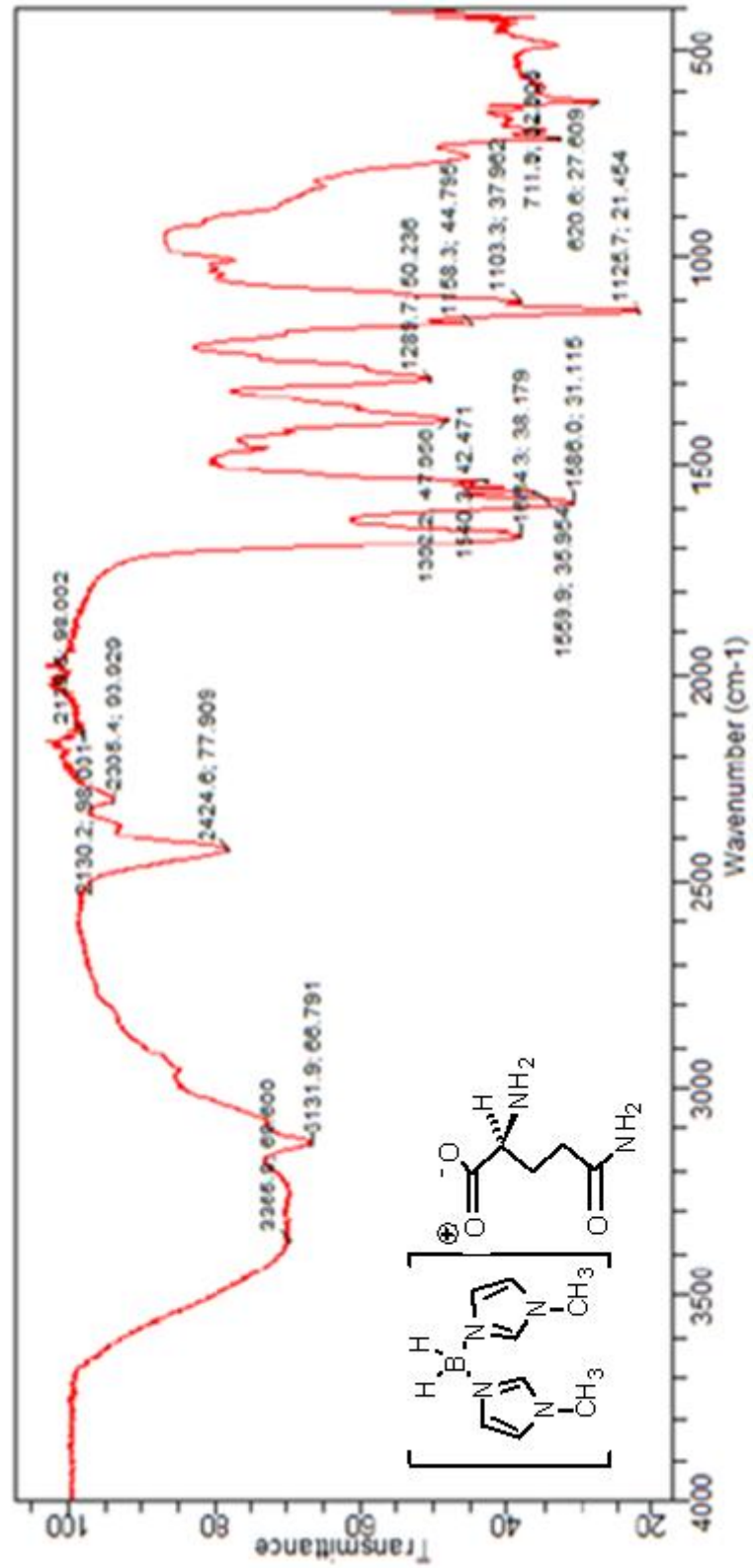
Şekil A.43: GL-4 bileşğinin ^1H -NMR spektrumu.

A.45: GL-4 bileşığının ^{13}C -NMR spektrumu



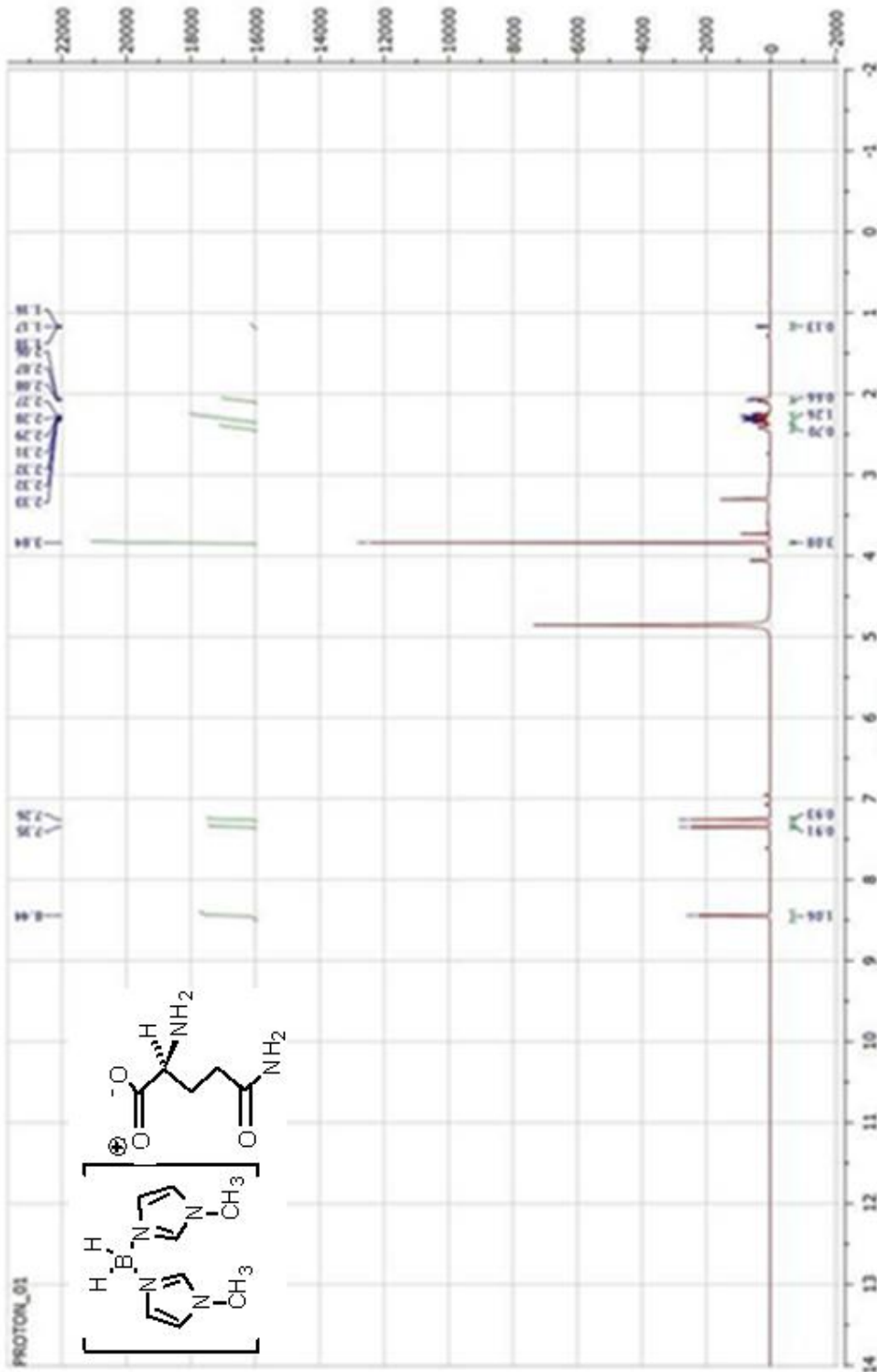
Şekil A.44: GL-4 bileşığının ^{13}C -NMR spektrumu.

A.46: GG-1 bileşğinin FT-IR spektrumu



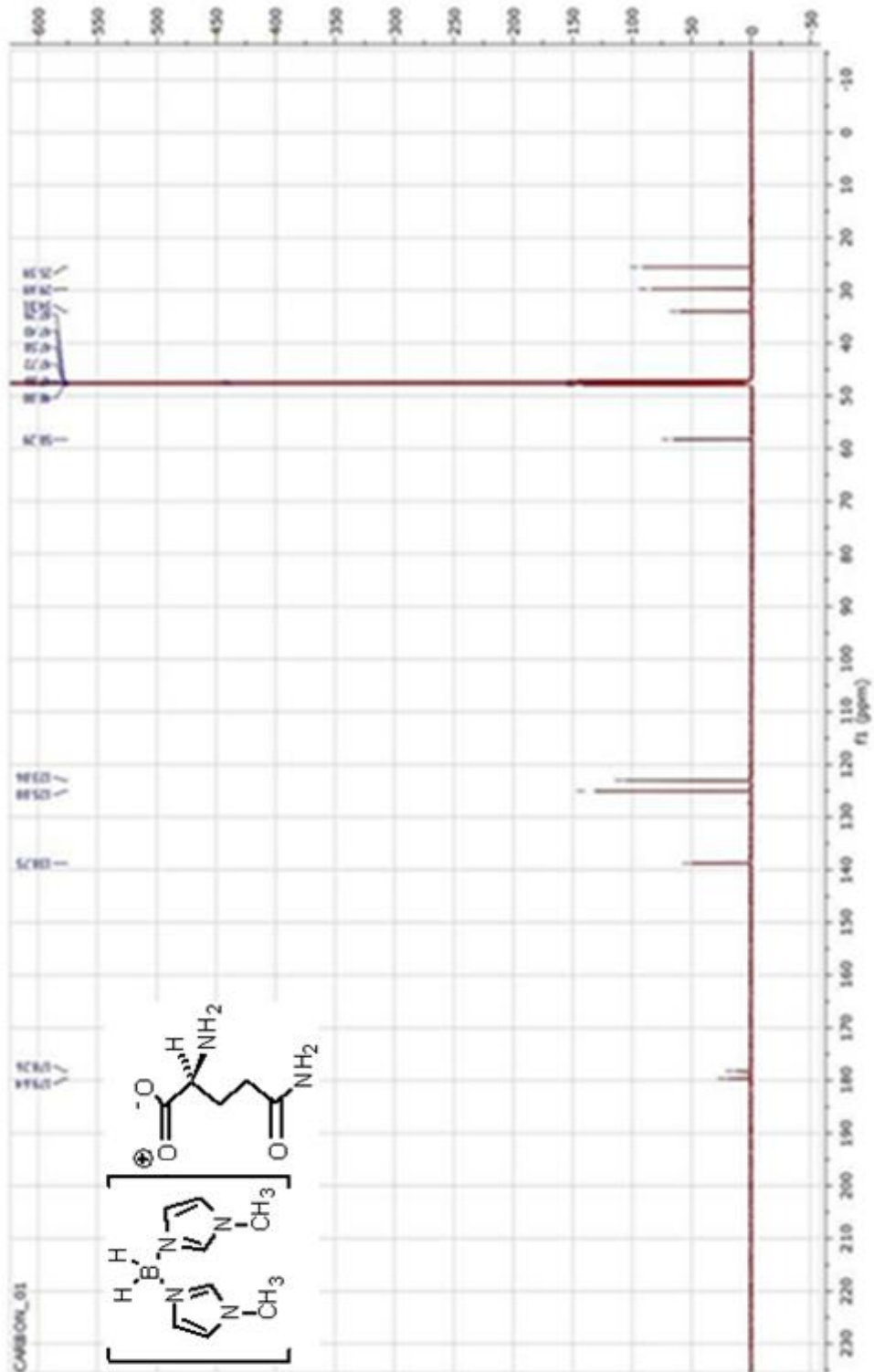
Şekil A.45: GG-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

A.47: GG-1 bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



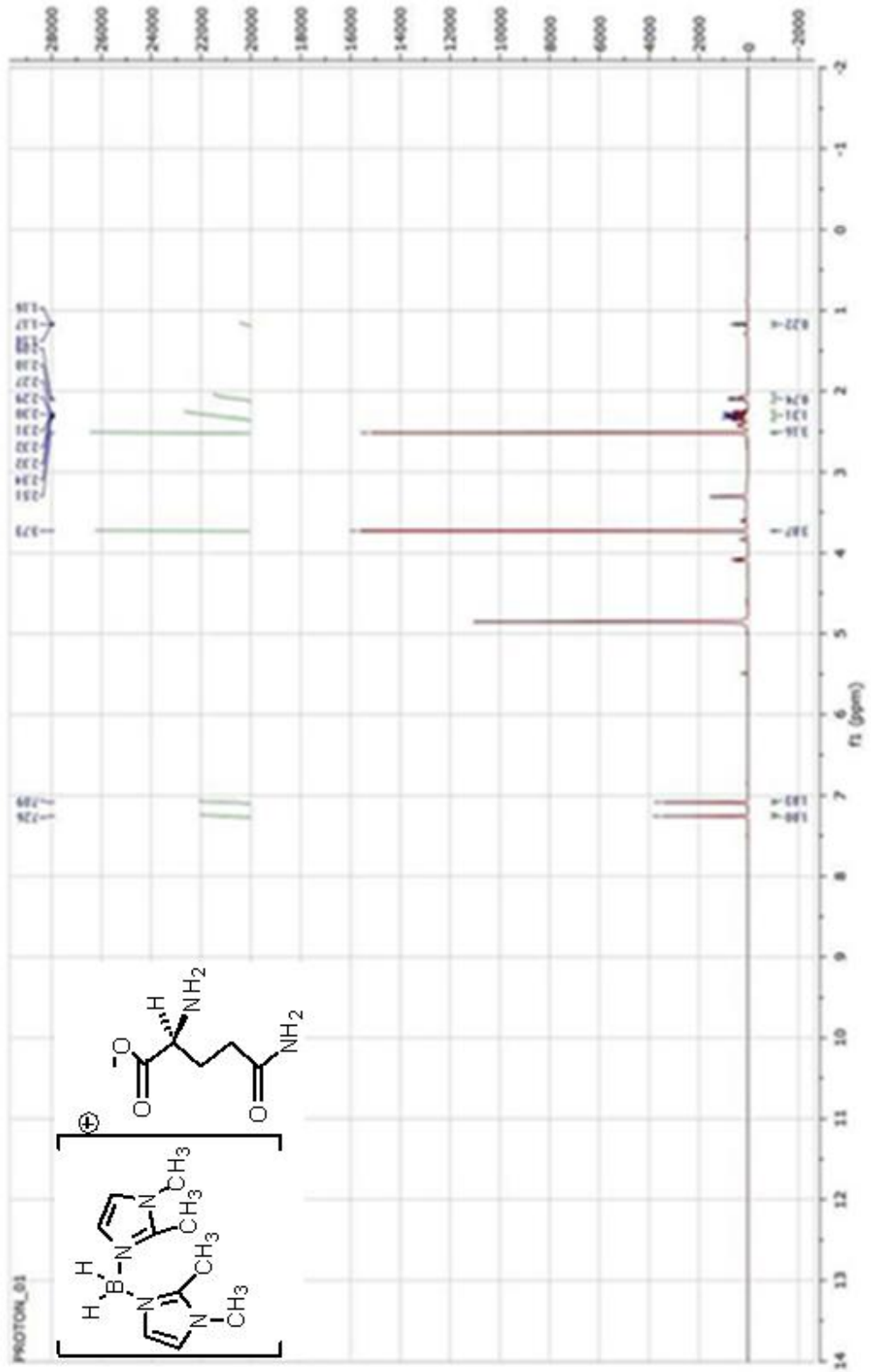
Şekil A.46: GG-1 bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.48: GG-1 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



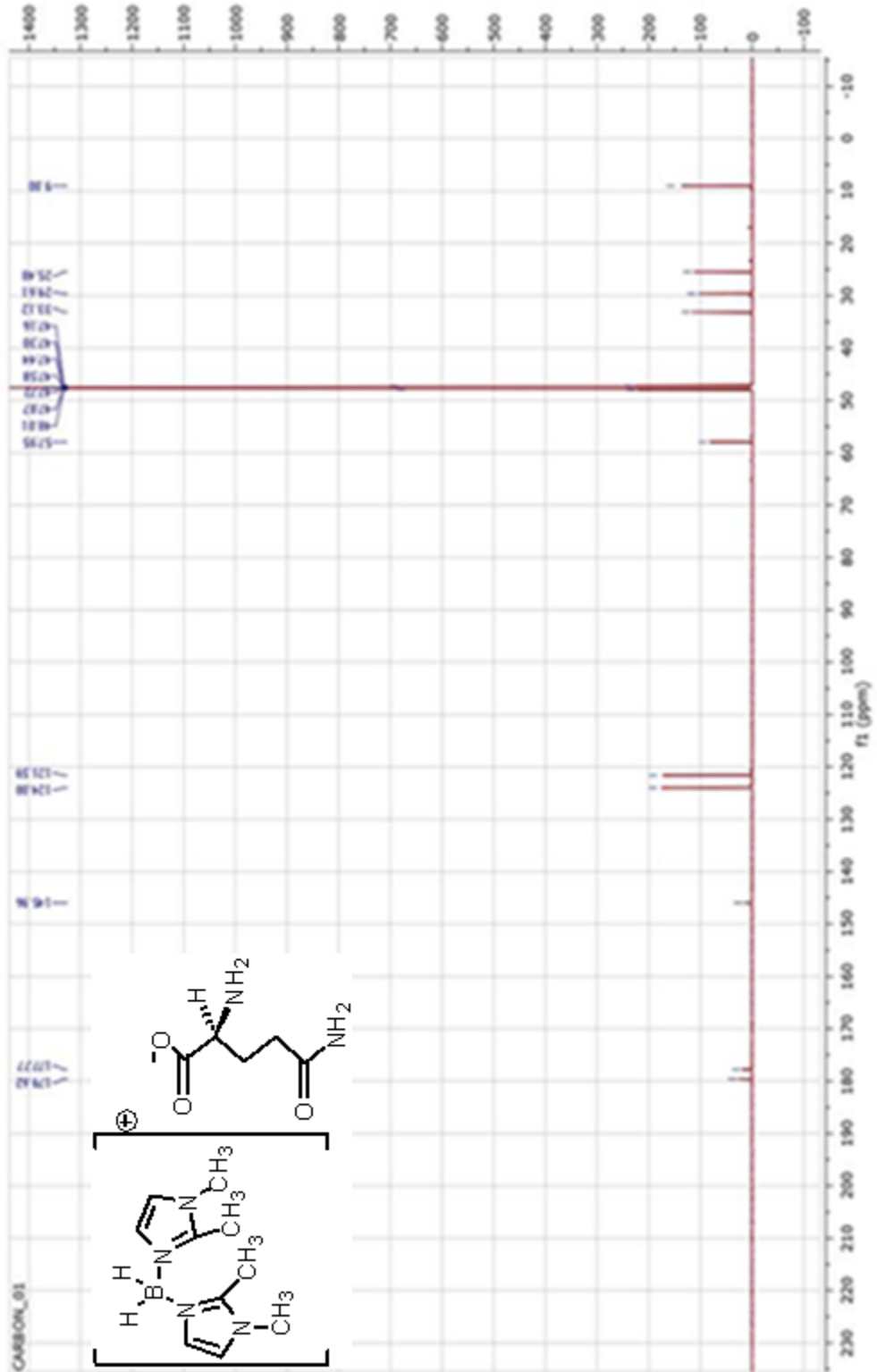
Şekil A.47: GG-1 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.50: GG-2 bileşinin ¹H-NMR spektrumu



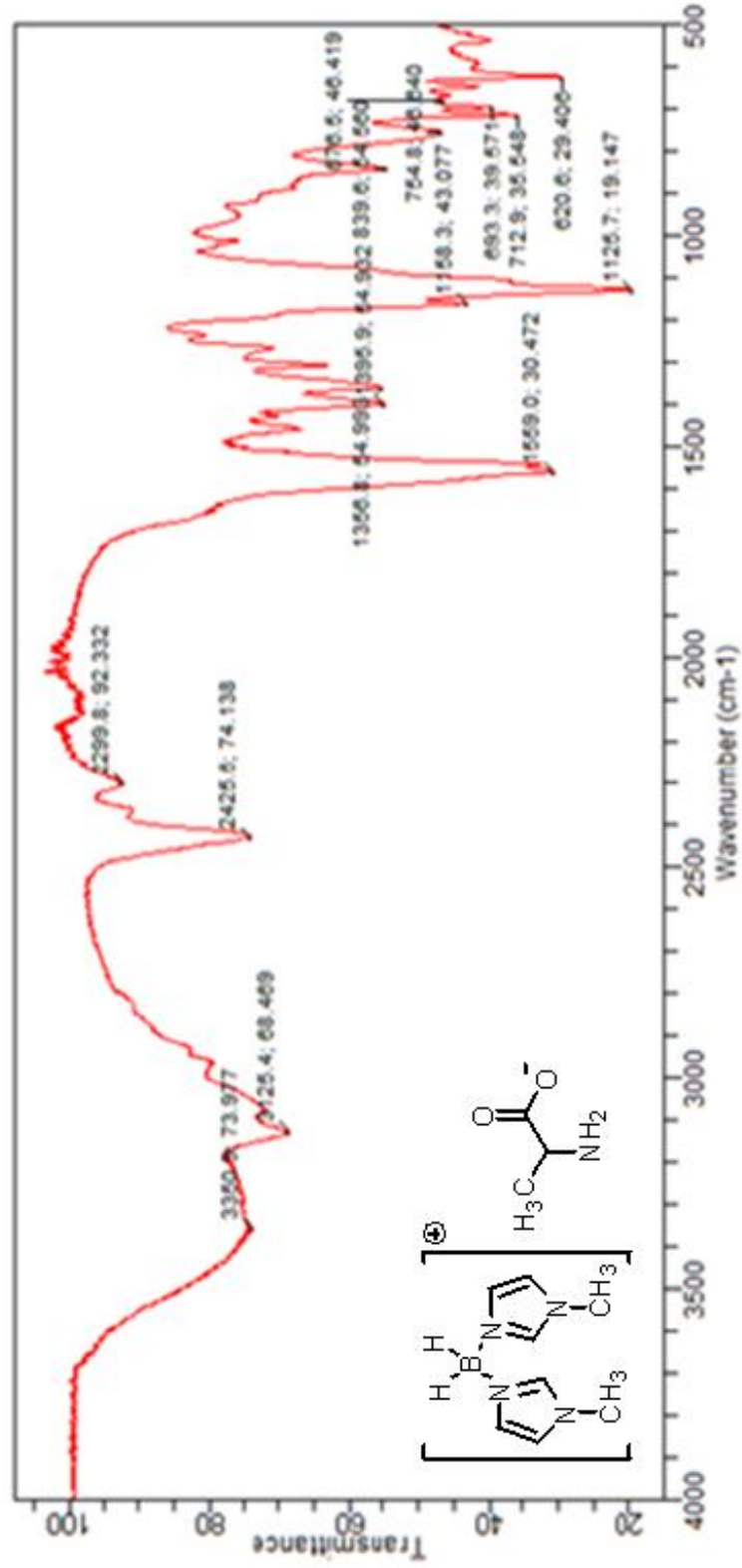
Şekil A.49: GG-2 bileşinin ¹H-NMR spektrumu.

A.51: GG-2 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



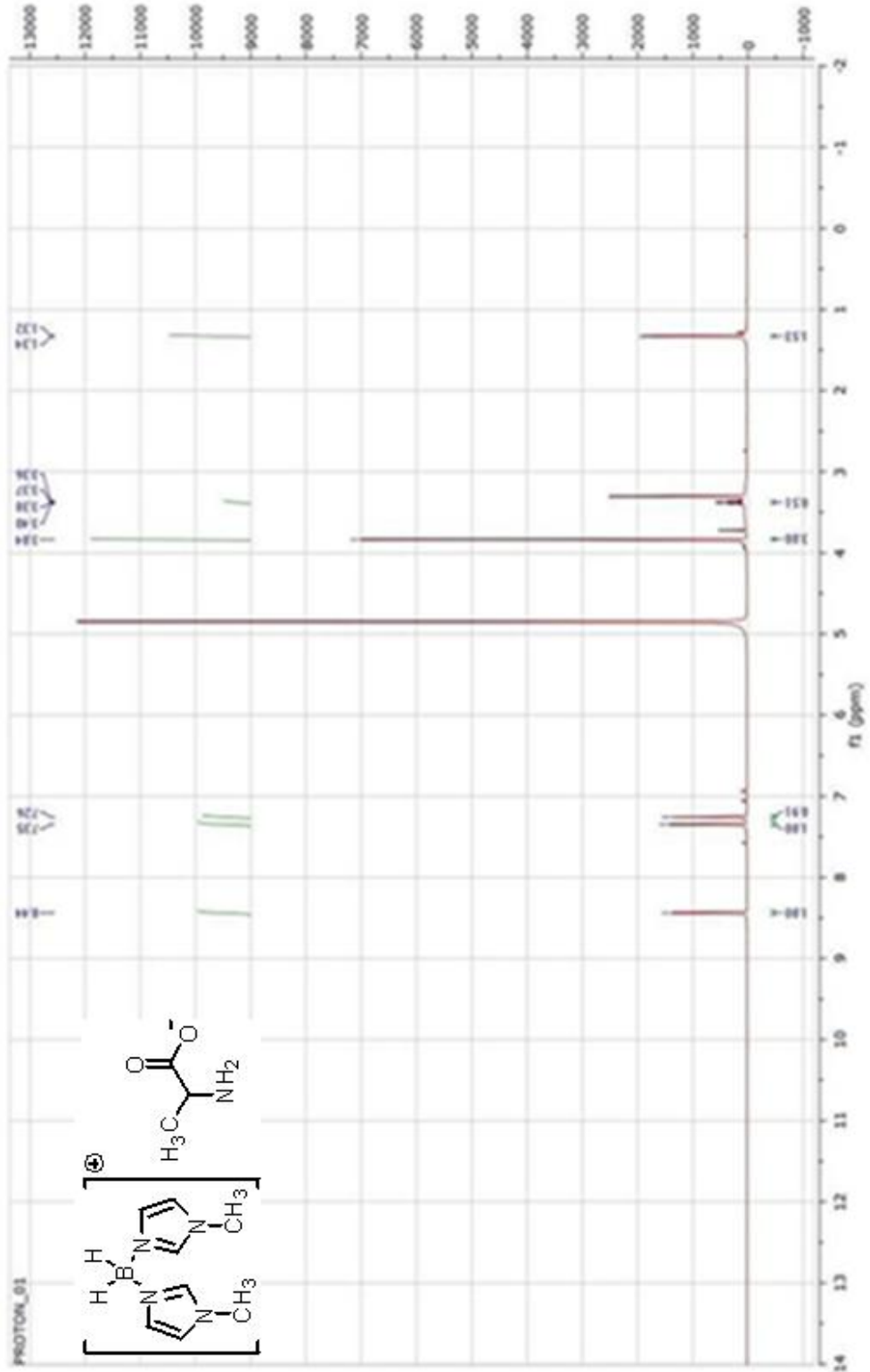
Şekil A.50: GG-2 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.52: GA-1 bileşinin FT-IR spektrumu



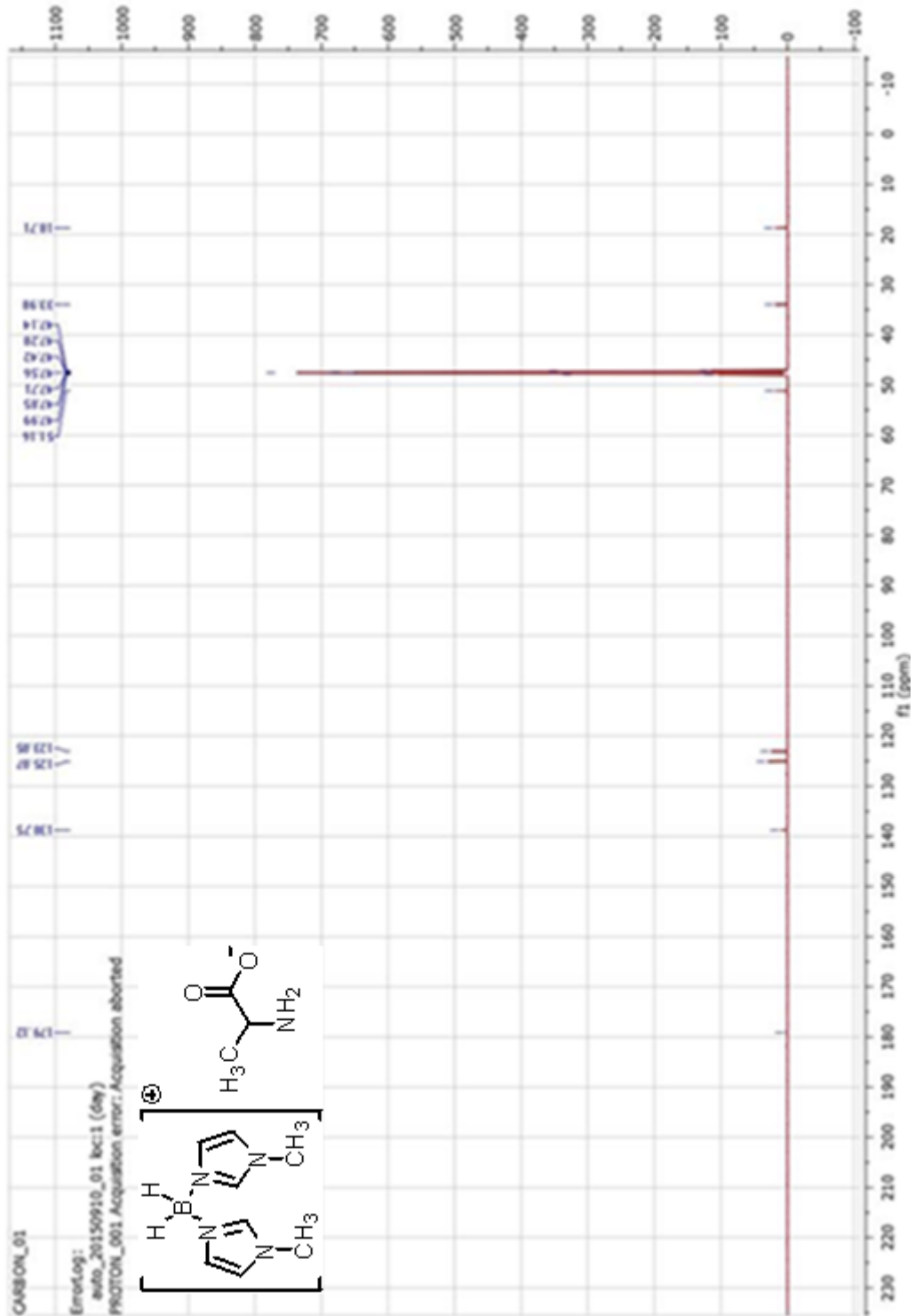
Şekil A.51: GA-1 bileşinin FT-IR spektrumu.

A.53: GA-1 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



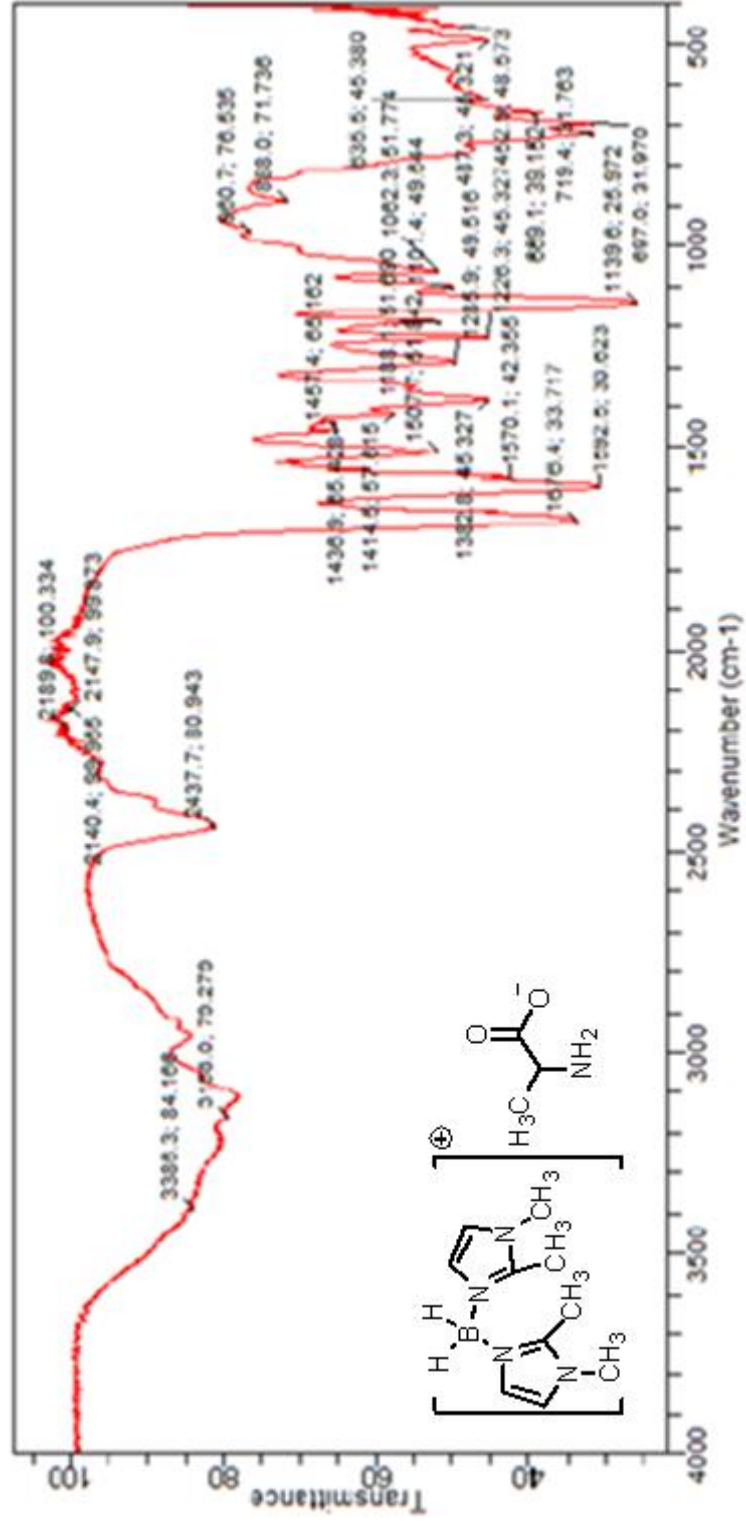
Şekil A.52: GA-1 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.54: GA-1 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



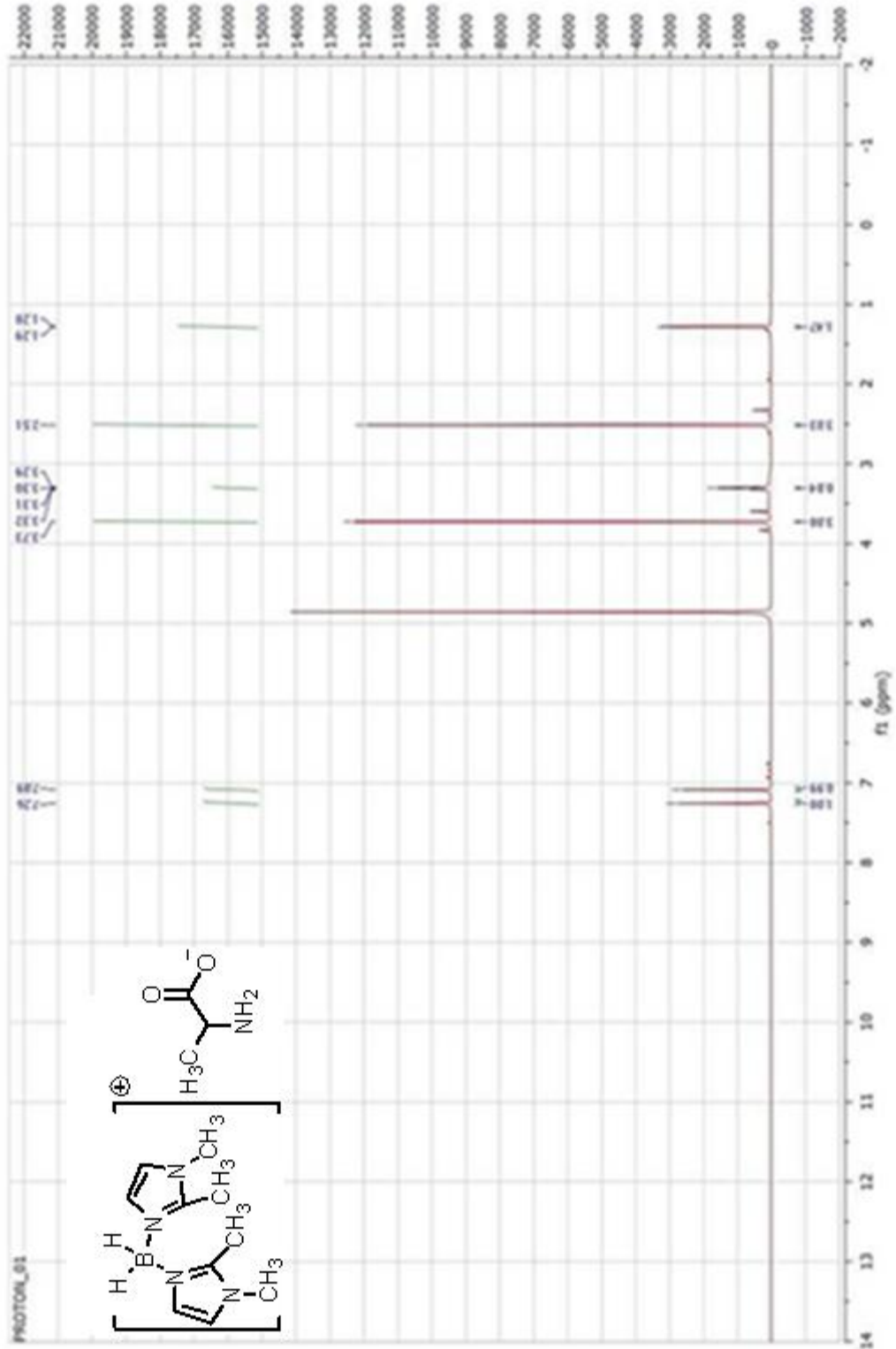
Şekil A.53: GA-1 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.55: GA-2 bileşinin FT-IR spektrumu



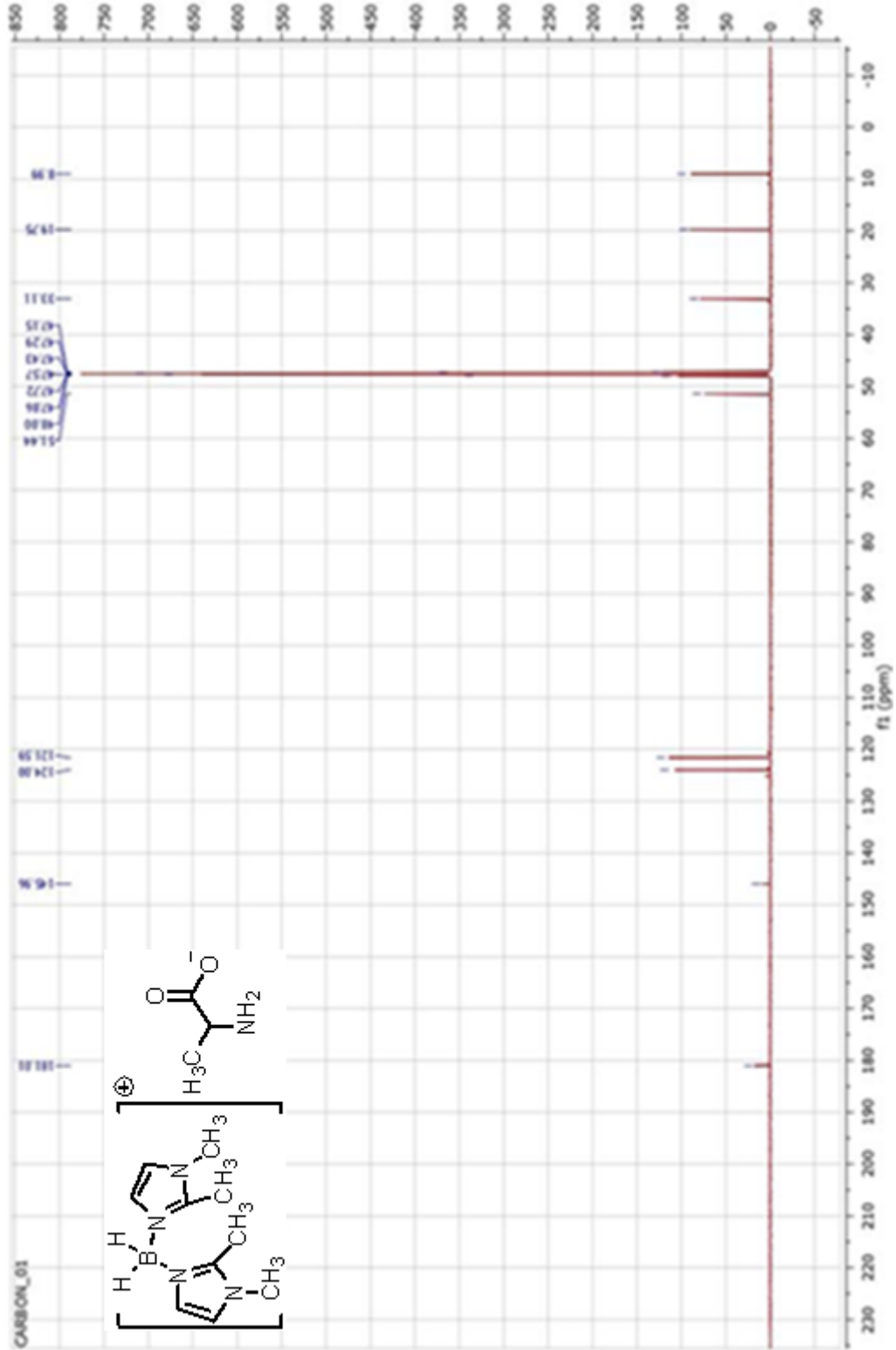
Şekil A.54: GA-2 bileşinin FT-IR spektrumu.

A.56: GA-2 bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



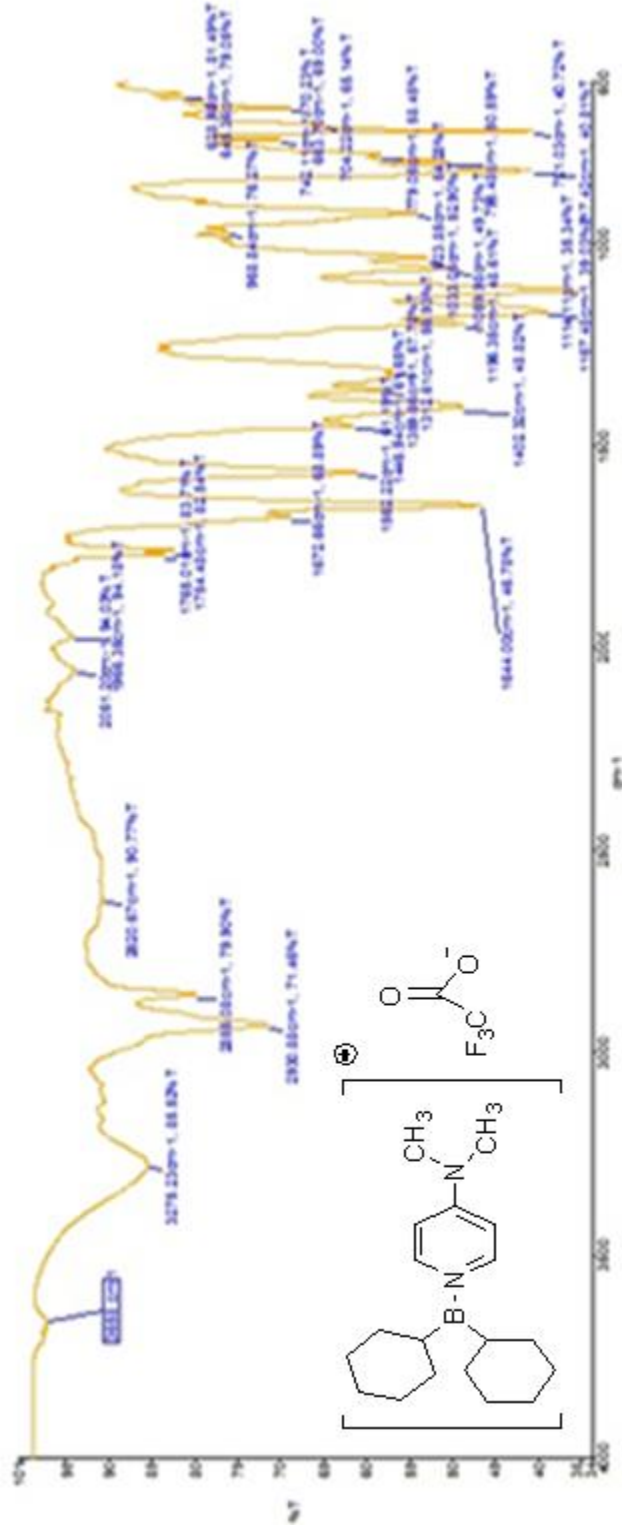
Şekil A.55: GA-2 bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.57: GA-2 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



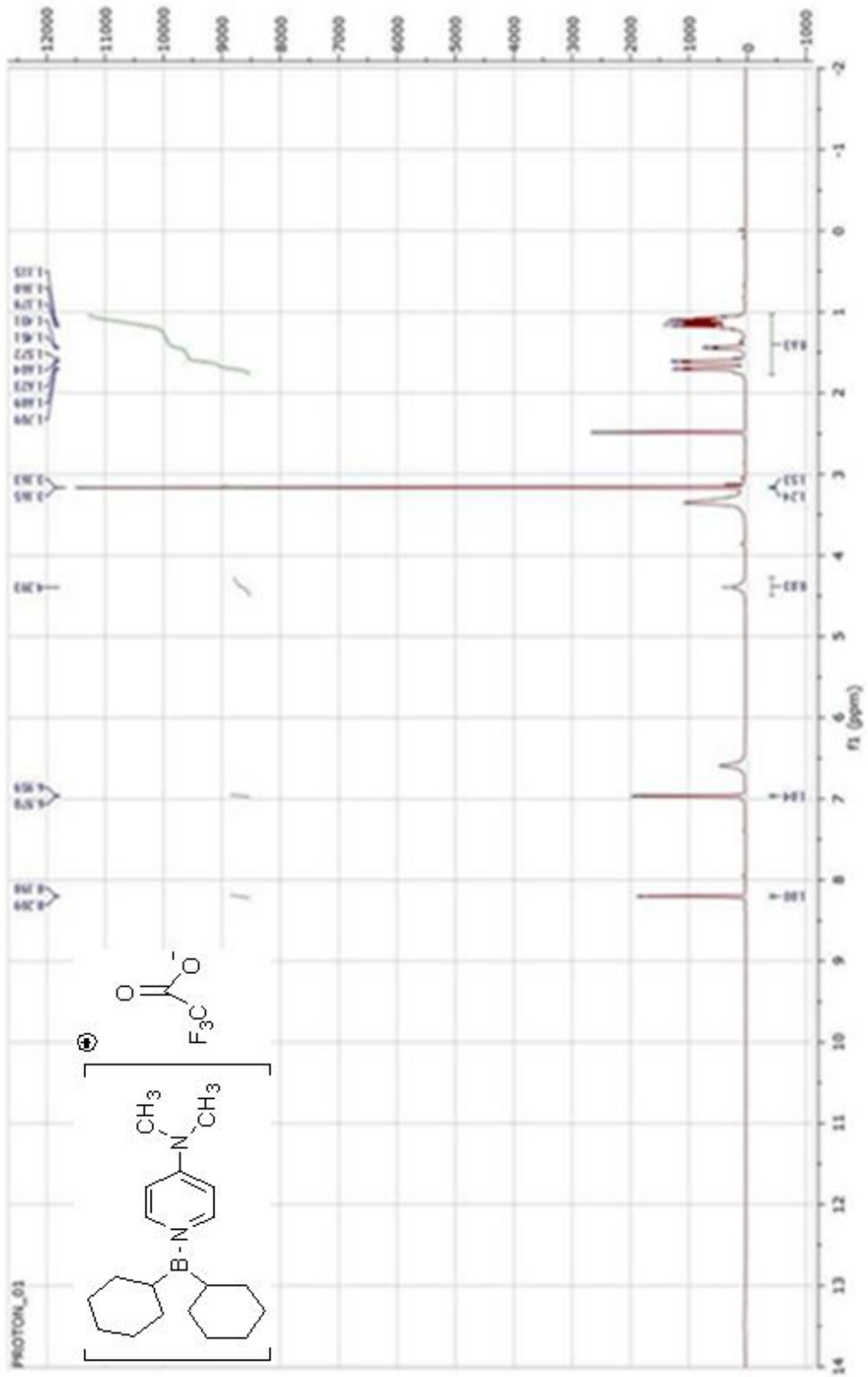
Şekil A.56: GA-2 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.58: EK-1 bileşinin FT-IR spektrumu



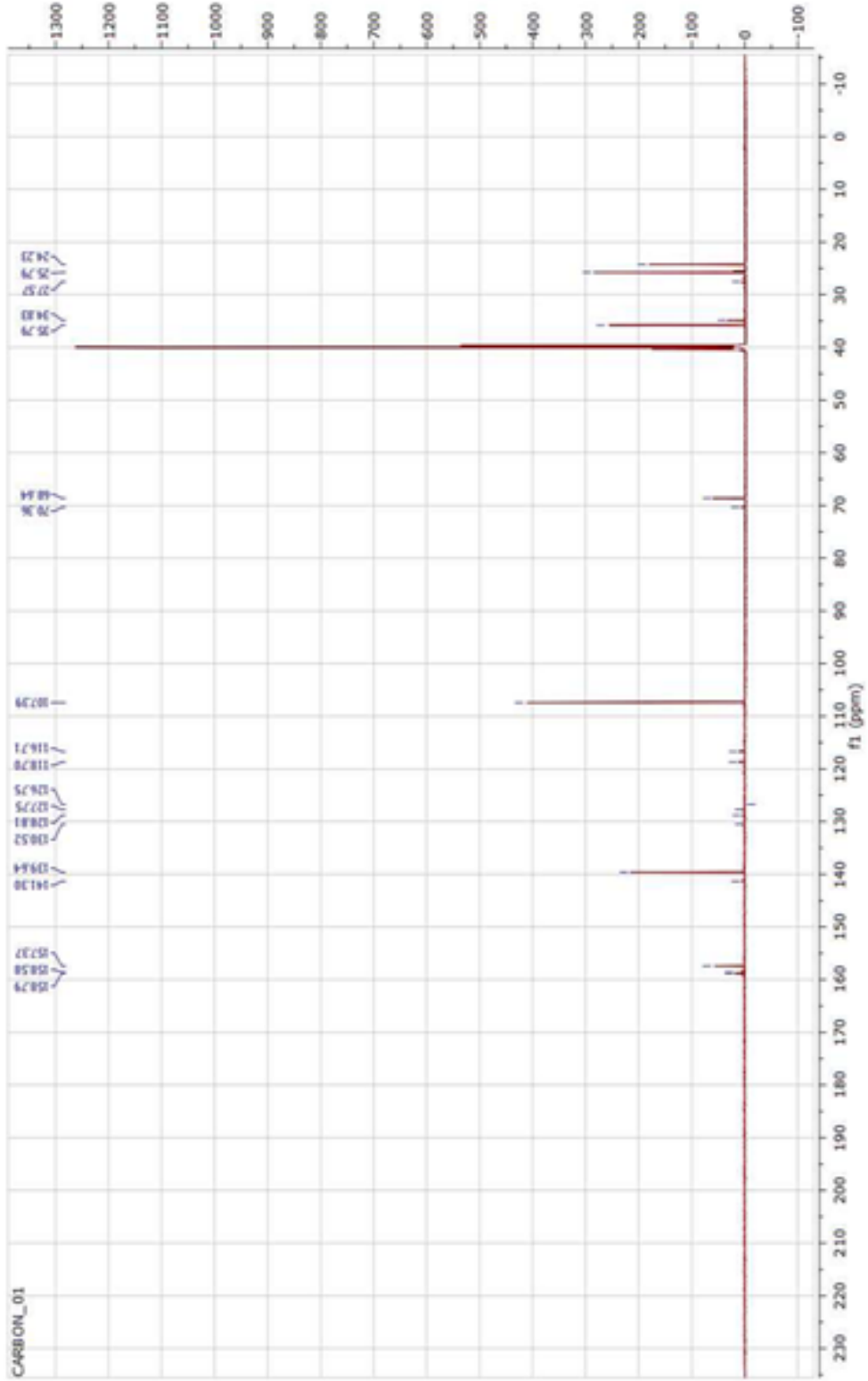
Şekil A.57: EK-1 bileşinin FT-IR spektrumu.

A.59: EK-1 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



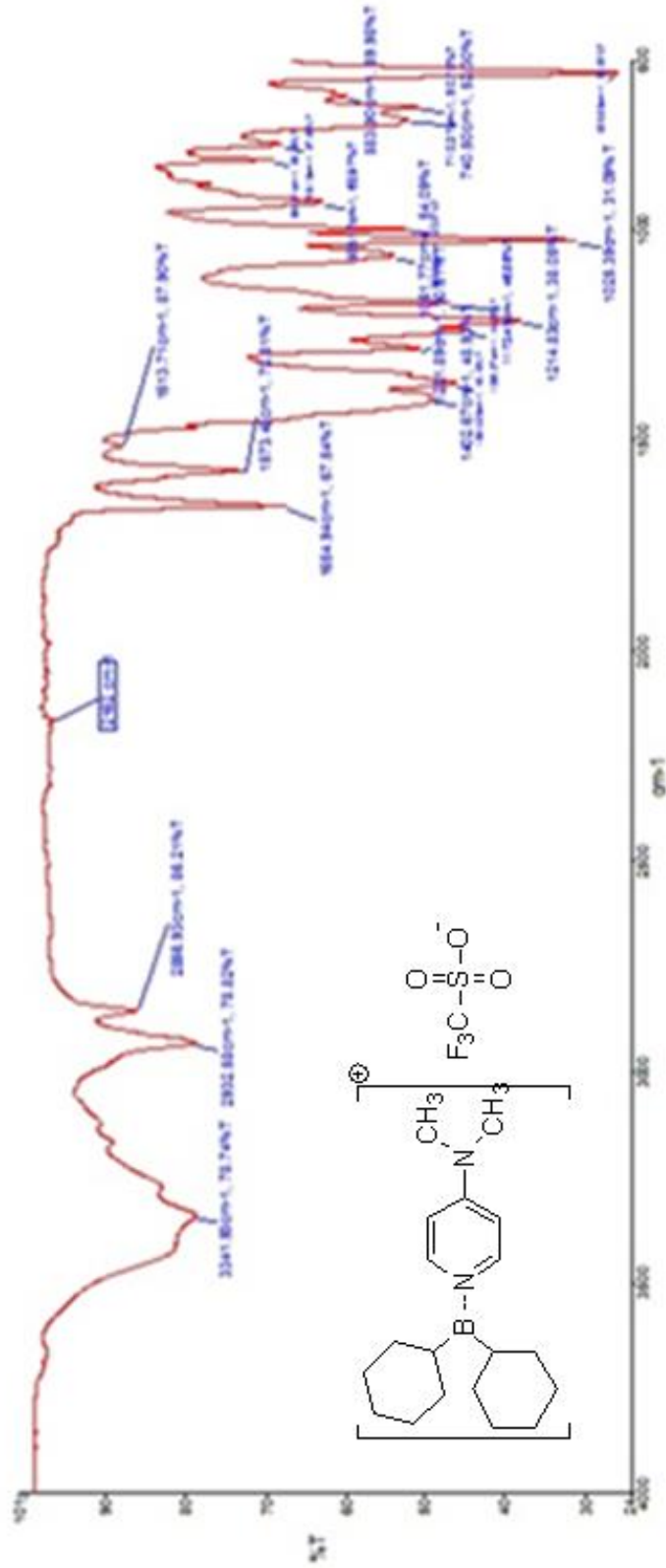
Şekil A.58: EK-1 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.60: EK-1 bileşinin ^{13}C -NMR spektrumu



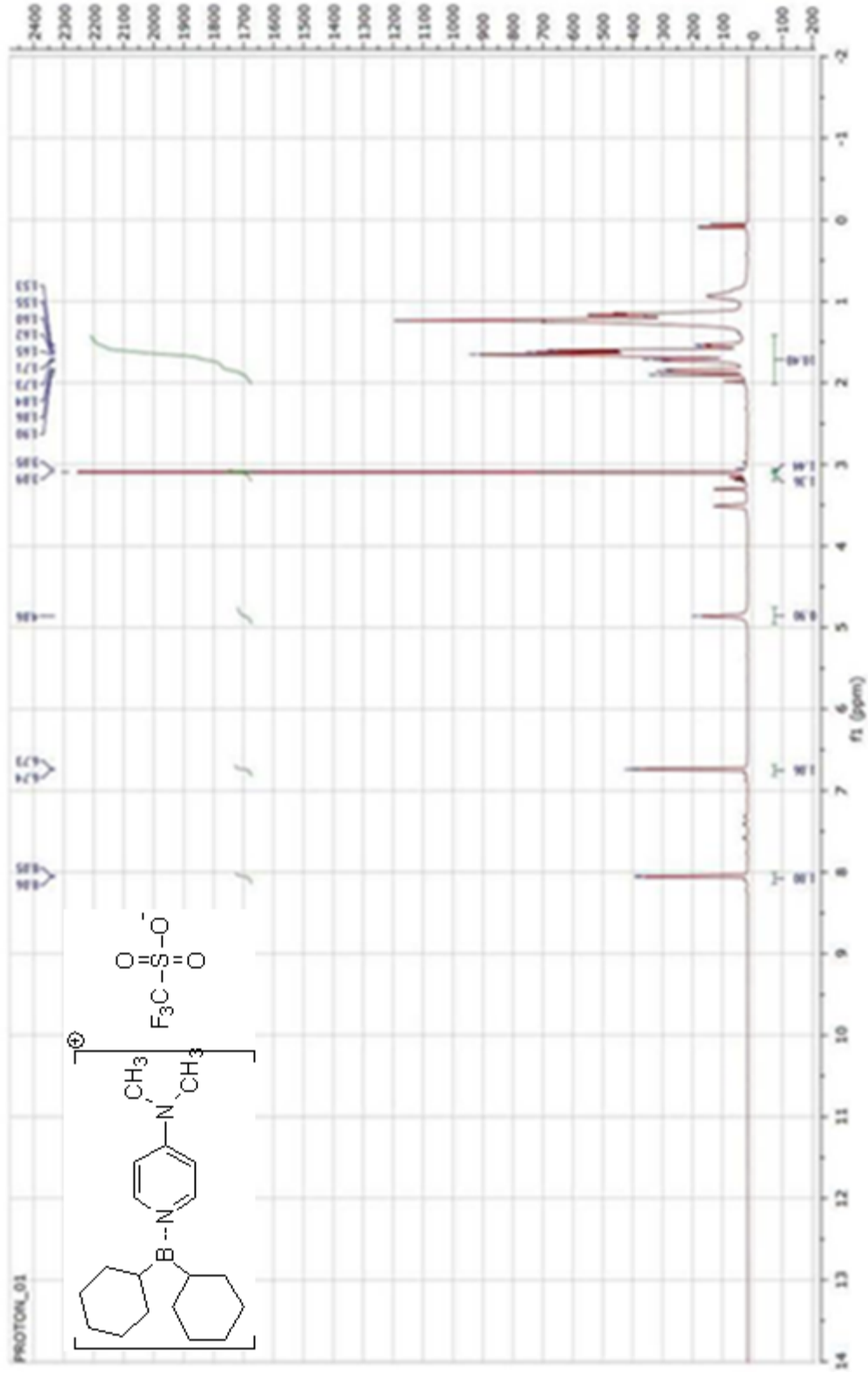
Şekil A.59: EK-1 bileşinin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.61: EK-4 bileşinin FT-IR spektrumu



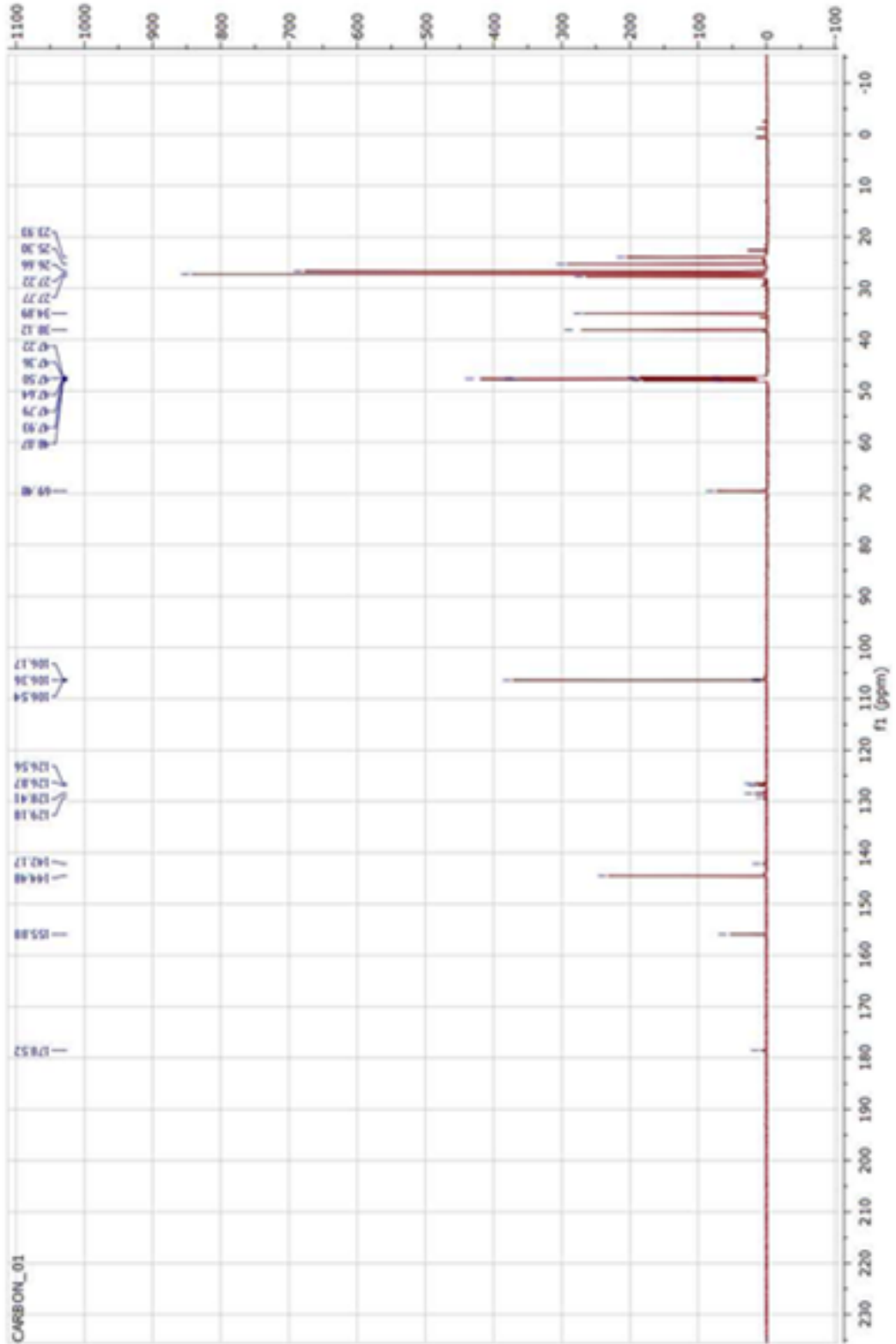
Şekil A.60: EK-4 bileşinin FT-IR spektrumu.

A.62: EK-4 bileşinin $^1\text{H-NMR}$ pektrumu



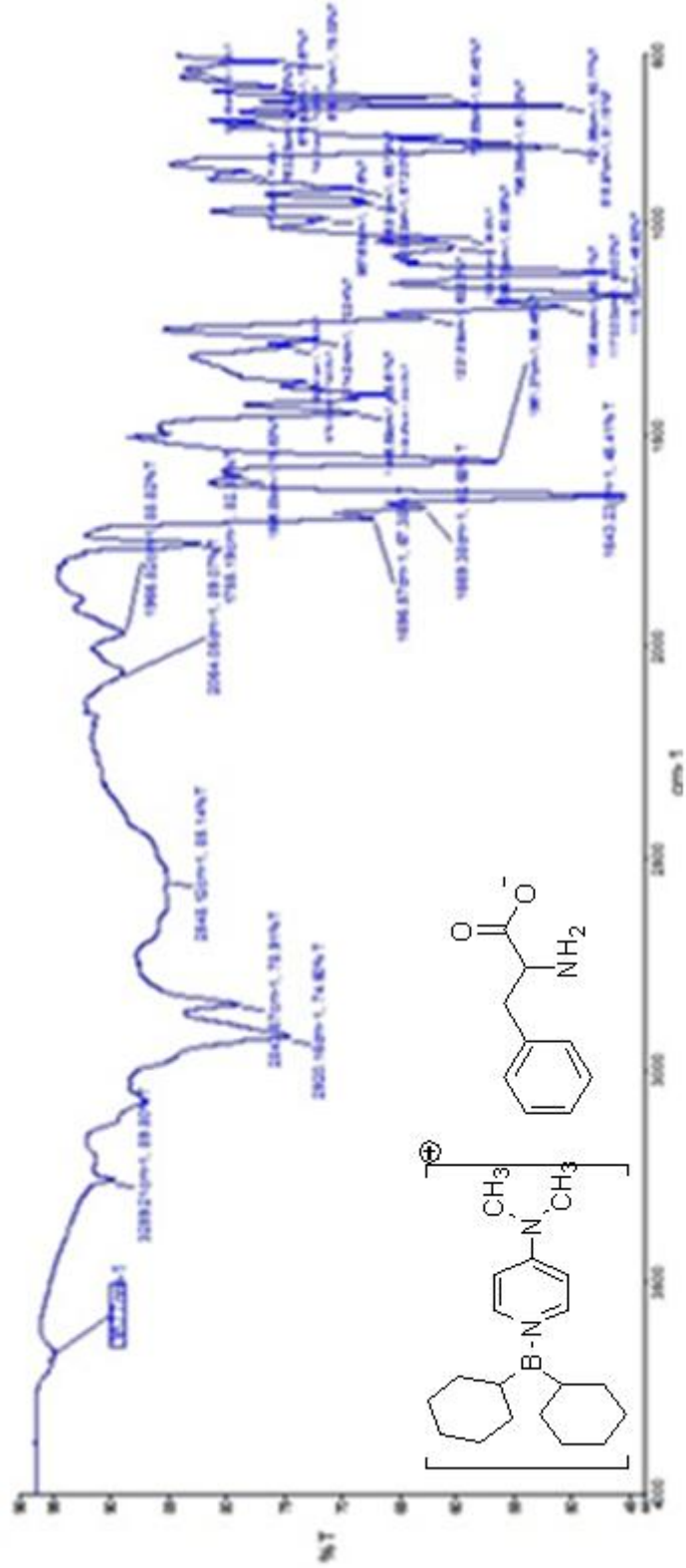
Şekil A.61: EK-4 bileşinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.63: EK-4 bileşinin ^{13}C -NMR spektrumu



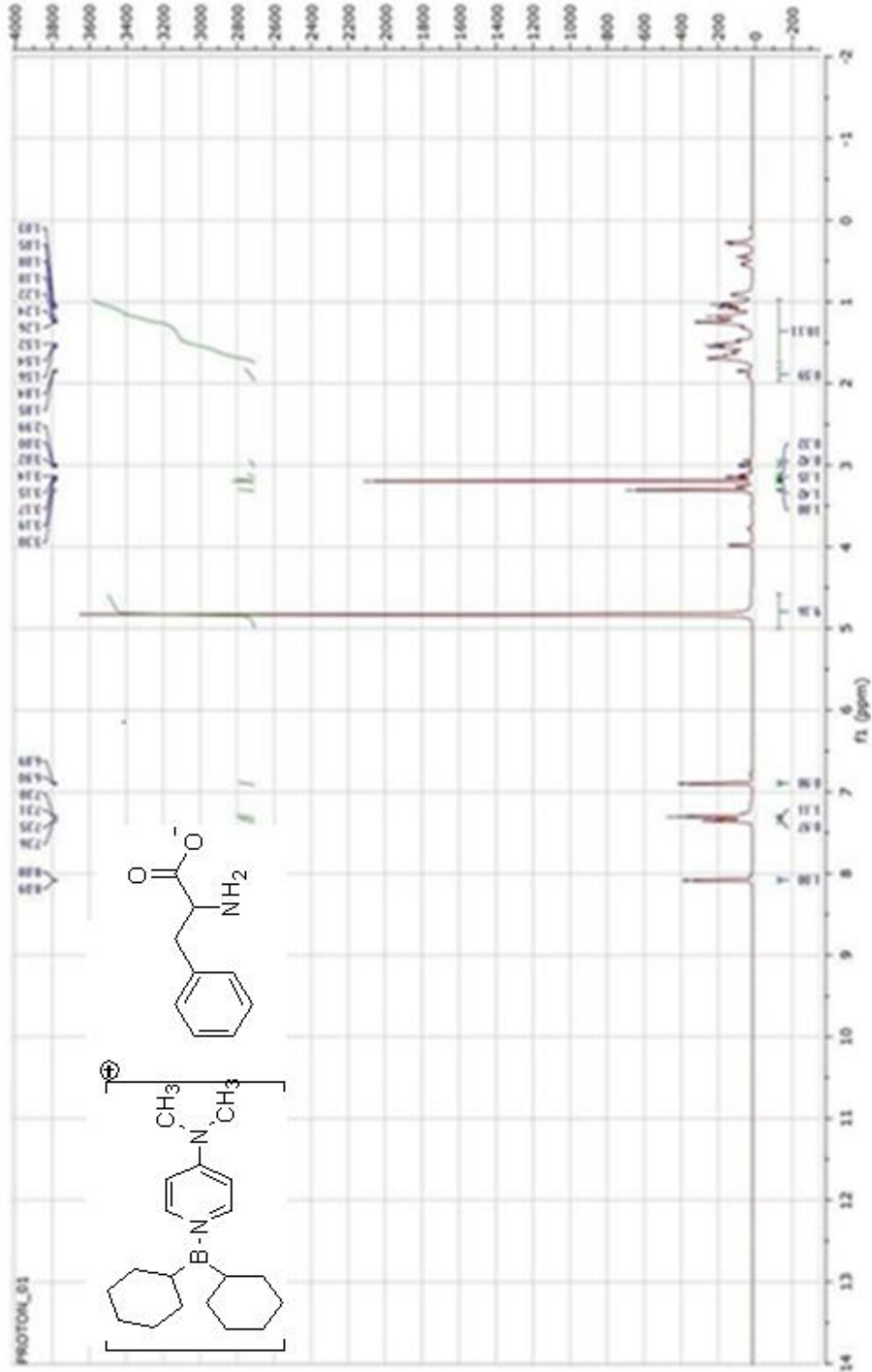
Şekil A.62: EK-4 bileşinin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.64: EF-1 bileşğinin FT-IR spektrumu



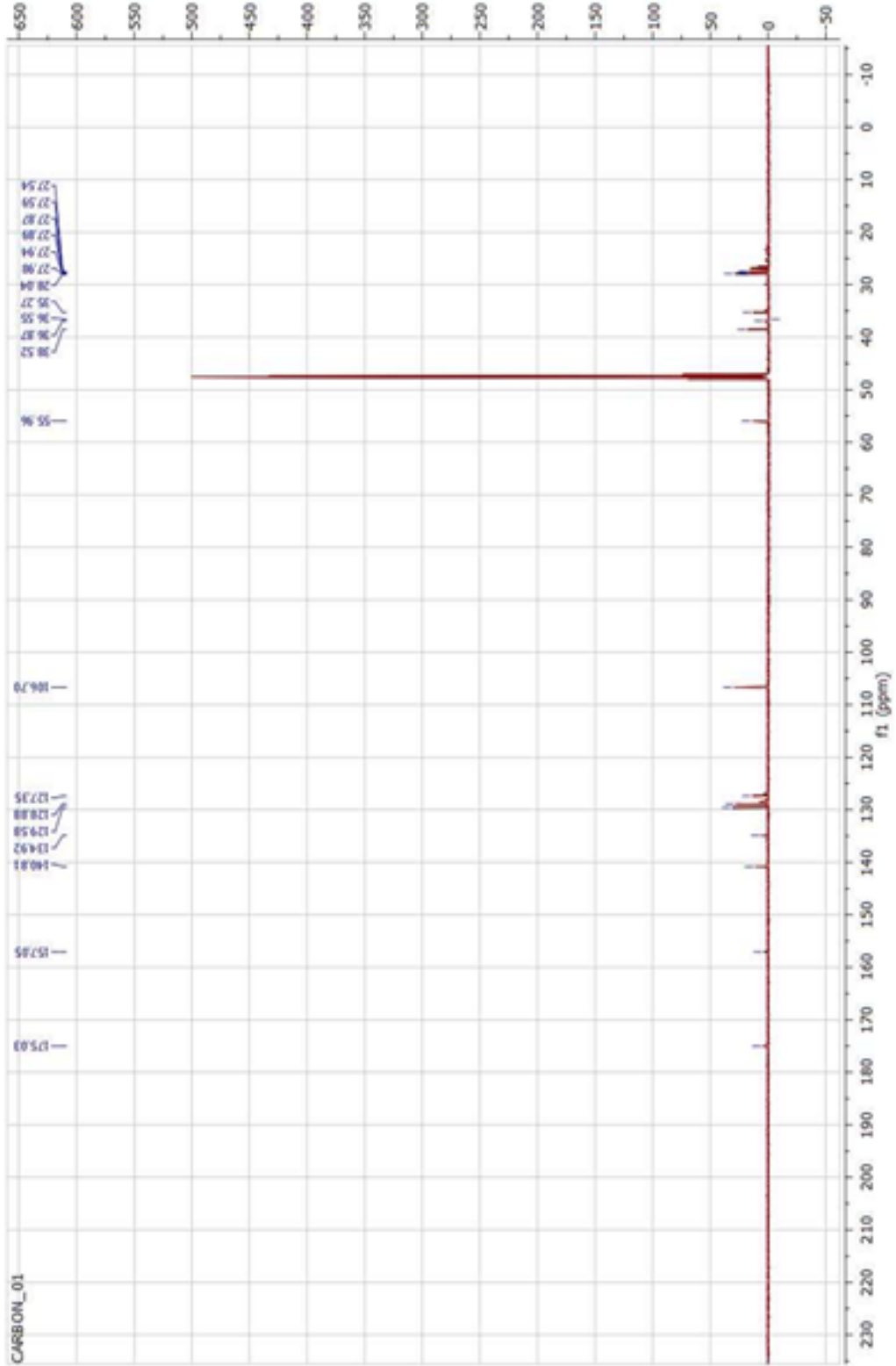
Şekil A.63: EF-1 bileşğinin FT-IR spektrumu.

A.65: EF-1 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



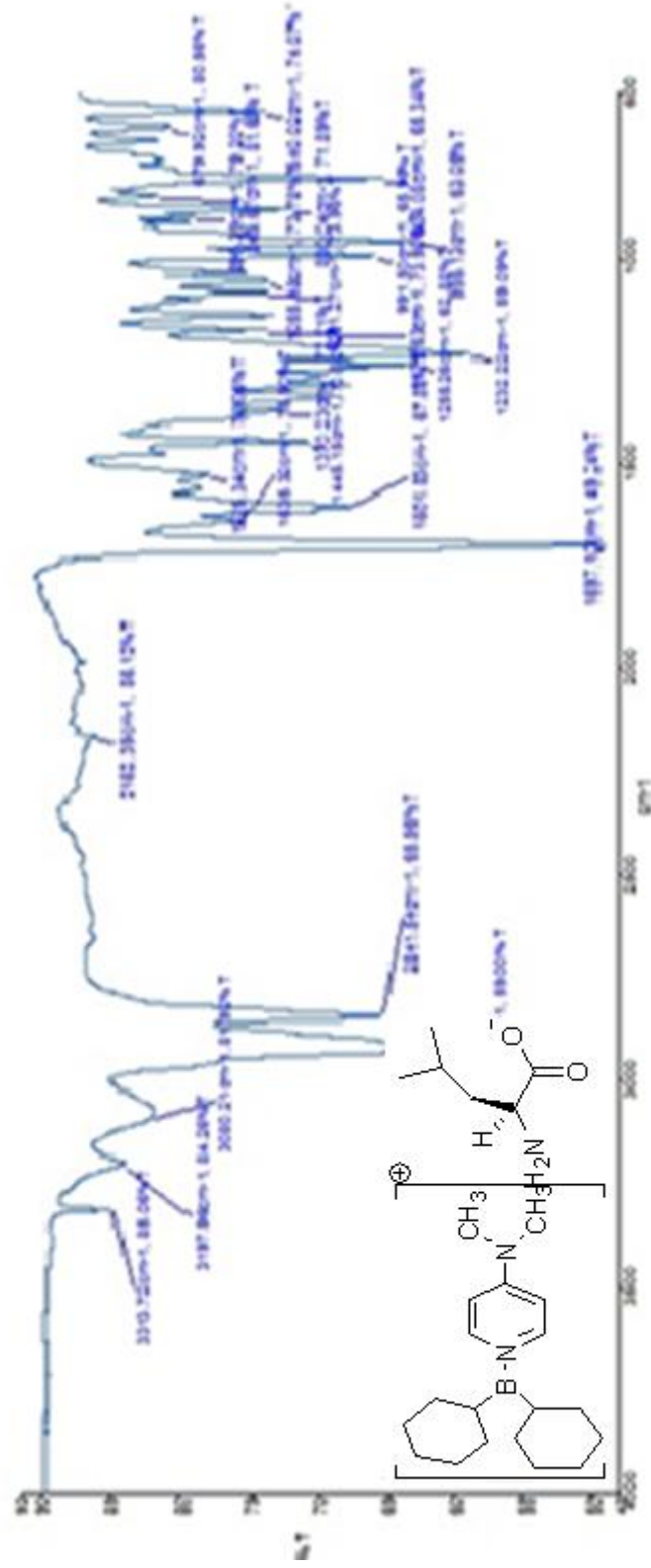
Şekil A.64: EF-1 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.66: EF-1 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



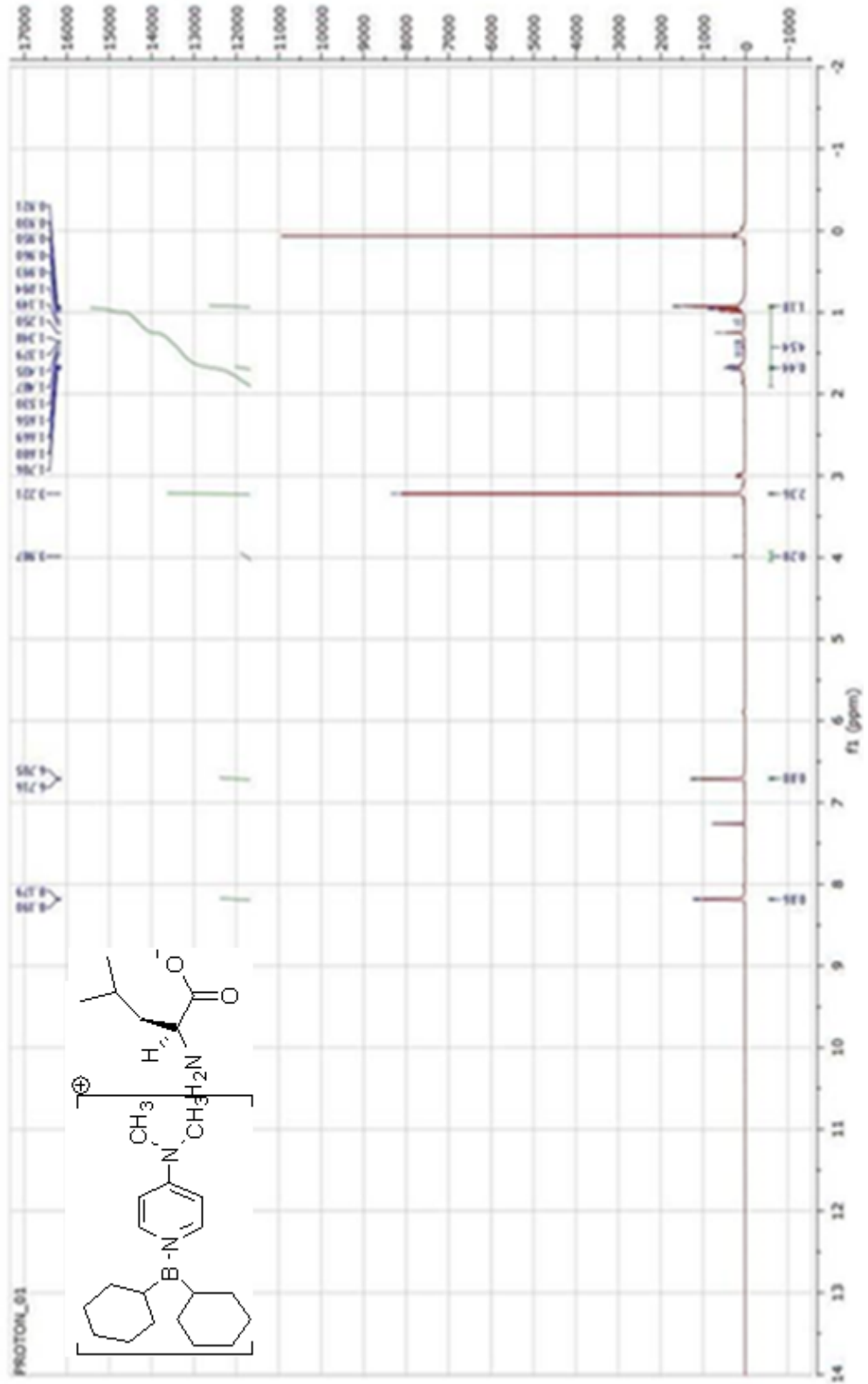
Şekil A.65: EF-1 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.67: EL-1 bileşinin FT-IR spektrumu



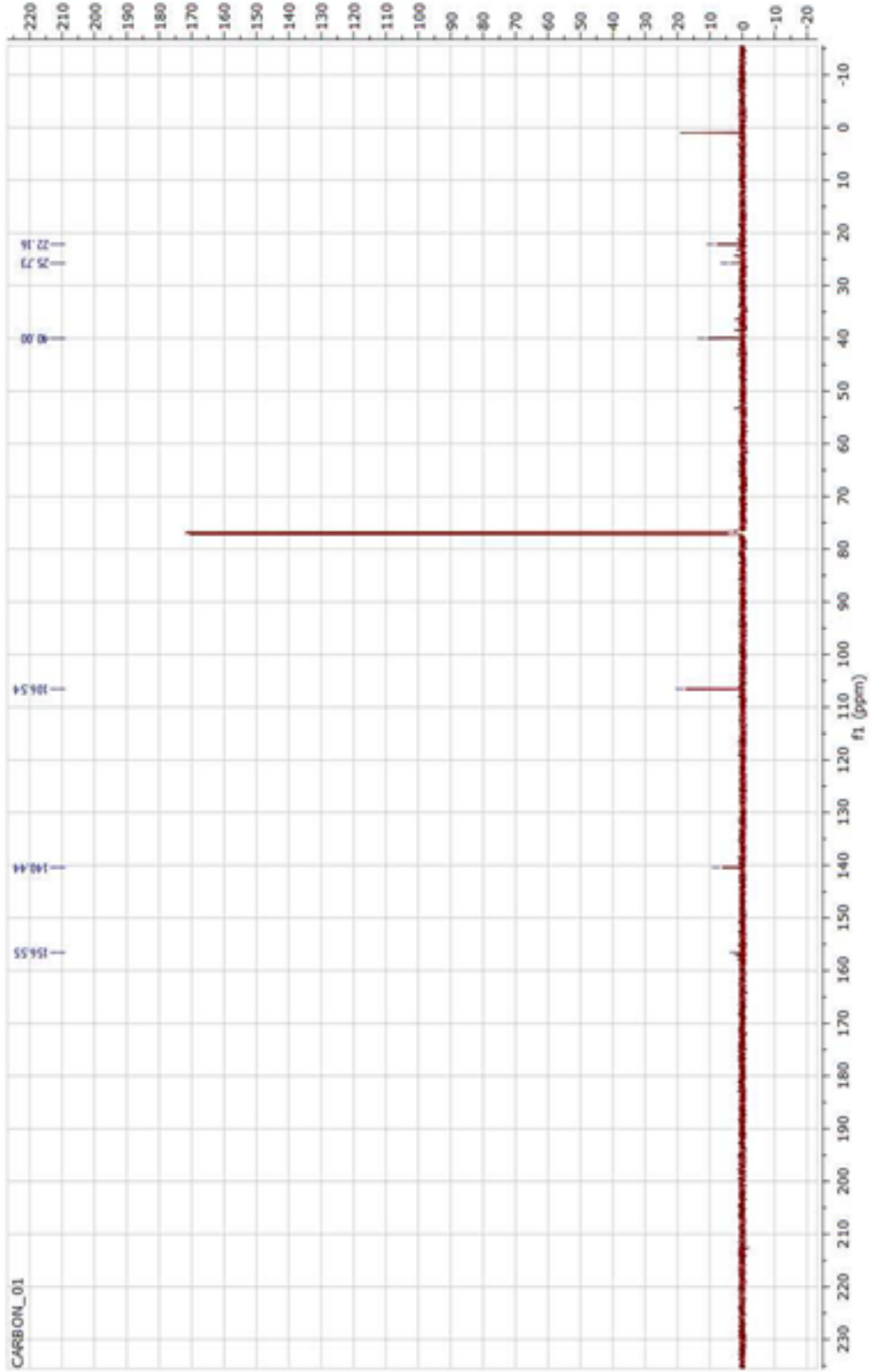
Şekil A.66: EL-1 bileşinin FT-IR spektrumu.

A.68: EL-1 bileşğinin ¹H-NMR spektrumu



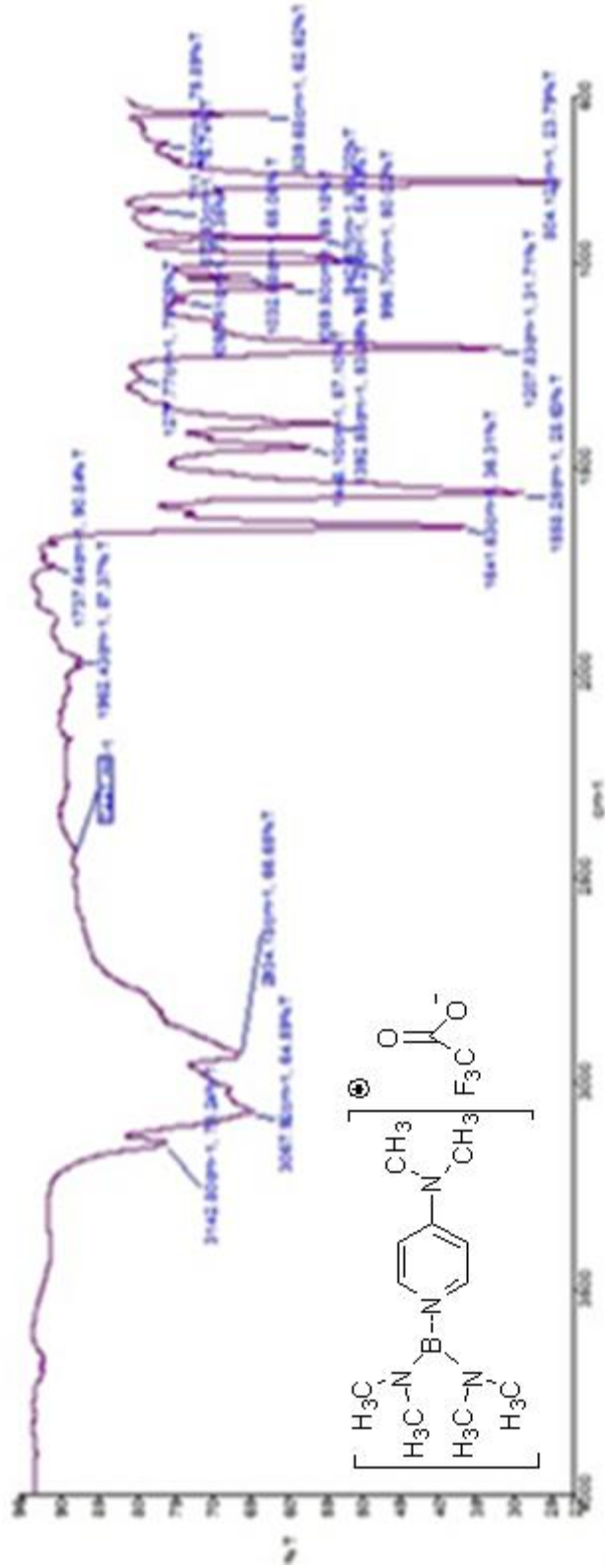
Şekil A.67: EL-1 bileşğinin ¹H-NMR spektrumu.

A.69: EL-1 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



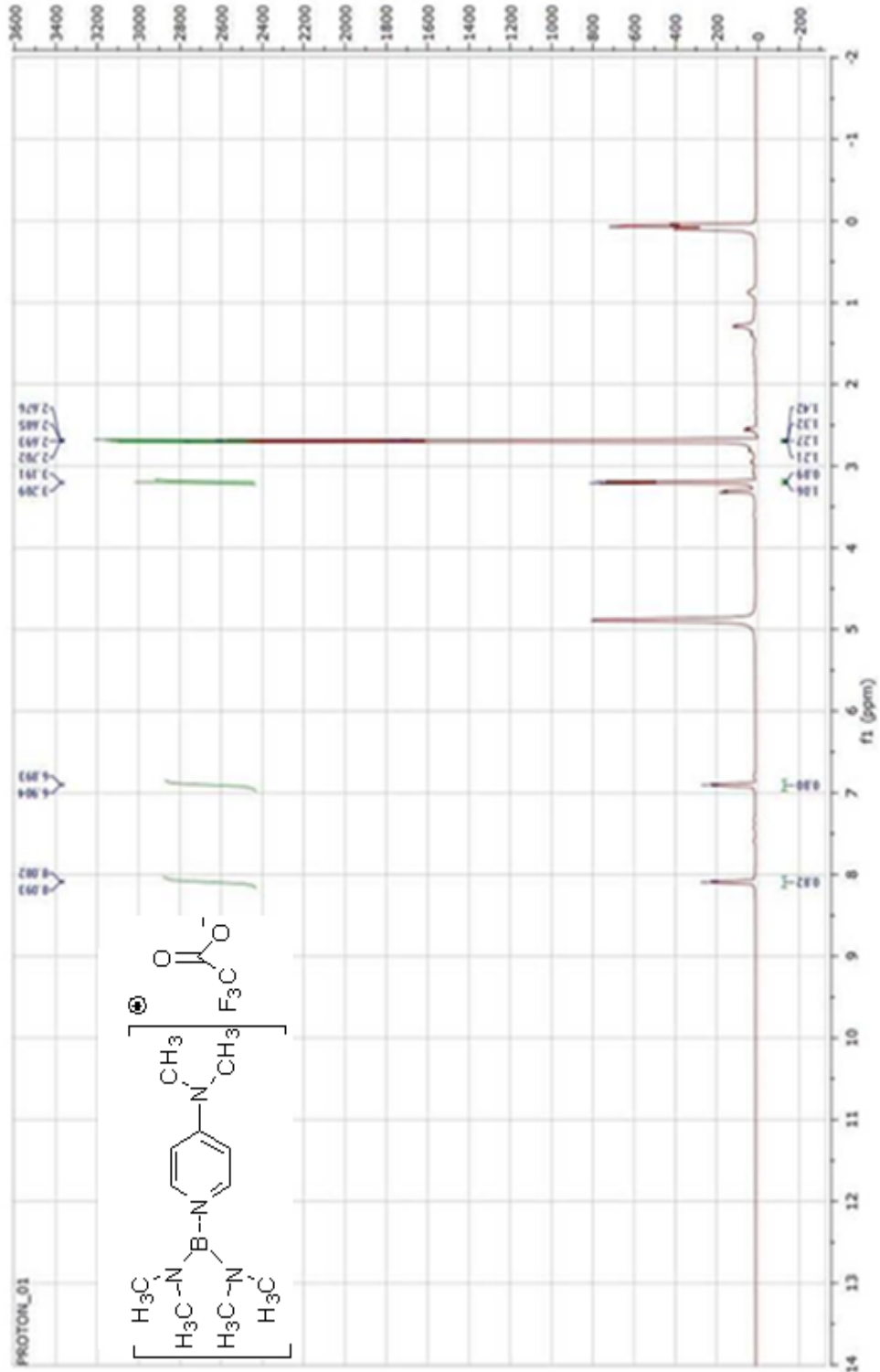
Şekil A.68: EL-1 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.70: ES-1 bileşiminin FT-IR spektrumu



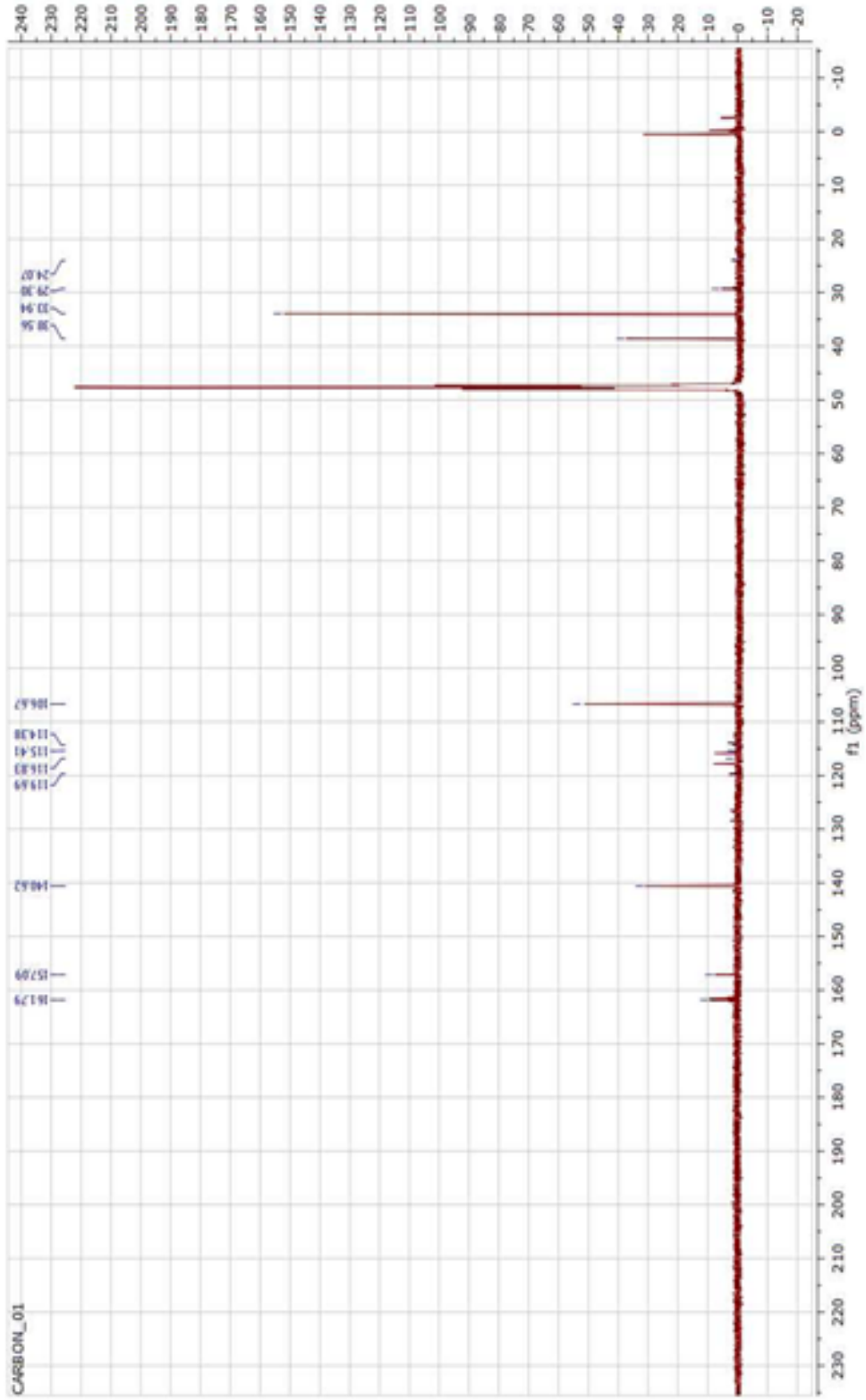
Şekil A.69: ES-1 bileşiminin FT-IR spektrumu.

A.71: ES-1 bileşğinin ¹H-NMR spektrumu



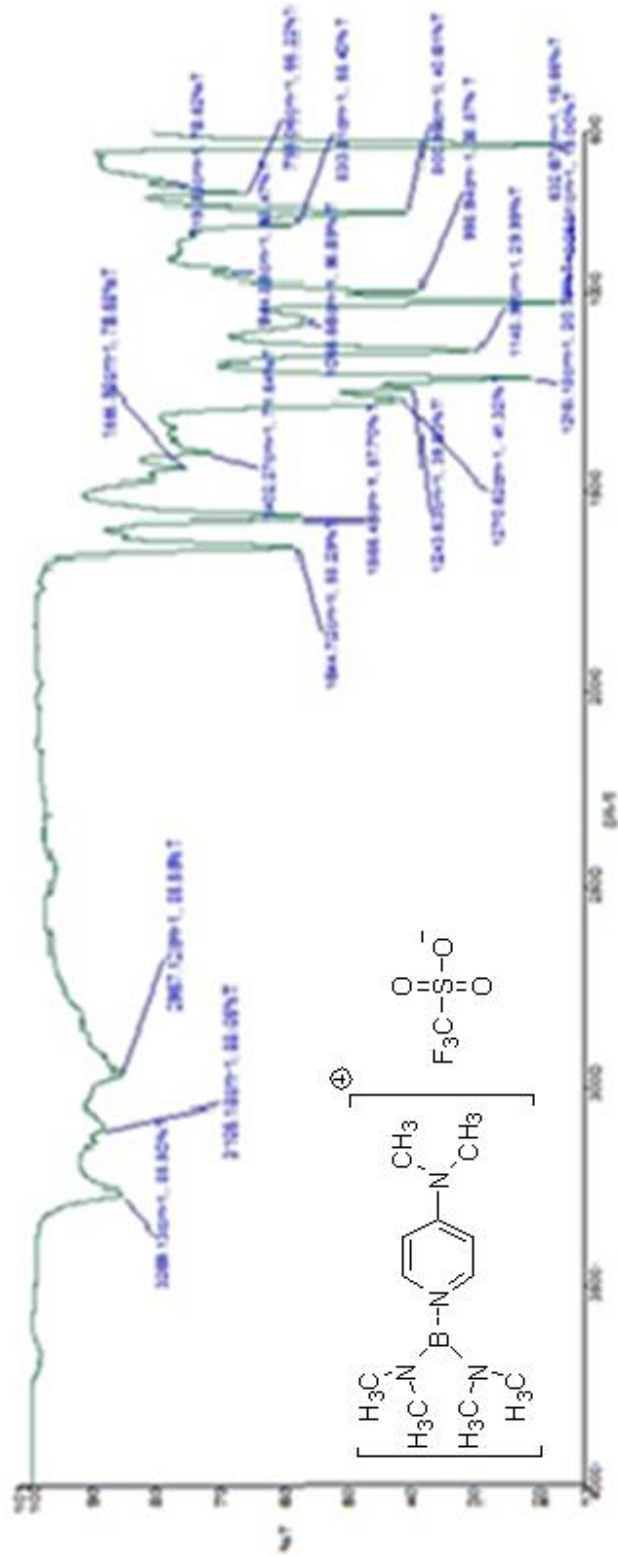
Şekil A.70: ES-1 bileşğinin ¹H-NMR spektrumu.

A.72: ES-1 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



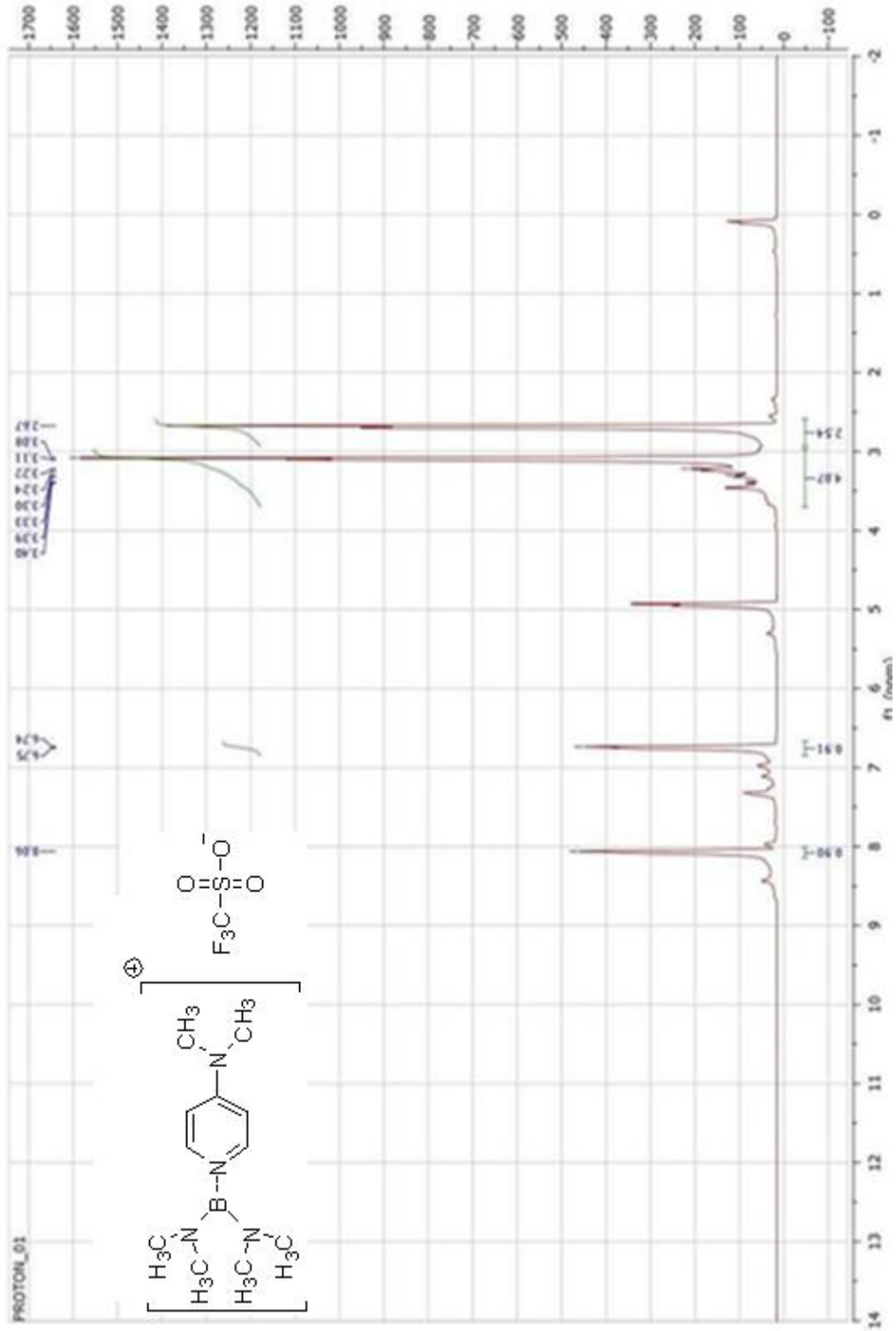
Şekil A.71: ES-1 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.73: ES-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu



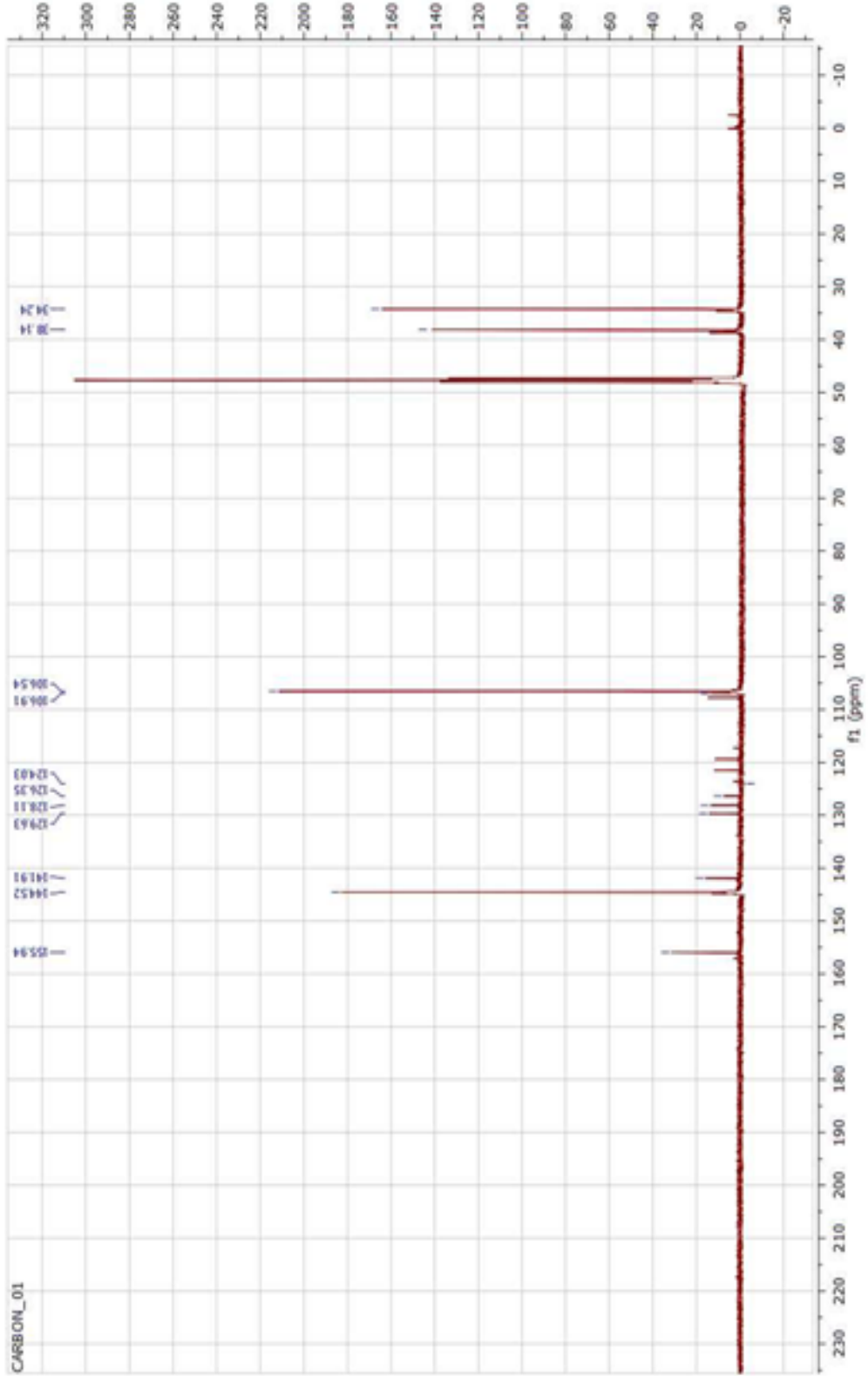
Şekil A.72: ES-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

A.74: ES-4 bileşğinin ¹H-NMR spektrumu



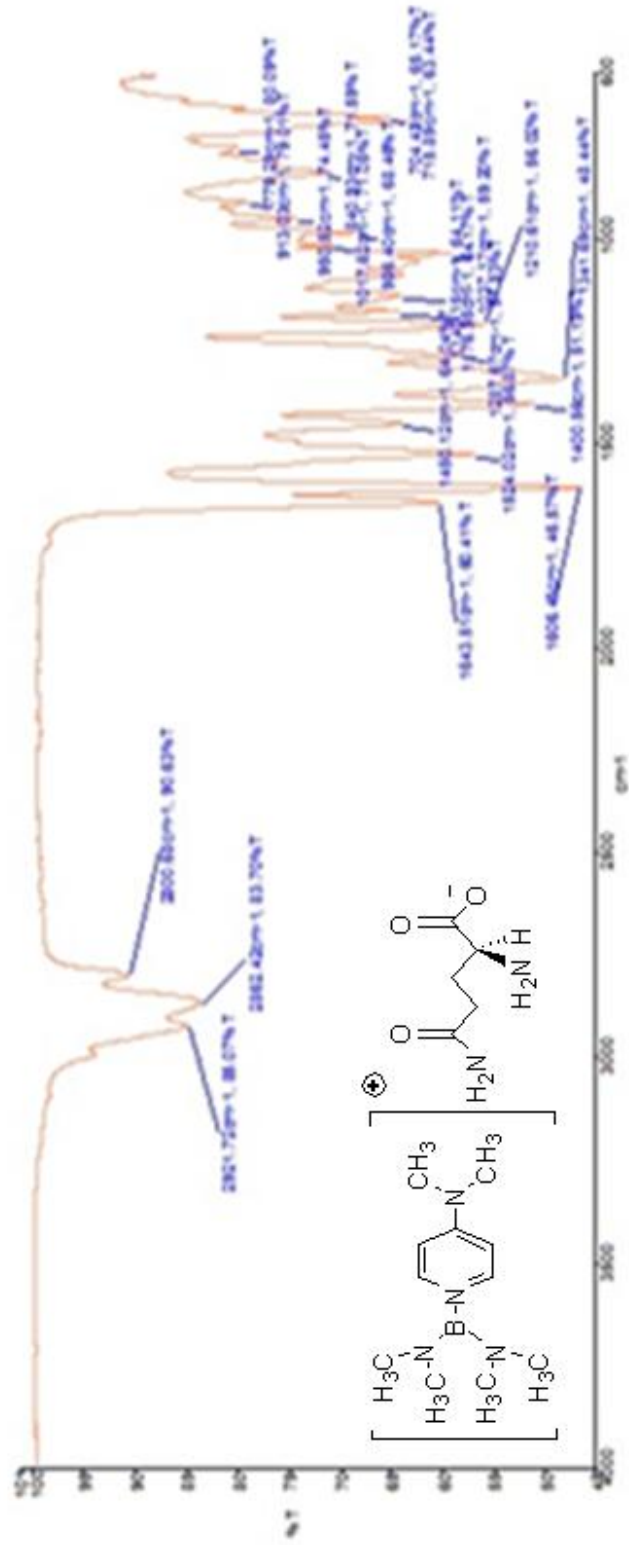
Şekil A.73: ES-4 bileşğinin ¹H-NMR spektrumu.

A.75: ES-4 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



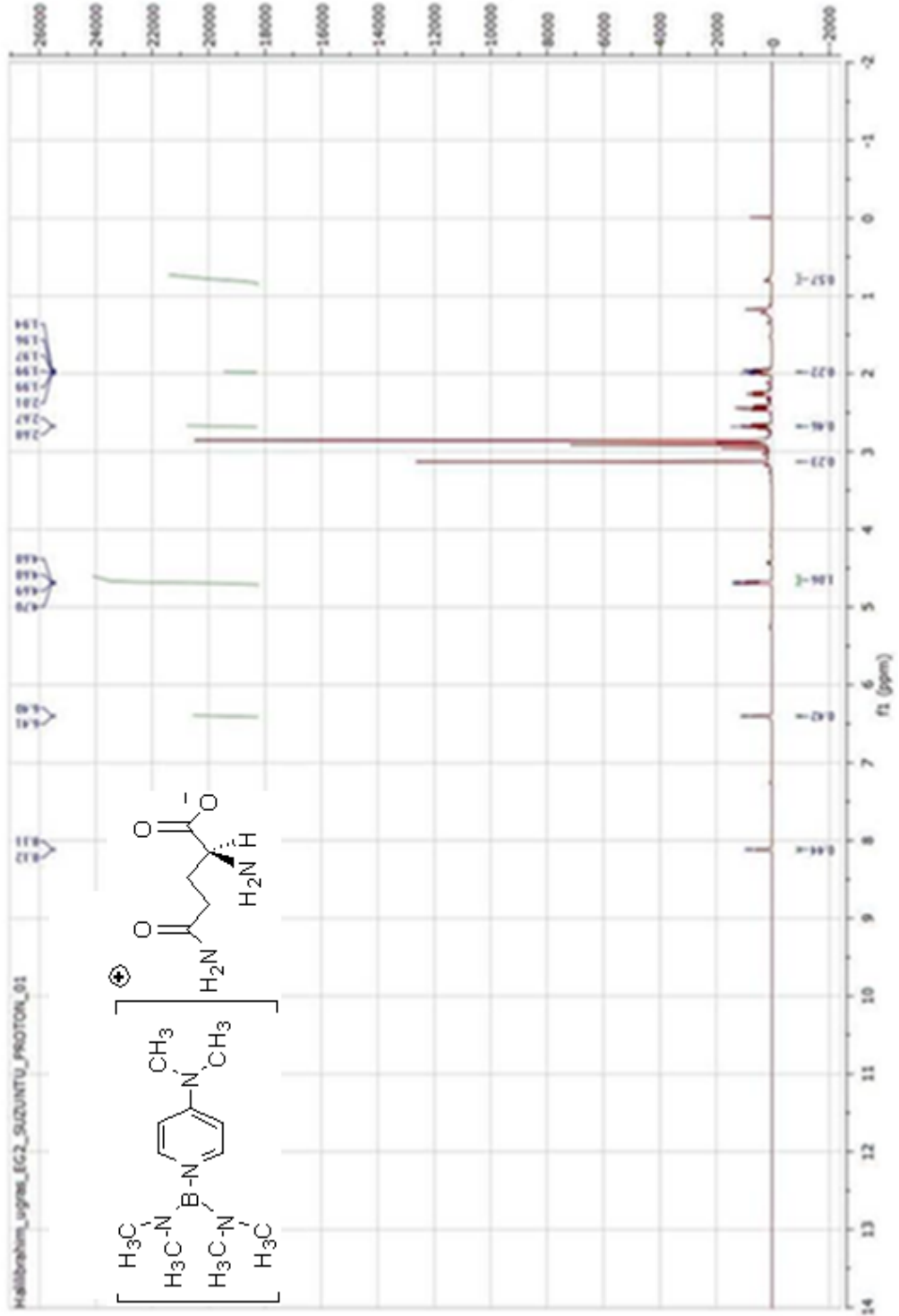
Şekil A.74: ES-4 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.76: EG-2 bileşinin FT-IR spektrumu



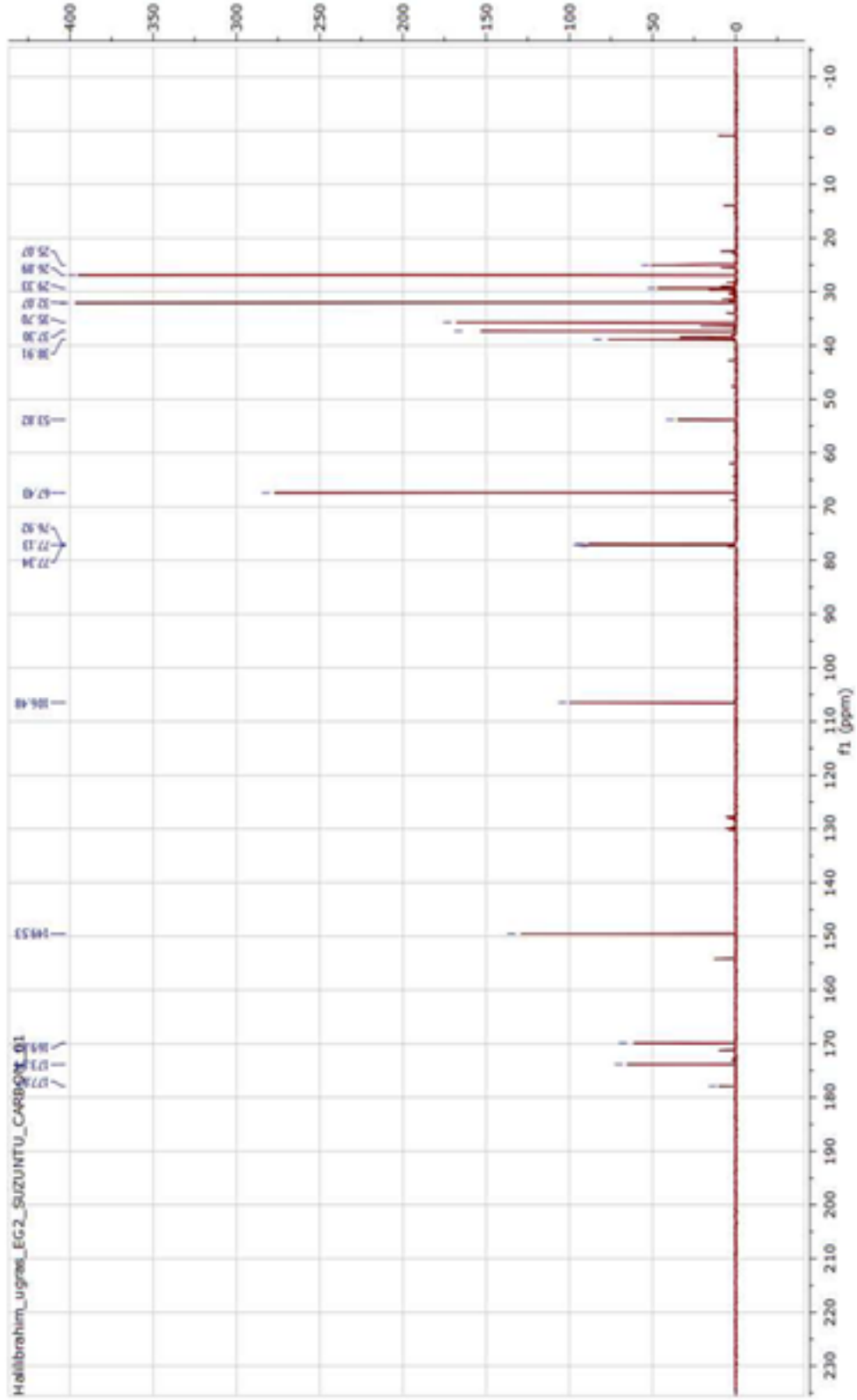
Şekil A.75: EG-2 bileşinin FT-IR spektrumu.

A.77: EG-2 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



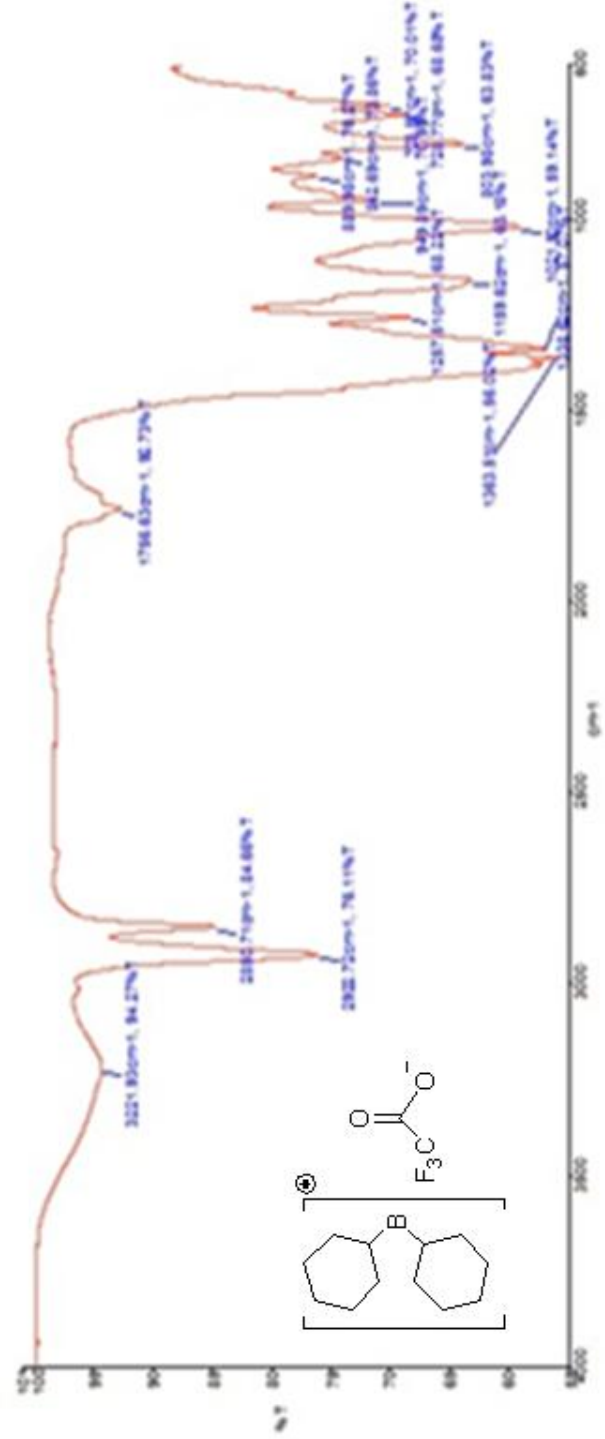
Şekil A.76: EG-2 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.78: EG-2 Bileşğinin ¹³C-NMR Spektrumu



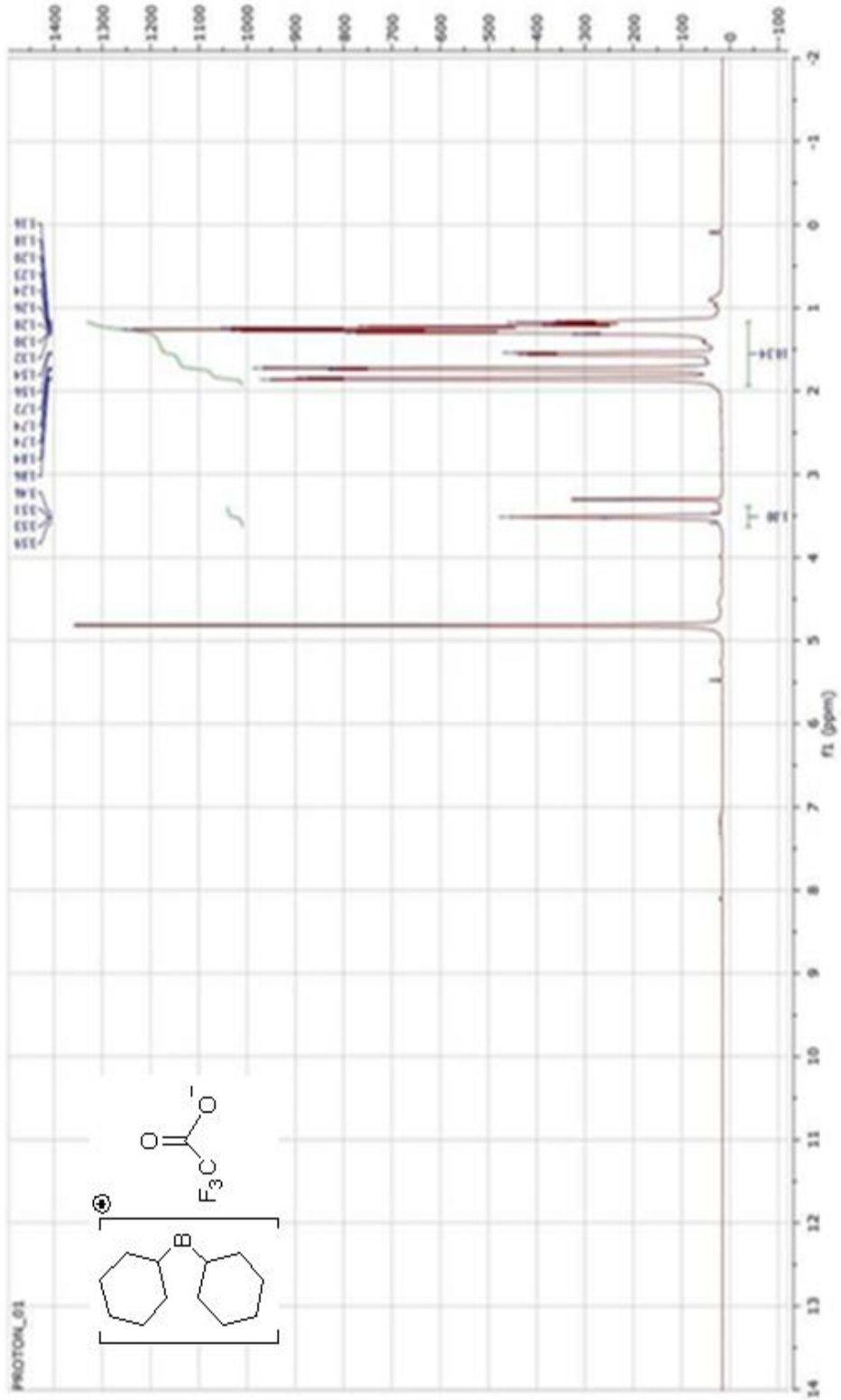
Şekil A.77: EG-2 bileşğinin ¹³C-NMR spektrumu.

A.79: MS-1 bileşinin FT-IR spektrumu



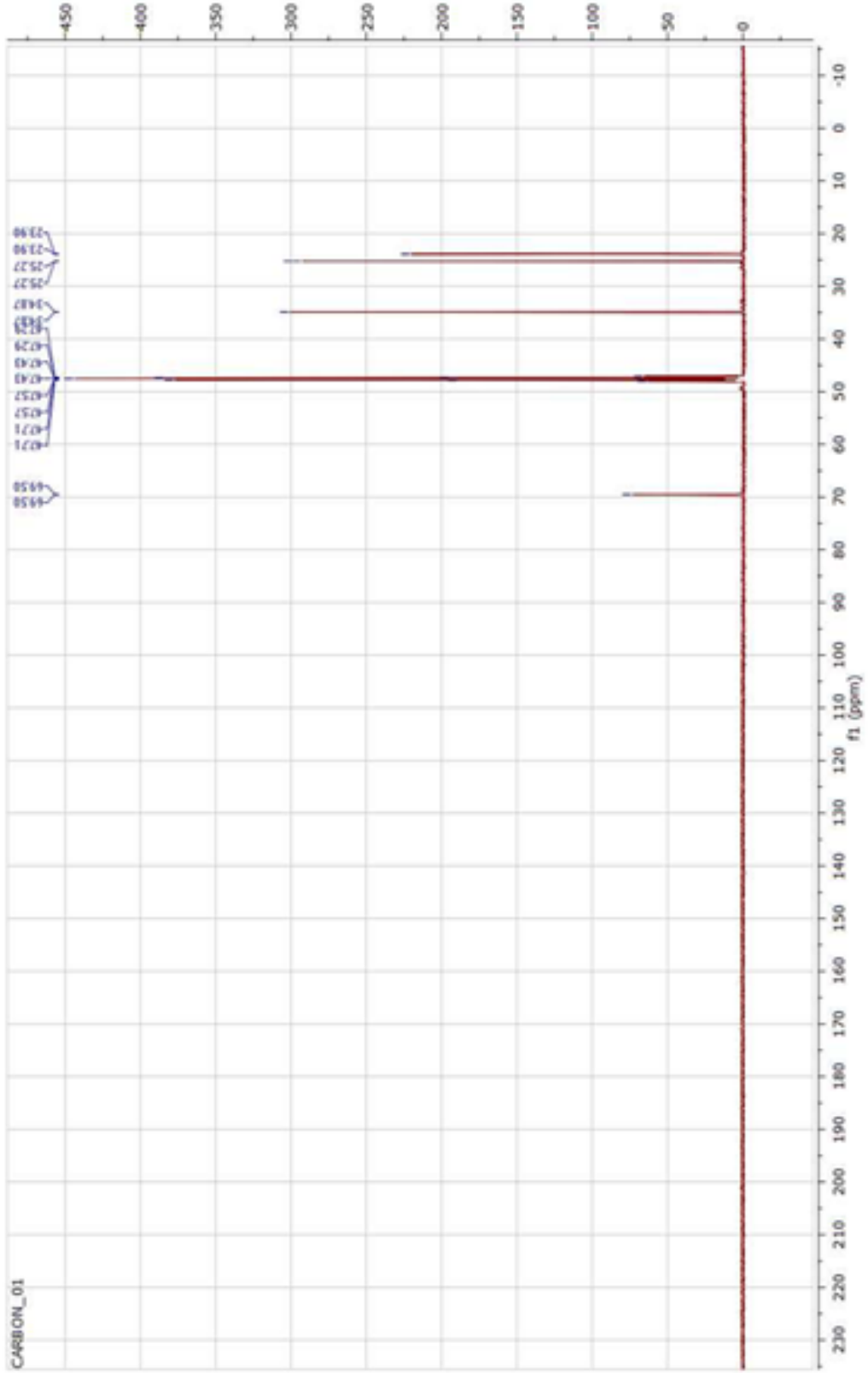
Şekil A.78: MS-1 bileşinin FT-IR spektrumu.

A.80: MS-1 bileşinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



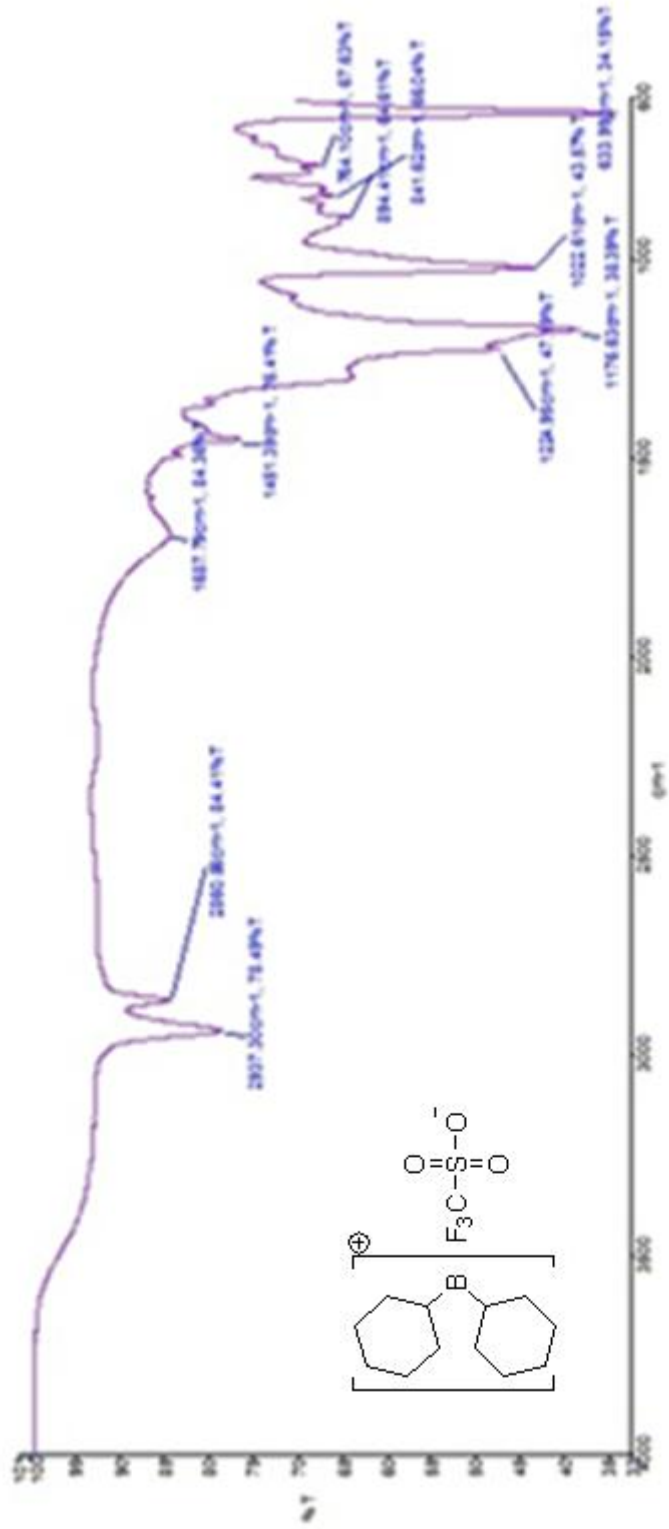
Şekil A.79: MS-1 bileşinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.81: MS-1 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



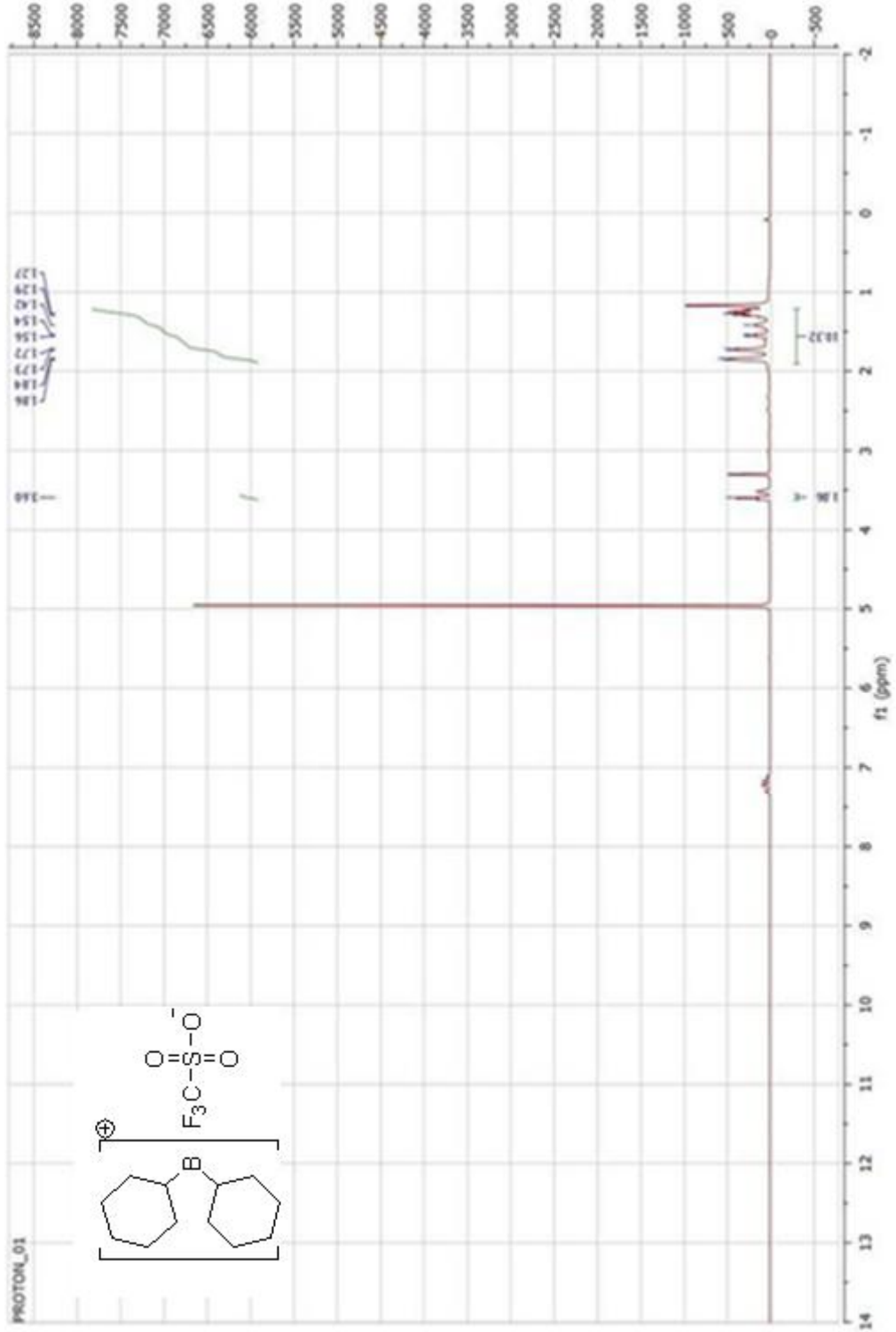
Şekil A.80: MS-1 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.82: MS-4 bileşinin FT-IR spektrumu



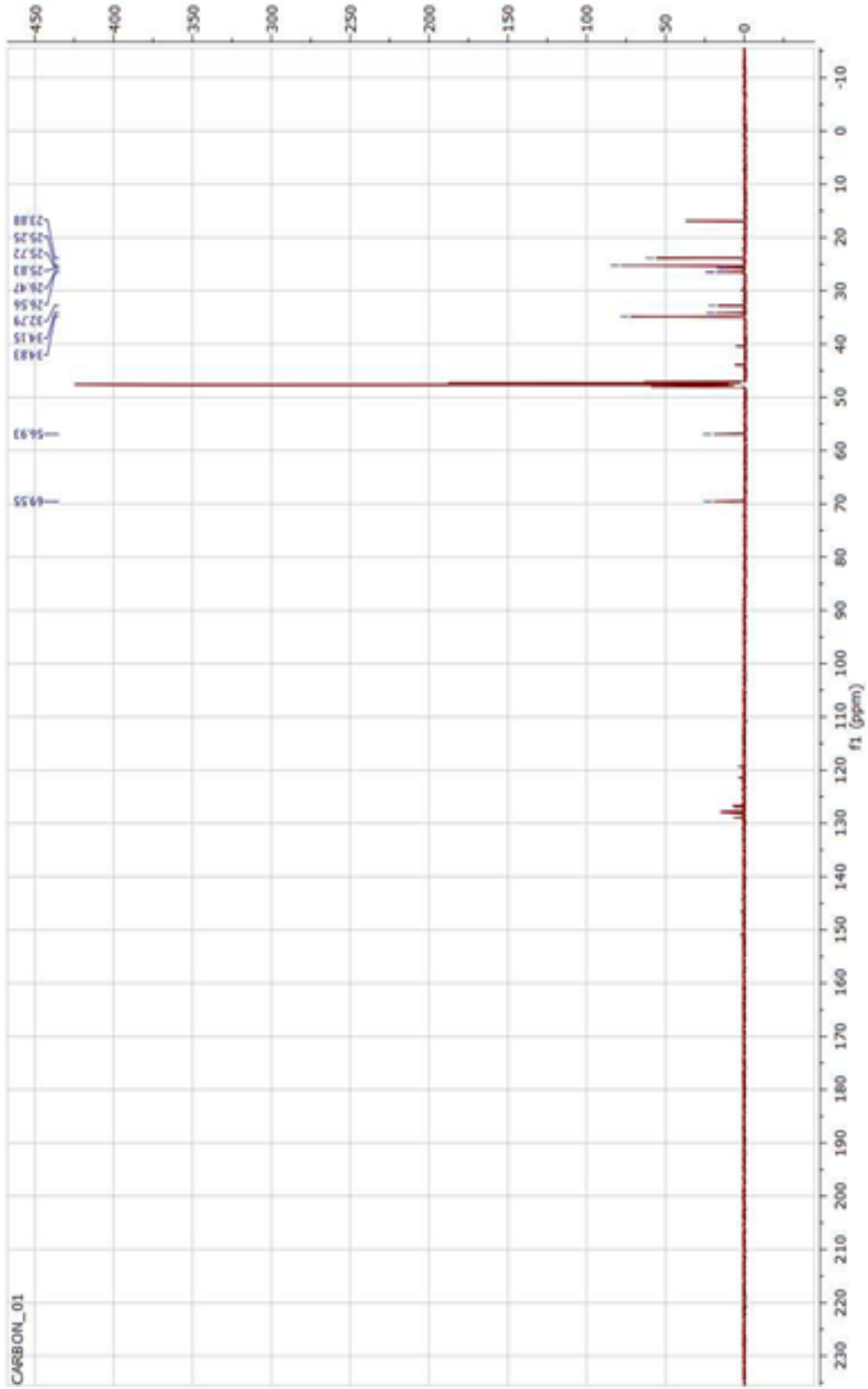
Şekil A.81: MS-4 bileşinin FT-IR spektrumu.

A.83: MS-4 bileşığının ¹H-NMR spektrumu



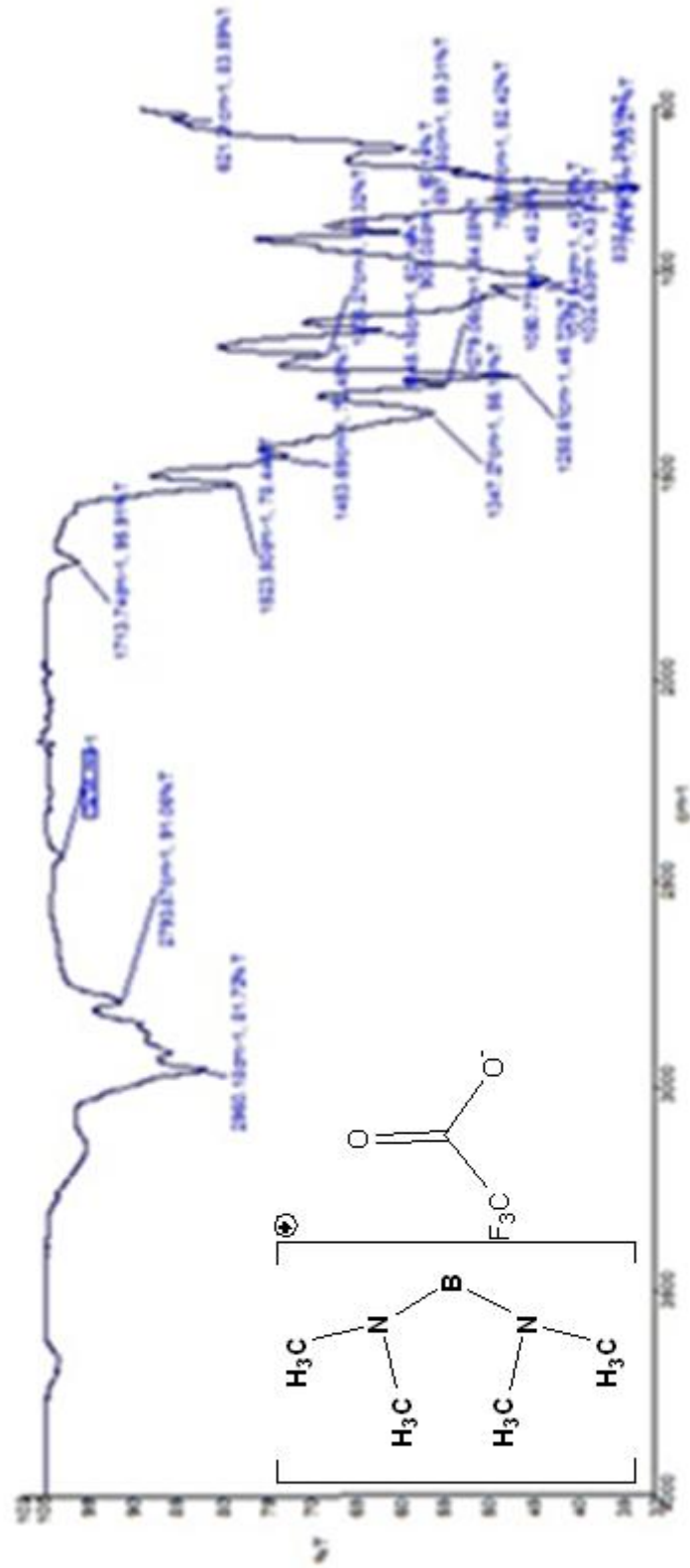
Şekil A.82: MS-4 bileşığının ¹H-NMR spektrumu.

A.84: MS-4 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



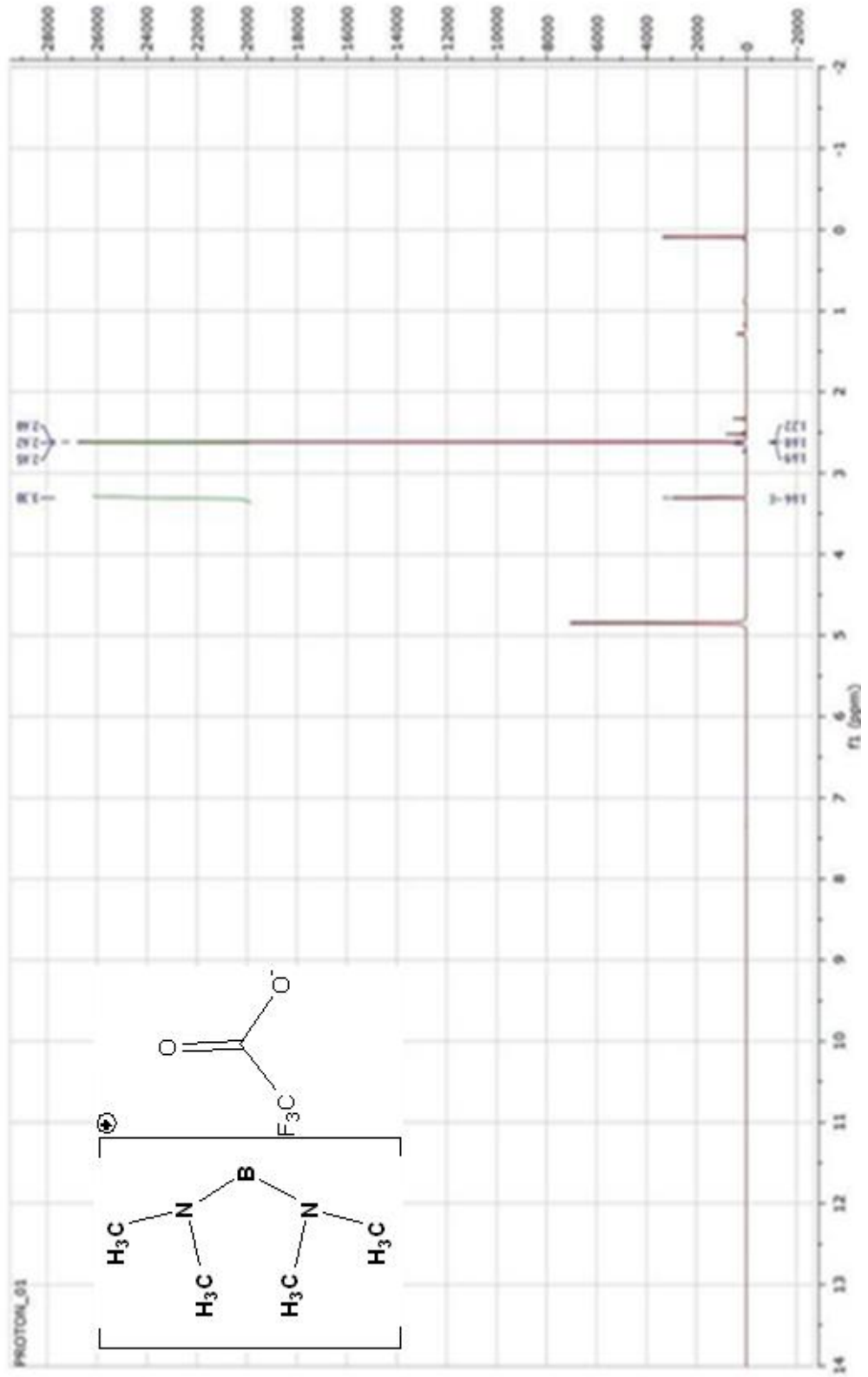
Şekil A.83: MS-4 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.85: VA-1 bileşinin FT-IR spektrumu



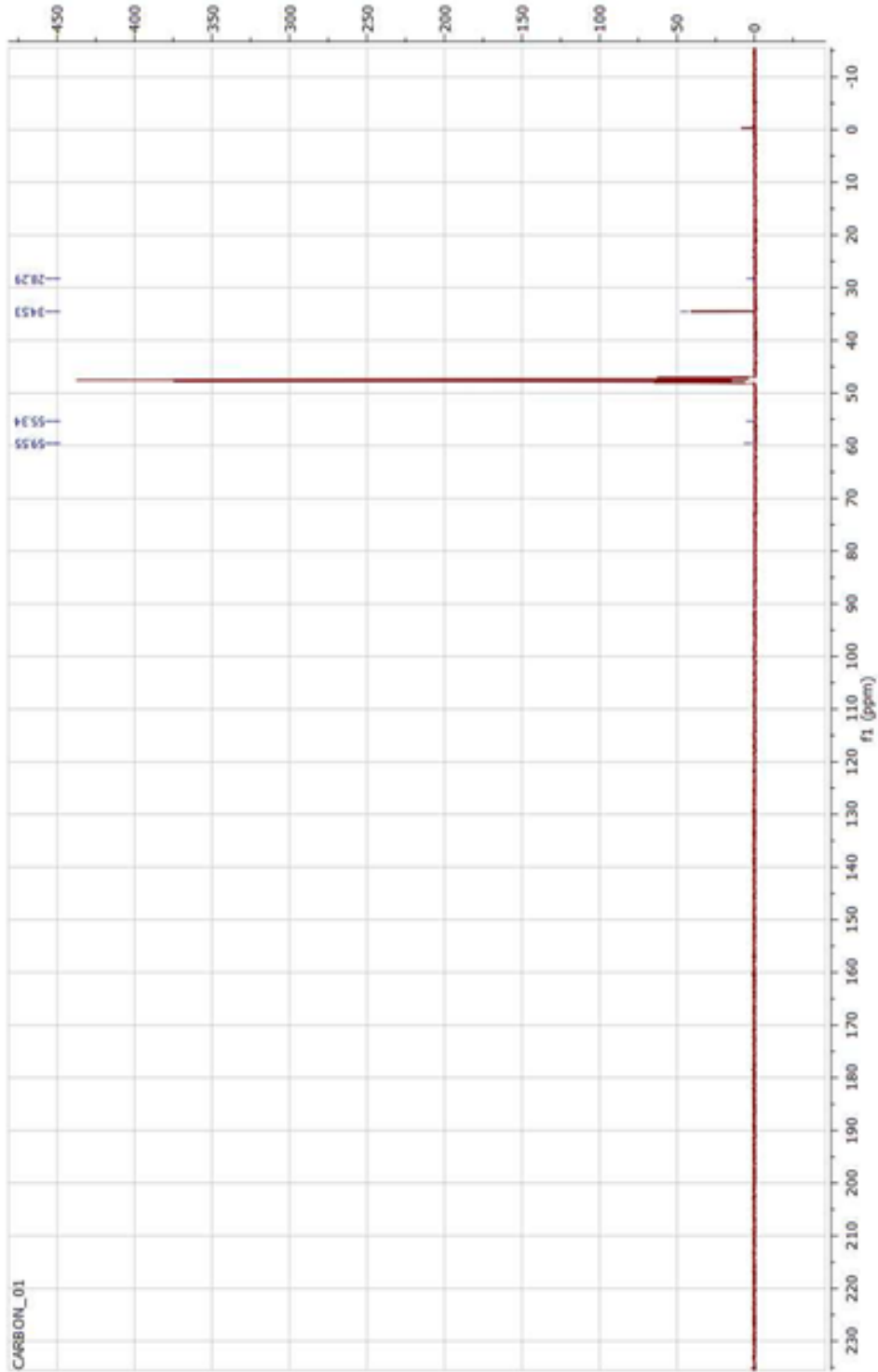
Şekil A.84: VA-1 bileşinin FT-IR spektrumu.

A.86: VA-1 bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



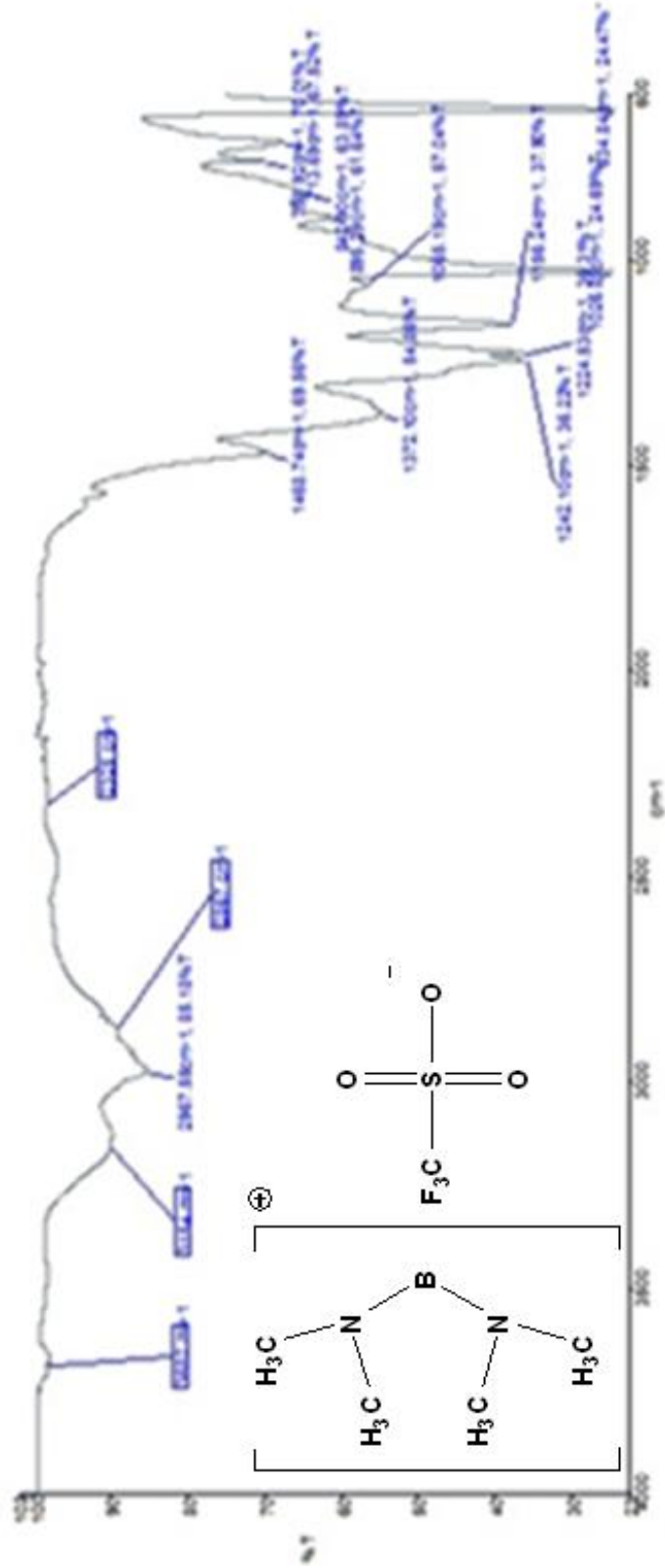
Şekil A.85: VA-1 bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.87: VA-1 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



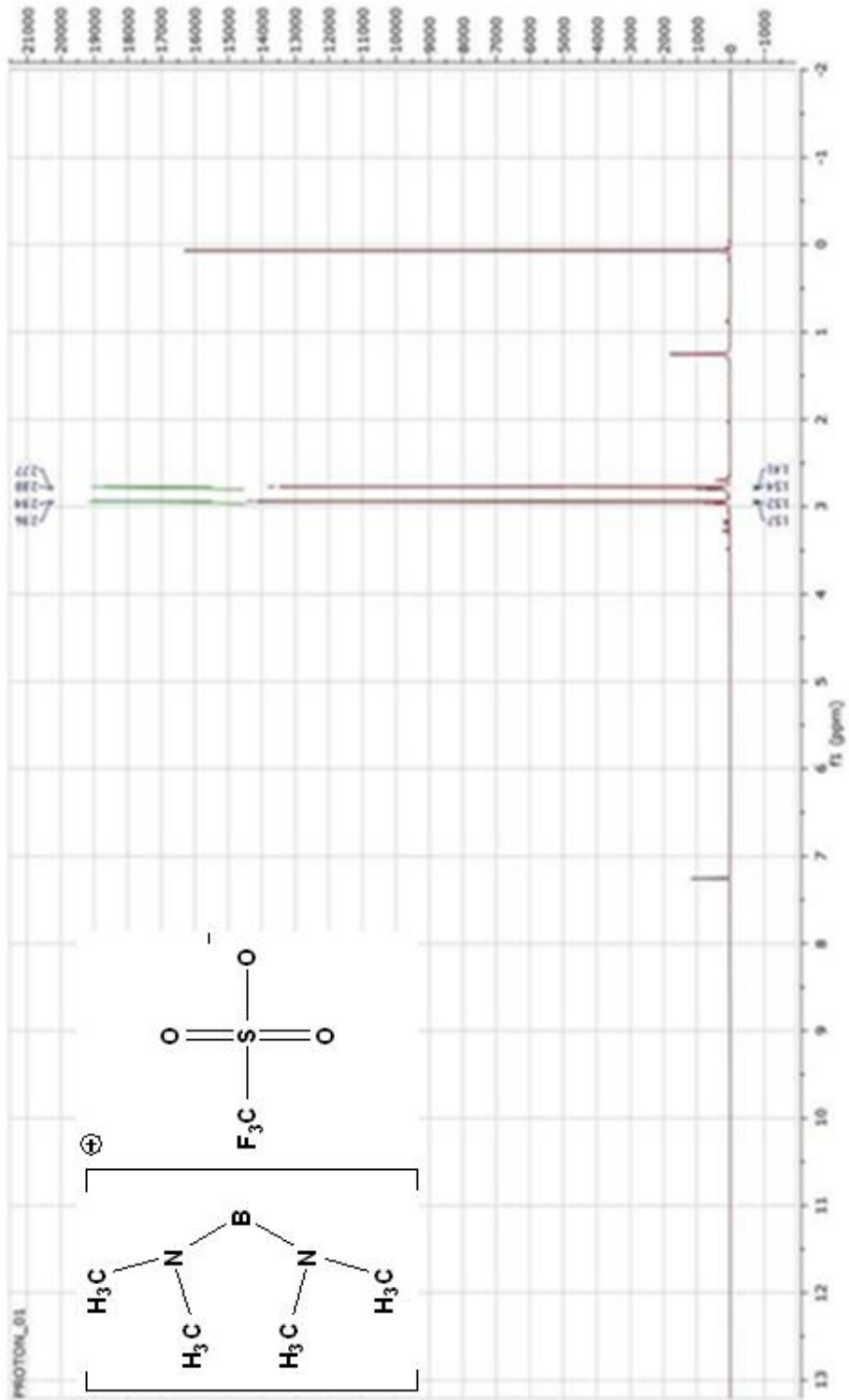
Şekil A.86: VA-1 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.88: VA-4 bileşğinin FT-IR spektrumu



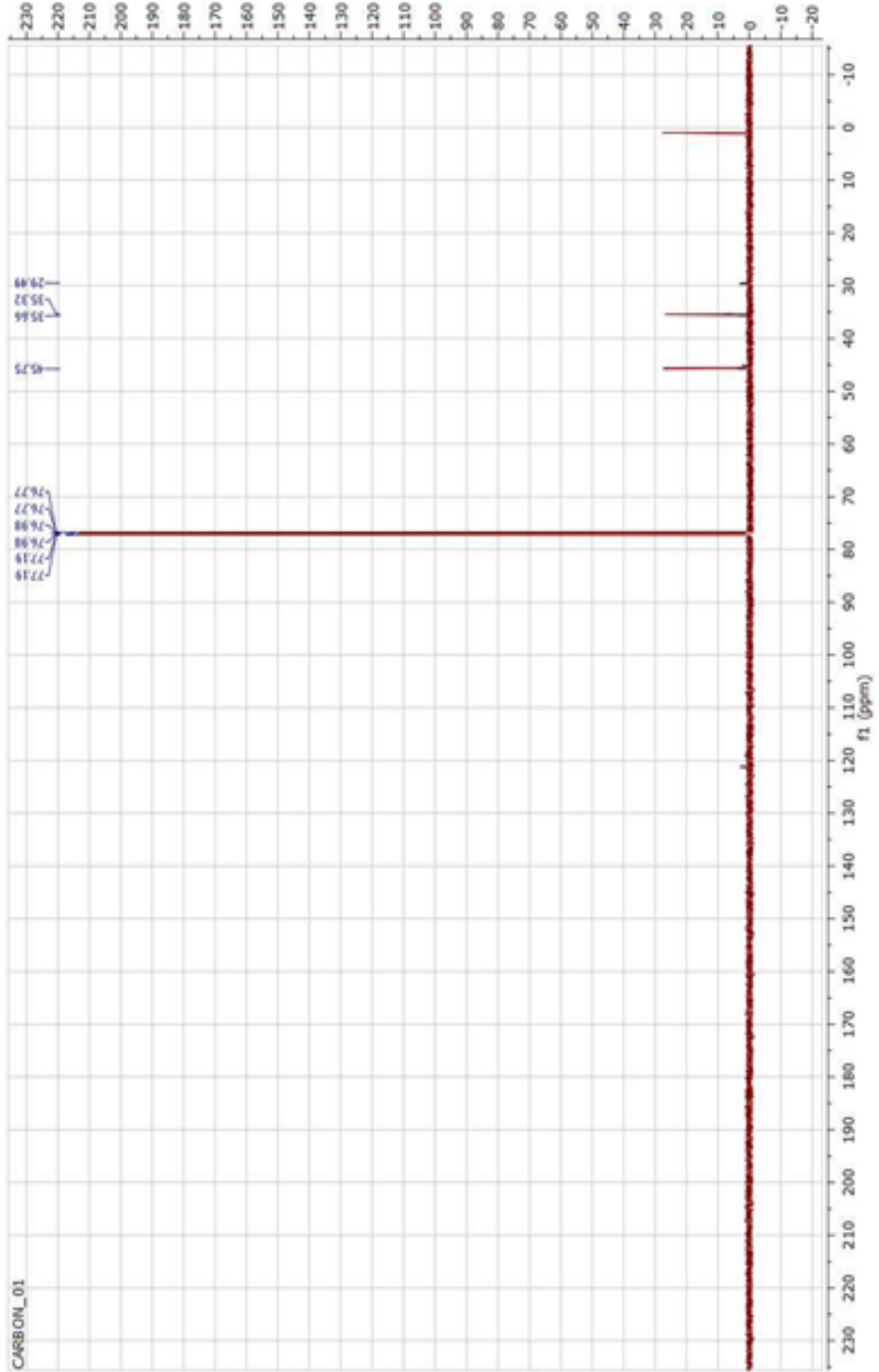
Şekil A.87: VA-4 bileşğinin FT-IR spektrumu.

A.89: VA-4 bileşğinin ^1H -NMR spektrumu



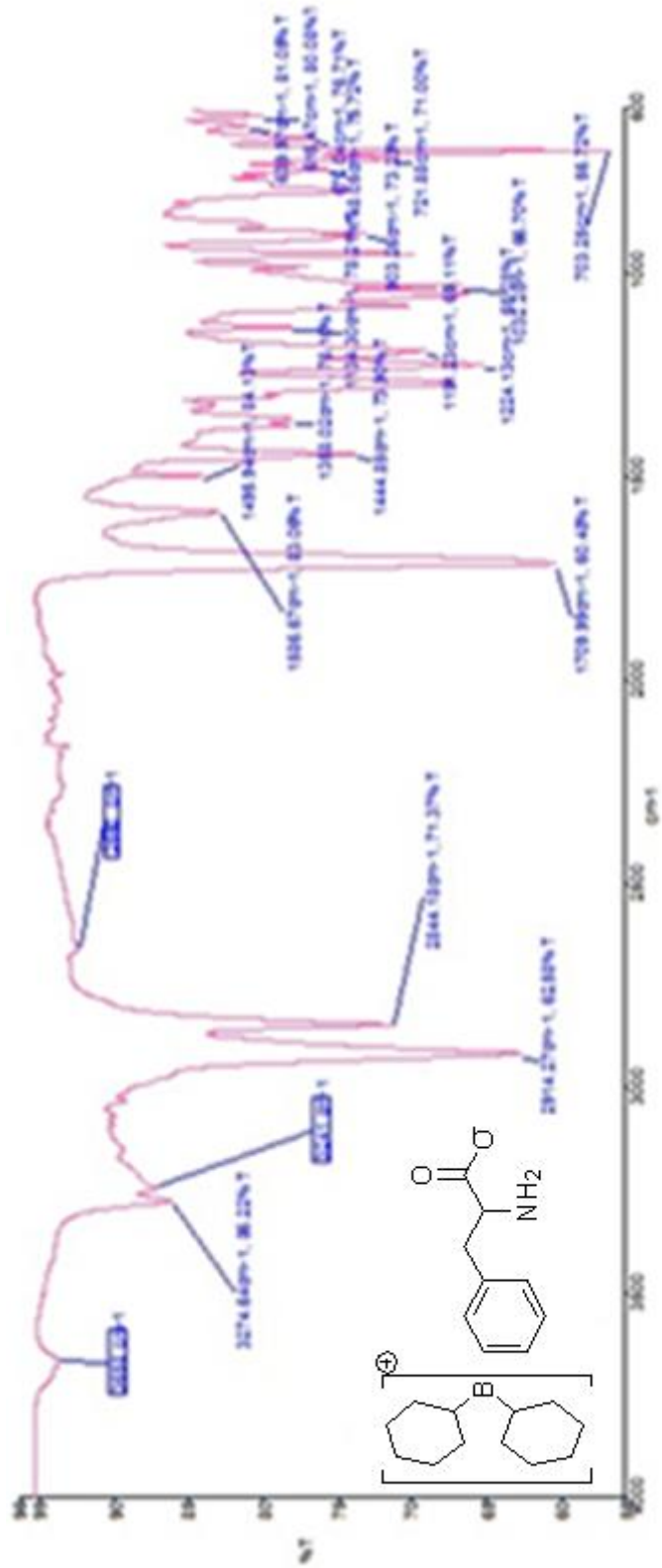
Şekil A.88: VA-4 bileşğinin ^1H -NMR spektrumu.

A.90: VA-4 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



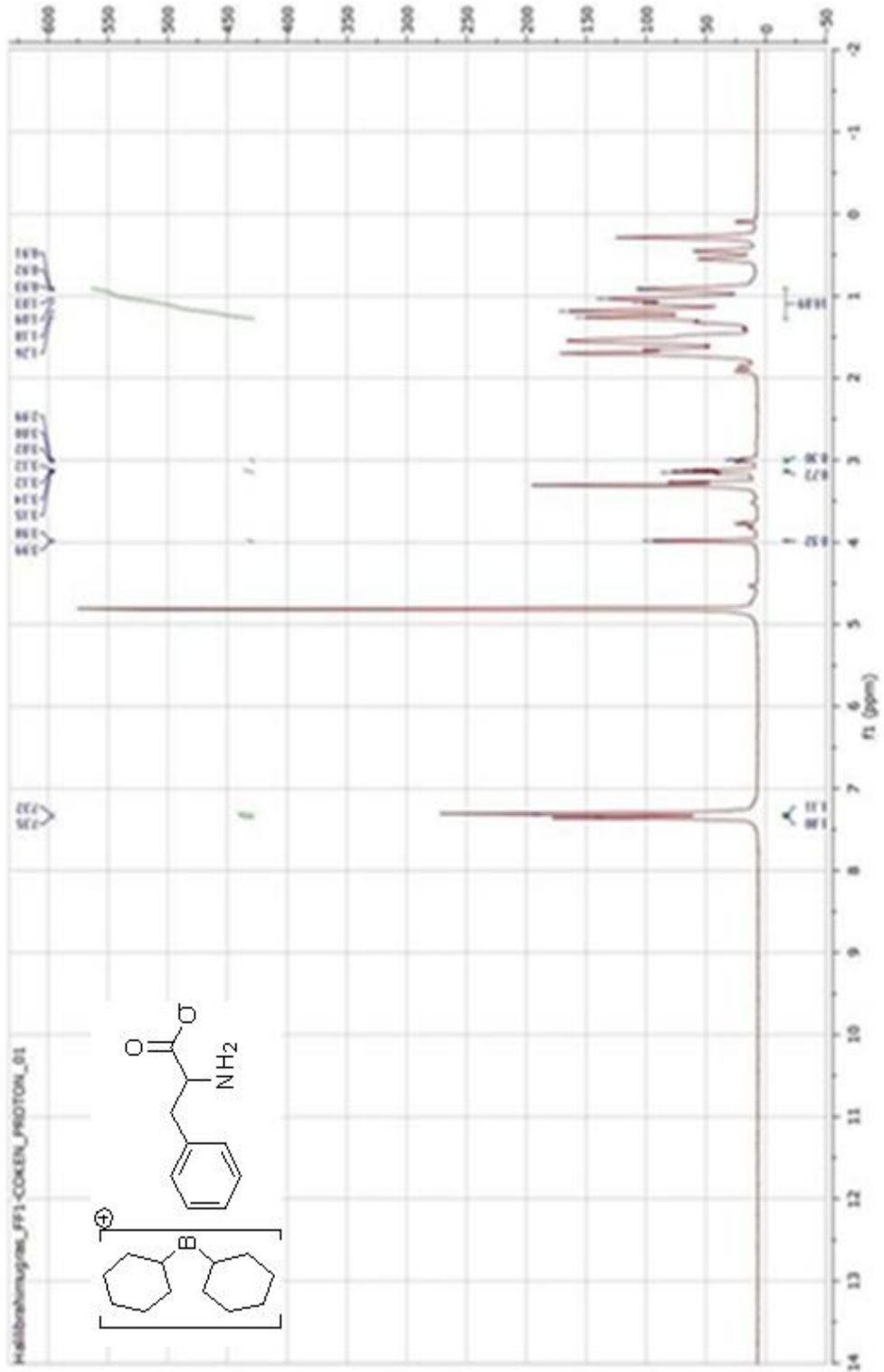
Şekil A.89: VA-4 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

A.91: MF-3 bileşğinin FT-IR spektrumu



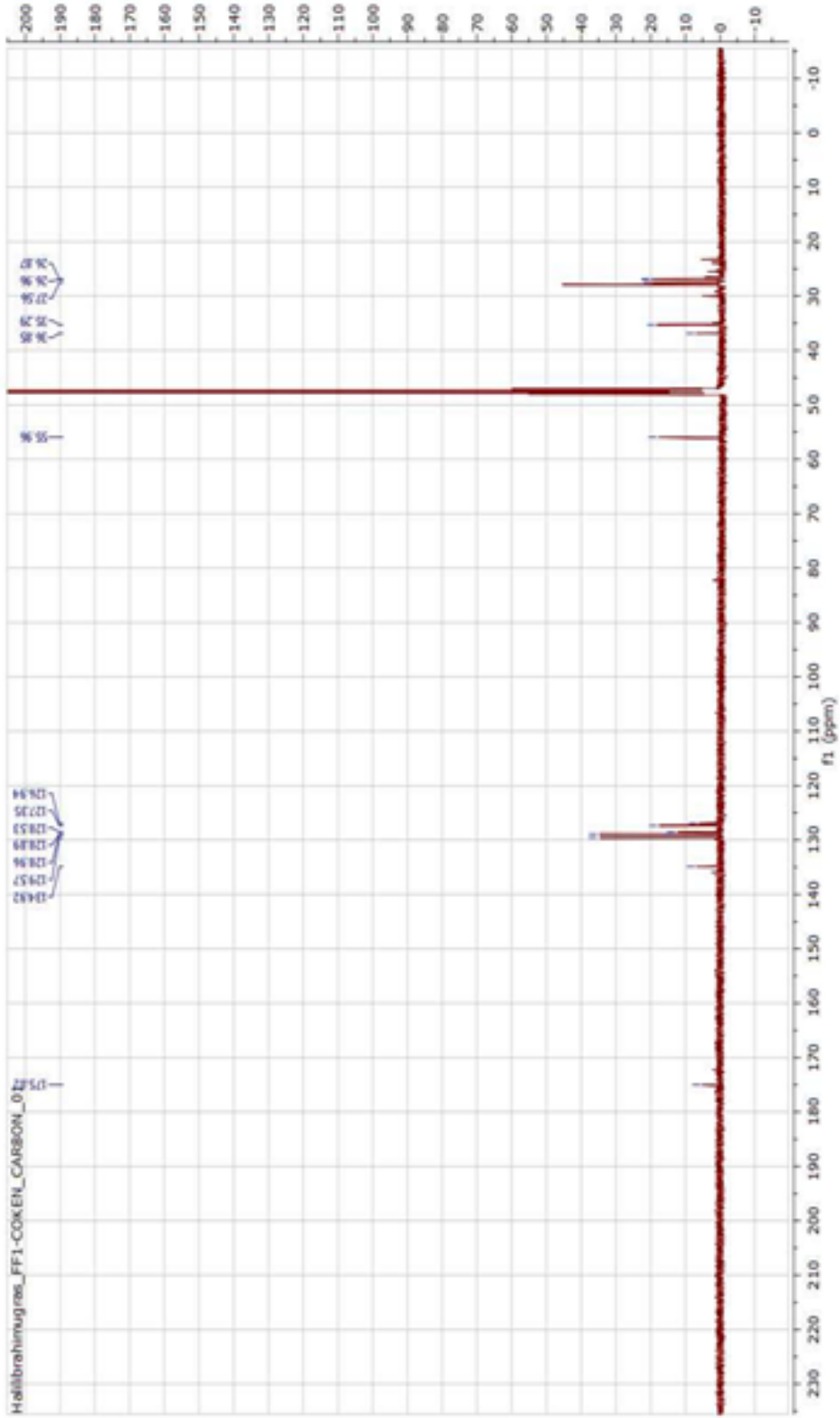
Şekil A.90: MF-3 bileşğinin FT-IR spektrumu.

A.92: MF-3 bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil A.91: MF-3 bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

A.93: MF-3 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil A.92: MF-3 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.