

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

BORİK ASİT ESTERLERİNİN ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Sema AYZ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 08/06/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr. Ali Osman
AYDIN**

Jüri Başkanı

**Doç. Dr. Mustafa
KÜÇÜKİSLAMOĞLU**

Üye

**Yrd. Doç. Dr. Kenan
YILDIZ**

Üye

Bu alışma, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 06-FBY-021).

TEŞEKKÜR

Kimyager olarak yetiŐmemde büyük emeği geçen, tezimi titizlikle yöneten, çalıŐmalarım süresince her türlü teŐvik ve fedakarlığı esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim değerli hocam S.A.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a teŐekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalıŐmalarım boyunca yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU'na teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanması sırasında büyük desteklerini gördüğüm Sayın Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN'e, Sayın AraŐ. Gör. Semra YILMAZER'e, arkadaşlarım Sayın Mahmut AKKOR ve Sayın AraŐ. Gör. Tufan TURAN'a teŐekkürlerimi sunarım.

Ayrıca eğitimim boyunca, bana yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen fikir ve yardımlarından faydalandığım bütün Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine ve Araştırma Görevlilerine teŐekkürlerimi sunarım.

YaŐamım boyunca maddi ve manevi her türlü desteği esirgemeyen aileme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Sema AYZ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

BORİK ASİT ve ESTERLERİ.....	3
2.1. Borik Asit.....	3
2.1.1. Borik asidin fiziksel özellikleri.....	3
2.1.2. Borik asidin kimyasal özellikleri.....	4
2.2. Alkoller.....	7
2.2.1. Etil alkol.....	7
2.2.2. Propil alkol.....	8
2.2.3. Bütil alkol.....	9
2.2.4. Amil alkol.....	10
2.2.5. Benzil alkol.....	10
2.3. Borik Asit Esterlerinin Genel Özellikleri.....	11
2.4. Borik Asit Esterlerinin Hazırlanış Yöntemleri.....	12
2.4.1. Borik asit kullanılarak ester üretimi.....	12
2.4.2. B ₂ O ₃ kullanılarak ester üretimi.....	12

2.4.3. Boraks kullanılarak alkoliz ile ester üretimi.....	13
2.4.4. Bor trihalojenür kullanılarak ester üretimi.....	13
2.4.5. Transesterifikasyon yöntemi ile ester üretimi.....	14
2.4.6. Diboran kullanılarak ester üretimi.....	14
2.4.7. Trialkilaminoboran kullanılarak ester üretimi.....	14
2.5. Borik Asit Esterlerinin Kullanım Alanları.....	14
2.6. Borik Asit Esterleri Üzerinde Yapılan Çalışmalar.....	15

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOD.....	21
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar.....	21
3.2. Borik Asit Esterlerinin Sentezi.....	22
3.2.1. Trietil borat sentezi.....	22
3.2.2. Tripropil borat sentezi.....	23
3.2.3. Tribütil borat sentezi.....	24
3.2.4. Tri-n-amil borat sentezi.....	24
3.2.5. Tribenzil borat sentezi.....	25

BÖLÜM 4.

DENEYSEL BULGULAR.....	26
4.1. Tri-n-propil boratın ¹ H NMR analizi.....	26
4.2. Tri-n-bütil boratın ¹ H NMR analizi.....	27
4.3. Tri-n-amil boratın ¹ H NMR analizi.....	29
4.4. Tribenzil boratın ¹ H NMR analizi.....	31

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR.....	33
---------------	----

BÖLÜM 6.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	35
---------------------------	----

KAYNAKLAR.....	36
----------------	----

ÖZGEÇMİŞ.....	42
---------------	----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$^1\text{H NMR}$: Proton-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
Hz	: Hertz
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
mL	: Mililitre
g	: Gram
pH	: Asitlik derecesi
pKa	: Asitlik sabitinin eksi logaritması
ppm	: Milyonda bir (kimyasal kayma birimi)
K	: Kelvin sıcaklık derecesi
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
V	: Volt
g/cm^3	: Yoğunluk birimi, gram/santimetreküp
g/mol	: Molekül ağırlığı birimi, gram/mol
kJ/mol	: Enerji birimi, kilojoule/mol
S	: Entropi, bir sistemin düzensizlik derecesinin miktarıdır
H	: Entalpi içeriği
C_p	: Sabit basınç altında molar ısı
atm	: Atmosfer basıncı
%	: Yüzde
min	: Minimum
max	: Maksimum
PEG	: Polietilenglikol
Ar-Ge	: Araştırma-Geliştirme

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Borik asidin molekül yapısı.....	6
Şekil 2.2.	Triorganosilil ve triorganokalayın B-O-M bağları.....	16
Şekil 2.3.	Borik asit ester monomerin sentezi.....	16
Şekil 2.4.	PEG- borat esterin yapı formülü.....	18
Şekil 2.5.	Fenilborik asidin gliserol esterinin yapıları.....	20
Şekil 3.1.	Destilasyon düzeneği.....	21
Şekil 3.2.	Trietil boratın molekül yapısı.....	22
Şekil 3.3.	Tri-n-propil boratın molekül yapısı.....	23
Şekil 3.4.	Tri-n-bütül boratın molekül yapısı.....	24
Şekil 3.5.	Tri-n-amil boratın molekül yapısı.....	24
Şekil 3.6.	Tribenzil boratın molekül yapısı.....	25
Şekil 4.1.	Tri-n-propil boratın ¹ H NMR spektrumu.....	26
Şekil 4.2.	Tri-n-bütül boratın ¹ H NMR spektrumu.....	28
Şekil 4.3.	Tri-n-amil boratın ¹ H NMR spektrumu.....	30
Şekil 4.4.	Tribenzil boratın ¹ H NMR spektrumu.....	31
Şekil 4.5.	Tribenzil boratın karbon iskeletinin numaralandırılması.....	32

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Borik asidin değişik sıcaklıklardaki çözünlüğü.....	4
Tablo 2.2.	Borik asidin termodinamik özellikleri.....	4
Tablo 2.3.	Borik asidin kimyasal özellikleri.....	5
Tablo 2.4.	Borik asit çözeltilerinin 20 °C deki pH değerleri.....	6
Tablo 2.5.	Etil alkolün fiziksel özellikleri.....	7
Tablo 2.6.	n-propil alkolün fiziksel özellikleri.....	9
Tablo 2.7.	Bütıl alkolün fiziksel özellikleri.....	9
Tablo 2.8.	Amil alkolün fiziksel özellikleri.....	10
Tablo 2.9.	Benzil alkolün fiziksel özellikleri.....	11
Tablo 4.1.	Tri-n-propil boratın ¹ H NMR spektrum sonuçları.....	29
Tablo 4.2.	Tri-n-bütıl boratın ¹ H NMR spektrum sonuçları.....	30
Tablo 4.3.	Tri-n-amil boratın ¹ H NMR spektrum sonuçları.....	32
Tablo 4.4.	Tribenzil boratın ¹ H NMR spektrum sonuçları.....	34

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Borik asit, alkoller, esterler, borik asit esterleri

Günlük hayatımıza her yönü ile giren, pek çok alanda alternatifsiz olarak kullanılan, adeta mucizevi bir element olarak anılan bor, stratejik ve ekonomik bir öneme sahiptir. Borun endüstriyel kullanımını elementel bor yanında daha çok bor türevleri şeklinde olmaktadır.

İleri derecede geliştirilmiş bor türevlerinden biri olan borik asit esterleri çeşitli endüstriyel proseslerde doğrudan reaktif olarak veya reaksiyon kontrol kimyasalları şeklinde bir çok alanda kullanılmaktadır. Bu çalışmada, borik asidin n-propil, n-bütül, n-amil ve benzil alkol ile oluşturduğu esterlerin sentezi incelenmiştir. Çalışmanın amacı, söz konusu borik asit esterlerini sentezledikten sonra yeni sentez reaksiyonlarında kullanılacak halde saf olarak reaksiyon ortamından izole etmektir.

Bu amaçla, sentezlenen borik asit esterlerinin reaksiyon ortamından izole edilebilme şartları deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen ürünlerin ^1H NMR spektrometresi kullanılarak karakterizasyonu yapılmıştır.

PRODUCTION OF BORIC ACID ESTERS

SUMMARY

Key words: Boric acid, alcohols, esters, boric acid esters

The thing that called a miraculous element is boron which is used in different way of our life and used in many kind of sector has a strategic and economic importance. The industrial using of boron beside elemental boron is mainly being derivative of boron.

Boric acid esters which are a kind of boron derivative have been advanced developed that have been using in different industrial processes or a type of reaction control chemicals. In this inquiry, it has been researched that the way of the boric acid esters syntheses by n-propyl, n-butyl, n-amyl and benzyl alcohol. The main idea of this inquiry is after the synthesize some of boric acid esters; they have been insulated from reaction environment in a pure way for using the new synthesis.

For this purpose, boric acid esters which have been synthesized, have been researched in an experimental the condition of insulated from reaction environment and it has been done the characterization of the acquired products by the way of using ^1H NMR spectrometer.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yeryüzünün oluşumundan itibaren doğada bulunan bor mineralleri medeniyetlerin başlangıcından beri bir çok şekilde kullanılmıştır. Günümüzde pek az modern endüstri bor türevlerini kullanmadan çalışmaktadır. Borun bitki ve genelde tüm yaşamdaki rolü göz önüne alındığında dünyamızın borsuz yapamayacağı rahatlıkla söylenebilir.

Doğada 200'den fazla bilinen bor minerali olmasına rağmen bunlardan ancak 15 kadarı ekonomik değere sahiptir. Yeryüzünde ancak birkaç yerde yoğunlaşmış bor yatakları vardır ve bunların görünür rezervinin % 66'sı toplam rezervin ise % 60'ı Türkiye'dedir [1]. Bigadiç, Emet, Kırka ve Balıkesir borat rezervlerinin dünyanın en büyük rezervleri olduğu tahmin edilmektedir [2].

Bor türevleri içerisinde en önemlilerden biri olan borik asit, ileri derecedeki pek çok bor türevinin sentezinde ana çıkış maddelerinden biridir. En önemli tüketim alanı cam ve seramik endüstrisi olup bor türevlerinin hazırlanması, kozmetik sanayi, nükleer teknoloji, tekstil ve metal endüstrisinde geniş olarak kullanım alanı bulunmaktadır. Ayrıca, ilaç sanayi, meyvecilik, konservecilik, böcek öldürücülerde, ağaçların emprenye edilmesinde kullanılmaktadır [3]. Diğer taraftan, dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan ülkemiz için ileri derecede ki bor türevlerinin hazırlanması ve bunların kullanıma sunulması stratejik ve ekonomik bir öneme sahiptir.

Borik asit kullanılarak sentezlenen bor türevlerinden biri olan borik asit esterleri genellikle polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör, polimer stabilizörleri ve yangın geciktirici olarak kullanılır [4]. Ayrıca, benzine vuruntu önleyici olarak katılırlar. Bunların dışında, borik asit esterleri hidrolik sıvılarda ve yağlamada korozyon önleyici, antioksidant ve ısı stabilizörü olarak, mikroorganizmalara karşı (biosit)

antiseptik olarak, hidrokarbonların oksidasyonunda ve boran üretimlerinde de kullanılmaktadır [5].

Bu çalışmada, bazı alkoller kullanılarak borik asit esterlerinin sentezi incelenmiştir. Çalışmanın amacı, bazı borik asit esterlerini sentezledikten sonra yeni sentez reaksiyonlarında kullanılacak halde saf olarak reaksiyon ortamından izole etmektir. Bu amaçla, önce literatürde yer alan çalışmalar hakkında bilgiler toplanarak borik asit esterlerinin sentezi etraflıca incelenmiştir. Elde edilen bilgilerden yola çıkılarak çeşitli borik asit esterleri sentezlenmiş ve ^1H NMR spektrometresi kullanılarak elde edilen ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

BÖLÜM 2. BORİK ASİT VE ESTERLERİ

2.1. Borik Asit

Doğal borik asit kaynaklarından veya kimyasal olarak sentezlenen borik asit triklinal sisteminde kristallenir, sertliği 1 mohs ve özgül ağırlığı $1,48 \text{ g/cm}^3$ olarak verilmiştir. Küçük öz biçimli, beyaz ve yağlı parlak görünümlü kristaller şeklinde olan borik asit doğal olarak amonyum tuzları ve kükürtle birlikte volkan bacalarında ve sıcak su kaynakları civarında bulunur [6]. Örneğin, İtalya'da (Larderello) bulunan, $185 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $5,5 \text{ atm}$ basınçta fişkırان su buharı yaklaşık $0,35 \text{ g/l}$ borik asit içermektedir [7]. Borik asit doğada bulunan herhangi bir bor cevherinin mineral asitlerden biri ile muamelesi sonucu üretilebilmektedir. Ancak bu sırada, kullanılan asidin türüne göre değişik yan ürünler oluşmaktadır [3].

2.1.1. Borik asidin fiziksel özellikleri

Borik asit; molekül ağırlığı $61,83 \text{ g/mol}$, B_2O_3 içeriği % 56,3, erime noktası $169 \text{ }^\circ\text{C}$, özgül ağırlığı $1,44 \text{ g/cm}^3$, oluşum ısısı -1089 kJ/mol ve çözünme ısısı $+22,2 \text{ kJ/mol}$ olan kristal yapılu bir maddedir. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, Tablo 2.1'de görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli derecede artmaktadır [8].

Çözeltilerindeki KCl , K_2SO_4 , Na_2SO_4 gibi tuzlar çözünürlüğünü artırmakta, mineral asitleri ve NaCl , LiCl gibi tuzlar ise çözünürlüğünü düşürmektedir. Borik asidin termodinamik özellikleri Tablo 2.2 de verilmiştir [9].

Tablo 2.1 Borik asidin değişik sıcaklıklardaki çözünlüğü

Sıcaklık (°C)	g H ₃ BO ₃ /100 g H ₂ O
0	2,78
20	4,80
40	8,92
60	14,95
80	23,6
100	38,1

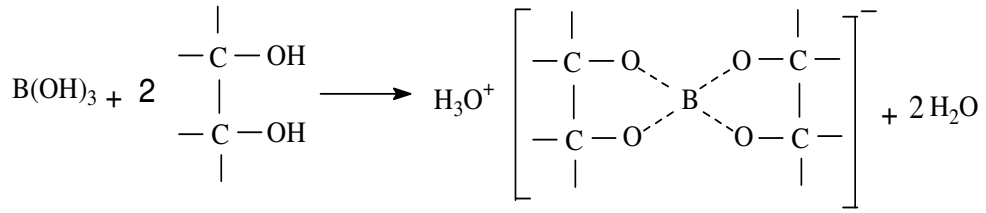
Tablo 2.2 Borik asidin termodinamik özellikleri

Sıcaklık (K)	C _p (cal / K . mol)	S (cal / K . mol)	H-H ₀ (cal / mol)
17	0,480	0,176	2,141
50	4,418	2,400	81,737
100	8,585	6,927	420,15
150	11,42	10,95	921,17
200	14,04	14,61	1559,9
298,16	19,44	21,21	3200,7

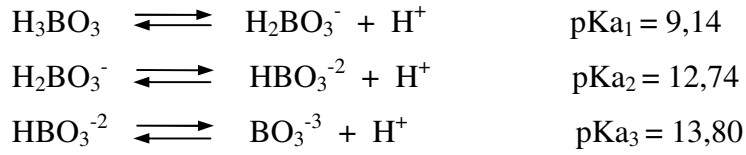
2.1.2. Borik asidin kimyasal özellikleri

Borik asit; metaborat iyonunu, B(OH)₄⁻, yapmak için kuvvetli bazlarla ve borat esterlerini yapmak için de alkollerle kolayca reaksiyon verirken, florür iyonu ile tetrafloroborik asit oluşmakta ve hidroflorik asit ile de trifloroborik asit, H(F₃BOH), meydana getirerek reaksiyon vermektedir [9].

Zayıf bir asit olan borik asit bazı kimyasalların ilavesiyle kuvvetli bir asit olarak davranabilmektedir. Örneğin, borik asit çözeltilisine gliserol, mannitol, glikoz ve invert şeker gibi organik polihidroksi bileşikler katıldığında, diol komplekslerini oluşturarak kuvvetli asit özelliği kazanır ve bir protonu kolayca verir [9]. Borik asidin bu özelliğinden yararlanılarak kantitatif bor tayini yapılmaktadır.



Borik asit her ne kadar bu kompleks oluşumunda monovalent bir asit olarak davranış gösteriyor ise de, esasında triprotik bir asit olup, asit sabitleri şu şekilde verilmiştir.

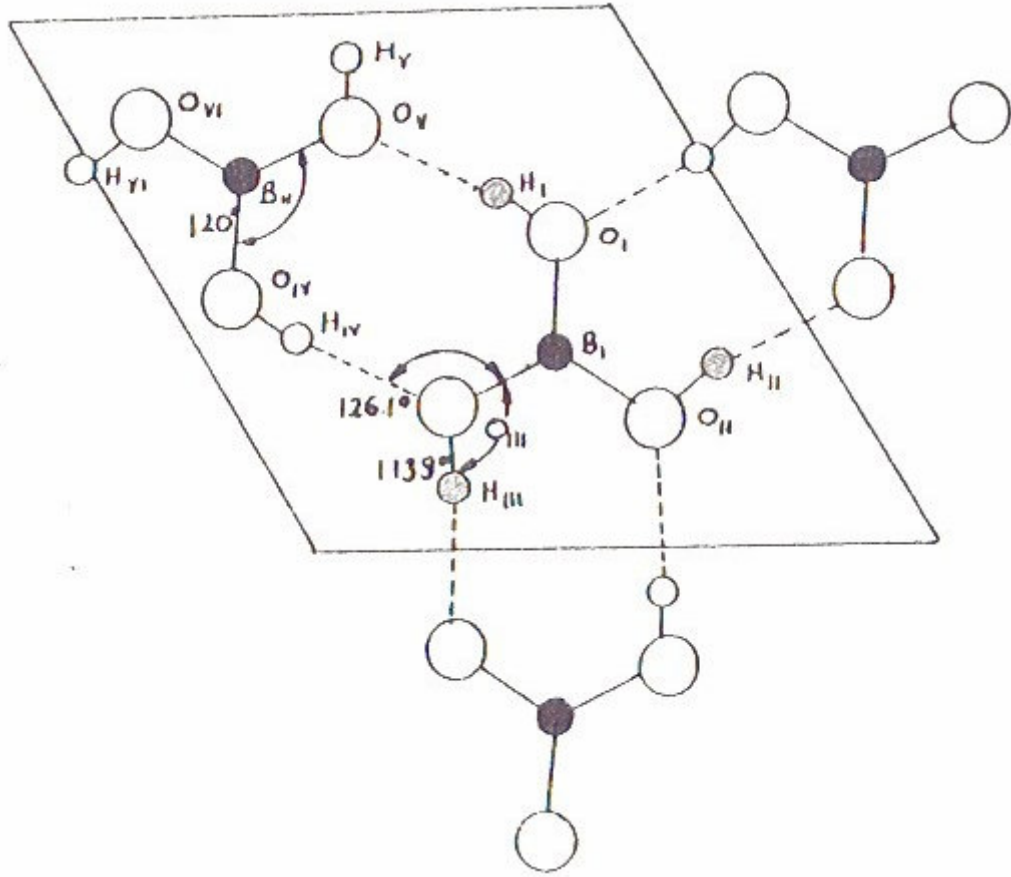


Değişik kalitedeki borik asitlerde içerik bakımından standart olarak istenilen kimyasal özellikler aşağıda Tablo 2.3 de verilen değerlere uygun olmalıdır [10].

Tablo 2.3 Borik asidin kimyasal özellikleri

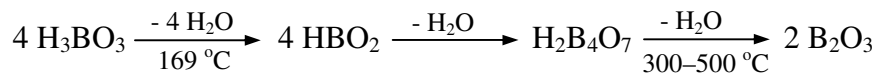
Özellikler	Borik asit		
	Teknik	Saf	Analitik saflıkta
H ₃ BO ₃ miktarı, % Min	99,0	99,5	99,9
Rutubet miktarı, % Max	0,5	0,5	0,5
Demir miktarı, (Fe olarak) % Max	0,010	0,001	0,0005
Ağır metaller, (Pb olarak) % Max	-	0,015	0,0002
Klorür miktarı, (Cl ⁻ olarak) % Max	0,1	0,001	0,0002
Sülfat miktarı, (SO ₄ ²⁻ olarak) % Max	0,1	0,045	0,0002
Arsenik, (As ₂ O ₃ olarak) % Max	-	0,0003	0,00005
Suda çözünmeyen madde, % Max	-	0,001	0,001

Ortoborik asidin kristal yapısı, hidrojen bağları ile bir arada tutulan triangular yapılar olarak açıklanmaktadır ki bu durum Şekil 2.1 de gösterilmiştir. Tabakalar arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri mevcuttur. Bu nedenle kristaller kolaylıkla ince tabakalar halinde ayrılabilirler [11]. Su buharı ile sürüklenebilme özelliğine sahip borik asit çözeltisine boraks eklendiği zaman poliboratlarda oluşmaktadır.



Şekil 2.1 Borik asidin molekül yapısı

Borik asit ısıtıldığında, kademeli olarak suyunu kaybederek, önce metaborik asit (HBO_2), sonra piroborik asit ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve sonunda da bor trioksit (B_2O_3) haline dönüşür [11].



Borik asidin 20°C de hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki çözeltilerinin pH değerleri aşağıda Tablo 2.5 verilmiştir [12].

Tablo 2.4 Borik asit çözeltilerinin 20°C deki pH değerleri

% Ağırlık	0,1	0,5	1,0	4,0
pH	6,1	5,6	5,1	3,9

2.2. Alkoller

2.2.1. Etil alkol

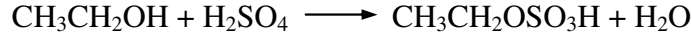
Normal şartlar altında uçucu, yanıcı, berrak ve renksiz bir sıvı olan etil alkol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ genel formülü ile gösterilmektedir. İyi bilinen ve hoşça giden karakteristik bir kokuya sahiptir. Etil alkolün fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerindeki hidroksil grubuna bağlıdır. Bu grup molekülde polariteyi sağlamakta ve yüksek oranda hidrojen bağı oluşturmasına neden olmaktadır. Sıvı etil alkol moleküllerindeki bu birleşme alkole yüksek kaynama noktası ve yüksek buharlaşma sıcaklığı kazandırmaktadır. Saf etil alkolün bazı fiziksel özelliklerine Tablo 2.6 da yer verilmiştir [13].

Tablo 2.5 Etil alkolün fiziksel özellikleri

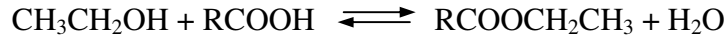
Özellik	Değer
Donma noktası, °C	-114,1
Kaynama noktası, °C	+78,32
Kritik sıcaklık, °C	243,1
Kritik basınç, atm	63,0
Kritik hacim, L/mol	0,167
Yoğunluk, d^{20}	0,7893
Kırılma indisi, n^{20}	1,36143
Yüzey gerilimi, 25 °C de, dyn/cm	23,1
Viskozite, 25 °C de, cP	1,06
Parlama noktası, açık kap, °C	21,1

Etil alkol ekzotermik bir olay sonucu su ile her oranda karışmaktadır. Alkolün su ile karışması sırasında bir hacim azalması söz konusu olup, en büyük azalma alkol/su hacim oranının 13/12 olduğu durumda ortaya çıkmakta ve bu sırada % 4 kadar hacim azalması meydana gelmektedir. Su çekici özelliğe sahip olan etil alkol çok iyi bir çözücüdür. Örneğin, yağ, reçine ve esans maddelerini kolayca çözmektedir [14].

Etil alkol dehidratasyon, dehidrojenasyon, oksidasyon ve esterleşme tepkimeleri vermektedir. İnorganik asitlerle reaksiyonlarından esterler oluşmaktadır.



Aynı şekilde organik asitler ile alkollerin arasından bir mol suyun çıkmasıyla da organik esterler sentezlenmektedir.



Bu esterleşme reaksiyonu çift yönlü olup yavaşça dengeye ulaşmaktadır. Reaksiyonda çıkan suyun bir şekilde ortamdan uzaklaştırılmasıyla reaksiyon dengesinin sağa doğru kayması sağlanmaktadır. Bunun için genellikle derişik sülfürik asit, hidroklorik asit, bor triflorür ve p-toluensülfonik asit gibi asit katalizörler kullanılmaktadır [13].

2.2.2. Propil alkol

Üç karbonlu doymuş alifatik bir alkol olan n-propil alkol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ genel formülü ile gösterilmektedir. Molekül ağırlığı 60,09 g/mol olarak hesaplanmış olan n-propil alkol berrak, renksiz, akışkan, zehirli ve hoş olmayan bir kokuya sahiptir [15]. Karbon monoksit ve hidrojenden metanol elde ederken n-propil alkol elde edilebildiği gibi, propan ve bütanın oksidasyonu esnasında ve Fischer-Tropsch reaksiyonunda da yan ürün olarak elde edilir. Etilen, karbon monoksit ve hidrojenden okso sentezi ile üretimi en çok tercih edilen yoldur. Su, eter, alkoller ve asitler içinde kolayca çözünmekte olan n-propanol en çok çözücü ve kimyasal ara madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, tırnak cilası, sabun, losyon gibi kozmetik ürünleri ve ilaçlarda mikrop öldürücü özelliği nedeniyle solvent olarak kullanılır. Diğer solvent uygulamaları olarak matbaa mürekkebi, etanol-bütanol karışımının yerine verniklerde, polimerizasyon ortamı, propanal, n-propil amin, esterler, alkolatlar ve polibütiraldehitin yüksek basınç altında üretimi, yün elyafının boyanması gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır [16]. n-propil alkolün bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.7 de verilmiştir [15,16].

Tablo 2.6 n-propil alkolün fiziksel özellikleri

<i>Özellik</i>	<i>Değer</i>
Donma noktası, °C	-127,0
Kaynama noktası, °C	97,15
Kritik sıcaklık, °C	263,7
Kritik basınç, atm	49,9
Yoğunluk, 20 °C de, g/cm ³	0,804
Kırılma indisi, n ²⁰	1,3854
Yüzey gerilimi, 25 °C de, dyn/cm	23,8
Viskozite, 25 °C de, cP	2,256
Parlama noktası, açık kap, °C	25

2.2.3. Bütil alkol

Bütil alkolün genel formülü $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ olup, fiziksel ve kimyasal özellikleri molekülün taşıdığı hidroksil grubuna bağlıdır. Bütil alkol bu nedenle dehidratasyon, oksidasyon ve esterleşme tepkimeleri vermektedir. Organik asitler ile bütil alkolün esterleşmesinde mineral asitler katalizör olarak kullanılmaktadır [17]. Bütil alkolün bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.8 de verilmiştir [17,18].

Tablo 2.7 Bütil alkolün fiziksel özellikleri

<i>Özellikler</i>	<i>Değer</i>
Donma noktası, °C	-90,2
Kaynama noktası, °C	117,7
Kritik sıcaklık, °C	287
Kritik basınç, atm	48,4
Yoğunluk, 20 °C de, g/cm ³	0,804
Kırılma indisi, n ²⁵	1,3974
Viskozite, 15 °C de, cP	0,03379
Parlama noktası, açık kap, °C	1.6-1,9

2.2.4. Amil alkol

Normal şartlar altında berrak, renksiz, karakteristik bir kokuya sahip, yağlı bir sıvı olan n-amil alkol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) genel formülü ile gösterilmektedir [19]. Sekiz izomere sahip olan amil alkollün optik izomeri yoktur. İzomerlerden yedisi berrak, renksiz ve oda koşullarında akıcı bir sıvıdır. Sekizinci izomer; 2,2-dimetil-1-propanol $53\text{ }^\circ\text{C}$ 'de eriyen bir katıdır. Amil alkoller suda az çözünür. Bitkisel ve mineral yağlar ve alkoller dahil esterler, eterler, ketonlar ve aromatik hidrokarbonlar gibi birçok çözücü ile karışabilmektedir. Birçok reçine için de çözücü olarak kullanılmaktadır. Amil esterler cevher zenginleştirme tesislerinde uygulanan flotasyon proseslerinde kollektör olarak kullanılmaktadırlar [20]. n-amil alkolün fiziksel özelliklerine Tablo 2.9 da gösterilmiştir [21,22,23].

Tablo 2.8 Amil alkolün fiziksel özellikleri

Özellikler	Değer
Donma noktası, $^\circ\text{C}$	-108,4
Kaynama noktası, $^\circ\text{C}$	137,9-139
Yoğunluk, $20\text{ }^\circ\text{C}$ de, g/cm^3	0,815
Kırılma indisi, n^{25}	1,4099
Parlama noktası, açık kap, $^\circ\text{C}$	0

2.2.5. Benzil alkol

Fenilmetanol veya fenilkarbinol şeklinde de adlandırılan benzil alkol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) genel formülü ile gösterilmektedir. Berrak, renksiz ve hoş bir aromatik kokuya sahip olan benzil alkol kimyasal hammadde, çözücü ve yakıt olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir [24]. Ayrıca benzil alkol tekstil alanında ve renkli film negatiflerinin yıkama banyolarında, alifatik esterleri ise başlıca sabun, parfüm ve gıda sanayiinde lezzet verici kullanılmaktadır. Benzil alkolün bazı fiziksel özelliklerine Tablo 2.10 da yer verilmektedir [25].

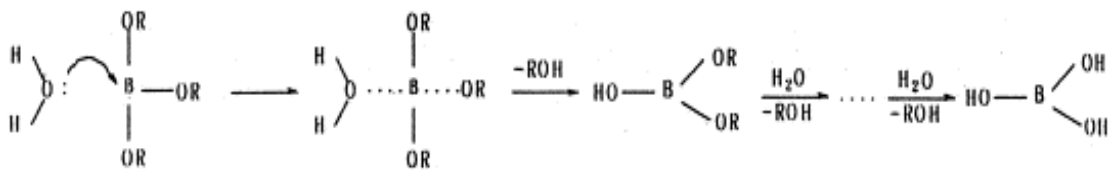
Tablo 2.9 Benzil alkolün fiziksel özellikleri

Özellikler	Değer
Donma noktası, °C	-15,3
Kaynama noktası, °C	205,8
Yoğunluk, 20 °C de, g/cm ³	1,0455
Kırılma indisi, n ²⁵	1,5411
Özgül ağırlığı	1,046
Parlama noktası, açık kap, °C	37,7

2.3. Borik Asit Esterlerinin Genel Özellikleri

Esterler doğal olarak oluşan bileşikler içinde en önemli ve en yaygın şekilde bulunun bileşiklerdir. Yapısal olarak karboksilli asitlere çok benzerler. Tek fark $-COOH$ grubundaki hidrojen atomunun bir alkil, aril, vinil vb. grup ile yer değiştirmesidir. Molekül ağırlığı düşük esterler genellikle hoş kokulu bileşiklerdir. Örneğin, metil bütanat elmadan ve izopentil asetat da muzdan izole edilebilir [26].

Trialkoksi ve triariloksi boranlar renksiz, ısıya dayanıklı (metilborat 470 °C), monomerik yapıda ve çabuk hidrolizlenen özelliğe sahip kimyasallardır. Tersiyer alkollerin borik asit esterlerinin bozunma sıcaklığı primer ve sekonder alkollerin esterlerinden daha düşüktür. Borik asit esterleri; düşük kaynama noktalı sıvı (metilborat 68,5 °C) ve çok yüksek erime noktalı polimerik katılar arasında değişen hallerde bulunabilen bileşiklerdir. Yandıklarında yeşil renkli alev verirler. Suda çözünmeyen bu maddeler, genellikle organik çözücülerde çözünmektedir [5]. Borik asit esterleri, kolay hidrolizlendiklerinden, atmosferdeki nemden bile etkilenerek alkol ve borik aside parçalanırlar. Bu olayı şu şekilde göstermek mümkündür [27].

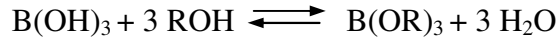


2.4. Borik Asit Esterlerinin Hazırlanış Yöntemleri

Bir molekül alkol ile bir molekül asidin aralarından bir molekül su çıkarılmasıyla esterler sentezlenmektedir. Ester teşekkülünde anorganik asitler kullanıldığı zaman asit hidrojenleri alkolün -OH grubu ile, organik asitlerde ise karboksil (-COOH) kökünün -OH'ı alkolün -OH grubundaki hidrojen ile birleşerek su oluşturmaktadır [14]. Ester sentezinde temel olarak yapılan işlem, organik veya anorganik bir asit ile alkol karışımının çok az miktarda HCl veya H₂SO₄ ile geri soğutucu altında ısıtılmasıdır [28].

2.4.1. Borik asit kullanılarak ester üretimi

Aşağıda verilen reaksiyona göre herhangi bir alkol veya fenol ile borik asidin esterleşmesi sonucu boratlar hazırlanmaktadır [29].

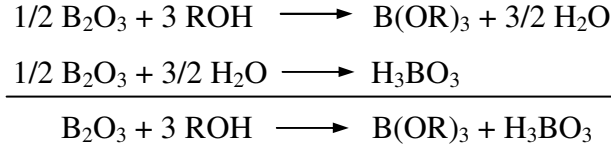


Trimetoksi ve trietoksi boran eldesinde, esterler alkolleri ile düşük kaynama noktalı (55-120 °C) azeotroplar oluşturmaktadırlar. Alkol yada fenollerle doğrudan ve çift yönlü reaksiyonla ester eldesinde, oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması için bazı metotlar kullanılmaktadır [5]. Bunlar,

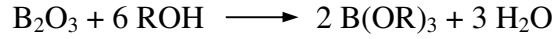
- Sülfürik asit ile ekstraksiyon ve zenginleştirilmiş fazın destilasyonu,
- Kalsiyum klorür veya lityum klorür ile muamelesi,
- Benzen, toluen, ksilen gibi çözücülerle yıkama ve destilasyon,
- Basınç altında (7 atm) fraksiyonlu destilasyon,
- Düşük kaynama noktalı metanol ile azeotrop oluşumunda üçüncü bileşenin eklenmesi şeklinde sıralanabilir [29].

2.4.2. B₂O₃ kullanılarak ester üretimi

Bir anhidrit olan bor trioksidin aşağıdaki reaksiyon uyarınca alkol ile esterleşmesi sonucu boratlar hazırlanabilmektedir [5].

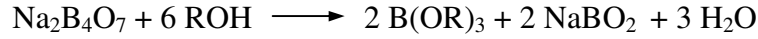


Özellikle metilborat ve etilboratın hazırlanması sırasında azeotrop engelinin olmayışı nedeniyle bu esterler kolaylıkla hazırlanabilmektedir.



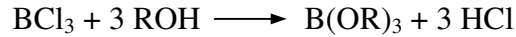
Yukarıdaki reaksiyonda görüldüğü üzere alkolün fazlalığında boroksidin boratlara yüksek dönüşümü sağlanabilmektedir. Ancak bu durumda reaksiyon ortamından suyun uzaklaştırılabilmesi için benzen veya toluen gibi hidrokarbon azeotrop ajanlarına ihtiyaç vardır [29].

2.4.3. Boraks kullanılarak ester üretimi



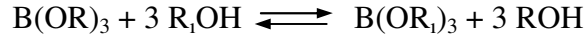
Yukarıdaki reaksiyonda görüldüğü üzere boraksın alkoliziyle de boratlar hazırlanabilmektedir [5].

2.4.4. Bor trihalojenür kullanılarak ester üretimi



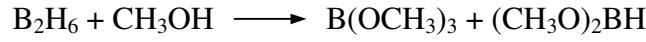
Yukarıdaki reaksiyona göre alkol veya fenol ile bor trihalojenürlerin esterleşmesiyle boratlar hazırlanabilmektedir. Bu metot yeterince ekonomik değildir, fakat bor esterlerinin laboratuvar sentezleri için çok uygundur. Sadece reaktanların oda sıcaklığında karıştırılması veya metilen klorür, kloroform, pentan gibi çözücülerin içinde muamele edilmesi ile hidrojen halojenür ve borat yüksek verimle üretilebilmektedir [29]. Ancak, doymamış grup taşıyan alkoller bu tür esterleri oluşturamaz [5].

2.4.5. Transesterifikasyon yöntemi ile ester üretimi



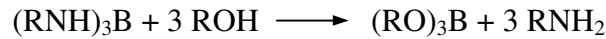
Yukarıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi uygun bir alkolle yüksek molekül ağırlıklı boratlar sentezlenebilmektedir. Kaynama noktası yüksek olan alkollerin reaksiyon ortamından uzaklaştırılmaları zor olduğundan, düşük molekül ağırlıklı esterlerden yüksek molekül ağırlıklı esterlere geçmek amacıyla bu yönteme başvurulur. Genellikle pratik bir metot değildir. Transesterifikasyon reaksiyonunda önemli sterik faktörler göze çarpmaktadır. Verilen aşırı miktardaki alkol ile, primer alkil boratlar çok hızlı bir şekilde reaksiyon verirken, sekonder alkil boratların ölçülebilir hızda reaksiyon verdikleri, tersiyer alkil boratların ise çok yavaşça reaksiyon verdikleri gözlenmiştir [29].

2.4.6. Diboran kullanılarak ester üretimi



Yukarıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi diboranın metanol ile reaksiyonu sonucunda trimetil borat sentezlenebilmektedir [5].

2.4.7. Trialkilamino boran kullanılarak ester üretimi



Yukarıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi trialkilamino boranın alkolizi ile çeşitli esterler sentezlenebilmektedir [5].

2.5. Borik Asit Esterlerinin Kullanım Alanları

Borik asit esterlerinin yüksek reaktifliğinden, organik sentezlerde fonksiyonel grupları korumak için yararlanılmaktadırlar. Aromatik hidrokarbonlarla fenollerin ve alifatik hidrokarbonlar ile alkollerin seçici oksidasyonu, olefinlerin polimerizasyon

ve epoksidasyonu ve doymamış alkollerin izomerizasyonu gibi birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadırlar.

Dokunan kumaşların, tekstil liflerinin vs. sıcaklığa direncini geliştirmek için kullanılırlar. Poliokso bileşiklerinin borik asit esterleri verimli mantar öldürücüler ve antiseptiklerdir [30]. Bor bileşikleri, özellikle bromlu alkil borat esterleri plastik, ahşap ve selülozik maddelerde yanma özelliğini azaltıcı olarak kullanıldığı gibi ayrıca, benzine vuruntu önleyici olarak da katılırlar. Jet yakıtlarının özelliklerini iyileştirmede, hidrolik sıvılarda ve yağlamada korozyon önleyici, antioksidant ve ısı stabilizörü olarak, mikroorganizmalara karşı antiseptik olarak ve boran üretiminde de kullanılmaktadırlar [5].

Çeşitli borik asit esterlerinden nötron saptayıcı aletlerde bileşen ve nükleer perdeleme materyalleri olarak yararlanılmaktadır. Yapılan bir çok araştırmada habis dokuların seçici olarak organik bor bileşiklerini absorbladığı gözlenmiştir. Bu da canlı ortamda yüksek enerjili radyasyon üretimine izin vermekte, nötron absorpsiyonu ve sonraki alfa taneciği emisyonu üzerinden seçici olarak yakınlardaki sağlıksız dokular yok edilebilmektedir.

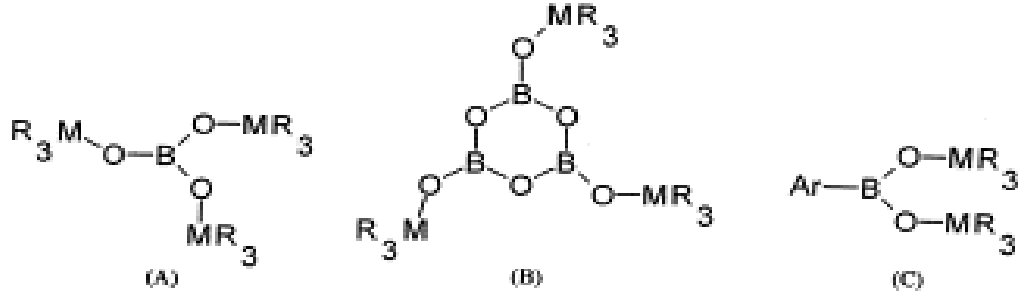
Düşük moleküler ağırlıklı alkil boratlar, çeşitli kaynak uygulamalarında erime noktasını düşürücü madde olarak kullanılmaktadır. Trimetoksiboroksin ve halojenlenmiş hidrokarbonlardan oluşan mükemmel bileşim metal yangınlarını söndürebilmektedir [29].

2.6. Borik Asit Esterleri İle Yapılan Çalışmalar

Borik asit esterlerinin yağdaki çözünürlüğü ve hidrolitik kararlılığı ile ilgili yapılan araştırmalar sonucunda katı borik esterlerinden bazılarının iyi bir çözünürlüğe ve hidrolitik kararlılığa sahip olduğu gösterilmiştir [25].

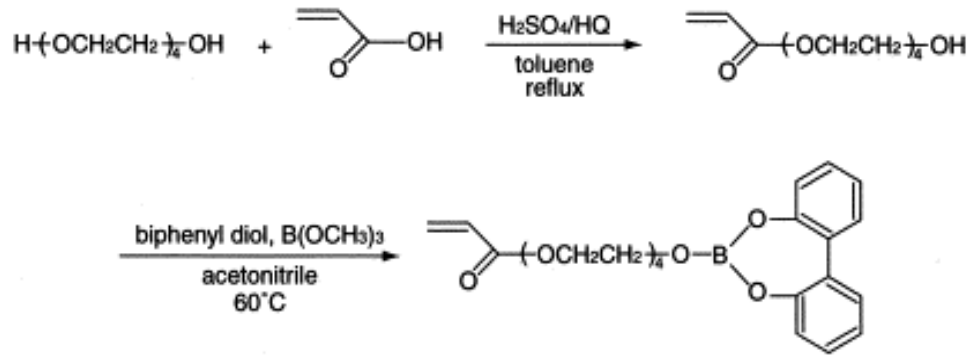
Ortoborik, metaborik ve arilborik asitlerin silil ve kalay esterleri üretilip karakterizasyonu yapılmıştır. Triorganosilil ve triorganokalay esterlerinin ortoborik asit yapıları A, metaborik asit yapıları B ve arilborik asit yapıları C ile simgelenerek,

bileşiklerin içerdiği B-O-M (M=Si, Sn) bağları Şekil 2.2 de gösterildiği gibi açıklanmıştır [31].



Şekil 2.2 Triorganosilil ve triorganokalayın B-O-M bağları

Şekil 2.3’de açıkça görüldüğü gibi sentezlenen borik asit esterlerinin elektrolit çözeltilere ve polimer jel elektrolitlerinin üzerine eklenmesiyle iyon hareketi üzerine etkileri incelenmiştir. Anyon reseptörü eklenmeden yapılan çalışmalar sonunda anyon reseptörünün eklenmesinden kaynaklanan iyonik ayrışmada ve özgül iletkenlikte artma olduğu gözlenmiştir [32,33].



Şekil 2.3 Borik asit ester monomerin sentezi

Borik asit trimetil esterinin silika yüzey üzerine adsorpsiyonu FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir [34]. Hazırlanan bazı borik asit esterlerinin yapıları ¹¹B, ¹H, ¹³C NMR ve X-ray gibi spektroskopik analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır [35,36].

Suzuki ve Petasis reaksiyonlarında perfloroalkil boratlar ve borik asit esterleri kullanılmıştır [37]. Özellikle isopropil pinocol borat, Suzuki reaksiyonlarında

kullanmakta olan alkil, alkenil ve aril pinakol boratların hazırlanmasında kullanılmıştır [38].

Borik asit esterlerinin sulu ortamda pH'a bağlı kararlılığı, bazik ortamda poliol türevlerinin ve polihidroksikarboksilatın borat esterlerinin kararlılığı incelenerek yapıları ¹¹B NMR spektroskopik analiz yöntemi ile aydınlatılmıştır [39,40].

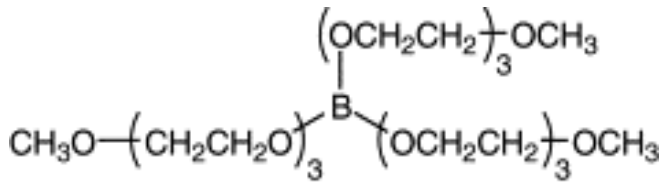
Çok iyi stereoselective olan borik asit esterleri böcek pheromone'leri, riboz, amino asit, asimetrik olarak döterolanmış fenilalanin ve asimetrik olarak döterolanmış gliserol gibi çeşitli asimetrik doğal ürünlerin sentezinde kullanımı incelenmiştir [41]. Bir başka çalışmada, borik asidin oda şartlarında kararlı ve aside dayanıklı biskarboran şelat esterleri sentezlenmiş ve bazı transformasyonları ile özellikleri araştırılmıştır [42].

Makrosiklik kimyada yapılan araştırmalar sonucunda borik asit esterleri için yeni bir perspektif geliştirilmiştir. 2,6-piridindimetanol ve 3-nitrofenil borik asitden tetramerik makrosiklik bileşikler sentezlenmiştir [43]. Diğer taraftan, monohidroksi boran ile metanolün reaksiyonundan bor-oksijen-karbon bağının oluşumu çeşitli alternatif mekanizmalar sunularak incelendiği bir çalışma da bulunmaktadır [44]. Gene literatürde, borik asit esterlerinin sentezi için alternatif metotların önerildiği çalışmalara rastlanmaktadır [45]. Bu bağlamda yapılan bir araştırmada, mekanokimyasal kataliz uygulamaları yapılmış ve alkil boratların hazırlanmasında düşük enerji tüketimi ve kısa reaksiyon zamanı ile yüksek verimli metotlar geliştirilmiştir [30].

Organik sentezlerde çok kullanışlı ara ürünler olan alfa-aminoborat esterleri ve alfa-tioborat esterlerini metal katalizör ile sentezlenme çalışmaları yapılmış [46]. Ayrıca, optikçe aktif borik asit esterleri de üretilmiştir [47].

Borat ester grupları içeren polimer elektrolitler, borik asit anhidriti ile polietilen glikol arasındaki reaksiyonla sentezlenmişlerdir. Hazırlanan bu katı polimer elektrolitlerin bağıl olarak yüksek ısı ve elektrokimyasal kararlılığa ve yüksek

iyonik iletkenliğe sahip oldukları görülmüştür [48]. Çeşitli lityum tuzları ile polimer elektrolitlerin içinde lityum iyonlarının taşıma sayısı ve iyonik iletkenlik üzerine polietilenglikol(PEG)-borat esterinin etkisi incelenmiş, Şekil 2.4 de gösterilen PEG-borat esterinin lewis asidi gibi davrandığı görülmüştür [49,50]. PEG- borat esterini içeren polimer elektrolitler 300 °C'e kadar mükemmel termal kararlılığa ve oda koşullarında 4,5 V'a kadar elektrokimyasal kararlılığa sahip oldukları gösterilmiştir [51].



Şekil 2.4 PEG- borat esterinin yapı formülü

Borik asit esterlerinin zayıf hidrolitik kararlılığı azot içeren bileşikler ile muamele edilerek iyileştirilmiş ve parafin içinde değişik ağırlık oranlarında heterosiklik bileşiklerle karıştırılarak sinerjik yağlama etkileri incelenmiştir. Yağlama yağı olarak geniş bir kullanım alanına sahip çinko dialkilditioposfatdan daha iyi performansa sahip olduğu gösterilmiştir [52].

Polihidroksi bileşikleriyle borik asit ester ve diesterlerinin oluşum mekanizmaları detaylı olarak incelenmiştir. Çalışmalar sonunda, **D** -glycero-**D** -gulo-heptonamide ile oluşan borat esterlerinin termodinamik parametreleri hesaplanmıştır [53].

Stereodirected, asimetric, ultraselective asimetric sentezlerde olduğu gibi bir çok organik sentezde kullanılan borik asit esterlerinin alkoller, aldehitler, karboksilli asitler ve aminlerden doğrudan sentezi için bir çok çalışmalar yapılmış ve üretim için gerekli prosedür ortaya konulmuştur [54,55,56,57,58].

Polyethylene terephthalate'a borik asit esterlerinin katılmasıyla mekanik özellikleri ve ısıl kararlılığı artırılmıştır [59]. 1,2,4- ve 1,2,6-hexanetriol'lerin borik poliesterleri

sentezlenmiş ve ısı olarak kararlı oldukları tespit edilmiştir. Ancak atmosferdeki nemin hidrolitik etkisine duyarlı oldukları gözlenmiştir [60].

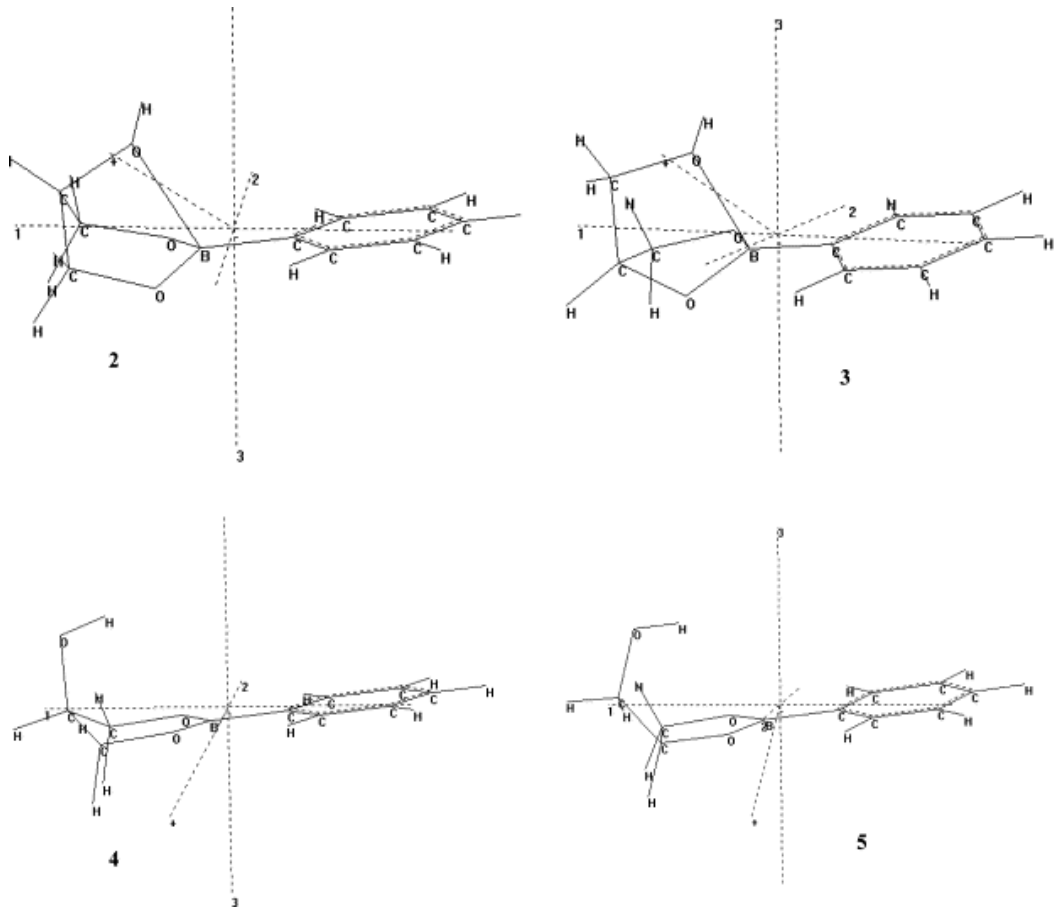
Mono- ve di-sakkaritlerin borik asit esterleri üretilmiş, yapı ve kararlılıkları aydınlatılmıştır [61]. Ayrıca FI/FD koşullarında borik asit yüzeyine alkol adsorpsiyonuyla da borik asit esterleri sentezlenmiştir [62].

Borik asit esterleri ile azometin bağları hazırlanmıştır. Bu bileşiklerin siloksan kauçuğu temel alınarak, elastomerlerin üzerinde mantar öldürücü etkileri ve ısı stabilizörü etkilerinin verimliliği gösterilmiştir [63]. Bunun yanı sıra gaz fazındaki borik asit esterleri ile kereste ve kereste ürünleri muamele edilerek etkileri araştırılmıştır [64,65].

Borik asit esterleri ile radikal olmayan yoldan hidroperoksitler parçalanmıştır. Katalitik hidroperoksit parçalayıcıları gibi davranan borat esterlerinin, zincir kırılmalarında da antioksidatif faaliyet gösterdiği saptanmıştır [66].

Borat esterlerinin izotermal damıtılmasıyla su, uranyum oksit, uranil nitrat, florit, tuz gibi kompleks matrikslerin içinde borun spektrofotometrik saptaması yapılmıştır [67,68]. Diğer taraftan, primer, sekonder ve tersiyer aril esterlerin üretiminde benzil halojenürlerin, trialkilboratlar ve karbon monoksit ile reaksiyonundan yararlanılmıştır [69]. Ayrıca, borat esterlerinin halojenlenmesi üzerine de çalışmalar yapılmıştır [70].

Bir başka çalışmada, fenilborik asidin gliserol esteri sentezlenmiş ve yapıları Şekil 2.5'de görüldüğü üzere aydınlatılmıştır. Sentezlenen esterlerin bazı geometrik ve fiziksel özellikleri gösterilerek, enerjileri değerleri de hesaplanmıştır. Ayrıca 1,2-tip esterinin vakum altında veya sulu ortamda 1,3-tip esterlerinin her çeşidinden daha kararlı olduğu saptanmıştır [71].



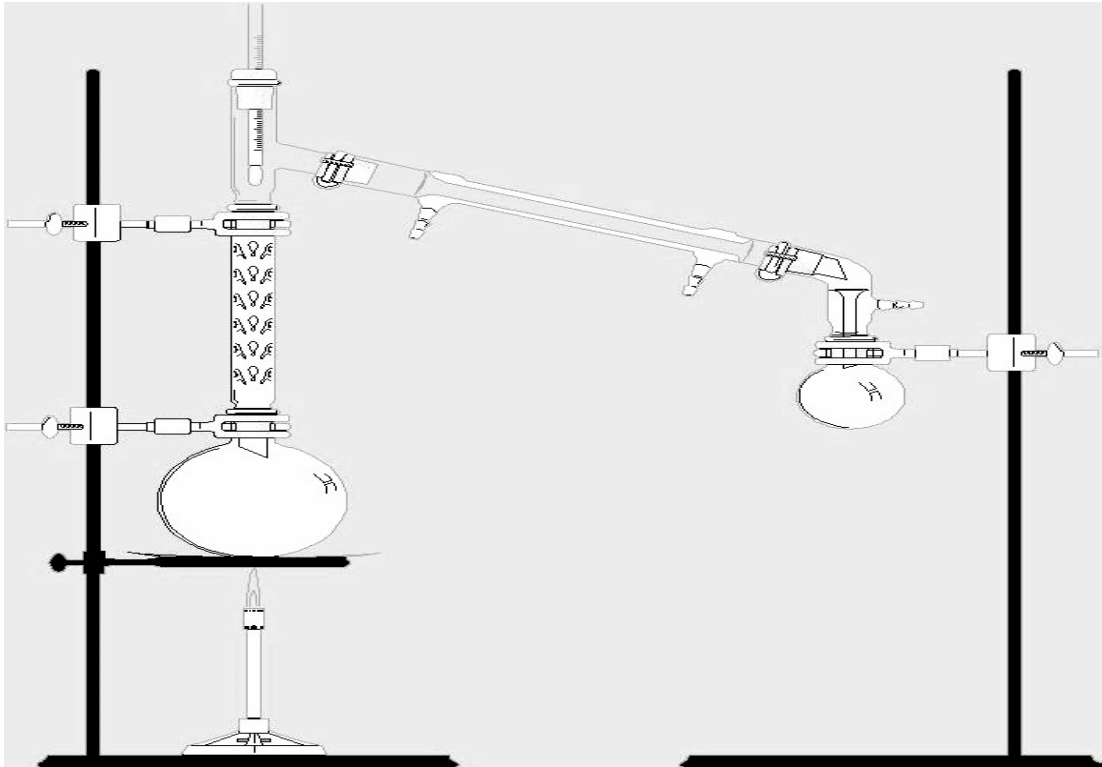
Şekil 2.5 Fenilborik asidin gliserol esterinin yapıları

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda ısı kaynağı olarak IKA Labortechnik marka ısıtıcı karıştırıcılar kullanıldı. Tartımlar Ohaus Analytical marka hassas terazide alındı. Çalışmada Merck marka analitik saflıkta kimyasallar kullanıldı.

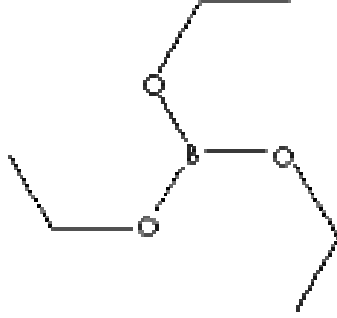
Borik asit ve çeşitli alkoller kullanılarak borik asit esterleri sentezlendi. Hazırlanan borik asit esterlerinin ^1H NMR spektrumları Varian marka Infinity Plus model 300 MHz'lik NMR cihazı ile elde edildi. Borik asit esterlerinin sentezlendiği deneysel çalışmalarda Şekil 3.1 yer alan destilasyon düzeneğinden yararlanıldı.



Şekil 3.1 Destilasyon düzeneği

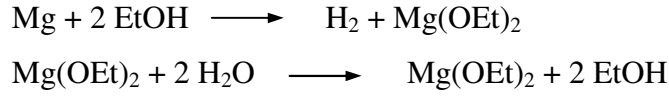
3.2. Borik Asit Esterlerinin Sentezi

3.2.1. Trietil borat sentezi

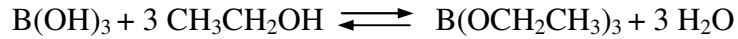


Şekil 3.2 Trietil boratın molekül yapısı

Etil alkol Şekil 3.2’de verilen trietilborat esterinin sentez reaksiyonlarında kullanmadan önce, aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca magnezyum ve iyot ilave edilerek yapılan destilasyon sonunda mutlak alkol haline getirildi [72].



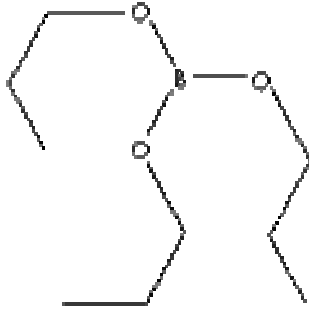
Hazırlanan mutlak etil alkol ve borik asit kullanılarak aşağıdaki esterleşme reaksiyonu uyarınca trietilboratın sentezi için çalışmalar yapıldı.



Çalışmalarda çok değişik miktarlarda borik asit ve gene farklı oranlarda mutlak etil alkol katıldıktan sonra çeşitli katkı maddeleri (katalizör ve su tutucu) eklenerek farklı sürelerde refluks edildi. Su çekici olarak, derişik sülfat asidi, silikajel’e emdirilmiş KHSO_4 katalizörü, 300 °C’de iki buçuk saat kalsine edilmiş alçı, susuz CuSO_4 , farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş olan ve yalnız başına veya sülfat asidi ile birlikte kullanılan bentonit, 800 °C’deki kül fırınında yirmi dört saat kalsine edilen kireç, çeşitli maddelerde su tutucu olarak kullanılan polimetilmetakrilat türevi, boncuklar halinde hazırlanmış moleküler elek ve SOCl_2 katılarak değişik sürelerde sentez reaksiyonları yapıldı. Bu sırada aşırı borik asit veya reaksiyon ortamında çözünmeyen katkı maddeleri kullanıldığı zaman, reaksiyon ortamındaki katı faz

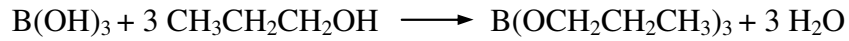
reaksiyon karışımını vakum altında nuçeden süzerek ortamdandan uzaklaştırıldı. Ayrıca, etüvde değişik sıcaklıklarda kurutulmuş borik asit yanında 175 °C de hazırlanmış metaborik asit kullanılarak da çalışmalar tekrarlandı. Çalışmalar sonunda elde edilen reaksiyon karışımlarına destilasyon işlemi uygulandığı zaman hemen hepsinde 78-80 °C sıcaklık aralığında etil alkol destillenerek denge reaksiyonu geriye döndü ve borik asit kristallendi.

3.2.2. Tri-n-propil borat sentezi



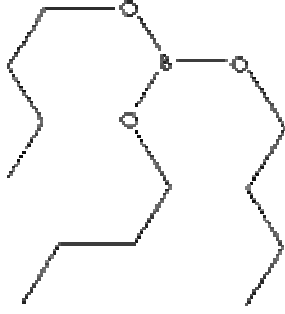
Şekil 3.3 Tri-n-propil boratın molekül yapısı

n-propil alkol ile borik asidin aşağıdaki esterleşme reaksiyonu uyarınca tepkimeye girmesi sonucunda Şekil 3.3’de molekül yapısı verilmiş olan tri-n-propil borat esteri sentezlenmektedir.



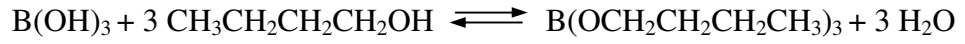
10 g etüvde kurutulmuş borik asit üzerine 100 mL n-propil alkol ilave edilerek tri-n-propil borat esterini sentezlemek üzere destile edildi. Destilasyon sırasında 99 °C’de n-propil alkolün ortamdandan uzaklaşmaya başladığı gözlemlendi, reaksiyon ortamına damlatma hunisi ile dört defa 70 mL’lik n-propil alkol ilave edildi. Alkolün tamamı destillendikten sonra, vakum altında 100 °C’de tri-n-propil borat esteri reaksiyon ortamdandan saf olarak izole edildi.

3.2.3. Tri-n-bütül borat sentezi



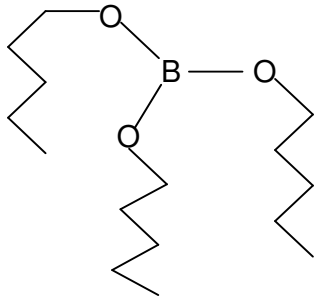
Şekil 3.4 Tri-n-bütül boratın molekül yapısı

n-bütül alkol ile borik asidin aşağıdaki esterleşme reaksiyonu uyarınca tepkimeye girmesi sonucunda Şekil 3.4’de molekül yapısı verilmiş olan tri-n-bütül borat esterini sentezlenmektedir.



10 g etüvde kurutulmuş borik asit üzerine 100 mL n-bütül alkol ilave edilerek Şekil 3.3’de verilmiş olan tri-n-bütül borat esterini sentezlemek üzere destile edildi. Destilasyon sırasında 118 °C’de n-bütül alkolün ortamdan uzaklaşmaya başladığı gözlemlendi, reaksiyon ortamına damlatma hunisi ile dört defa 70 mL’lik n-bütül alkol ilave edildi. Alkolün tamamı destillendikten sonra, vakum altında 155 °C’de tri-n-bütül borat esterini reaksiyon ortamdan saf olarak izole edildi.

3.2.4. Tri-n-amil borat sentezi



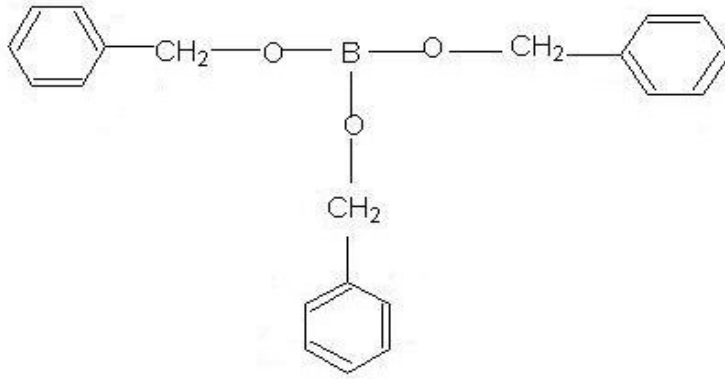
Şekil 3.5 Tri-n-amil boratın molekül yapısı

n-amil alkol ile borik asidin aşağıdaki esterleşme reaksiyonu uyarınca tepkimeye girmesi sonucunda, Şekil 3.5’de moleköl yapısı verilmiş olan tri-n-amil borat esterini sentezlenmektedir.



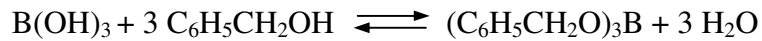
10 g etüvde kurutulmuş borik asit üzerine 140 mL n-amil alkol ilave edilerek tri-n-amil borat esterini sentezlemek üzere destile edildi. Vakum altında reaksiyon ortamındaki safsızlıklar destillenerek uzaklaştırıldı. Destilasyon sonunda tri-n-amil borat esterini reaksiyon ortamdan saf olarak izole edildi.

3.2.5. Tribenzil borat sentezi



Şekil 3.6 Tribenzil boratın moleköl yapısı

Benzil alkol ile borik asidin aşağıdaki esterleşme reaksiyonu uyarınca tepkimeye girmesi sonucunda, Şekil 3.6’de moleköl yapısı verilmiş olan tribenzil borat esterini sentezlenmektedir.

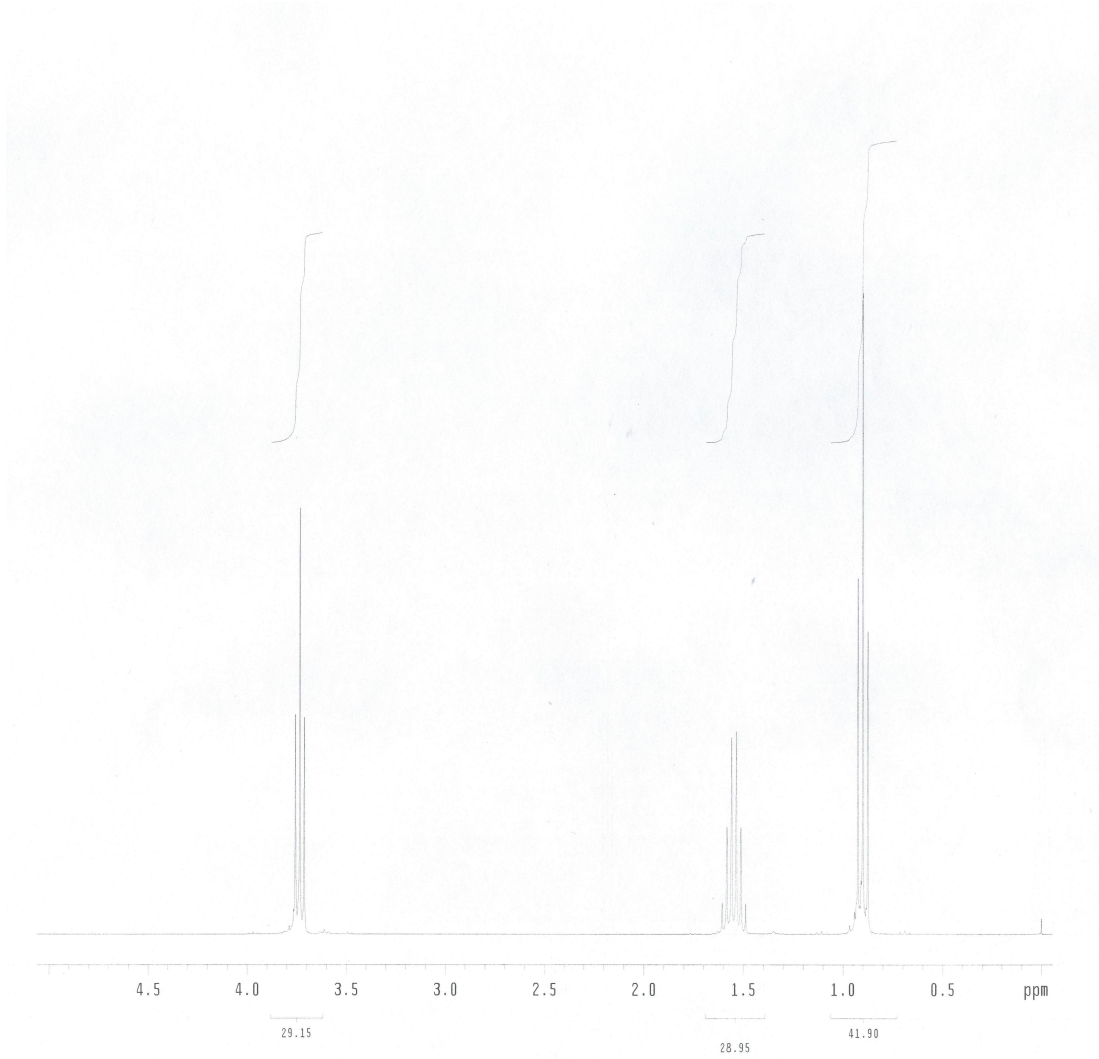


10 g etüvde kurutulmuş borik asit üzerine 140 mL benzil alkol ilave edilerek tribenzil borat esterini sentezlemek üzere destile edildi. Vakum altında reaksiyon ortamındaki safsızlıklar destillenerek uzaklaştırıldı. Destilasyon sonunda tribenzil borat esterini reaksiyon ortamından saf olarak izole edildi.

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Tri-n-propil Boratın ^1H NMR Analizi

Kurutulmuş borik asit ile n-propil alkolün destillenmesi sonucu elde edilen tri-n-propil borat esterinin karakterizasyonu için ^1H NMR spektrumu alındı. Elde edilen ürünün spektrumu Şekil 4.1’de verilmektedir.



Şekil 4.1 Tri-n-propil boratın ^1H NMR spektrumu

Tri-n-propil boratın ^1H NMR spektrumunun değerlendirilmesi amacıyla bu spektrumdan elde edilen değerler Tablo 4.1’de verilmiştir. Tri-n-propil boratın molekül yapısındaki karbonlar oksijenden itibaren sırasıyla $[\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ şeklinde numaralandırılmıştır.

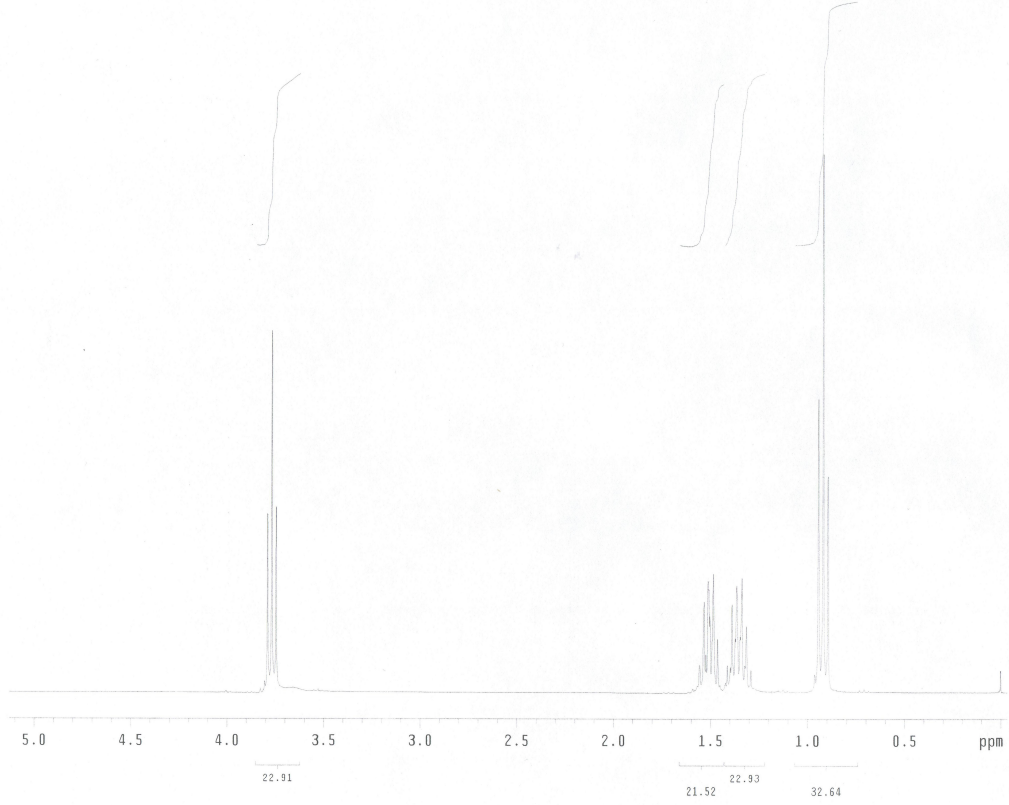
Tablo 4.1 Tri-n-propil boratın ^1H NMR spektrum sonuçları

Kimyasal kayma (ppm)	J sabitleri (Hz)	Yarılma tipi	Proton
3,713-3,757	6,6	Triplet	1
1,488-1,606	$J_1=6,7$ ve $J_2=7,4$	Multiplet	2
0,875-0,925	7,5	Triplet	3

Bu molekülde bulunan protonlar üç ayrı bölgede rezonans olur. 1 nolu metilen protonu ($J=6,6$) 2 nolu metilen protonuna komşu olduğu için ($n+1$ yarılma kuralı gereği) triplete yarılmıştır. Ayrıca oksijen otomu ile komşu olması bu protonun aşağı alana kaymasına ve 3,7 ppm civarında rezonans olmasına neden olmuştur. 2 nolu metilen protonu ise etkileşim sabitinden de anlaşıldığı gibi komşu olduğu 1 nolu metilen protonu ile triplete ve yine komşusu 3 nolu metil protonları ile de tripletin quartetine yarılmıştır. Yani multiplere yarılmıştır ve 1,5 ppm civarında rezonansa gelmiştir. 3 nolu metil protonları 2 nolu metilen protonları tarafından triplete yarılmış ve beklenildiği gibi 0,9 ppm de rezonansı gözlenmektedir. İntegral değerlere baktığımızda da 3,7 ppm civarında rezonansa gelen 2 protonun, 1,5 ppm civarında rezonansa gelen 2 protonun ve 0,9 ppm civarında rezonansa gelen 3 protonun olduğu ortaya çıkmaktadır.

4.2. Tri-n-bütül Boratın ^1H NMR Analizi

Kurutulmuş borik asit ile n-bütül alkolün destillenmesi sonucu elde edilen tri-n-bütül borat esterinin karakterizasyonu için ^1H NMR spektrumu alındı. Elde edilen ürünün spektrumuna Şekil 4.2’de yer verilmektedir.



Şekil 4.2 Tri-n-bütül boratın ^1H NMR spektrumu

Şekil 4.2’de verilen tri-n-bütül boratın ^1H NMR spektrumunun değerlendirilmesi amacıyla bu spektrumdan elde edilen değerler Tablo 4.2’de verilmiştir. Tri-n-bütül boratın molekül yapısındaki karbonlar oksijenden itibaren sırasıyla $[\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ şeklinde numaralandırılmıştır.

Tablo 4.2 Tri-n-bütül boratın ^1H NMR spektrum sonuçları

Kimyasal kayma (ppm)	J sabitleri (Hz)	Yarılma tipi	Proton
3,747-3,791	6,6	Triplet	1
1,464-1,557	$J_1=6,6$ ve $J_2=2,9$	Multiplet	2
1,291-1,413	$J_1=2,9$ ve $J_2=7,3$	Multiplet	3
0,893-0,942	7,3	Triplet	4

n-bütül boratın ^1H NMR spektrumunda 1 nolu metilen protonları oksijen atomuna komşu olduğu için aşağı alana kaymış ve J etkileşim sabitlerine baktığımızda 2 nolu metilen protonları ile de komşu olduğu ortaya çıkmıştır. Bunun sonucunda triplete yarılmış ve 3,7 ppm'de rezonansa gelmiştir.

2 nolu metilen protonları ise 1 nolu ve 3 nolu metilen protonları tarafından multiplere yarılmıştır. 3 nolu metilen protonları da 2 nolu metilen protonları ve 4 nolu metilen protonları ile multiplere yarılmıştır. 2 nolu metilen protonları 1,5 ppm civarında 3 nolu metilen protonları ise 1,3 ppm civarında rezonans olmuştur. 2 nolu metilen protonlarının daha aşağı alanda gelmesinin nedeni elektronegatif bir atom olan oksijen atomu ile β -etkileşmesidir.

4 nolu metil protonları 3 nolu metilen protonlarına komşu olması dolayısıyla triplete yarılmış ve 0,9 ppm civarında gözlenmiştir.

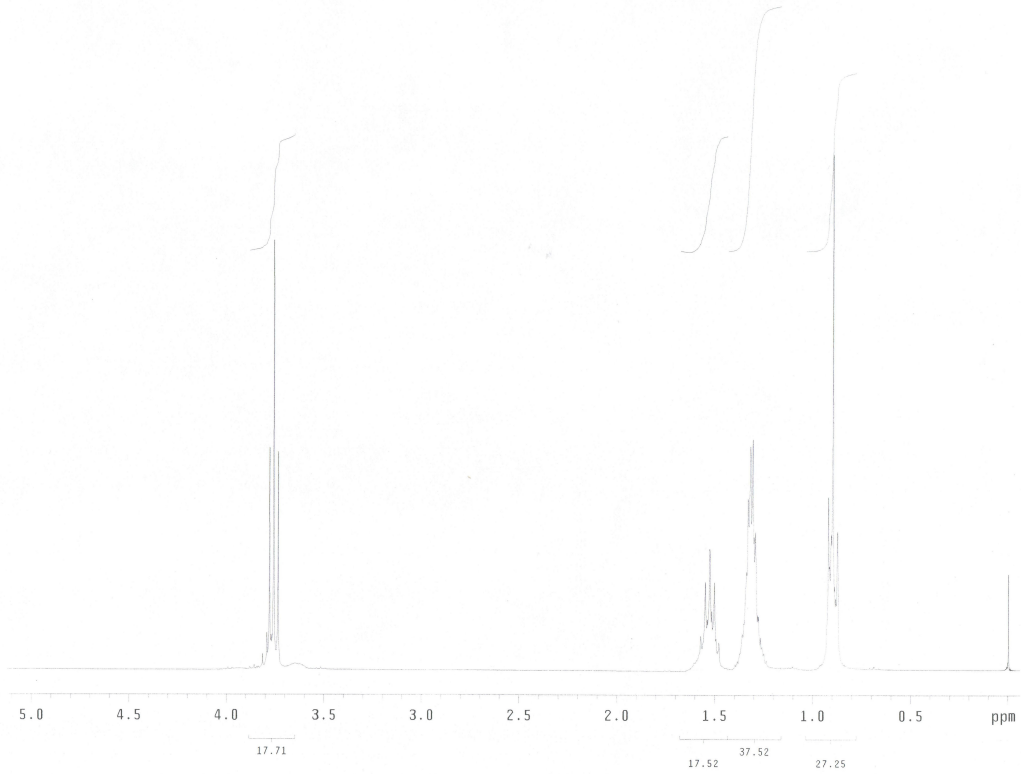
İntegral değerlerine baktığımızda da bu protonların yerlerini doğrulamaktadır. İntegral değerlerinden 3,7 ppm civarında 2 proton, 1,5 ppm civarında 2 proton, 1,3 ppm civarında 2 proton ve 0,9 ppm civarında 3 proton olduğu gözlenmektedir.

4.3. Tri-n-amil Boratın ^1H NMR Analizi

Kurutulmuş borik asit ile n-amil alkol tri-n-amil borat esterini sentezlemek üzere destile edildi.. Destilasyon sonunda Şekil 4.3'de ^1H NMR spektrumu verilmiş olan tri-n-amil borat esterini elde edildi.

Tri-n-amil boratın ^1H NMR spektrumunun değerlendirilmesi amacıyla bu spektrumdan elde edilen değerler Tablo 4.3'de verilmiştir. Tri-n-amil boratın molekül yapısındaki karbonlar oksijenden itibaren sırasıyla $[\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ şeklinde numaralandırılmıştır.

1 2 3 4 5



Şekil 4.3 Tri-n-amil boratın ^1H NMR spektrumu

Tablo 4.3 Tri-n-amil boratın ^1H NMR spektrum sonuçları

Kimyasal kayma (ppm)	J sabitleri (Hz)	Yarılma tipi	Proton
3,784-3,739	6,7	Triplet	1
1,575-1,499	$J_1=6,7$ ve $J_2=3,2$	Multiplet	2
1,365-1,283	$J_1=3,2$ ve $J_2=6,8$	Multiplet	3,4
0,924-0,878	6,9	Triplet	5

Bu molekülün ^1H NMR spektrumunda protonlar 4 farklı bölgede rezonans olur. 1 nolu metilen protonları oksijen atomuna komşu olmaları nedeniyle aşağı alana rezonansa gelmiştir. Etkileşim sabitlerine bakılarak 2 nolu $-\text{CH}_2-$ ile komşu olduğu belirlenmekte ve triplete yarılmaktadır. 1 nolu metilen protonları yaklaşık 3,7 ppm civarında gözlenmektedir. 2 nolu metilen protonları hem 1 nolu metilen protonları tarafından hem de 3 nolu metilen protonları tarafından yarıldıkları için multiplet pikleri gözlemekteyiz. 2 nolu metilen protonlarının 3 ve 4 nolu metilen

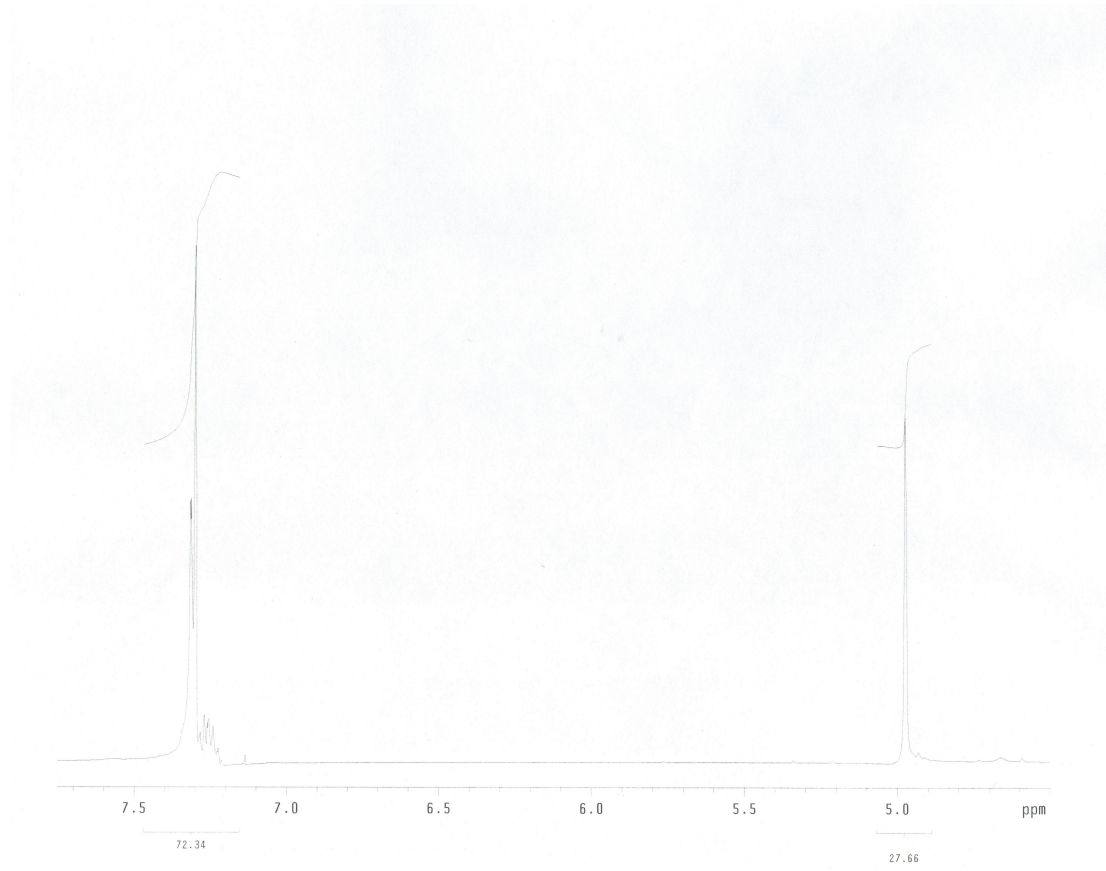
protonlarından daha aşağı alanda rezonansa gelmesinin nedeni ise oksijen atomu ile β -etkileşimindedir.

İntegrasyon değerlerine baktığımızda 1,3 ppm civarında 4 protonun varlığı ortaya çıkmaktadır. Buda bize 3 ve 4 nolu $-\text{CH}_2-$ protonlarının yaklaşık aynı bölgede rezonansa girerek çakışık bir multiplet piki gözlemlememize neden olmuştur.

5 nolu metil protonları ise 4 nolu metilen protonları tarafından triplete yarılmıştır ve beklenildiği gibi 0,9 ppm dolaylarında rezonansa gelmiştir.

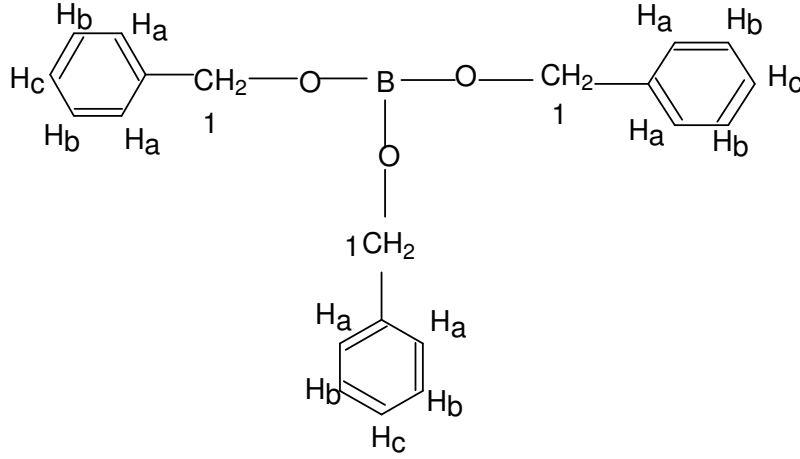
4.4. Tribenzil Boratın ^1H NMR Analizi

Kurutulmuş borik asit ile benzil alkol tribenzil borat esterini sentezlemek üzere destile edildi. Destilasyon sonunda Şekil 4.4'de ^1H NMR spektrumu verilmiş olan tribenzil borat esteri elde edildi.



Şekil 4.4 Tribenzil boratın ^1H NMR spektrumu

Tribenzil boratın ^1H NMR spektrumunun değerlendirilmesi amacıyla bu spektrumdan elde edilen değerler Tablo 4.4’de verilmiştir. Tribenzil boratın molekül yapısındaki karbonlar Şekil 4.5 de verildiği gibi numaralandırılmıştır.



Şekil 4.5 Tribenzil boratın karbon iskeletinin numaralandırılması

Tablo 4.4 Tribenzil boratın ^1H NMR spektrum sonuçları

Kimyasal kayma (ppm)	J sabitleri (Hz)	Yarılma tipi	Proton
~5		Singlet	1
~7,3			A
~7,3			B
~7,3			C

Bu molekülde iki farklı alanda rezonansa gelmiş protonlar gözlenmektedir. İntegrasyon değerlerinden 5 ppm civarında 2 proton, 7 ppm yani aromatik bölgede 5 proton gözlenmektedir. 5 ppm civarında rezonansa gelen metilen protonları herhangi bir komşu protona sahip olmadığı için singlet pik vermiştir. Ayrıca bu $-\text{CH}_2-$ nin bu kadar aşağı alanda gözlenmesinin nedeni ise hem komşu oksijen atomu tarafından hem de aromatik halkanın oluşturduğu halka akımından kaynaklanmaktadır. $-\text{CH}_2$ protonları halkanın anti perdeleme bölgesinde bulduklarından rezonansları aşağı alana kaymıştır. Halkaya bağlı Ha, Hb, Hc protonlarının kimyasal çevrelerinin birbirine çok yakın olmasından dolayı bu pikler üst üste gözlenmiştir ve 7,3 ppm civarındadır.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

İleri derecedeki bor türevlerinden biri olan borik asit esterlerinden bazıları, borik asit ile çeşitli alkollerin esterleşme reaksiyonları sonucunda saf olarak sentezlenerek karakterizasyonları yapılmıştır.

Trietoksi boran eldesinde sentezlenen esterin ortamda bulunan alkolü ile düşük kaynama noktalı (120 °C) azeotrop oluşturduğu bilinmektedir. Çalışmamızda borik asit, metaborat yada boroksit ile etil alkolün esterleşmesi sonucu açığa çıkan suyun ortamdaki uzaklaştırılması amacı ile bilinen metotların dışında H₂SO₄, silikajel'e emdirilmiş KHSO₄ katalizörleri, çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilmiş alçı, bentonit ve kireç ile yapılan destilasyonların yanı sıra, polimetilmetakrilat türevi, moleküler elek, CuSO₄, SOCl₂ gibi su çeliciler denendi ise de olumlu sonuç alınamamıştır. Bu nedenle trietil borat esterini saf olarak elde edebilmek için bilinen benzen, toluen, ksilen gibi çözücülerle yıkama ve destilasyon gibi yöntemler kullanılmalıdır.

Tri-n-propil borat, tri-n-bütül borat, tri-n-amil borat ve tribenzil borat esteri, kurutulmuş borik asit ile ilgili alkolün destillenmesi sonucunda sentezlenerek, reaksiyon ortamından saf olarak izole edilmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu ¹H NMR spektroskopisi yöntemiyle yapılmıştır.

Tri-n-propil boratın ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, 3,7 ppm civarında rezonansa gelen 2 protonun, 1,5 ppm civarında rezonansa gelen 2 protonun ve 0,9 ppm civarında rezonansa gelen 3 protonun olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu veriler sentezlediğimiz tri-n-propil boratın molekül yapısını aydınlatmakta ve desteklemektedir. Ayrıca, integral değerleri de bu protonların yerlerini doğrulamaktadır. Tri-n-propil boratın ¹H NMR spektrumunda safsızlıklara ait

piklerin bulunmaması ürünün saf olarak reaksiyon ortamından izole edildiğini göstermektedir.

Tri-n-bütül boratın ^1H NMR spektrumunda 3,7 ppm civarında 2 proton, 1,5 ppm civarında 2 proton, 1,3 ppm civarında 2 proton ve 0,9 ppm civarında 3 protona tekabül eden pikler gözlenmektedir. Bu veriler ve integral değerleri sentezlediğimiz tri-n-bütül boratın molekül yapısını doğrulamaktadır. Ayrıca, tri-n-bütül boratın ^1H NMR spektrumunda başa piklerin bulunmaması ürünün saf olarak reaksiyon ortamından izole edildiğini göstermektedir.

Tri-n-amil boratın ^1H NMR spektrumunda protonlar 4 farklı bölgede rezonans olmaktadır. 1 nolu metilen protonları yaklaşık 3,7 ppm civarında gözlenmektedir. 2 nolu metilen protonları ise 1,5 ppm civarında gözlenmektedir. İntegrasyon değerlerine baktığımızda 1,3 ppm civarında 4 protonun varlığı ortaya çıkmaktadır. Buda bize 3 ve 4 nolu $-\text{CH}_2-$ protonlarının yaklaşık aynı bölgede rezonansa girerek çakışık bir multipllet piki gözlemlememize neden olmuştur. 5 nolu metil protonları ise beklenildiği gibi 0,9 ppm dolaylarında rezonansa gelmiştir. Bu veriler tri-n-amil boratın molekül yapısını açıklamaktadır. Bunun yanı sıra, ^1H NMR spektrumunda safsızlıklara ait piklerin bulunmaması ürünün saf olarak reaksiyon ortamından izole edildiğini göstermektedir.

Tribenzil boratın ^1H NMR spektrumu değerlendirildiğinde, integrasyon değerlerinden 5 ppm civarında 2 proton, 7 ppm yani aromatik bölgede 5 proton gözlenmektedir. Bu veriler tribenzil boratın molekül yapısını doğrulamaktadır. Bunun yanı sıra, tribenzil boratın ^1H NMR spektrumunda safsızlıklara ait piklerin bulunmaması ürünün saf olarak reaksiyon ortamından izole edildiğini göstermektedir.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yeryüzünde ancak birkaç yerde yoğunlaşmış bor yatakları vardır ve bunların görünür rezervinin % 66'sı toplam rezervin ise % 60'ı Türkiye'dedir. Günümüzde hemen hemen bor veya bor türevi kullanmayan bir endüstri dalı yok gibidir. Bunun yanı sıra insan için de esansiyel bir madde olan borun, özellikle gelişme çağında ve ileri yaş dönemlerinde gerekli olduğu bilinmektedir.

Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan ülkemiz için ileri derecede ki bor türevlerinin hazırlanması ve bunların kullanıma sunulması stratejik ve ekonomik bir öneme sahiptir. Bu nedenle bor ve türevleri konusunda yapılan araştırmalar artırılmalıdır. Sentezlenen yeni türevler ve geliştirilen yeni kullanım alanları ile Türkiye'nin dünya bor piyasasındaki yerini kaybetmemesi ve güçlendirmesi sağlanmalıdır. Mevcut cevher yapısı ve coğrafi dağılımı da bu açıdan Türkiye için önemli fırsatlar ortaya koymaktadır.

Yukarıda bahsettiğim nedenlerden ötürü çalışma konumuz olan ve özellikle organik sentez reaksiyonlarında çok iyi stereoselective katalizör olarak görev yapan borik asit esterlerinin teknolojik uygulamadaki işlevleri ve yeni kullanım alanları geliştirilerek uygulamaya aktarılmalıdır.

Mevcut ve kurulacak üretim tesislerinde maliyeti azaltacak, kaliteyi iyileştirecek ve atık sorunlarını azaltacak iyileştirmeler belirlenmelidir. Bu maliyet-yarar analizleri sonucunda çıkacak konularda öncelikli ve hızlı Ar-Ge çalışmaları yapılmalıdır. Mevcut artıklardaki bor'u ve düşük tenörlü cevherleri değerlendirmek için teknoloji geliştirmelidir. Ar-Ge sonuçlarının hızla üretime aktarılması sağlanmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] KALAFATOĞLU, İ.E, ÖRS, S.N., “21. Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulamaları”, Tübitak-Mam, 2001.
- [2] KOCAKUŞAK, S., YALAZ, N., KALAFATOĞLU,İ.E., “Bor Mineralleri ve İnorganik Bor Bileşikleri”, Tübitak-Mam, 1986.
- [3] AKICIOĞLU, A., “Arsenikli Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, SA.Ü., 1997.
- [4] KARAGÖLGE, Z., CEYHUN, İ., ALKAN, M., “Yüzyılın Petrolü Bor”, TSE Araştırma İnceleme, 2002.
- [5] TAŞÇIOĞLU, S., “Bor ve Silisyum Kimyası”, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayını, İstanbul, 1992.
- [6] SARIİZ, K., NUHOĞLU, İ., “Endüstriyel Ham Madde Kaynakları ve Madenciliği”, Anadolu Üniversitesi Yayını, Eskişehir, 1992.
- [7] SANIGÖK,Ü., “Anorganik Endüstriyel Kimya”, İ.Ü. Yayını, s. 471-485, İstanbul, 1987.
- [8] TOLUN, R., “Anorganik Bor Bileşikleri ve Üretim Teknolojisi”, MAE Kimya Ünitesi, No:35, 1981.
- [9] KIRK-OTHMER, “Encyclopedia of Chemical Technology”, vol. 3, pp 612-617, 1980.
- [10] TÜRK STANDARTLARI ENSTİTÜSÜ, “Borik Asit”, TS.2481, Ankara, 1976.
- [11] DEMİRHAN, N., “Boraks ve Metanolden Borik Asit Eldesinde Karbondioksit İle Verimin Artırılması ve Optimum Şartların Tayini”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 1993.
- [12] TOLUN, R., CİVELEKOĞLU,H., BULUTÇU, N., “İnorganik Teknolojiler I”, İ.T.Ü. Vakfı Yayını, s. 260-271, İstanbul, 1987.
- [13] KIRK-OTHMER, “Encyclopedia of Chemical Technology”, vol. 8, pp 422-430, 1980.
- [14] HAKDİYEN, İ., “Genel ve Teknik Kimya”, Birsen Kitapevi Yayınları, 5. Baskı, İstanbul, 1972

- [15] www.tr.wikipedia.org, 03.01.2006.
- [16] KIRK-OTHMER, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 16, pp 559-563, 1980.
- [17] KIRK-OTHMER, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 3, pp 822-829, 1980.
- [18] BAYKUT, F., TARLAN, A., "Kimya Hesap Cetvelleri", T.C. İstanbul Üniversitesi Yayınlarından, Sayı 1561, Kimya Fakültesi, No:5, Ankara, 1970.
- [19] www.tiscali.co.uk, 03.01.2006.
- [20] KIRK-OTHMER, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 2, pp 374-379, 1980.
- [21] www.chemfinder.cambridgesoft.com, 03.01.2006.
- [22] www.de.wikipedia.org, 03.01.2006.
- [23] www.chemieunterricht.de, 03.01.2006.
- [24] www.chemicaland21.com, 03.01.2006.
- [25] KIRK-OTHMER, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 3, pp 442-449, 1980.
- [26] www.aof.edu.tr, 03.01.2006.
- [27] ZHENG, Z., SHEN, G., WAN, Y., CAO, L., XU, X., YUE, Q., SUN, T., "Synthesis, Hydrolytic Stability and Tribological Properties of Novel Borate Esters Containing Nitrogen as Lubricant Additives", *Wear*, 222, 2, 135-144, 1998.
- [28] OKAY, G., "Organik Kimya I", Bilimcenter Yayını, 5. Baskı, s. 328-331, Ankara, 1997.
- [29] KIRK-OTHMER, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 3, pp 652-673, 1980.
- [30] MOLCHANOV, V.V., GOIDIN, V.V., GOLOVIN, A.V., ZOLOTOVSKAYA, Yu. B., BOGDANOV, S.V., VOLODIN, A.M., "Application of Mechanochemical Catalysis to the Synthesis of Boric Acid Esters", *Kinetics and Catalysis*, 43, 4, 536-542, 2002.
- [31] BECKETT, M.A., OWEN, P., VARMA, K.S., "Synthesis and Lewis acidity of triorganosilyl and triorganostannyl esters of orthoboric, metaboric, and

- arylboronic acids”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 588, 1, 107-112, 1999.
- [32] TABATA, S., HIRAKIMOTO, T., NISHIURA, M., WATANABE, M., “Synthesis of a Lewis-acidic boric acid ester monomer and effect of its addition to electrolyte solutions and polymer gel electrolytes on their ion transport properties”, *Electrochimica Acta*, 48, 13-14, 2105-2112, 2003.
- [33] HIRAKIMOTO, T., NISHIURA, M., WATANABE, M., “Effects of addition of a boric acid ester monomer to electrolyte solutions and gel electrolytes on their ionic transport properties”, *Electrochimica Acta*, 46, 10-11, 1609-1614, 2001.
- [34] LIU, J., YING, P., XIN, Q., LI, C., “Adsorption of boric acid trimethyl ester on silica surface studied by FT-IR spectroscopy”, *Applied Surface Science*, 126, 16-20, 1998.
- [35] ISHII, T., ONO, H., “NMR Spectroscopic Analysis of the Borate Diol Esters of Methyl Apiofuranosides”, *Carbohydrate Research*, 321, 3-4, 257-260, 1999.
- [36] BENNER, K., KLÜFFERS, P., “A Combined X-ray and NMR Study of Borate Esters of Furanoidic cis-1,2-diols”, *Carbohydrate Research*, 327, 3, 287-292, 2000.
- [37] KOLOMEITSEV, A.A., KADYROV, A.A., SZTOLCMAN, J.S., MIILEWSKA, M., KORONIAK, H., BISSKY, G., BARTEN, J.A., RÖSCHENTHALER, G.V., “Perfluoroalkyl Borates and Boronic Esters: new promising partners for suzuki and petasis reactions”, *Tetrahedron Letters*, 44, 8273-8277, 2003.
- [38] www.basf.com, “Isopropyl Pinacol Borate (PINBOP)”, Technical Data Sheet, 2004.
- [39] VAN DUIN, M., PETERS, J.A., KIEBOOM, A.P.G., VAN BEKKUM, H., “The pH Dependence of the Stability of Esters of Boric Acid and Borate in Aqueous Medium as Studied by ^{11}B NMR”, *Tetrahedron*, 40, 15, 2901-2911, 1984.
- [40] VAN DUIN, M., PETERS, J.A., KIEBOOM, A.P.G., VAN BEKKUM, H., “Structure and Stability of Borate Esters of Polyhydroxycarboxylates and Related Polyols in Aqueous Alkaline Media as Studied by ^{11}B NMR”, *Tetrahedron*, 41, 16, 3411-3421, 1985.
- [41] MATTESON, D.S., “Synthesis of Asymmetric Natural Production via Boronic Esters”, *Advances in Boron Chemistry*, pp 185-192, 1997.
- [42] KAZANTSEV, A.V., ERASTOV, O.I., SUGRALINA, L.M., AKSARTOV,

- M.M., "Synthesis and Some Transformations of Biscarborane Chelate Ester of Boric Acid", *Heterocycles in Organik and Combinatorial Chemistry*", pp 12-17, 2004.
- [43] FARFAN, N., HÖPFL, H., BARBA, V., OCHOA, M.E., SANTILLAN, R., GOMEZ, E., GUTIERREZ, A., "New Perspectives for Boronik esters in Macrocyclic Chemistry", *Journal of Organometallic Chemistry*, 581, 70-81, 1999.
- [44] BHAT, K.L., HAYIK, S., BOCK, C.W., "A Computational Study of the Formation of a Boron-Oxygen-Carbon Linkage. The Reaction of Monohydroxy Borane with Methanol", *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 638, 107-117, 2003.
- [45] United States Patent Application 20040152669, Kind Code A1, 2004.
- [46] APPEL, A., CAMERON, T.M., CARTER, C.A.G., GAGNON, M.K.J., MANN, M., BAKER, R.T., HARRISON, D.J., VOGELS, C.M., WESTCOTT, S.A., "Metal-catalyzed Routes to Alpa-Heteroatom-substituted Boronic Acid and Boranate Esters", *Contemporary Boron Chemistry*, pp 407-414, 2000.
- [47] WALLACE, R.H., ZONG, K.K., "The Preparation of Optically Active Boronic Ester Substituted Δ^2 -isoxazoline", *Journal of Organometallic Chemistry*, 581, 87-91, 1999.
- [48] KATO, Y., SUWA, K., YOKOYAMA, S., YABE, T., IKUTA, H., UCHIMOTO, Y., WAKIHARA, M., "Thermally Stable Solid Polymer Electrolyte Containing Borate Ester Groups for Lithium Secondary Battery", *Solid State Ionics*, 152-153, 155-159, 2002.
- [49] KATO, Y., YOKOYAMA, S., YABE, T., IKUTA, H., UCHIMOTO, Y., WAKIHARA, M., "Ionic Conductivity and Transport Number of Lithium Ion in Polymer Electrolytes Containing PEG-Borate Ester", *Electrochimica Acta*, 50, 2-3, 281-284, 2004.
- [50] KATO, Y., HASUMI, K., YOKOYAMA, S., YABE, T., IKUTA, H., UCHIMOTO, Y., WAKIHARA, M., "Influence of PEG-borate ester on thermal property and ionic conductivity of the polymer electrolyte", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69, 3, 889-896, 2002.
- [51] KATO, Y., HASUMI, K., YOKOYAMA, S., YABE, T., IKUTA, H., UCHIMOTO, Y., WAKIHARA, M., "Polymer Electrolyte Plasticized with PEG-Borate Ester Having High Ionic Conductivity and Thermal Stability", *Solid State Ionics*, 150, 3-4, 355-361, 2002.
- [52] ZHENG, Z., SHEN, G., WAN, Y., CAO, L., XU, X., YUE, Q., SUN, T., LIU, A., "Synergistic Lubricating Effects of Borate Ester with Heterocyclic Compound", *Wear*, 246, 1-2, 55-58, 2000.
- [53] SMITH, B.M., OWENS, J.L., BOWMAN, C.N., TODD, P.,

- “Thermodynamics of Borate Ester Formation by Three Readily Grafted Carbohydrates”, *Carbohydrate Research*, 308, 1-2, 173-179, 1998.
- [54] MATTESON, D.S., “Boronic Esters in Stereodirected Synthesis”, *Tetrahedron*, 45, 7, 1859-1885, 1989.
- [55] MATTESON, D.S., “ α -Halo Boronic Esters in Asymmetric Synthesis”, *Tetrahedron*, 54, 36, 10555-10607, 1998.
- [56] MATTESON, D.S., “Asymmetric Synthesis of Boronic Esters with Applications Towards Kainoids and Cesium Trifluoroborates”, Washington State University, pp 94 AAT 3165127, 2004.
- [57] MATTESON, D.S., “Ultraspecific Asymmetric Synthesis with Boronic Esters”, *Current Topics in the Chemistry of Boron*, pp 119-124, 1994.
- [58] WALLACE, R.H., ZONG, K.K., SCHOENE, M.P., “The 1,3-Dipolar Cycloaddition of Nitrile Oxides to Vinylboronic Esters”, *Current Topics in the Chemistry of Boron*, pp 78-81, 1994.
- [59] BONDAREVA, O.M., GRACHEK, V.I., LOPATIK, D.V., MOTOL'KO, G.R., NAUMOVA, S.F., OSIPENKO, I.F., PROKOPCHUK, N.R., “Synthesis of Organic Boron Compounds and Their Use to Stabilize Polyethylene Terephthalate”, *Fibre Chemistry (Historical Archive)*, 18, 6, 438-441, 1987.
- [60] KORSHAK, V.V., ZAMYATINA, V.A., BEKASOVA, N.I., OGANESYAN, R.M., SOLOMATINA, A.I., “Boric Polyesters”, *Russian Chemical Bulletin (Historical Archive)*, 12, 8, 1359-1364, 1963.
- [61] BERG, R.V.D., PETERS, J.A., BEKKUM, H.V., “The Structure and (local) Stability Constants of Borate Esters of mono- and di-saccharides as Studied by ^{11}B and ^{13}C NMR Spectroscopy”, *Carbohydrate Research*, 253, 1-12, 1994.
- [62] YOUNGLESS, T.L., BUSEY, M.M., “Borate Ester Formation from Alcohols Adsorbed on Boric Acid Surfaces in Field-Desorption/Field-Ionization Experiments”, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, vol. 34, 1-2, pp 1-8, 1980.
- [63] GRACHEK, V.I., BUKANOVA, N.N., SMOLYAKOV, A.V., LUKASHIK, A.N., “Boric Acid Esters as Fungicide Additives and Heat Stabilizers of Elastomers Based on Siloxane Rubber”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74, 1, 154-156, 2001.
- [64] TURNER, P., MURPHY, R.J., “Treatment of Timber Products with Gaseous Borate Esters Part 1. Factors Influencing the Treatment Process”, *Wood Science and Technology*, 29, 5, 385-395, 1995.
- [65] TURNER, P., MURPHY, R.J., “Treatment of Timber Products with Gaseous

Borate Esters Part 2. Process Improvement”, Wood Science and Technology, 32, 1, 25-31, 1998.

- [66] SCHWETLICK, K., KÖNIG, T., “Antioxidant Action of Phosphite, Sulfite and Borate Esters—A Comparison”, Polymer Degradation and Stability, 24, 4, 279-287, 1989.
- [67] HUNTEER, D.L., PETTERSON, L.L., STEINBERG, H., “ The Determination of Boron in Boric Acid Esters”, Analytica Chimica Acta, 21, 523-527, 1959.
- [68] THANGAVEL, S., DHAVILE, S.M., DASH, K., CHAURASIA, S. C., “Spectrophotometric determination of boron in complex matrices by isothermal distillation of Borate Estes into curcumin”, Analytica Chimica Acta, 502, 2, 265-270, 2004.
- [69] WOELL, J.B., ALPER, H., “Synthesis of Esters by Rhodium(i) Catalyzed Borate Ester -Benzylic Bromide Carbonylation Reactions”, Tetrahedron Letters, 25, 35, 3791-3794, 1984.
- [70] CHAMBERS, R.D., GRIEVSON, B., “Free Radical Chemistry. Part 6[1]. Halogenation of Polyfluoro-Ethers and Borate Esters”, Journal Fluorine Chemistry, 30, 2, 227-235, 1985.
- [71] TÜRKER, L., “AM1 Treatment of Phenylboronic Acid Esters of Glycerol”, Journal of Molecular Structure: Theochem, 676, 1-3, 79-82, 2004.
- [72] FURNISS, B.S., HANNAFORD, A.J., SMITH, P.W.G., TATCHELL, A.R., “ Vogel’s Textbook of Practical Organik Chemistry”, pp 400-403,1988.

ÖZGEÇMİŞ

Sema AYZ, 1982 yılında Adapazarı'nda doğdu. İlk ve orta öğretimini Sakarya'da tamamladı. 2003 yılında S.A.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans öğrenimini bölüm ikincisi olarak tamamladı. 2003 yılında S.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2005 yılından itibaren özel sektörde Kimya öğretmenliği yapmaktadır.