



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

**GÜMÜŞ AMİNOASİT TUZLARI KULLANILARAK BORONYUM
İYODÜR BİLEŞİKLERİNİN ELDESİ**

PINAR AYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. HALİL İBRAHİM UĞRAŞ**

DÜZCE, 2018

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜŞ AMİNOASİT TUZLARI KULLANILARAK BORONYUM
İYODÜR BİLEŞİKLERİNİN ELDESİ**

Pınar Aydın tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ
Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ
Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Arif BARAN
Sakarya Üniversitesi

Doç. Dr. Ersin ORHAN
Düzce Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 30/11/2018

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

30 Kasım 2018

Pınar AYDIN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında her türlü destek ve yardımı gösteren, değerli bilgilerini bizlerle paylaşan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam, Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

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

Maddi ve manevi desteklerini esirgmeden hayatımın her aşamasında yanımda olan ve aldığım her kararı destekleyen annem, babam ve kardeşlerime gönülden sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma boyunca benden bir an olsun yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili Bora KARAGÜL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma da şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 114M933 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Hem TÜBİTAK'a hem de Düzce Üniversitesi'ne desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ŞEKİL LİSTESİ.....	VIII
ÇİZELGE LİSTESİ.....	IX
KISALTMALAR.....	X
SİMGELER	XI
ÖZET	XII
ABSTRACT	XIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. BOR.....	3
1.1.1. Bor'un Tarihçesi	3
1.1.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
1.1.3. Dünyada ve Türkiye'de Bor	5
1.2. KATYONİK BOR TÜREVLERİ.....	6
1.2.1. Boronyum Katyonu	7
1.3. AMİNO ASİTLER.....	8
1.3.1. Amino Asitlerin Sınıflandırılması	11
1.3.1.1. Polar Olmayan Alifatik R- Gruplu Amino Asitler	12
1.3.1.2. Polar, Yüksüz R- Gruplu Amino Asitler.....	13
1.3.1.3. Pozitif Yüklü (bazik) R- Gruplu Amino Asitler	13
1.3.1.4. Negatif Yüklü (asidik) R- Gruplu Amino Asitler.....	13
1.3.2. Amino Asitlerin Ligand Özelliği.....	13
1.3.3. Çalışmada Kullanılan Amino Asitler	14
1.3.3.1. Lösin.....	14
1.3.3.2. Fenilalanin.....	15
1.3.3.3. Metiyonin	15
1.3.3.4. Glutamin	16
1.3.3.5. Alanin.....	16
1.3.3.6. Valin.....	17
1.3.4. Amino Asit Metal Kompleksleri ve Yapısal Özellikleri	17
1.4. İYONİK SIVILAR.....	19
1.4.1. Katyonik Bor İçeren İyonik Sıvılar.....	21
2. DENEYSEL BÖLÜM	25
2.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	25
2.2. KULLANILAN CİHAZ VE ALETLER.....	25
2.3. AMİNOASİTLERİN NA⁺ TUZLARININ SENTEZİ	26
2.3.1. L-Fenilalanin Sodyum Tuzunun Sentezi (6a).....	26
2.3.2. L-Metiyonin Sodyum Tuzunun Sentezi (6b)	26
2.3.3. L-Alanin Sodyum Tuzunun Sentezi (6c).....	27
2.3.4. L-Lösin Sodyum Tuzunun Sentezi (6d)	28
2.3.5. L-Valin Sodyum Tuzunun Sentez Şeması (6e).....	28
2.3.6. L-Glutamin Sodyum Tuzunun Sentez Şeması (6f)	29
2.3.7. L-Arjinin Sodyum Tuzunun Sentezi (6g)	30

2.4. AMİNOASİTLERİN AG ⁺ TUZLARININ SENTEZİ.....	30
2.4.1. L-Fenilalanin Gümüş Tuzunun Sentezi (7a)	30
2.4.2. L-Alanin Gümüş Tuzunun Sentezi (7b).....	31
2.4.3. L-Lösin Gümüş Tuzunun Sentezi (7c)	32
2.4.4. L-Valin Gümüş Tuzunun Sentezi (7d).....	32
2.4.5. L-Glutamin Gümüş Tuzunun Sentezi (7e)	33
2.4.6. L-Arjinin Gümüş Tuzunun Sentez Şeması (7f).....	34
2.5. BORONYUM İYODÜRLERİN SENTEZİ.....	35
2.5.1. Bis (1-Tritil-1H-İmidazol-3il) Dihidroboronyum İyodür 4d'nin Sentezi	35
2.6. İYON DEĞİŞİM REAKSİYONLARI İLE HEDEF MOLEKÜLLERİN SENTEZİ	36
2.6.1. Bis(1-Tritil-1H-İmidazol-3il) Dihidroboronyum 2-Amino-3-Fenilpropanoat (11)'In Sentezi	36
2.6.2. Bis (1-Tritil-1H-İmidazol-3il) Dihidroboronyum (S)-2-Amino-3-Metibütanoat (17)'nin Sentezi	37
2.6.3. Bis(1-Tritil-1H-İmidazol-3il) Dihidroboronyum 2-Amino-4-Metilpentanoat (23)'ün Sentezi.....	37
2.6.4. Bis (1-Tritil-1H-İmidazol-3il) Dihidroboronyum (S)-2,5-Diamino-5-Oksopentanoat (29)'Un Sentezi	38
2.6.5. Bis (1-Tritil-1H-İmidazol-3il) Dihidroboronyum 2-Aminopropanoat (35)'In Sentezi	38
3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	40
4. KAYNAKLAR.....	44
5. EKLER	47
5.1. EK 1: SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FT-IR VE FT-NMR SPEKTRUMLARI.....	47
5.1.1. 4-d Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	47
5.1.2. 4-d Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	47
5.1.3. 4-d Bileşiğinin ¹ C-NMR Spektrumu	48
5.1.4. 6-a Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	48
5.1.5. 6-b Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	49
5.1.6. 6-c Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	49
5.1.7. 6-d Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	50
5.1.8. 6-e Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	50
5.1.9. 7-a Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	51
5.1.10. 7-b Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	51
5.1.11. 7-c Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	52
5.1.12. 7-d Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	52
5.1.13. 7-e Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	53
5.1.14. 7-f Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	53
5.1.15. 11 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	54
5.1.16. 11 Bileşiğinin ¹ C-NMR Spektrumu	55
5.1.17. 17 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	56
5.1.18. 17 Bileşiğinin ¹ C-NMR Spektrumu	57
5.1.19. 23 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	58
5.1.20. 23 Bileşiğinin ¹ C-NMR Spektrumu	59
5.1.21. 29 Bileşiğinin ¹ C-NMR Spektrumu	60
5.1.22. 29 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	61
5.1.23. 35 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	62

5.1.24. 35 Bileşğinin ¹ C-NMR Spektrumu	63
ÖZGEÇMİŞ	64



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Borun katyonik formlarının genel gösterimi.	6
Şekil 1.2. Triflorometil halojenür boronyum katyonu bileşiği sentez gösterim.....	7
Şekil 1.3. Agrifoglio G.'nin çalışmasına ait boronyum katyonu bileşiğinin sentez gösterimi.....	8
Şekil 1.4. Jenkins H. A.'nın çalışmasına ait boronyum katyonu bileşiğinin sentez gösterimi.....	8
Şekil 1.5. Asparajin'in genel formülü.....	9
Şekil 1.6. Glisin'in genel formülü.....	9
Şekil 1.7. Aminoasitlerin içtuz yapısı.....	10
Şekil 1.8. Glisin aminoasitin asit ve bazlar ile reaksiyonu.....	10
Şekil 1.9. Amino asitlerin genel gösterimi.....	11
Şekil 1.10. Lösin'in genel formülü.....	14
Şekil 1.11. Fenilalanin'in genel formülü.....	15
Şekil 1.12. Metiyonin'in genel formülü.....	15
Şekil 1.13. Glutamin'in genel formülü.....	16
Şekil 1.14. Alanin'in genel formülü.....	16
Şekil 1.15. Valin'in genel formülü.....	17
Şekil 1.16. Sentezlenen komplekslerin önerilen yapısal formülleri.....	18
Şekil 1.17. Sadece anyonu kiral, sadece katyonu kiral ve hem anyonu kiral hem katyonu kiral iyonik sıvıların şekil gösterimi.....	20
Şekil 1.18. 3-bütül-1-metil-1H-imidazol-3-metilimidazolyum (S)- 2-hidroksipropanoat'ın şekil gösterimi.....	20
Şekil 1.19. Davis'in çalışmasına ait iyonik sıvı örneğinin şekil gösterimi.....	21
Şekil 1.20. Bor katyonu eldesinden iyonik sıvı eldesinin aşamalı sentez şeması.....	21
Şekil 2.1. L-Phenylalanine sodyum tuzunun sentez şeması (6a).....	25
Şekil 2.2. L-Methionine sodyum tuzunun sentez şeması (6b).....	25
Şekil 2.3. L-Alanine sodyum tuzunun sentez şeması (6c).....	26
Şekil 2.4. L-Leucine sodyum tuzunun sentez şeması (6d),,,.....	27
Şekil 2.5. L-Valine sodyum tuzunun sentez şeması (6e),.....	27
Şekil 2.6. L-Glutamine sodyum tuzunun sentez şeması (6f).....	28
Şekil 2.7. L-Arjinine sodyum tuzunun sentez şeması (6g).....	29
Şekil 2.8. L-Phenylalanine gümüş tuzunun sentez şeması (7a).....	29
Şekil 2.9. L-Alanine gümüş tuzunun sentez şeması (7b).....	30
Şekil 2.10. L-Leucine gümüş tuzunun sentez şeması (7c).....	31
Şekil 2.11. L-Valine gümüş tuzunun sentez şeması (7d).....	31
Şekil 2.12. L-Glutamine gümüş tuzunun sentez şeması (7e).....	32
Şekil 2.13. L-Arjinine gümüş tuzunun sentez şeması (7f).....	33
Şekil 2.14. Bis (1-tritil-1H-imidazol-3il) dihidroboronyum iyodür 4d için sentez.....	34

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Sentezlenen bileşiklerin adlandırılması.....	2
Çizelge 1.2. Bor elementinin atomik yapısı.....	4
Çizelge 1.3. Bor elementinin kimyasal özellikleri.....	5
Çizelge 1.4. Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	5
Çizelge 1.5. Standart amino asitlerin özellikleri ve sınıflandırılması.....	28
Çizelge 1.5. Standart amino asitlerin özellikleri ve sınıflandırılması.....	28



KISALTMALAR

A	Alanin
CDCl ₃	Dötero Kloroform
CD ₃ OD	Dötero Methanol
E.N	Erime Noktası
Et	Etil Grubu
F	Fenilalanin
G	Glutamin
Hal	Halojenür Grubu
IR	Infrared Spektroskopisi
İS	İyonik Sıvılar
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
L	Ligand
L	Lösin
Me	Metil grubu
Nm	Nanometre
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
Ph	Fenil Grubu
R	Alkil Grubu
S	Singlet
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
V	Valin

SİMGELER

g	Gram
K	Kalori
mg	Miligram
Ω	Ohm
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece



ÖZET

GÜMÜŞ AMİNOASİT TUZLARI KULLANILARAK BORONYUM İYODÜR BİLEŞİKLERİNİN ELDESİ

Pınar AYDIN
Düzce Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ
Kasım 2018, 63 Sayfa

Genel olarak iyonik sıvılar eşsiz özelliklere sahip bir madde sınıfı olarak kimya endüstrisinde ve teknolojik uygulamalara kadar pek çok alanda kullanım potansiyeli taşıyan yeni bir kimyasal türüdür. İyonik sıvılar oda koşullarında ve daha düşük sıcaklıklarda sıvı halde bulunan ve genellikle katyonik kısmı organik yapıya sahip olan tuzlardır. Bu materyaller, son on yılda alışık olmadığımız yeni uygulamalara kapı açmıştır. Borun katyonik formları üç farklı boronyum, borenium ve borinyum formunda oluşur ve bu formdaki iyonik sıvılar literatürde çok az sayıdadır. Bu nedenle, çalışmamızda öncelikle gümüş aminoasit tuzları ve bis (1-tritil-1h-imidazol-3-il) dihidroboryum iyodür katyonu sentezlenip daha sonra ise anyon değişim reaksiyonları ile iyonik sıvı sentezi gerçekleştirilmiş ve özellikleri karakterize edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Boronyum katyon, Gümüş aminoasit tuzları, İyonik sıvı.

ABSTRACT

PRODUCTION OF BORONIUM IODIDE COMPOUNDS USING SILVER AMINO ACID SALTS

Pınar AYDIN
Düzce University

Institute of Science , Department of Chemistry
Master's Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ

November 2018, 63 Pages

In general, 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 Ionic liquids are salts which are in liquid form under room conditions and at lower temperatures and generally have cationic part organic structure. 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 firstly, silver amino acid salts and bis (1-trityl-1h-imidazol-3yl) dihydroboronium iodide cation were synthesized and then ionic liquid synthesis was carried out by anion exchange reactions and their characteristics were characterized.

Keywords: Boronium cation, Silver amino acid salts, Ionic liquid.

1. GİRİŞ

Kimyasal tepkimeler genellikle çözücü içerisinde gerçekleşir. Kullanılan organik çözücülerin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması ve çevreye zararlı etkileri bilim insanlarının yeşil kimyaya yönelmesine neden olmuştur. Bundan dolayı geleneksel moleküler çözücülere alternatif olarak yeni bir çözücü sistemi olan iyonik sıvılar (İS) endüstriyel ve akademik alanda büyük bir ilgi odağı olmuştur.

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 sıvılar kimyasal reaksiyonlarda birçok organik ve anorganik bileşikleri çözebilmekte, katalizör olarak defalarca kullanılabilen, reaksiyon ortamından kolaylıkla atık bırakmadan uzaklaştırılabilmektedirler. Bu özellikler iyonik sıvıları diğer klasik çözücülere göre üstün kılmakta ve çevre açısından tercih edilmelerine neden olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar, "yeşil kimya" olarak da adlandırılırlar. Literatürde geçen ilk iyonik sıvı olarak 1914 yılında Paul Walden tarafından sentezlenen 120 °C'lik erime noktasına sahip etilamoniyum 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 üstün bileşikler olan 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 sıvıları sentezlenmiştir. Borun katyonik formları borinyum, borenium ve boronyum şeklinde 3 ayrı formda şekillenmektedir. Bu çalışmada söz konusu yapılardan olan boronyum katyonunun değişik kiral şekillerinide içeren organik uzantılı türevleri ile orijinal iyonik sıvıları sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin adlandırılması Çizelge 1.1 'de verilmiştir.

Bu aşamada öncelikle bu materyallerin anyon değişimi için kullanılacak katı form bileşikleri sentezlenmiş daha sonra ise bunlar anyon değişim reaksiyonları ile iyonik sıvı haline getirilmiştir.

Çizelge 1.1. Sentezlenen bileşiklerin adlandırılması.

Bileşğin Kodu	Bileşğin Adlandırılması
4d	Bis (1-tritil-1H-imidazol-3il) dihidroboronyum iyodür
6a	Sodyum 2-amino-3-fenilpropanoat
7a	Gümüş 2-amino-3-fenilpropanoat
6b	Sodyum 2-aminopropanoat
7b	Gümüş(I) 2-aminopropanoat
6c	Sodyum 2-amino-4-metilpentanoat
7c	Gümüş(I) 2-amino-4-metilpentanoat
6d	Sodyum (S)-2-amino-3-metilbutanoat
7d	(S)-((2-amino-3-metilbutanol)oxy)Gümüş
6e	Sodyum (S)-2,5-diamino-5-oxopentanoat
7e	Gümüş(I) (S)-2,5-diamino-5-oxopentanoat
6f	Sodyum(S)-2-amino-5-((diaminometilenamino)pentanoat
7f	(S)-((2-amino-5-((diaminomethylene)amino)pentanoyl)oxy)Gümüş
11	Bis(1-tritil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum 2-amino-3-fenilpropanoat
17	Bis (1-tritil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum (S)-2-amino-3-metibütanoat
23	Bis(1-tritil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum 2-amino-4-metilpentanoat
29	Bis (1-tritil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum (S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat
35	Bis (1-tritil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum 2-aminopropanoat

1.1. BOR

1.1.1. Bor'un Tarihçesi

Bor ve türevleri uzun yıllardır kullanıldığı bilinmektedir. Tarihçesine bakılacak olursa, Bor tuzlarının 4 bin yıl önce ilk kez Tibet'te kullanıldığı, Babiller tarafından değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarca mumyalamada, Eski Yunan ve Romalılarca da zemine serpilerek arena temizliği için kullanıldığı saptanmıştır. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır [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 simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir [1].

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, endüstride birçok bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. 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 madeni ilk bakışta beyaz bir kayayı andırıyor.

Çok sert ve ısıya dayanıklıdır. Bor elementinin atomik yapısı Çizelge 1.2’de verilmiştir. Doğada serbest bir element olarak değil, tuz şeklinde bulunuyor. Toprağın 40 metre altında bulunan borun işlenmesi de, diğer elementlerle az karıştığı için kolay. Bor, periyodik sistemin üçüncü grubunun başında yer alan bir elementtir. Bu grubun diğer üyeleri metal olmasına karşın Bor ametal sayılmaktadır [6].

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. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.2 , Çizelge 1.3 ve Çizelge 1.4’de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Bor elementinin atomik yapısı.

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

Çizelge 1.3. Bor elementinin kimyasal özellikleri.

Elektrokimyasal Eşdeğer	0,1344g/amp-hr
Elektronegativite (Pauling)	2,04
Füzyon Isısı	50,2kJ/mol
İyonizasyon potansiyeli	—Birinci: 8,298
	—İkinci: 25,154
	—Üçüncü: 37,93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190

Çizelge 1.4. 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
Buharlaştırma 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)
Buharlaştırma 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 [7]. 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 [8]. 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.

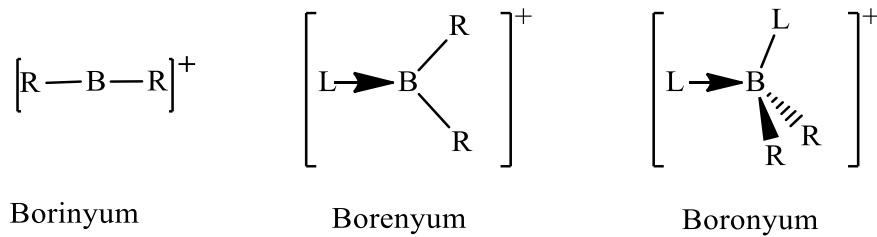
Bor, Türkiye’nin sahip olduğu en önemli madenlerden biridir. Son yıllarda Türkiye'nin bor ihracatının parasal değeri 220-240 milyon ABD doları arasında olup bu değerde ham bor ve rafine bor ürünlerinin payı yaklaşık yarı yarıyadır [9]. Türkiye ham bor ihracatında dünyada % 95’in üzerinde bir paya sahip olup bu özelliği ile ham bor ihracatçısı tek ülke durumundadır [9].

1.2. KATYONİK BOR TÜREVLERİ

Bor bileşikler 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 [10]. 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 [11]. 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 [12]. Borun katyonik formlarının genel gösterimi Şekil 1.1’de verilmiştir.

Borun katyonik formu 2.3.4 koordinasyon sayısına göre 3’e ayrılır. Bunlar;



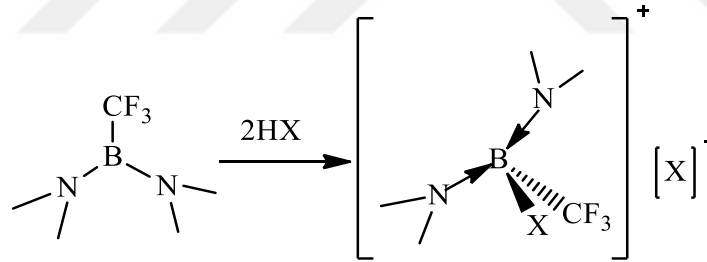
Şekil 1.1. Borun katyonik formlarının genel gösterimi.

1.2.1. 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 [10].

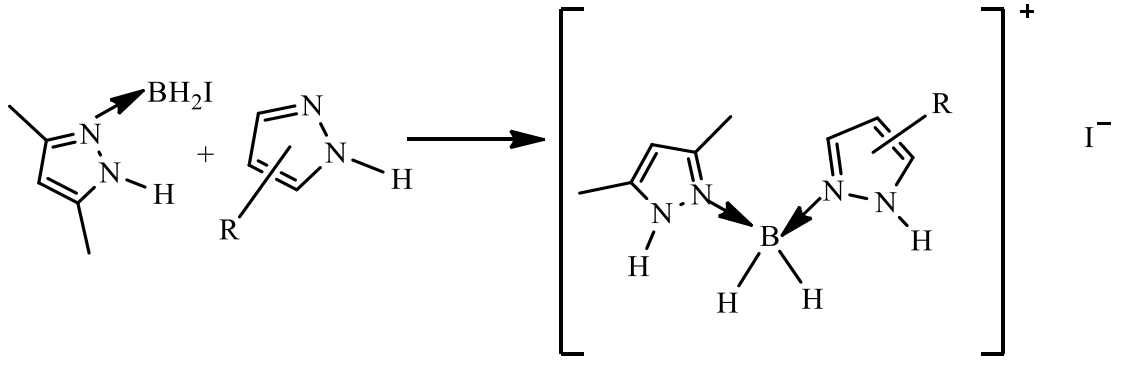
1905 yılında ilk boronyum katyonu Singer ve ark. tarafından 1,3 diketon bileşiklerinin BCl_3 ile reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. 1968 yılında Balaban ve arkadaşları bu reaksiyonu modifiye etmişlerdir [13]. Bu bileşikler bor türlerinin yanı sıra nötral bor türlerine göre de düşük reaktiviteye sahiptir. Artan kararlılıkları ve azalan reaktiviteleri sebebiyle sentetik uygulamalarda çok kullanılmışlardır bu nedenle bu zamana kadar birçok boronyum katyonu bileşiği sentezlenmiştir [14]. 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 [15]. Boronyum katyonu bileşiği sentez gösterimi Şekil 1.2’de verilmiştir.



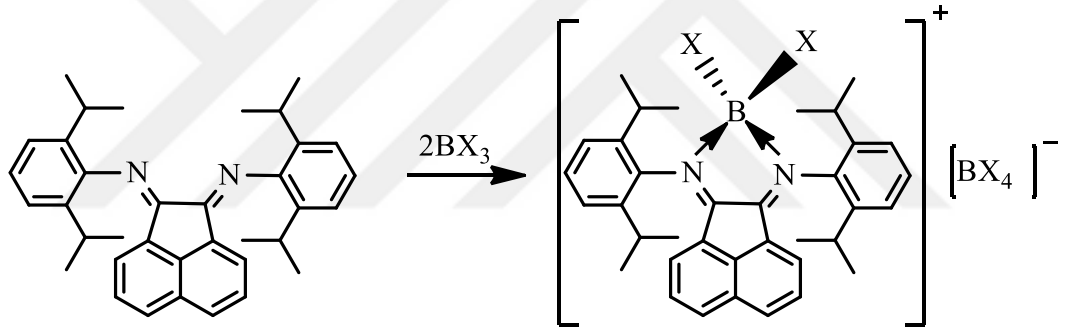
Şekil 1.2. Triflorometil halojenür boronyum katyonu bileşiği sentez gösterimi.

Pirazoller boronyum katyonu eldesinde sık kullanılmaktadır. 3,5 dialkil pirazollerden yola çıkılarak boronyum katyonu bileşiği elde edilmiştir [16]. Fakat pirazol bileşiklerinde serbest NH grubu üzerinde polimerleşme büyük problem oluşturmaktadır. Agrifoglio G.’nin çalışmasına ait boronyum katyonu bileşiğinin sentez gösterimi Şekil 1.3’de verilmiştir.



Şekil 1.3. 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 [17]. Jenkins H. A.'nın çalışmasına ait boronyum katyonu bileşiğinin sentez gösterimi Şekil 1.4'de verilmiştir.



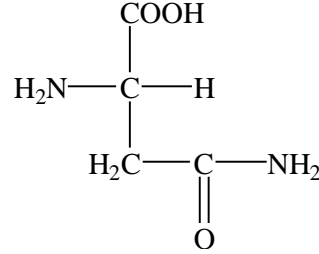
Şekil 1.4. Jenkins H. A.'nın çalışmasına ait boronyum katyonu bileşiğinin sentez gösterimi.

1.3. AMİNO ASİTLER

Amino asitler proteinlerin temel yapı taşlarıdır. Proteinler, amino asitlerin dehidrate (su kaybetmiş) polimerleridir ve her bir amino asit kalıntısı yanındakine özel bir tip kovalent bağla bağlanmaktadır ('kalıntı' terimi; bir amino asidin diğeriyle bağlanırken su kaybetmesini yansıtır). α -amino asitlerde $-NH_2$ grubu amino asidin α -karbon atomuna bağlanmıştır. α -karbon atomu $-COOH$ grubundan sonra gelen ilk karbon atomuna verilen addır. Amino asitlerin en kısa zincirli olan glisin hariç diğer bütün amino asitlerde α -karbon atomu asimettir. Sadece glisinde amino asitlerin genel formülünde (R) harfiyle gösterilen grup bir H atomundan ibaret olduğundan asimettik karbon atomu mevcut

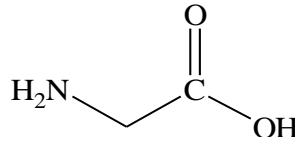
değildir. Proteinler çok çeşitli yöntemlerle yapısal amino asitlerine hidrolizlenebilir. Bu hidrolizlenme, asit ve alkalilerle veya enzimlerle gerçekleştirilebilir.

Proteinlerle ilgili ilk çalışmalar doğal olarak proteinlerden elde edilen serbest amino asitler üzerine odaklanmıştır. İlk olarak 1806'da asparajin keşfedilmiştir. Keşfedilen asparajine ait genel gösterim Şekil 1.5'de verilmiştir.



Şekil 1.5. Asparajin'in genel formülü.

Bulunan 20 amino asitten sonuncusu olan treonin 1938'e kadar tanımlanamamıştır. Tüm amino asitlerin anlamsız veya genel isimleri vardır, bazı durumlarda ilk izole edildikleri kaynaktan türetilmiş isimler verilmiştir. Asparajin ilk defa asparagusta (kuşkonmazda) ve glutamat buğday gluteninde bulunmuştur; tirozin ilk kez peynirden izole edilmiştir (adı Yunanca tyros, peynirden türetilmiştir) ve glisin de (Yunanca glykos, tatlı) tatlı tadından dolayı bu adı almıştır [18]. Glisinin genel formülü Şekil 1.6'da verilmiştir.



Şekil 1.6. Glisin'in genel formülü.

Glisin dışındaki aminoasitlerin yapılarında asimetric karbon atomu bulunduğundan, optikçe aktif bileşikler olup polarize ışığı sağa yada sola çevirebilirler. Amino asitler D- veya L-formunda olup, canlı organizmalarda bulunan aminoasitler L konfigürasyonuna sahiptirler [19].

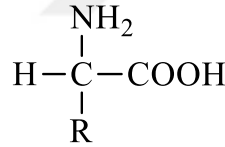
Aminoasitler, nötral çözeltilerde karboksil grubundaki protonunun (H^+), azot atomuna kayması ile oluşan dipolar iyon (iç tuz) şeklinde bulunurlar. Aminoasitlerin iç tuz yapısı Şekil 1.7'de verilmiştir. Bu çözeltilere asit eklendiğinde karbonil anyonuna proton bağlanacağından katyon formu oluşur. Şayet baz ilave edilirse amonyum katyonunun hidroksil iyonuna proton vermesi ile anyon oluşur.

Canlı metabolizmasında önemli bir yeri olan deaminasyon, transaminasyon, dekarboksilasyon ve rasemleme olayları Schiff bazları üzerinden yürürken, bu Schiff bazları, piridoksal-5-fosfat aromatik aldehiti ile aminoasitlerden oluşmuştur. piridoksal-5-fosfat, B6 vitaminin aktif koenzim hali olup, B6 eksikliğinde ise protein metabolizmasında bozukluklar yaşanmaktadır [27, 28].

Amino asitler yüksek erime noktasına sahip (~ 300 °C), suda ve polar çözücülerde kolay çözünen, beyaz, katı maddelerdir. Bazıları tatsız (Leu), bir kısmı acı (Ile, Arg), bazıları ise tatlıdır (Gly, Ala, Val, Pro, Ser, Trp ve His). Sodyum glutamatın ete benzer bir tadı vardır ve gıda maddelerine rayiha vermek için kullanılır. Ancak besin maddelerinde çok yüksek miktarda glutamat bulunması (özellikle bazı Doğu Asya Ülkelerinde kullanılır) hassas kişilerde çarpıntı, baş ağrısı ve diğer nörolojik semptomlara sebep olur.

1.3.1. Amino Asitlerin Sınıflandırılması

Tabiatta 300 dolayında amino asit bulunmaktadır. Aminositlerin genel gösterimi Şekil 1.9'da verilmiştir. Ancak bunlardan 20 tanesi proteinlerin yapısına girer ve miktar olarak diğerlerinden daha çoktur. Bitki, hayvan ve mikroorganizma gibi çeşitli canlı türlerindeki proteinlerin yapı taşları hep aynı olup α - amino asitlerdir [29].



Şekil 1.9. Amino asitlerin genel gösterimi.

Bir α -amino asit yukarıdaki genel formülle gösterilir. Buradaki R- grubu değiştiğinde farklı amino asitler türer. Dolayısıyla bunların özellikleri R- grubuna bağlı olarak değişir ve proteinlerin yapısında bulunan amino asitler yan zincirlerine göre sınıflandırılır. Amino asitler R- gruplarının özellikle polariteleri veya biyolojik pH'da suyla tepkimeye girme eğilimlerine göre beş ana sınıfta gruplandırılarak sadeleştirilebilir (Çizelge 1.5). R- gruplarının polaritesi tamamen polar olmayan veya hidrofobiklikten yüksek oranda polar veya hidrofilikliğe kadar çok çeşitlidir.

Çizelge 1.5. Standart amino asitlerin özellikleri ve sınıflandırılması.

Amino asit	Kısaltılmış Adlar	pK ₁ (-COOH)	pH ₂ (-NH ₃ ⁺)	pK _R (R Grubu)	pI	Hidropati İndeksi ^a	Proteindeki Miktar (%) ^b
Non Polar Alifatik R Grupları							
Glisin	Gly G	2.34	9.60		5.97	-0.4	7.2
Alanin	Ala A	2.34	9.69		6.01	1.8	7.8
Valin	Val V	2.32	9.62		5.97	4.2	6.6
Lösin	Leu L	2.36	9.60		5.98	3.8	9.1
İzolösin	Ile I	2.36	9.68		6.02	4.5	5.3
Metiyonin	Met M	2.28	9.21		5.74	1.9	2.3
Aromatik R Grupları							
Fenilalanin	Phe F	1.83	9.13		5.48	2.8	3.9
Trozin	Thr Y	2.20	9.11	10.07	5.66	-1.3	3.2
Triptofan	Trp W	2.38	9.39		5.89	-0.9	1.4
Polar, Yüksüz R Grupları							
Serin	Ser S	2.21	9.15		5.68	-0.8	6.8
Prolin	Pro P	1.99	10.96		6.48	1.6	5.2
Treonin	Thr T	2.11	9.62		5.87	-0.7	5.9
Sistein	Cys C	1.96	10.28	8.18	5.07	2.5	1.9
Asparajin	Asn N	2.02	8.80		5.41	-3.5	4.3
Glutamin	Gln Q	2.17	9.13		5.65	-3.5	4.2

Çizelge 1.6. Standart amino asitlerin özellikleri ve sınıflandırılması.

Pozitif Yüklü R Grupları							
Lizin	Lys K	2.18	8.85	10.53	9.74	-3.9	5.9
Histidin	His H	1.82	9.17	6.00	7.59	-3.2	2.3
Arjinin	Arg R	2.17	9.04	12.48	10.76	-4.5	5.1
Negatif Yüklü R Grupları							
Aspartat	Asp D	1.88	9.60	3.65	2.77	-3.5	5.3
Glutamat	Glu E	2.19	9.67	3.25	3.22	-3.5	6.3

a: R gruplarının hidrofilik veya hidrofobikliğini birleştiren ölçüt; bu amino asidin sulu çevrede (- değerler) veya hidrofobik çevrede (+ değerler) eğilimlerinin ölçülmesi için kullanılabilir.

b: 1150 proteindeki ortalama miktarları.

1.3.1.1. Polar Olmayan Alifatik R- Gruplu Amino Asitler

Bu amino asit sınıfındaki R- grupları polar olmayan ve hidrofobiktir. Proteinlerde alanin, valin, lösin ve izolösinin yan grupları bir araya gelip kümeleşerek, hidrofobik etkileşimlerle protein yapısına sahiptirler. Glisin en basit yapıya sahiptir. Resmen polar olmamasına karşın, çok küçük yan zinciri hidrofobik etkileşimlere gerçek anlamda katılmaz. Sülfür içeren iki amino asitten biri olan metiyonin ise yan zincirinde polar olmayan tiyoeter grubu içerir.

R- grupları aromatik olan amino asitler:

Aromatik yan zincirli fenilalanin, tirozin ve triptofan gözreceli polar olmayan veya

hidrofobiklerdir. Hepsi hidrofobik etkileşimlere katılabilir. Tirozinin hidroksil grubu hidrojen bağı yapabilir ve bu bazı enzimler için önemli bir işlevsel gruptur. Tirozin hidroksil grubundan, triptofan da indol halkasındaki azottan dolayı, fenilalanine göre daha polardır.

1.3.1.2. Polar, Yüksüz R- Gruplu Amino Asitler

Bu grup amino asitler polar olmayan amino asitlere göre suda daha iyi çözünebilir ve daha hidrofildir. Çünkü içerdikleri işlevsel gruplar suyla hidrojen bağı yapar. Bu grup amino asitler serin, treonin, sistein, prolin, asparajin ve glutamini kapsar. Serin ve treonin hidroksil gruplarıyla; sistein sülfidril grubuyla, asparajin ve glutamin ise amit gruplarıyla polariteye katkıda bulunurlar. Asparajin ve glutamin asit veya bazlarla kolayca hidrolizlenip aspartat ve glutamat amino asitlerine dönüşebilir. Sistein ise kolaylıkla, kovalent bağı dimerik amino asit olan sistine oksitlenir [29].

1.3.1.3. Pozitif Yüklü (bazik) R- Gruplu Amino Asitler

Hidrofilik gruplarının çoğu pozitif veya negatif yüklüdür. Alifatik zincirinde birincil amino grubuna sahip lizin, pozitif yüklü guanidin grubuna sahip arjinin ve imidazol grubu içeren histidin pH 7'de pozitif yüklü R- grubu içeren amino asitlerdir. Bu gruplar proteinlerin yükünü ve sulu çözeltilerdeki elektriksel özelliklerini belirler. Bu amino asitlerin yan zincirindeki ortaklanmamış elektron çifti taşıyan atomlar sayesinde metallerle koordine kovalent bağlar yaparlar [29].

1.3.1.4. Negatif Yüklü (asidik) R- Gruplu Amino Asitler

İkincil karboksil grubuna sahip aspartat ve glutamat pH 7'de net negatif yüke sahip R- grubu içeren iki amino asittir. Bu amino asitler oldukça polar olan yan zincirleri protein molekülünün yüzeyindeki sulu faz ile etkileşime girme eğilimi göstermektedir.

1.3.2. Amino Asitlerin Ligand Özelliği

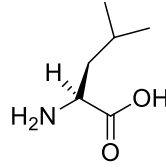
Amino asitler, geçiş elementlerinin koordinasyon kimyasında önemli bir yer tutarlar. Metal ve proteinler arasındaki etkileşimini anlamak için amino asitlerin geçiş elementleri ile oluşturdukları komplekslerin yapılarını incelemek önemlidir.

Temel amino asitlerde merkez atomu ile bağ oluşturan atomlar azot, kükürt ve oksijendir. Amino asit yapısında bulunan karboksilik asidin (-COOH) H⁺'u anyonik olarak ayrılır ve karboksilat iyonu (-COO⁻) üzerindeki eksi ucundan metale anyonik tek dişli olarak bağlanır. Ayrıca amino asitlerin diğer ucundaki amino grubunda (-NH₂) bulunan N Lewis

bazı olarak metale koordine olur. Bu iki bağlanma nedeniyle amino asitler metale monoanyonik çift dişli olarak bağlanırlar. Örneğin, glisin ve alaninde donör atomlar azot ve oksijendir. Bu amino asitler tek dişli ligant olarak davrandıklarında glisin ve alanin donör atomları azot ile metal iyonuna bağlanırlar. Sistein ise kükürt atomu ile bağlanır. Fenilalanin ve triptofan fenil ve indol halkası içerirler ve non-polar olarak sınıflandırılırlar. Triptofanın fonksiyonel indol grubu çözücü ile etkileşmesini sağlayan N-H hidrojen bağına sahiptir.

1.3.3. Çalışmada Kullanılan Amino Asitler

1.3.3.1. Lösin



Şekil 1.10. Lösin'in genel formülü.

(S)-2-amino-4-methylpentanoic acid

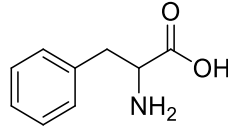
Kimyasal Formülü: C₆H₁₃NO₂

Molekül Ağırlığı: 131,17 g/mol

Elemental Analiz: C, %54,94; H,% 9,99; N, %10,68; O, %24,39

Lösin, vücutta sentezlenemeyen üç dallanmış zincirli amino asitlerden birisi olan temel bir amino asittir [29]. Lösin molekülüne ait genel formül Şekil 1.10'da verilmiştir. Ek takviyelerde ve protein tozlarında bulunan lösin, vücut bileşimi için önemli değişikliklere neden olmasa da, atletler ve vücut geliştiriciler tarafından kas gelişimini takviye için sıklıkla kullanılmaktadır. Lösin, kan şekeri seviyelerinin düzenlenmesine, kas dokusunun büyüme ve onarımına (örneğin, kemik, cilt ve kas gibi), büyüme hormonu üretimine ve yara iyileşmesi yanı sıra enerji düzenlenmesine yardımcı olur. Bu amino asit, travma veya şiddetli stres sonrasında meydana gelen kas proteinlerinin yıkımını önlemede yardımcı olabilir.

1.3.3.2. Fenilalanin



Şekil 1.11. Fenilalanin'in genel formülü.

(S)-2-amino-3-phenylpropanoic acid

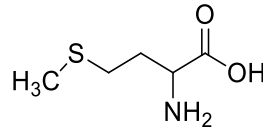
Kimyasal Formülü: C₉H₁₁NO₂

Molekül Ağırlığı: 204,23 g/mol

Elemental Analiz: C, %65,44; H,%6,71; N, %8,48; O, %19,37

Fenilalanin temel bir amino asit ve en sık bulunan aromatik amino asittir. Fenilalanin'in genel formülü Şekil 1.11'de verilmiştir. Vücut bu amino asidi sentezleyemez ve gıda ya da diğer ek takviyelerden karşılanır. Fenilalanin vücutta tirozinden dönüştürülür ve vücutta çeşitli görevleri olan dopamin, norepinefrinin, melanin, adrenalin ve tiroksinin yapısına katılır. Fenilalanin, L-, D- ve DL- olmak üzere üç farklı formda bulunur. L- formu, vücut proteinlerinde bulunan ve en yaygın olan türüdür. D- formunun ağrı kesici özelliği vardır ve DL- formu bu ikisinin karışımı şeklindedir. Fenilalanin eksikliğinde zihinsel düzensizlikler, anksiyete, depresyon, libido düşüklüğü ve kronik yorgunluk görülebilir [29].

1.3.3.3. Metiyonin



Şekil 1.12. Metiyonin'in genel formülü.

(S)-2-Amino-4-(methylthio)butanoic acid

Kimyasal Formülü: C₅H₁₁NO₂S

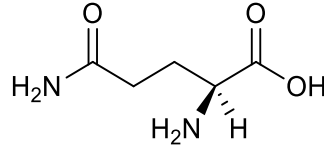
Molekül Ağırlığı: 149,21 g·mol⁻¹

Elemental Analiz: C, % 59.22; H,% 5.51; N, % 5.13; O, %19,37 S, % 9.96

Metiyonin ve sistein standart 20 aminoasit arasında sülfür atomu içeren yegâne aminoasitlerdir. Metiyonin'in genel formülü Şekil 1.12'de verilmiştir. Metiyonin türevi S-adenozil metiyonin, enzimatik reaksiyonlarda metil grubu vericisidir. Metiyonin, transsülfürasyon reaksiyonlarındaki katkısıyla sistein, karnitinve taurin sentezinde rol alır. Ayrıca fosfatidilkolin ve diğer fosfolipidlerin sentezinde de kullanılır. Metiyoninin

vücutta yanlış dönüşümü ateroskleroza yol açabilir. Aynı zamanda bir şelattir [30].Standart genetik kodda sadece bir kodona sahip olan iki aminoasitten biri metiyonindir.

1.3.3.4. *Glutamin*



Şekil 1.13. Glutamin'in genel formülü.

(2S)-2,5-diamino-5-oxopentanoic acid

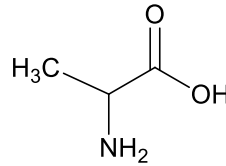
Kimyasal Formülü: C₅H₁₀N₂O₃

Molekül Ağırlığı: 146.146 g/mol

Elemental Analiz: C, % 65.57; H, % 4.37; N, % 8.13

Glutamin (Gln, Q) proteinleri oluşturan 20 aminoasitten biridir. Genel formülü Şekil 1.13'de verilmiştir. Yan zincirinde karboksamit grubu içerir. Polar özelliktedir, ancak fizyolojik pH'da yüksüzdür. Glutamin, aminoşeker sentezinde amino grubu vericisi olarak yer alır. Renksiz kristal bir madde olan Glutamin Alkol, Benzen ve Kloroform'un içinde çözülmez. Bunun yanında su içinde (100 g/l, 40 °C) pekiyi çözülmez [30].

1.3.3.5. *Alanin*



Şekil 1.14. Alanin'in genel formülü.

(S) -2-Aminopropanoik asit

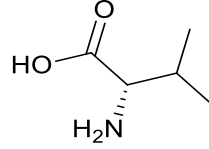
Kimyasal Formülü: C₃H₇NO₂

Molekül Ağırlığı: 89.094 g / mol

En sık kullanılan aminoasittir. Genel formülü Şekil 1.14'de verilmiştir. Proteinlerin yaklaşık olarak % 7,8'i alanin yapıtaşlarından oluşmaktadır. D-alanin, bazı bakterilerin hücre duvarlarında ve peptid antibiyotiklerin yapılarında da bulunmaktadır.

Diğer birçok amino asitte olduğu gibi bu amino asitinde hem L- hem de D- isomeri vardır. Aber aktif olan diğer bir deyişle doğada var olan isomeri L- Alanin'dir [30].

1.3.3.6. Valin



Şekil 1.15. Valin'in genel formülü.

(S) -2-Amino-3-metilbütanoik asit

Kimyasal Formülü: C₅H₁₁NO₂

Molekül Ağırlığı: 117.148 g / mol

Valin (Val, V) proteinleri oluşturan 20 aminoasitten biridir. Valin'in genel formülü Şekil 1.15'de verilmiştir. İsmi "valerian" isimli bitkiden almıştır. Beslenme açısından dışarıdan alınması zorunlu (esansiyel) olan besin maddelerindedir. Orak hücreli Akdeniz anemisinde hemoglobinlerde, bir mutasyon sebebiyle valin, hidrofilik olan glutamik asitin yerini almıştır [30].

1.3.4. Amino Asit Metal Kompleksleri ve Yapısal Özellikleri

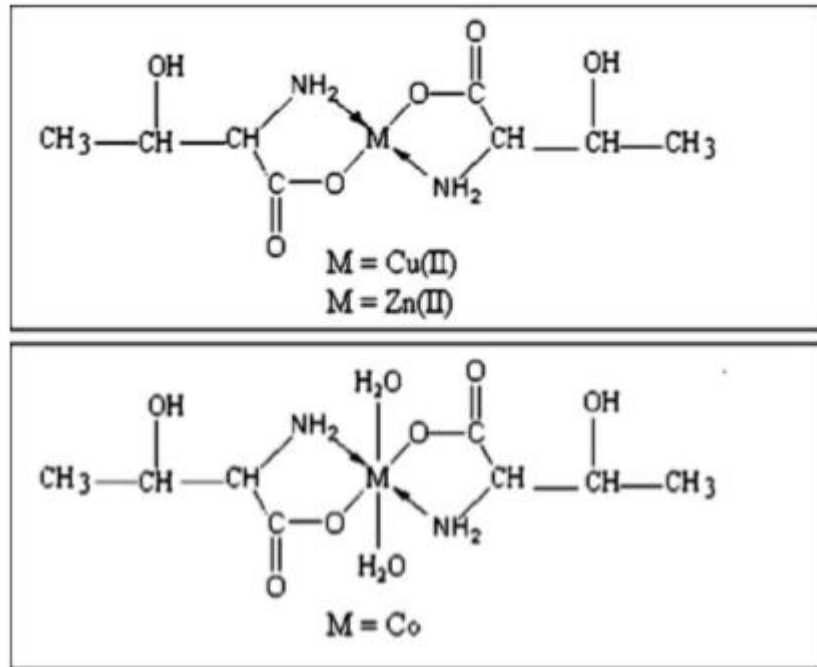
Khade ve arkadaşları 2010 yılında, bakır(II) metalini Dapsone ilaç ve amino asitlerle (glisin, lösin, glutamik asit, glutamin, valin, metiyonin ve fenilalanin) 1:1:1 oranında karışık ligand komplekslerini % 80 (v/v) Et-OH-H₂O ortamında 27 °C'de sentezlemişler ve sentezlenen komplekslerin kararlılık sabitlerini potansiyometrik titrasyon tekniğiyle belirlemişlerdir [29].

Puspita ve arkadaşları 1999 yılında, 0,16 g 0,5 mmol arjinilaspartik asit (ArgAsp) dipeptiti 0,12 g 0,5 mmol Cu(NO₃)₂. H₂O ile metanol-su ortamında 1 M NaOH ilavesiyle oda koşullarında sentezlemişler ve aynı yaklaşımla 0,17 g 0,5 mmol arjinil glutamik asit (ArgGlu) dipeptiti 0,12 g 0,5 mmol Cu(NO₃)₂.H₂O ile metanol-su ortamında sentezlemişlerdir [29].

Bu komplekslerin analizlerini X-Ray Kristalografisi, potansiyometrik ve spektroskopik metotlarla gerçekleştirmişlerdir.

Viera ve arkadaşları 2005 yılında, akuadiarjinatebakır(II) karbonat monohidrat ($[\text{Cu}(\text{arjinate})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kompleksi için $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ bileşiğinin aşırısı 3,48 g 0,002 mol L-Arjinin ile yaklaşık yarım saat karıştırmışlardır. Sentez sonunda küçük mavi kristaller elde etmişlerdir. Bu kristallerin tek kristal X ışınları kırınımı, Raman ve FT-IR Spektroskopisi, EAS (elektron absorpsiyon spektroskopisi) yöntemleriyle analizlerini gerçekleştirmişlerdir.

Stanila ve arkadaşları 2009 yılında, Cu(II), Co(II) ve Zn(II) metallerinin lösin amino asidi ile sentezinde 1:2 oranında metal : ligand oranı kullanmışlardır. 0,262 g 2 mmol lösini 20 mL sıcak suda çözmüş ve amino asidin deprotonasyonu için % 30 0,33 mL NaOH eklemiştir. pH kontrollü yapılan bu sentez sonucunda elde edilen mavi-gri $[\text{Cu}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, pembe $[\text{Co}(\text{L})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve beyaz $[\text{Zn}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerini süzerek etanolde yıkamışlardır. Desikatörde kurutulan kompleksler metanolde tekrar kristallendirilmiştir. Sonuçları elemental analiz, atomik absorpsiyon spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV spektroskopisi ve ESR (elektron spin rezonans) spektroskopisiyle değerlendirmişlerdir [29].



Şekil 1.16. Sentezlenen komplekslerin önerilen yapısal formülleri.

Rombach ve arkadaşları 2002 yılında, “yapısal amino asit kimyasının temeli kristallendirilmez” prensibinden yola çıkarak iki yeni Zn-Ile ve Zn-Phe kompleksleri sentezlemişlerdir. Zn-Ile komplekslerini bir yıl içinde çeşitli periyotlarla evapore ederek

2 eşdeğer isolösin-NaOH ve 1 eşdeğer çinko nitrat içeren sulu çözeltiden, Zn-Phe komplekslerini eşdeğer molar çinko perklorat, fenilalanin, NaOH ve 1,10 fenantrolin karışımından birkaç hafta sonunda kristallendirmişlerdir. Yapı analizlerini FT-IR ve NMR (HNMR) spektroskopileriyle gerçekleştirmişlerdir.

Choudhary ve arkadaşları 2011’de, Co(II) ve Cu(II)’in tiyosemikarbazon/semikarbazon, 1,7,7-trimetilbisiklo(2,2,1)heptantiyosemikarbazon,1,7,7-trimetilbisiklo(2,2,1) heptansemikarbazon ligantları ve glisin, DL-alanin amino asitlerini 1:1:1 molar oranında etanolde reflax ederek bir seri yeni mix-ligant komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu kompleksleri Elementel Analiz, Molar İletkenlik, Elektronik, IR, FAB Kütle Spektroskopisi ve Termogravimetrik Analizlerle karakterize etmişlerdir. Bu ligantların ve komplekslerin E. coli, S. aureus, P. vulgaris bakterileri ve A. niger, C. albicans mantarları üzerindeki antibakteriyel ve antifungal aktivitelerine bakılmıştır. Sonuçta kompleks oluşturmayan liganlara göre metal komplekslerinin antibakteriyel antifungal etkilerinin daha fazla olduğunu bulmuşlardır [29].

1.4. İYONİK SIVILAR

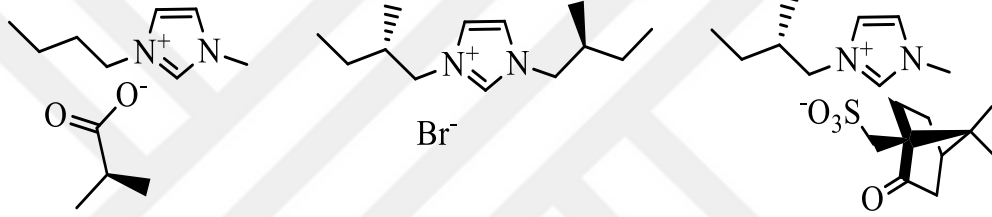
Kiral katalizörler ve kiral çözücüler asimetrik sentezlerde enantiyoseçicilik açısından önem arz etmektedir. Ancak bunların sentezi zor ve çok pahalı olduğundan pek tercih edilmemektedir. Son zamanlarda bu kiral katalizörler ve kiral çözücüler yerine kiral iyonik sıvılarla ilgili çalışmalara rastlanılmaktadır. 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.

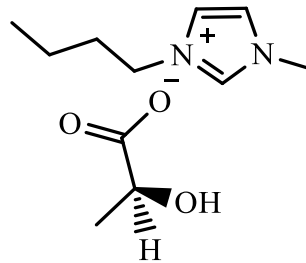
Bu tuz 120 °C'lik erime noktasına sahiptir [31]. Günümüzde hem organik kimyada yeni bir çözücü sistemi olarak hem de ayırma teknolojilerinde diğer çözücü sistemlerine alternatif olarak yer almaktadır. Farklı anyon-kasyon birleşmeleri farklı yapıda iyonik sıvıları meydana getirmektedir. Kiral iyonik sıvıların 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 [32]. Daha sonra ise sadece anyonu kiral, sadece katyonu kiral ve hem anyonu kiral hem katyonu kiral iyonik sıvılar sentezlenmiştir. Sentezlenen sadece anyonu kiral, sadece katyonu kiral ve hem anyonu kiral hem katyonu kiral iyonik sıvıların gösterimi Şekil 1.17'de verilmiştir.

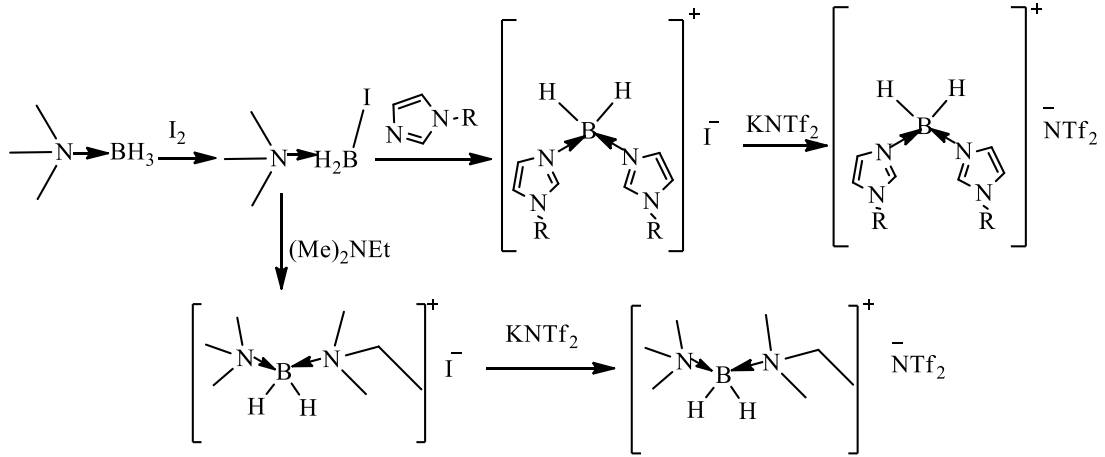


Şekil 1.17. Sadece anyonu kiral, sadece katyonu kiral ve hem anyonu kiral hem katyonu kiral iyonik sıvıların şekil gösterimi.

Seddon ve arkadaşları 1999 yılında kiral anyonik iyonik sıvı bileşimini sentezlemişlerdir [33]. Burada kirallik laktat anyonuyla sağlanmıştır. 1-bütıl-3-metilimidazolyum klorür ve aseton içindeki sodyum (S)-2-hidroksiopropanoat ile iyonik sıvı anyon değişimi yapılmıştır. Sentezlenen bileşik Şekil 1.18'de verilmiştir.



Şekil 1.18. 3-bütıl-1-metil-1H-imidazol-3-metilimidazolyum (S)- 2-hidroksiopropanoat'ın şekil gösterimi.



Şekil 1.20. 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 [34].

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 taşınımdan kaynaklanan çözücü kayıpları, uçucu toksik maddelerin çevreye yayılımı 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 [34].

Yüksek enerjili iyonik sıvıların elde edilmesi için yüksek enerjili azot-azot bağı içeren gruplar, bir azid grubu, doymamış sübstitüentlerle 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 sübtitüe 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 sübstitüentler 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 birçok 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 soktuktan 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 [34].



2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1. KULLANILAN KİMYASAL 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. KULLANILAN CİHAZ 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.

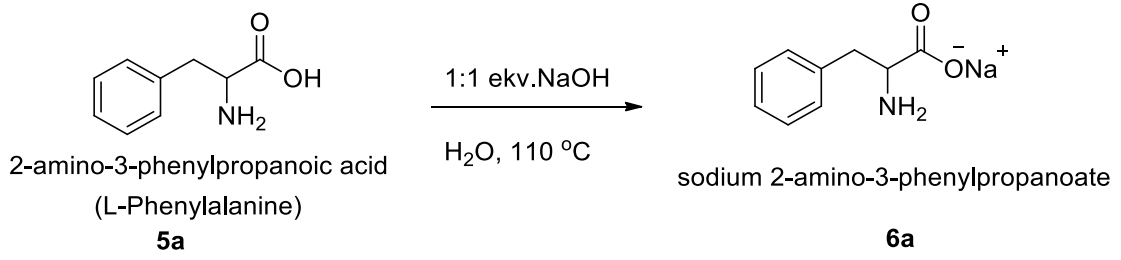
NMR Spektrometresi: Agilent Premium Contact NMR 600 MHz.

Santrifüj cihazı: Elektro-mag M450P.

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

2.3. AMİNOASİTLERİN Na⁺ TUZLARININ SENTEZİ

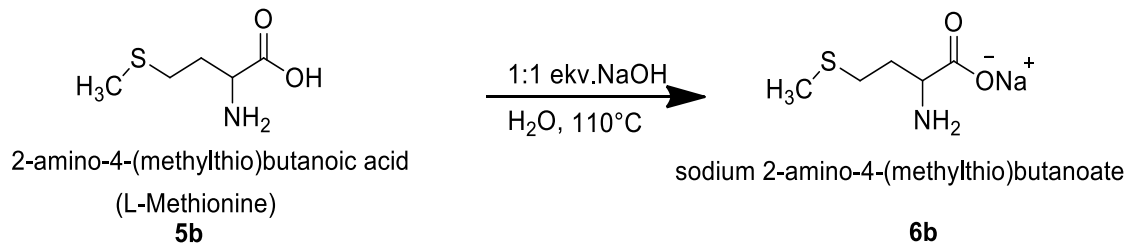
2.3.1. L-Fenilalanin Sodyum Tuzunun Sentezi (6a)



Şekil 2.1. L-Fenilalanin sodyum tuzunun sentez şeması (6a).

5 g (0.0242 mol) fenilalanin alınarak 20ml saf suda çözüldü (pH: 6.58) ve 10 ml suda çözülmüş olan 0.9685 g NaOH (0.0242 mol), aminoasit çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklendi (pH: 9.97). Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 110 ° C'ye ayarlanarak reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi ve reaksiyonun 24 saat içerisinde tamamlandığı tespit edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı ve ham ürün DCM, MeOH veya EtOH ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve 4.23 g madde elde edildi. Elde edilen katının izolasyon verimi %93'dür. Ürünün elementel/IR analizi yapıldı ve erime noktası tayin edildi (EN: 230-232 °C). Sodium 2-amino-3-phenylpropanoate (6a): IR (KBr, cm⁻¹): 3370.1, 2926.9, 1559.9, 1452.7, 1249.5, 1099.6, 1015.7

2.3.2. L-Metiyonin Sodyum Tuzunun Sentezi (6b)

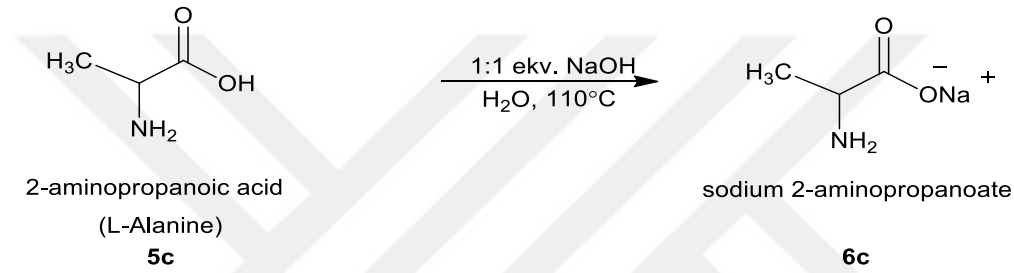


Şekil 2.2. L-Metiyonin sodyum tuzunun sentez şeması (6b).

5 g (0.0335 mol) metiyonin alınarak 80ml saf suda çözüldü (pH: 7.00) ve 10 ml suda çözülmüş olan 1.3403 g NaOH (0.0335 mol), aminoasit çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklendi (pH: 10.07).

Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 110 ° C'ye ayarlanarak reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi ve reaksiyonun 24 saat içerisinde tamamlandığı tespit edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı ve ham ürün DCM, MeOH veya EtOH ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve 6.03 g madde elde edildi. Elde edilen katının izolasyon verimi % 60'dır. Ürünün elementel/IR analizi yapıldı ve erime noktası tayin edildi (EN: 235-240 °C). Sodium 2-amino-4-(methylthio)butanoate (6b): IR (KBr, cm⁻¹): 3262.4, 2948.3, 1559.9, 1407.1, 840.5, 769.7, 546.1

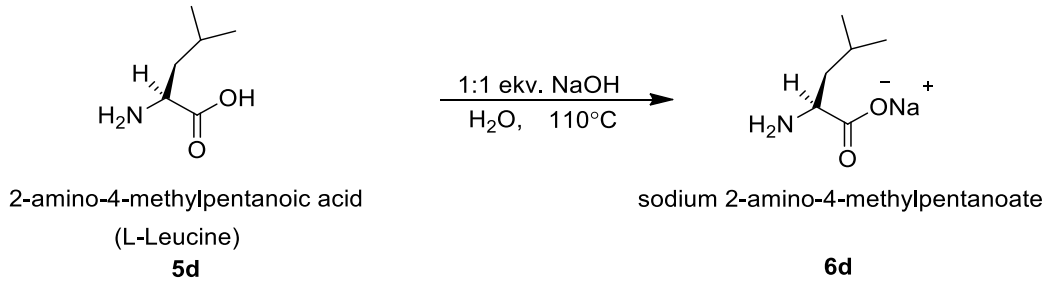
2.3.3. L-Alanin Sodyum Tuzunun Sentezi (6c)



Şekil 2.3. L-Alanin sodyum tuzunun sentez şeması (6c).

5 g (0.0561 mol) alanin alınarak 40ml saf suda çözüldü (pH: 6.08) ve 10 ml suda çözülmüş olan 2.2440 g NaOH (0.0561 mol), aminoasit çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklendi (pH: 10.40). Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 110 ° C'ye ayarlanarak reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi ve reaksiyonun 24 saat içerisinde tamamlandığı tespit edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı ve ham ürün DCM, MeOH veya EtOH ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve 5.8006 g madde elde edildi. Elde edilen katının izolasyon verimi % 93'dür. Ürünün elementel/IR analizi yapıldı ve erime noktası tayin edildi (EN: 240 -243 °C). Sodium 2-aminopropanoate (6c): IR (KBr, cm⁻¹): 2986.5, 2931.6, 1559.9, 1452.7, 1347.4, 1249.5, 1099.6, 1073.6

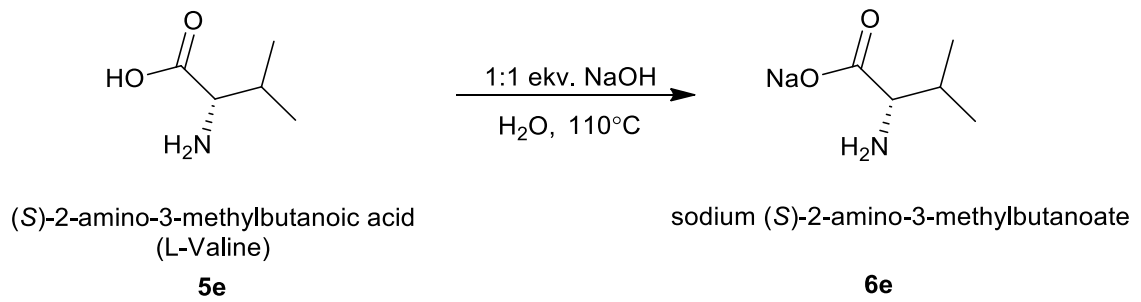
2.3.4. L-Lösin Sodyum Tuzunun Sentezi (6d)



Şekil 2.4. L-Lösin sodyum tuzunun sentez şeması (6d).

5 g (0.0381 mol) lösin alınarak 100 ml saf suda çözüldü (pH:7.08) ve 10 ml suda çözülmüş olan 1.5247 g NaOH (0.0381 mol), aminoasit çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklendi (pH:10.35). Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 110 ° C'ye ayarlanarak reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi ve reaksiyonun 24 saat içerisinde tamamlandığı tespit edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı ve ham ürün DCM, MeOH veya EtOH ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve 5.9300 g madde elde edildi. Elde edilen katının izolasyon verimi % 94'dür. Ürünün elementel/IR analizi yapıldı ve erime noktası tayin edildi (EN: 275-278 °C). Sodium 2-amino-4-methylpentanoate (6d): IR (KBr, cm-1): 3352.7, 2954.8, 1599.9, 1452.7, 1328.8, 1407.1, 878.7, 696.1

2.3.5. L-Valin Sodyum Tuzunun Sentez Şeması (6e)

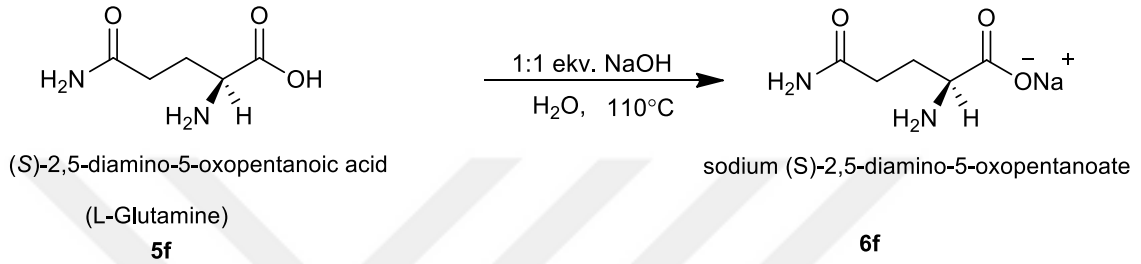


Şekil 2.5. L-Valin sodyum tuzunun sentez şeması (6e).

5 g (0.042 mol) valin alınarak 40 ml saf suda çözüldü (pH:7.10) ve 10 ml suda çözülmüş olan 1.7072 g NaOH (0.042 mol), aminoasit çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklendi (pH:11.35). Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 110 ° C'ye ayarlanarak reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi ve reaksiyonun 24 saat içerisinde tamamlandığı

tespit edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı ve ham ürün DCM, MeOH veya EtOH ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve 5.9276 g madde elde edildi. Elde edilen katının izolasyon verimi % 89'dur. Ürünün elementel/IR analizi yapıldı ve erime noktası tayin edildi (EN: 305-310 °C). Sodium (S)-2-amino-3-methylbutanoate (6e): IR (KBr, cm-1): 3447.8, 3270.7, 2995.8, 1559.9, 1407.1, 1347.4, 878.7

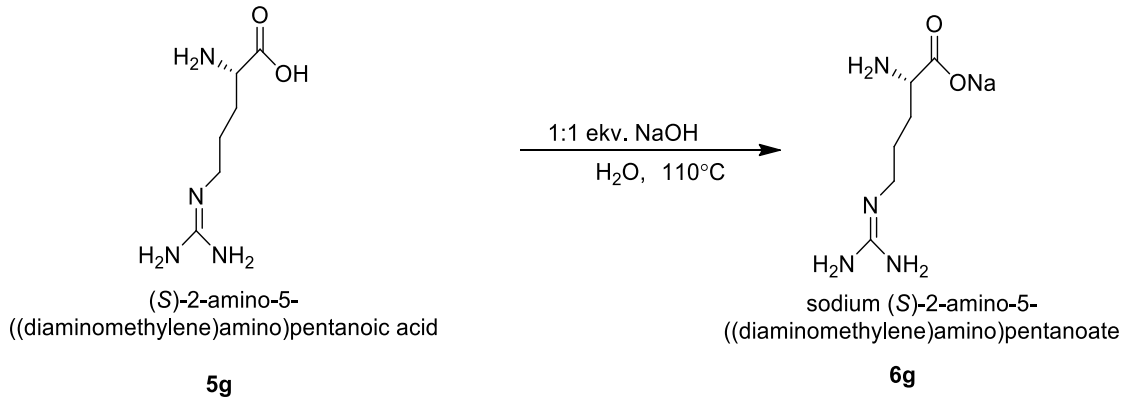
2.3.6. L-Glutamin Sodyum Tuzunun Sentez Şeması (6f)



Şekil 2.6. L-Glutamin sodyum tuzunun sentez şeması (6f).

5 g (0.0342 mol) glutamin alınarak 30 ml saf suda çözüldü (pH:6.00) ve 10 ml suda çözünmüş olan 1.3685 g NaOH (0.0342 mol), aminoasit çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklendi (pH:10.07). Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 110 ° C'ye ayarlanarak reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi ve reaksiyonun 24 saat içerisinde tamamlandığı tespit edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı ve ham ürün DCM, MeOH veya EtOH ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve 5.7505 g madde elde edildi. Elde edilen katının izolasyon verimi % 86'dır. Ürünün elementel/IR analizi yapıldı ve erime noktası tayin edildi (EN: 168-170 °C). Sodium (S)-2,5-diamino-5-oxopentanoate (6f): IR (KBr, cm-1): 3338.1, 2115.9, 1577.6, 1405.2, 1291.5, 1249.8

2.3.7. L-Arjinin Sodyum Tuzunun Sentezi (6g)

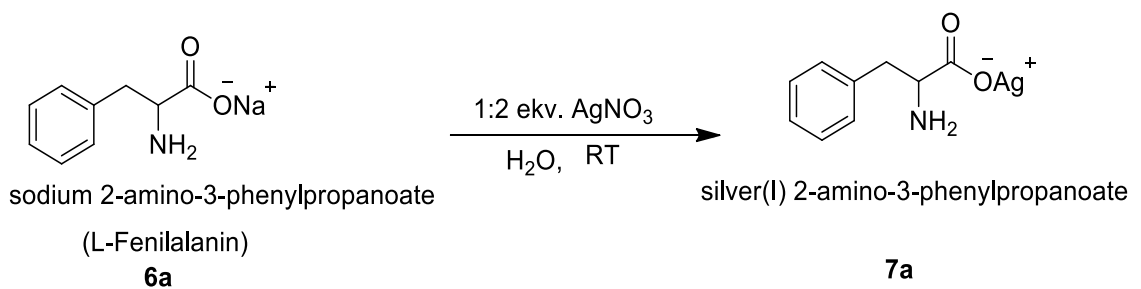


Şekil 2.7. L-Arjinin sodyum tuzunun sentez şeması (6g).

5 g (0.0287 mol) arjinin alınarak 25 ml saf suda çözüldü (pH: 7.00) ve 10 ml suda çözünmüş olan 1.1480 g NaOH (0.0287 mol), aminoasit çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklendi (pH: 12.40). Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 110 ° C'ye ayarlanarak reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi ve reaksiyonun 24 saat içerisinde tamamlandığı tespit edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı ve ham ürün DCM, MeOH veya EtOH ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve 5.6309 g madde elde edildi. Elde edilen katının izolasyon verimi % 94'dür. Ürünün elementel/IR analizi yapıldı ve erime noktası tayin edildi (EN: 241-243 °C). Sodyum (S)-2-amino-5-((diaminomethylene)amino)pentanoate (6g):

2.4. AMİNOASİTLERİN Ag⁺ TUZLARININ SENTEZİ

2.4.1. L-Fenilalanin Gümüş Tuzunun Sentezi (7a)

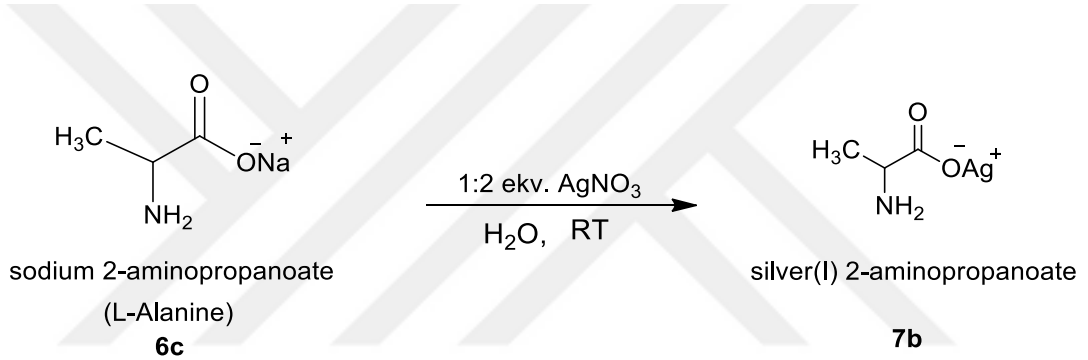


Şekil 2.8. L-Fenilalanin gümüş tuzunun sentez şeması (7a).

4.2300 g(0.0225 mol) Sodyum 2-amino-3-phenylpropanoate(6a) bileşiğinden alınarak 10 ml saf suda çözüldü.

Balon etrafı alüminyum folyo ile sarıldı.10 ml suda çözülmüş olan 3.8200 g AgNO₃ (0.0225 mol) aminoasit çözeltisi üzerine damla damla eklendi. Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon ortamın sıcaklığı oda sıcaklığına ayarlanarak reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi ve reaksiyonun 2 saat içerisinde tamamlandığı tespit edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonrasında vakumda süzöldü. Ham ürün MeOH ve EtOH ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve 4.1294 g madde elde edildi. Elde edilen katının izolasyon verimi % 67'dir. Ürünün elementel/R analizi yapıldı ve erime noktası tayin edildi (E.N: 273 - 275 °C). Silver(I) 2-amino-3-phenylpropanoate (7a): IR (KBr, cm-1): 3286.6, 2957.6, 1555.2, 1491.9, 1367.9, 1248.7

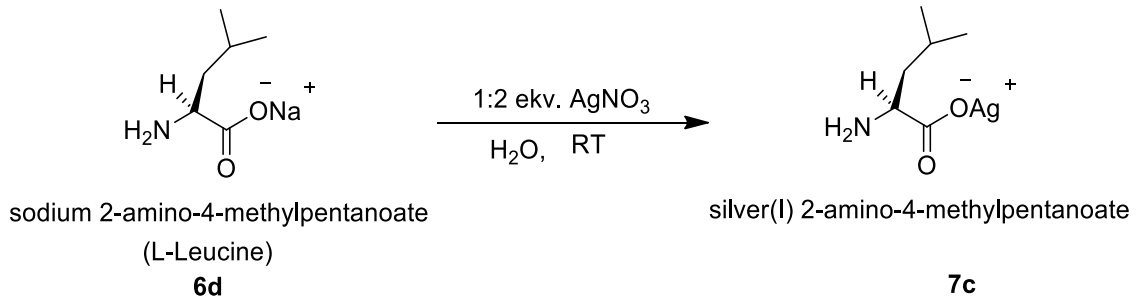
2.4.2. L-Alanin Gümüş Tuzunun Sentezi (7b)



Şekil 2.9. L-Alanin gümüş tuzunun sentez şeması (7b).

6.2323 g(0.056 mol) sodium 2-aminopropanoate (6c) bileşiginden alınarak 10 ml saf suda çözüldü. Balon etrafı alüminyum folyo ile sarıldı.10 ml suda çözülmüş olan 9.5298 g AgNO₃ (0.056 mol) aminoasit çözeltisi üzerine damla damla eklendi. Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon ortamın sıcaklığı oda sıcaklığına ayarlanarak reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi ve reaksiyonun 2 saat içerisinde tamamlandığı tespit edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonrasında vakumda süzöldü. Ham ürün MeOH ve EtOH ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve 7.4852 g madde elde edildi. Elde edilen katının izolasyon verimi % 68'dir. Ürünün elementel/R analizi yapıldı ve erime noktası tayin edildi (E.N: 268 -270 °C). Silver(I) 2-aminopropanoate (7b): IR (KBr, cm-1): 3271.7, 3158.0, 2963.2, 1570.1, 1396.8, 1269.2

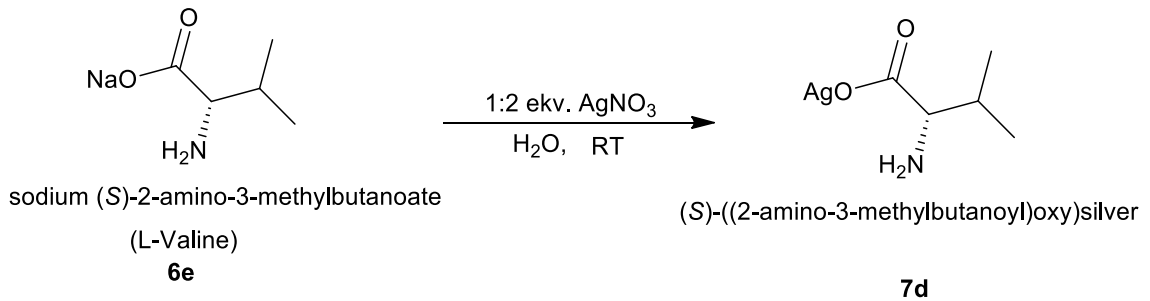
2.4.3. L-Lösin Gümüş Tuzunun Sentezi (7c)



Şekil 2.10. L-Lösin gümüş tuzunun sentez şeması (7c).

5.8201 g(0.038 mol) sodium 2-amino-4-methylpentanoate (6d) bileşiğinden alınarak 10 ml saf suda çözüldü. Balon etrafı alüminyum folyo ile sarıldı. 10 ml suda çözülmüş olan 6.4656g AgNO₃ (0.038 mol) aminoasit çözeltisi üzerine damla damla eklendi. Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon ortamın sıcaklığı oda sıcaklığına ayarlanarak reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi ve reaksiyonun 2 saat içerisinde tamamlandığı tespit edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonrasında vakumda süzülde. Ham ürün MeOH ve EtOH ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve 6.0538 g madde elde edildi. Elde edilen katının izolasyon verimi % 67’dir. Ürünün elementel/R analizi yapıldı ve erime noktası tayin edildi (E.N: 300-302 °C). Silver(I) 2-amino-4-methylpentanoate (6d): IR (KBr, cm-1): 3274.5, 3151.5, 2950.2, 1565.5, 1400.5, 1270.1

2.4.4. L-Valin Gümüş Tuzunun Sentezi (7d)

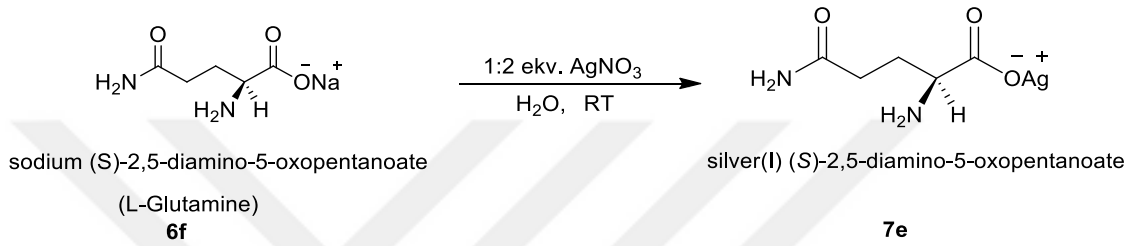


Şekil 2.11. L-Valin gümüş tuzunun sentez şeması (7d).

5.9276 g(0.0426 mol) sodium (S)-2-amino-3-methylbutanoate(6e) bileşiğinden alınarak 10ml saf suda çözüldü. Balon etrafı alüminyum folyo ile sarıldı.10 ml suda çözülmüş olan 7.2365 g AgNO₃ (0.0426 mol) aminoasit çözeltisi üzerine damla damla eklendi. Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı.

Reaksiyon ortamının sıcaklığı oda sıcaklığına ayarlanarak reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi ve reaksiyonun 2 saat içerisinde tamamlandığı tespit edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonrasında vakumda süzülde. Ham ürün MeOH ve EtOH ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve 5.8427 g madde elde edildi. Elde edilen katının izolasyon verimi % 61'dir. Ürünün elementel/R analizi yapıldı ve erime noktası tayin edildi (E.N: 120-123 °C). (S)-((2-amino-3-methylbutanoyl)oxy)silver (7d): IR (KBr, cm-1): 3267.9, 2959.5, 1566.4, 1258.0, 1038.1, 1079.0

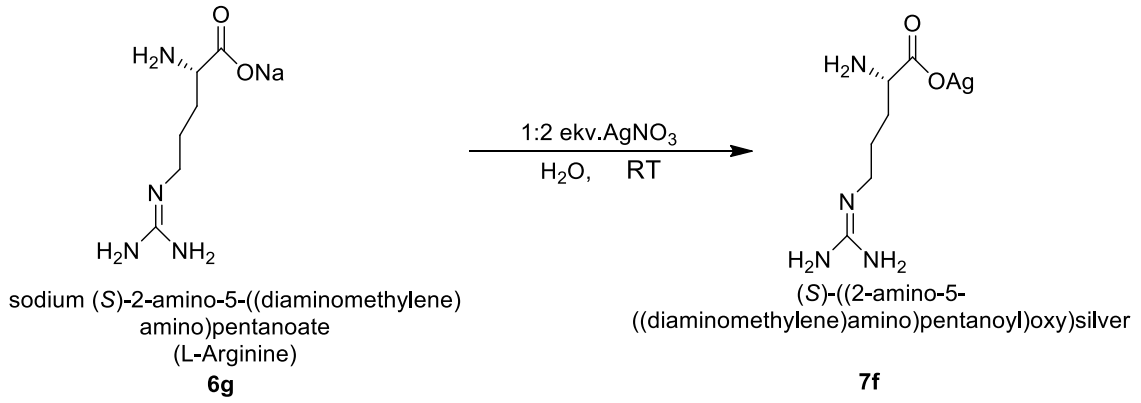
2.4.5. L-Glutamin Gümüş Tuzunun Sentezi (7e)



Şekil 2.12. L-Glutamin gümüş tuzunun sentez şeması (7e).

6.3417 g (0.0377 mol) sodium (S)-2,5-diamino-5-oxopentanoate(6f) bileşiğinden alınarak 10ml saf suda çözöldü. Balon etrafı alüminyum folyo ile sarıldı.10 ml suda çözönmüş olan 6.4068 g AgNO₃ (0.0377 mol) aminoasit çözeltisi üzerine damla damla eklendi. Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı oda sıcaklığına ayarlanarak reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi ve reaksiyonun 2 saat içerisinde tamamlandığı tespit edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonrasında vakumda süzöldü. Ham ürün MeOH ve EtOH ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve 7.2863 g madde elde edildi. Elde edilen katının izolasyon verimi % 70' dir. Ürünün elementel/R analizi yapıldı ve erime noktası tayin edildi (E.N: 178-180 °C). Silver(I) (S)-2,5-diamino-5-oxopentanoate(7e): IR (KBr, cm-1): 3213.9, 2912.9, 1653.1, 1549.6, 1294.3, 1153.6

2.4.6. L-Arjinin Gümüş Tuzunun Sentez Şeması (7f)



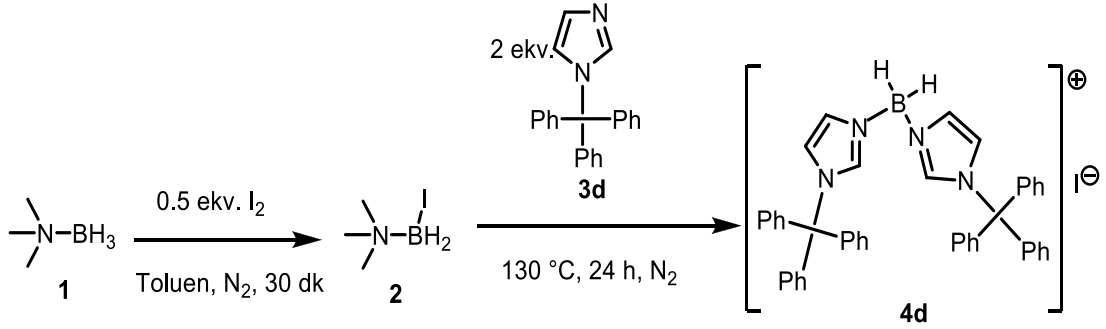
Şekil 2.13. 7 L-Arjinin gümüş tuzunun sentez şeması (7f).

5.6309 g (0.0286 mol) sodium (S)-2-amino-5-((diaminomethylene)amino)pentanoate (6g) bileşiğinden alınarak 10 ml saf suda çözüldü. Balon etrafı alüminyum folyo ile sarıldı. 10 ml suda çözülmüş olan 4.8752 g AgNO₃ (0.0286 mol) aminoasit çözeltisi üzerine damla damla eklendi. Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı oda sıcaklığına ayarlanarak reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi ve reaksiyonun 2 saat içerisinde tamamlandığı tespit edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonrasında vakumda süzüldü. Ham ürün MeOH ve EtOH ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve 1.5670 g madde elde edildi. Elde edilen katının izolasyon verimi % 19' dır. Ürünün elementel/R analizi yapıldı ve erime noktası tayin edildi (E.N: 148-250 °C).

(S)-((2-amino-5-((diaminomethylene)amino)pentanoyl)oxy)silver (7f): IR (KBr, cm⁻¹): 1646.6, 1558.0, 1539.4, 1347.4, 1019.4, 809.8

2.5. BORONYUM İYODÜRLERİN SENTEZİ

2.5.1. Bis (1-Tritil-1H-İmidazol-3il) Dihidroboronyum İyodür 4d'nin Sentezi



Şekil 2.14. Bis (1-tritil-1H-imidazol-3il) dihidroboronyum iyodür 4d için sentez şeması.

50 ml'lik reaksiyon balonuna (N₂ gazı altında) trimetilamin boran kompleksi (1 g, 0.0137 mol) eklendi ve madde 10 ml toluende çözüldü. Daha sonra karışmakta olan çözeltiliye 15 dakika içerisinde I₂ (1.738 g, 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-trifenilmetil imidazol (8.50 g, 0.0274 mol) tek seferde karışmakta olan çözeltiliye eklenerek reaksiyonun geri soğutucu altında 130 °C'de 24 saat reflux edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra N₂ gazı altında reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Reaksiyon ortamındaki çözücü evaporatör (rotary) ile uzaklaştırıldı. Kalan turuncu renkli katı madde önce dietileter (6x10 ml) sonra da diklorometan (4x10 ml) ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırıldı ve vakum altında ortamdaki tüm çözücü uzaklaştırılarak turuncu renkli bir katı elde edildi. Çıkış maddeleri ve ürünün ince tabaka kromatografi (İTK) takibi yapılarak ham ürünün kütlesi 3.125 g olarak tartıldı. Elde edilen katının izolasyon verimi % 30'dur. Madde higroskopik bir yapıda olduğu için havasız bir ortamda ve +4 °C'de muhafaza edildi. Ham ürün CD₃OD çözücüsü ile ¹H ve ¹³C NMR spektrumu alındı ve erime noktası tayini yapıldı (EN : 178-180 °C). ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 8.61 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.46-7.16 (m, 34 H; CH aromatik), 4.84 (s, 2H, BH₂). ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): δ 143.9, 128.4, 128.4, 127.7, 127.3, 126.5, 124.8. IR (cm⁻¹): 3823, 3738, 3550, 3103, 3057, 2471, 2118, 2000, 1522, 1490, 1252, 1100.

2.6. İYON DEĞİŞİM REAKSİYONLARI İLE HEDEF MOLEKÜLLERİN SENTEZİ

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.

2.6.1. Bis(1-Tritil-1H-İmidazol-3il) Dihidroboronyum 2-Amino-3-Fenilpropanoat (11)'In Sentezi

L-fenilalaninin gümüş tuzu (1 g, 0.00367 mol) 20 ml metanolde çözüldükten sonra üzerine 15 ml etanolde çözünen bis (1-tritil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür (2.79 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 tamamlandı. 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 ürün EtOAc/hekzan (1:4) çözücü karışımında kolon kromatografisi ile ayrılarak koyu turuncu renkte katı olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı ve erime noktası tayini yapıldı (EN: 178-180 °C) Elde edilen maddenin izolasyon verimi % 33'dür. ¹H NMR (600 MHz, DMSO): δ 8.52 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.53 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.40-7.06 (m, 37H; CH aromatik), 3.11 (dd, *J*=28.5, 14.0 Hz, 1H; CH kiral merkez), 2.78 (dd, *J*=14.0, 8.1 Hz, 1H; CH benzilik), 2.48 (s, 2H; CH benzilik). ¹³C NMR (150 MHz, DMSO): 187.8, 142.7, 141.0, 139.9, 129.7, 129.6, 129.5, 128.9, 128.6, 128.4, 128.2, 126.6, 125.7, 124.4, 77.5, 37.4. IR (cm⁻¹): 3823, 3751, 3660, 3027, 3059, 2960, 2408, 2113, 2000, 1559, 1534, 1408, 1305, 1292, 1151.

2.6.2. Bis (1-Tritil-1H-İmidazol-3il) Dihidroboronyum (S)-2-Amino-3-Metibütanoat (17)'nin Sentezi

L-valinin gümüş tuzu (1 g, 0.00446 mol) 20 ml metanolde çözüldükten sonra üzerine 15 ml etanolde çözünen bis (1-tritil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(3.39 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 tamamlandı. 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 ürün EtOAc/hekzan (1:4) çözücü karışımında kolon kromatografisi ile ayrılarak kahverenkli katı olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı ve erime noktası tayini yapıldı (EN: 224-226 °C). ¹H NMR (600 MHz, DMSO): δ 8.52 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.51-7.00 (m, 34H; CH aromatik), 4.03 (d, *J*=6.8 Hz, 1H; CH kiral merkez), 1.95 (m, 1H; CH alifatik), 0.84 (d, *J*=6.9 Hz, 3H; CH₃ alifatik), 0.78 (d, *J*=6.8 Hz, 3H; CH₃ alifatik). ¹³C NMR (150 MHz, DMSO): IR (cm⁻¹): 3854, 3710, 3144, 3052, 2968, 2932, 2827, 2427, 2111, 2100, 2091, 1585, 1559, 1508, 1395, 1328, 1101.

2.6.3. Bis(1-Tritil-1H-İmidazol-3il) Dihidroboronyum 2-Amino-4-Metilpentanoat (23)'ün Sentezi

L-lösinin gümüş tuzu (1 g, 0.0042 mol) 20 ml metanolde çözüldükten sonra üzerine 15 ml etanolde çözünen bis(1-tritil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(3.19 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 tamamlandı. 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 ürün EtOAc/hekzan (1:4) çözücü karışımında kolon kromatografisi ile ayrılarak sarı renkli ve katı olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı ve erime noktası tayini yapıldı (EN: 226-228 °C). Elde edilen maddenin izolasyon verimi % 33'dür. ¹H NMR (600 MHz, DMSO): δ 8.51 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.63-7.05 (m, 34H; CH aromatik), 3.28 (dd, *J*=7.8, 5.4 Hz, 2H; CH kiral merkez), 1.72 (m, 1H; CH

alifatik), 1.68 (m, 2H; CH₂ alifatik), 0.83 (d, *J*=6.4 Hz, 6H; CH₃ alifatik). ¹³C NMR (150 MHz, DMSO): 181.1, 141.0, 139.9, 129.5, 129.0, 128.6, 125.7, 124.4, 77.5, 23.8, 22.9, 22.3. IR (cm⁻¹): 3771, 3737, 3410, 3053, 2984, 2957, 2870, 2700, 2420, 2117, 1570, 1559, 1507, 1490, 1100, 1114.

2.6.4. Bis (1-Tritil-1H-İmidazol-3il) Dihidroboronyum (S)-2,5-Diamino-5-Oksopentanoat (29)'Un Sentezi

L-glutaminin gümüş tuzu (1 g, 0.0039 mol) 20 ml metanolde çözüldükten sonra üzerine 15 ml etanolde çözünen bis (1-tritil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(2.96 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 tamamlandı. 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 ürün EtOAc/hekzan (1:4) çözücü karışımında kolon kromatografisi ile ayrılarak turuncu renkli ve katı olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı ve erime noktası tayini yapıldı (EN: 216-218 °C) . Elde edilen maddenin izolasyon verimi % 25'dir. ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 8.34 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.43-7.34 (m, 34H; CH aromatik), 4.12 (d, *J*=7.0 Hz, 1H; CH kiral merkez), 2.36-2.27 (m, 2H; CH₂ karbonile komşu), 1.27 (m, 2H; CH₂ alifatik). ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 179.6, 176.5, 140.6, 139.4, 129.4, 129.2, 128.6, 127.9, 127.8, 124.8, 124.3, 57.0, 29.3, 25.3. IR (cm⁻¹): 3803, 3803, 3751, 3650, 3630, 3115, 3056, 2430, 2000, 1684, 1676, 1535, 1490, 1250, 1149, 1100.

2.6.5. Bis (1-Tritil-1H-İmidazol-3il) Dihidroboronyum 2-Aminopropanoat (35)'In Sentezi

L-alaninin gümüş tuzu (1 g, 0.0051 mol) 20 ml metanolde çözüldükten sonra üzerine 10 ml etanolde çözünen bis(1-tritil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür(3.87 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 tamamlandı. 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 ürün EtOAc/hekzan (1:4) çözücü karışımında kolon kromatografisi ile ayrılarak turuncu renkli ve viskoz olan ürünün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizi ile aydınlatıldı ve erime noktası tayini yapıldı (EN: 214-216 °C) . Elde edilen maddenin izolasyon verimi % 34'dür. ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ 8.34 (s, 2H; CH aromatik imidazol), 7.48-7.13 (m, 34 H; CH aromatik), 3.30 (q, *J*=7.3 Hz, 1H; CH kiral merkez), 1.42 (d, *J*=7.1 Hz, 3H; CH₃ alifatik), ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 142.2, 140.6, 139.4, 138.4, 129.4, 129.2, 128.6, 126.9, 124.8, 124.3, 121.8, 77.9, 50.6, 16.7. IR (cm⁻¹): 3737, 3714, 3650, 3630, 3149, 3053, 2927, 2428, 2118, 1594, 1559, 1445, 1345, 1207, 1100.



3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

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 birçok 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 kompozit kaplamalar diğer metaller için de çeşitlendirilebilir. Hatta B-C (bor karbür), B-N (bor nitrid) 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 boronyum katyonu borun üç formundan biridir. Borun katyonik formları; borinyum, borenium 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. Borenium 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; 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, gümüş aminoasit tuzlarının ve boronyum bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bu sentezler üç 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 (4d). 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 4d için: 4,84 (s, 2H) olarak saptanmıştır. Ayrıca bu seride sentezlenen bileşikde 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 molekülün sentezini başarılı bir şekilde gerçekleştirdiğimizi kanıtlamaktadır.

İkinci basamakta; aminoasit tuz kompleksi öncelikle gümüş ile etkileştirilmiş ve gümüş aminoasit tuzlarının sentezi gerçekleştirilmiştir (7a, 7b, 7c, 7d). Bu aşamada sentezlenen bileşiklerin IR (cm⁻¹) spektrumlarına bakıldığında komplekslerin yapısındaki suyun –OH ve amino asidin –NH₂ grubundan dolayı oluşabilecek olan soğurma pikleri 3600-3000 cm⁻¹ aralığında kuvvetli ve geniş bir bant şeklinde gözlenmektedir. Sentezlediğimiz komplekslerin karboksilik grubunun COO- asimetric ve simetric absorpsiyon bantları arasındaki titreşim farkına bakılarak ligandın metale monoanyonik olarak bağlandığı infrared spektrumlarından yorumlanabilmektedir Ayrıca infrared spektrumlarında M-N bağının bulunması amino asitlerin yapılarındaki amin –NH₂ grubundan kaynaklanmaktadır. Bu durum amino asidin metale çift dişli olarak bağlandığını göstermektedir. Hatta Viera ve ark. (2005) amino asitlerin çift dişli bağlandığını ve bu çift dişli bağlanmanın trans konumunda olduğunu belirtmiştir. Komplekslerimizin $\nu(M-O)$, $\nu(M-N)$ ve $\nu(C=O)$ gruplarına denk gelen absorpsiyon bantlarının belirtilen literatürlerdekiyle uyum içinde oldukları saptanmıştır.

Üçüncü 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;

F 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).

V 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).

L 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).

G 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).

A 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).

4. KAYNAKLAR

- [1] E. Bakkaloğlu, “Bor elementinin tarihsel gelişimi ve terminolojisi,” Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye, 2010.
- [2] Boren Ulusal Araştırma Enstitüsü. (2018, 15 Temmuz). *Borun tarihçesi* [Online]. Erişim: <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-tarihcesi>.
- [3] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı. (2015, 5 Temmuz). *Bor* [Online] Erişim: <http://www.etimaden.gov.tr/borelementi-73s.htm>.
- [4] D. Geçen, “Bor cevherleri ve borun çağımızdaki ve gelecekteki önemi,” *Madencilik Dergisi*, c. 8, s. 1, ss. 10-18, 1968.
- [5] Boren Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü. (2015, 18 Temmuz). *Bor elementi* [Online]. Erişim: <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi>.
- [6] Karadeniz. (2013, 16 Kasım). *Türkiye’de bor madeni* [Online]. Erişim: <https://karadeniz.wordpress.com/2013/11/16/turkiyede-bor-madeni/>
- [7] A. Yılmaz, “Her derde deva hazinemiz bor,” *Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi*, c. 4, s.1, ss. 38-41, 2002.
- [8] T.W. Davies, S. Çolak and R.M. Hooper, “Boric acid production by the calcination and leaching of powdered colemanite,” *Powder Technology*, vol. 6, no. 5, pp. 433-440, 1991.
- [9] A.Sapmaz, M. Gözen, ve M.Z. Gözler, “Dünya bor sektörü ve Türkiye açısından önemi,” Eti Holding A Ş. Genel Müdürlüğü, Türkiye, Rap. 11, 2016.
- [10] E. P Warren, C. B. Sara, and D. C. Korey, “Borinium, borenium, and boronium ions: ions synthesis, reactivity, and applications, *angew*,” *Chemical International*. vol. 4, no. 4, pp. 5016 –5036, 2005.
- [11] S.C. Denmark and Y. Ueki, “Lewis base activation of lewis acids group 13. in situ generation and reaction of borenium ions,” *Organometallics*, vol. 32, no. 22, pp. 6631-6634, 2013.
- [12] H. Nöth and P. Kölle, “The chemistry of borinium and borenium ions,” *Chemistry Revolution*, vol. 85, no. 5, pp. 399, 1985.
- [13] E. Barabás, I. M. Roman, M. Paraschiv, E. Romas and A. T. Balaban, “Lewis base complexes of borane as hydride sources and C–B bond forming reactions of the resulting electrophilic boron,” *Tetrahedron Letters*, vol. 24, no. 5, pp. 1133, 1968.
- [14] G.E. Ryschkewitsch, *Boron Hydride Chemistry: E. L. Muetterties*. New York, USA: Academic Press, 1975.
- [15] D. J. Brauer, H. Bürger, G. Pawelke, W. Weuter and J. Wilke, “Synthesis and crystal structure of the *N*-8-(diphenyl-hydroxy-2-aminomethylpyridine) borane,” *Journal Organometallic Chemistry*, vol. 329, no. 6, pp. 293, 1987.
- [16] G. Agrifoglio, “Recent advances in poly(pyrazolyl)borate (scorpionate)chemistry,” *Inorganica Chimica Acta*, vol. 197, no. 3, pp. 159 – 162, 1992.

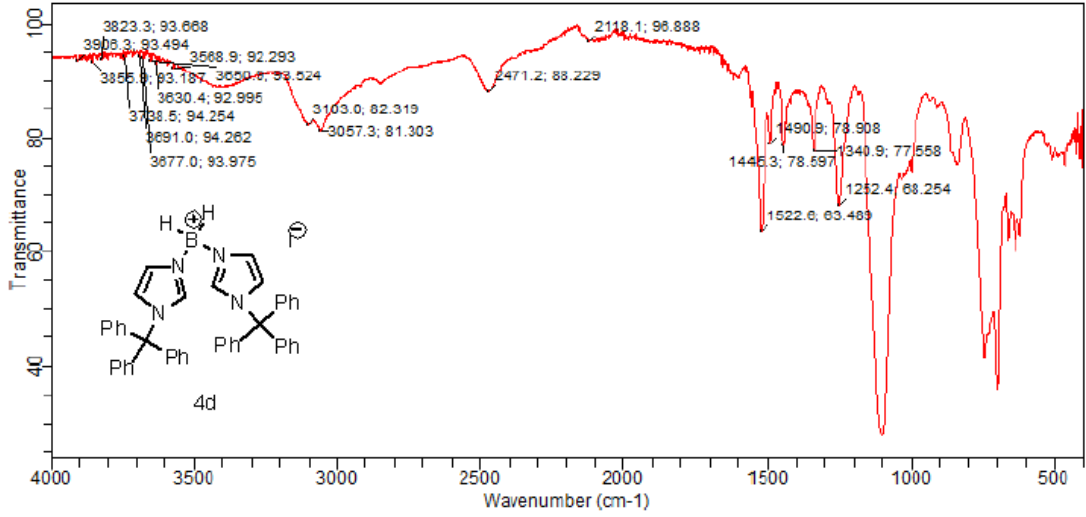
- [17] H. A. Jenkins, C. L. Dumaresque, D. Vidovic, J. A. C. Clyburne and J. Can, "A cationic mononuclear and a neutral trinuclear boron compound derived from boric acid and N₂ O₂ type ligands of the Salan class," *Journal of Organometallic Chemistry* vol. 80, no. 5, pp. 1398 – 1403, 2002.
- [18] A. K. Hakan, "Glisin, Triptofan, Lösin ve Fenilalanin amino asitlerinin Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) geçiş metalleri ile komplekslerinin sentezi yapısal karakterizasyonu ve biyolojik uygulamaları," Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Hitit Üniversitesi, Çorum, Türkiye, 2013.
- [19] N. Sarı, "Bazı heterosiklik aldehitler ile aminoasitlerden yeni schiff bazlarının ve Cu (II), Ni (II) komplekslerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması," Doktora tezi, Kimya Bölümü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 1999.
- [20] N. Pişkin, "Aminoasitler," Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2011.
- [21] B. C. Khade, P.M. Deore and B.R. Arbad, "Mixed-ligand complex formation of copper (II) with some amino acids and drug dapsone," *International Journal of ChemTech Research*, vol. 2, no. 2, pp. 1036-1041, 2011.
- [22] D. A. Köse, "Bakır (II), Nikel (II), Kobalt (II) ve Çinko (II) Asetilsalisilatların Nikotinamid ve Dietilnikotinamid komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi," Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye, 2001.
- [23] P. Aydın, B. Karagül, Ş. Karadeniz ve H. İ. Uğraş, "Bazı Aminoasit Gümüş Tuzlarının Sentezi Ve Karakterizasyonu," *Journal of Advanced Technology Sciences*, vol. 7, no. 2 pp. 36-46, 2018.
- [24] A. Choudhary, R. Sharma and M. Magar, "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of mixed ligand complexes of Co (II) and Cu (II) with N,O/S donor ligands and amino acids," *International Journal of Pharmacy and Pharmacology*, vol. 1, no. 6, pp. 172-187, 2011.
- [25] D. A. Toprak, E. Kaşarcı, A. Avcı, E. Avcı, G. Şahin and O. Büyükgüngör, "Synthesis, spectral, thermal studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)-glycinato complexes and investigation of their biological properties. Crystal Structure of [Cu(μg ly)₂(H₂O)]_n," *Synthesis and Reactivity in Inorganic Chemistry*, vol. 46, no. 7, pp. 1-10, 2013.
- [26] A. Stanila, Cs. Nagy, A. Marcu, D. Cozma, D. Rusu and L. David, "Spectroscopic investigations of new metallic complexes with leucine as ligand," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 267, no. 7, pp.419-421, 2009.
- [27] M. Ikawa and E.E. Snell, "Benzene analogs of pyridoxal the reactions of 4 nitro salicylaldehyde with amino acid," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, no. 13, pp. 653-655, 1954.
- [28] A.R. Patil, K.J. Donde, S.S. Raut, V.R. Patil and R.S. Lokhande, "Synthesis, characterization and biological activity of mixed ligand Co(II) complexes of schiff base 2-amino-4-nitrophenol-n-salicylidene with some amino acids," *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 4, no. 8, pp.1413-1425, 2012.

- [29] A. K. Hakan, "Glisin, triptofan, lösin ve fenilalanin amino asitlerinin Co(II), Ni(II) Cu(II) ve Zn(II) geçiş metalleri ile komplekslerinin sentezi, yapısal karakterizasyonu ve biyolojik uygulamaları," Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Hitit Üniversitesi, Çorum, Türkiye, 2013.
- [30] Wikipedia, (2010, 1 Temmuz). *Aminoasitler* [Online] Erişim: <https://wiki.org/amino>
- [31] J.S. Wilkes, "A short history of ionic liquids from molten salts to neoteric solvents," *Green Chemistry*, vol. 4, no. 7, pp. 73-80, 2002.
- [32] J. Howarth, K. Hanlon, D. Fayne and P. McCormac, "Moisture stable dialkylimidazolium salts as heterogeneous and homogeneous Lewis acids in the Diels-Alder reaction," *Tetrahedron Letters*, vol. 38, no. 8, pp. 3097-3100, 1997.
- [33] M. J. Earle, P. B. McCormac and K. R. Seddon, "Diels-Alder reactions in ionic liquids, A safe recyclable alternative to lithium perchlorate-diethylether mixtures," *Green Chemistry*, vol. 1, no. 5, pp. 23-25, 1999.
- [34] P.A. Fox, S.T. Griffin, M. Reichert, A. Salter, A.B. Smith, M.D. Tickell, B.F. Wicker, E.A. Cioffi, J.H. Davis, R.D. Rogers and A. Wierzbicki, "Exploiting isobutylene relationships to create new ionic liquids: novel room-temperature ionic liquids based upon (N-alkylimidazole) (amine)BH₂⁺ boronium ions," *Chemical Communications*, vol. 2, no. 5, pp. 3679-3681, 2005.

5. EKLER

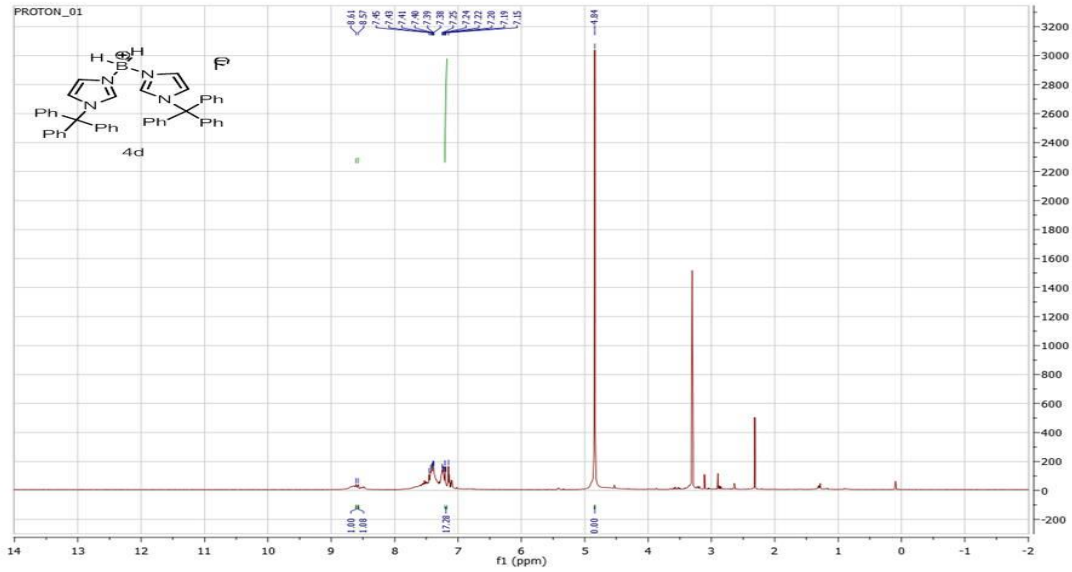
5.1. EK 1: SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FT-IR VE FT-NMR SPEKTRUMLARI

5.1.1. 4-d Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



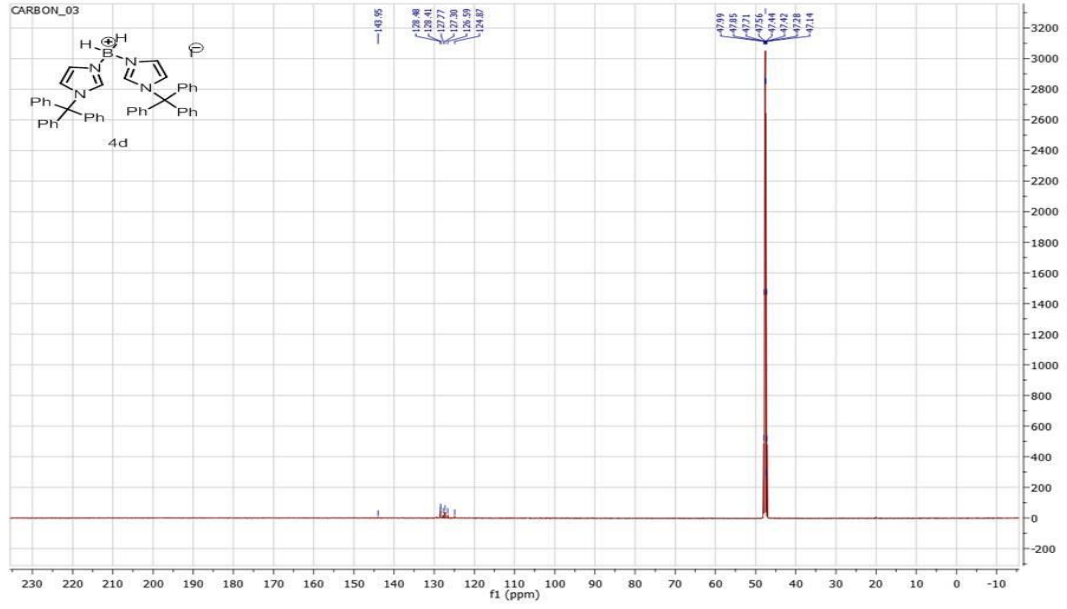
Şekil 5.1. Bis(1-tritil-1H-imidazol-3-il) Dihidroboronyum iyodür 4d'nin IR spektrumu.

5.1.2. 4-d Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



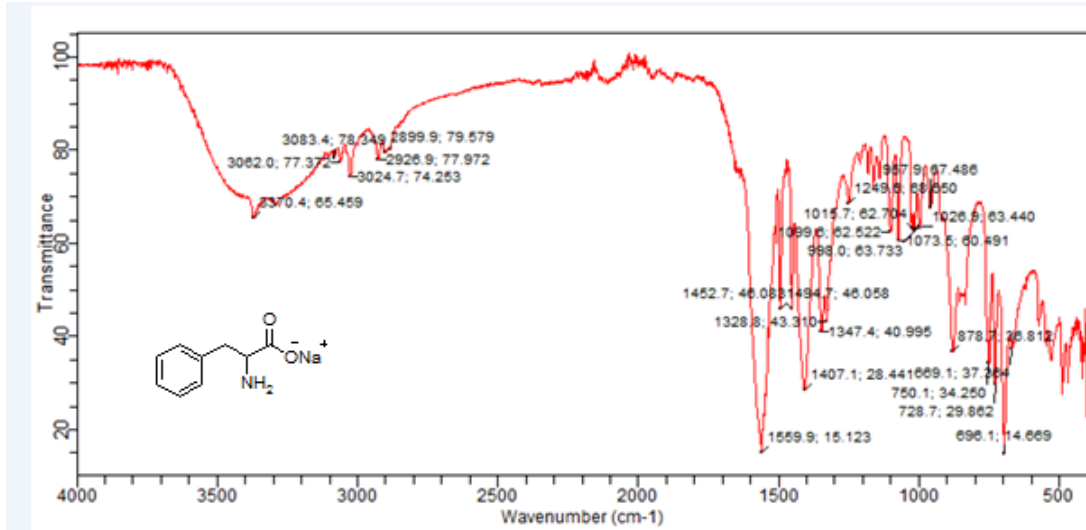
Şekil 5.2. Bis(1-tritil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür 4d'nin ¹H-NMR spektrumu.

5.1.3. 4-d Bileşiminin ^{13}C -NMR Spektrumu



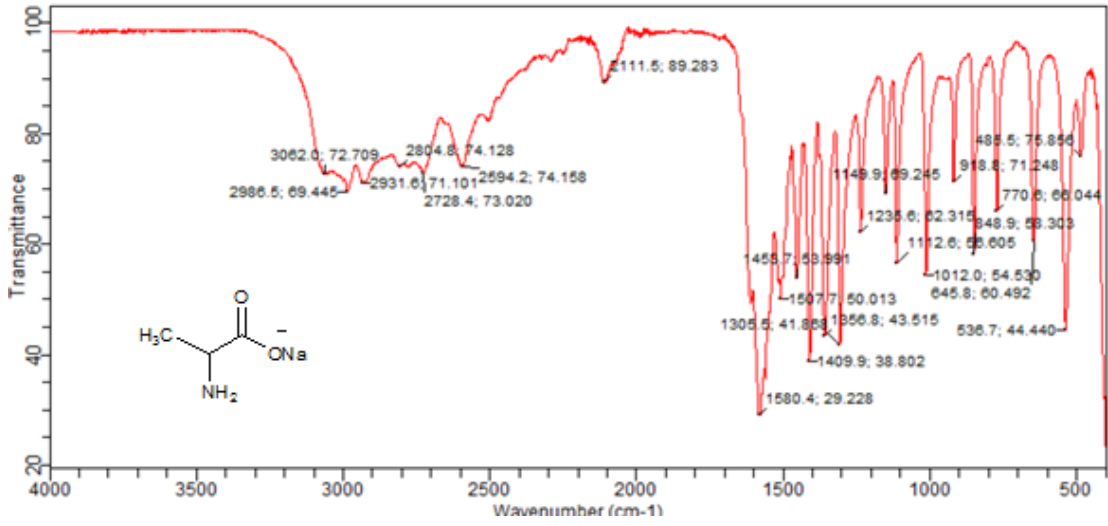
Şekil 5.3. Bis(1-tritil-1H-imidazol-3-il) dihidroboronyum iyodür 4d'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

5.1.4. 6-a Bileşiminin FT-IR Spektrumu



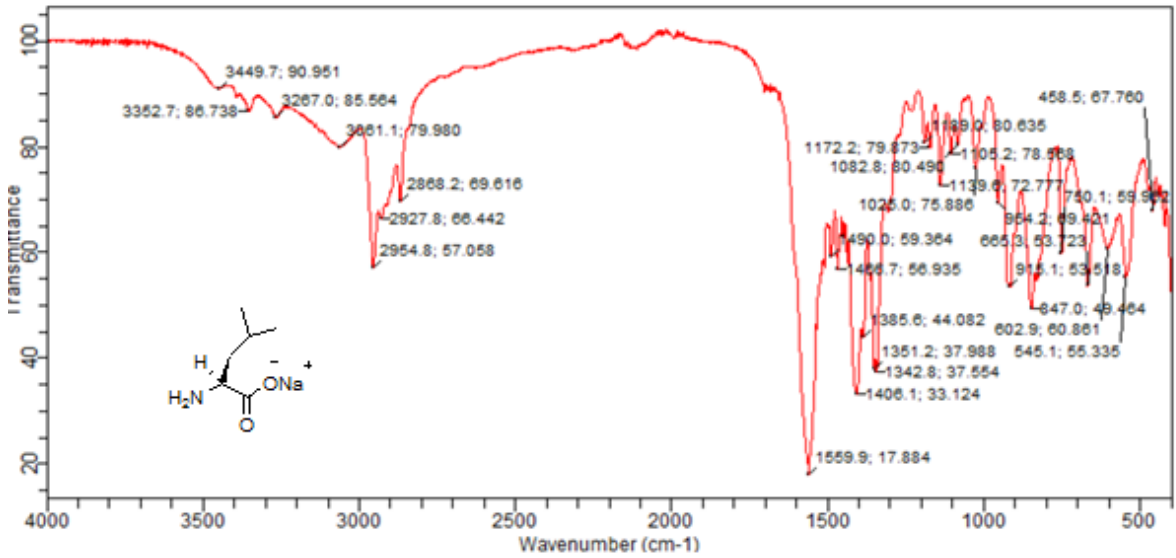
Şekil 5.4. L-Fenilalanin sodyum tuzu (6a) bileşiminin IR spektrumu.

5.1.5. 6-b Bileşğinin FT-IR Spektrumu



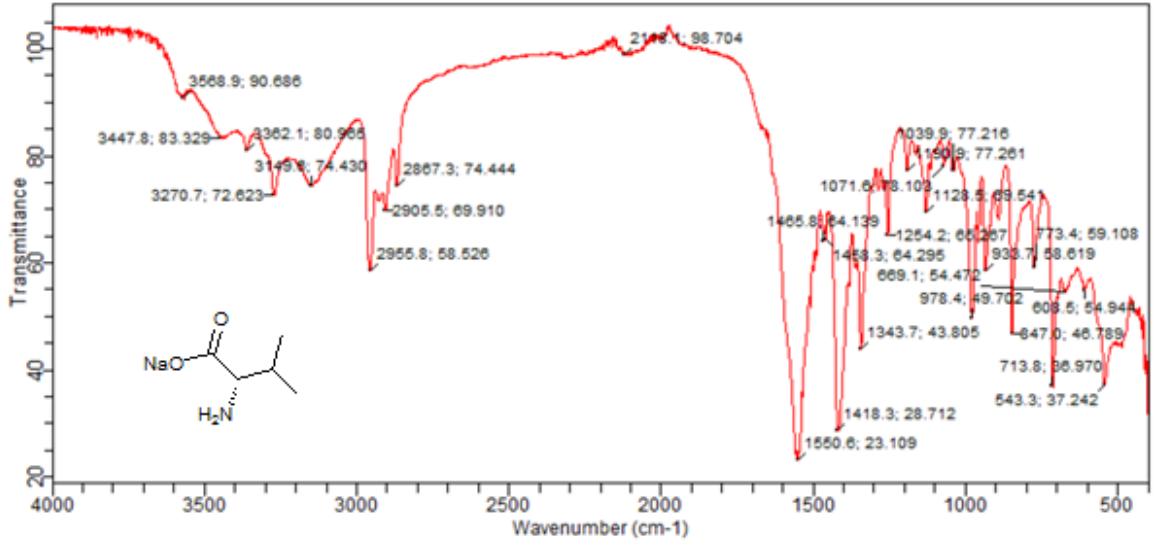
Şekil 5.5. L-Alanin sodyum tuzu (6b) bileşğinin IR spektrumu.

5.1.6. 6-c Bileşğinin FT-IR Spektrumu



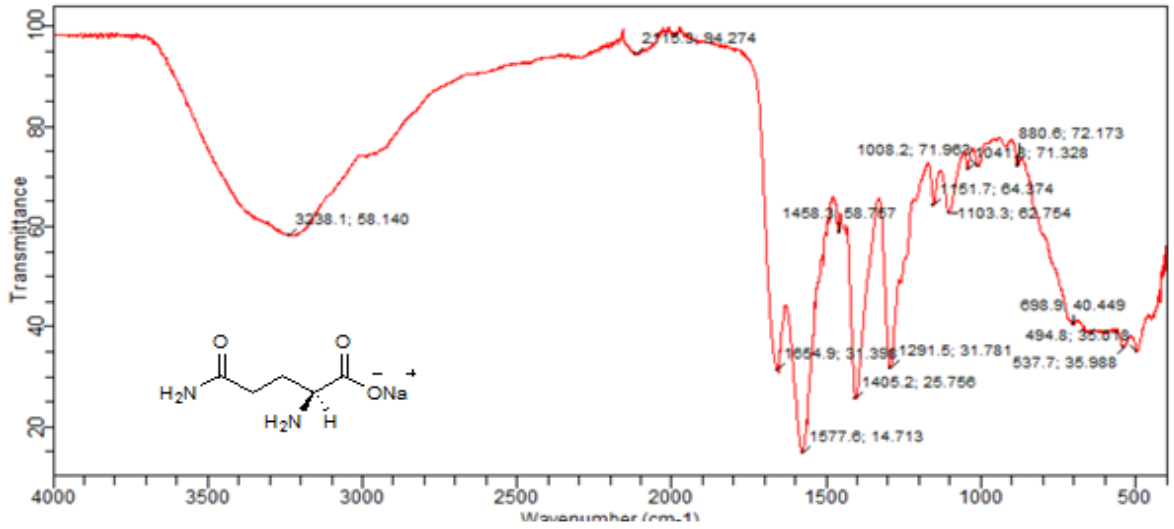
Şekil 5.6. L-Lösin sodyum tuzu (6c) bileşğinin IR spektrumu.

5.1.7. 6-d Bileşinin FT-IR Spektrumu



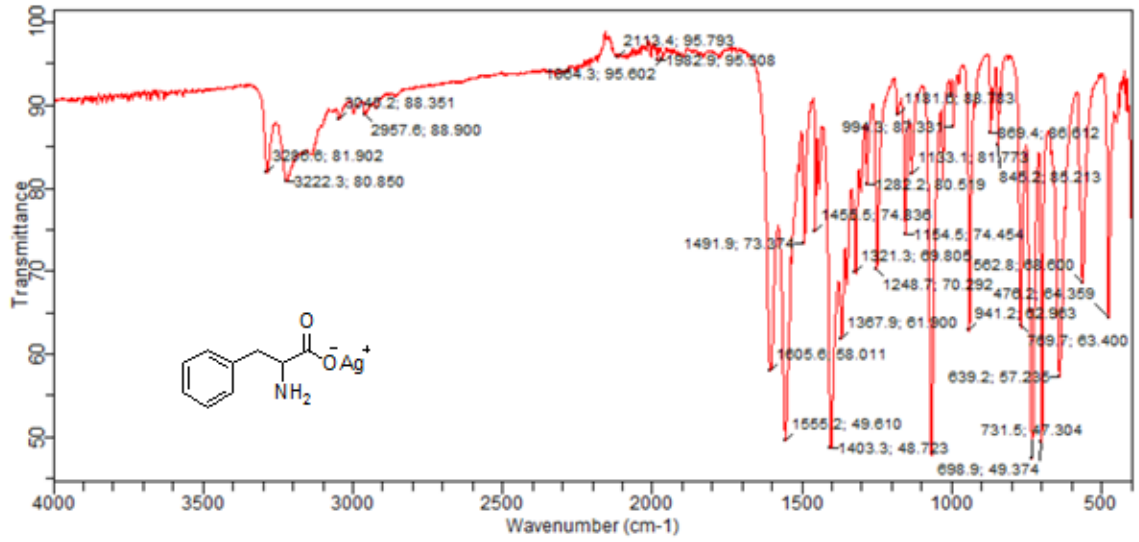
Şekil 5.7. L-Valin sodyum tuzu (6d) bileşinin IR spektrumu.

5.1.8. 6-e Bileşinin FT-IR Spektrumu



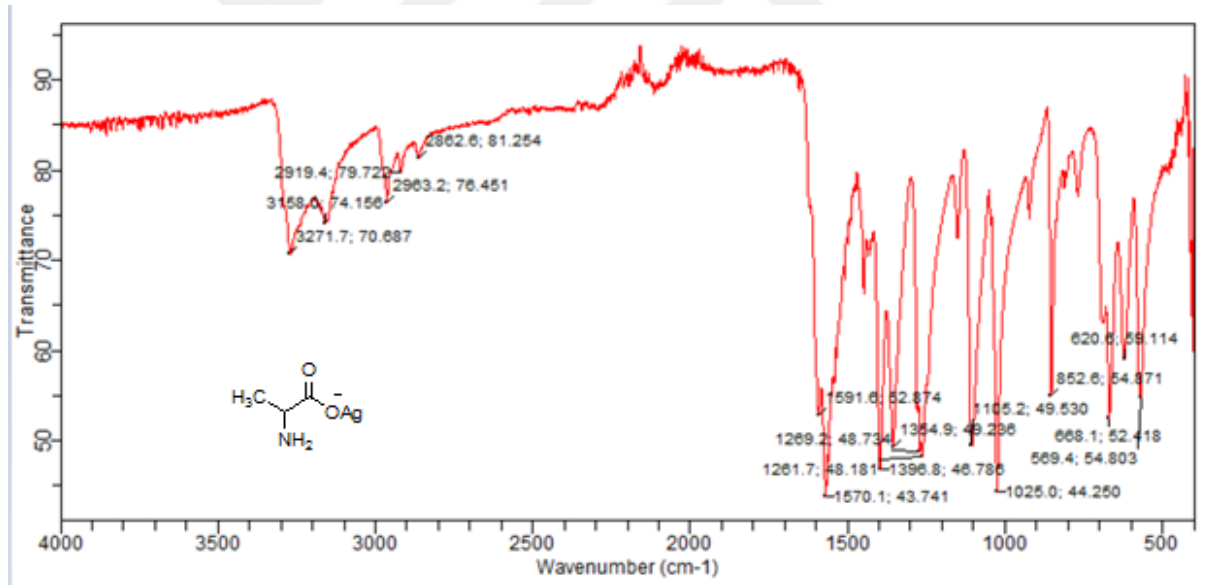
Şekil 5.8. L-Glutamin sodyum tuzu (6e) bileşinin IR spektrumu.

5.1.9. 7-a Bileşiminin FT-IR Spektrumu



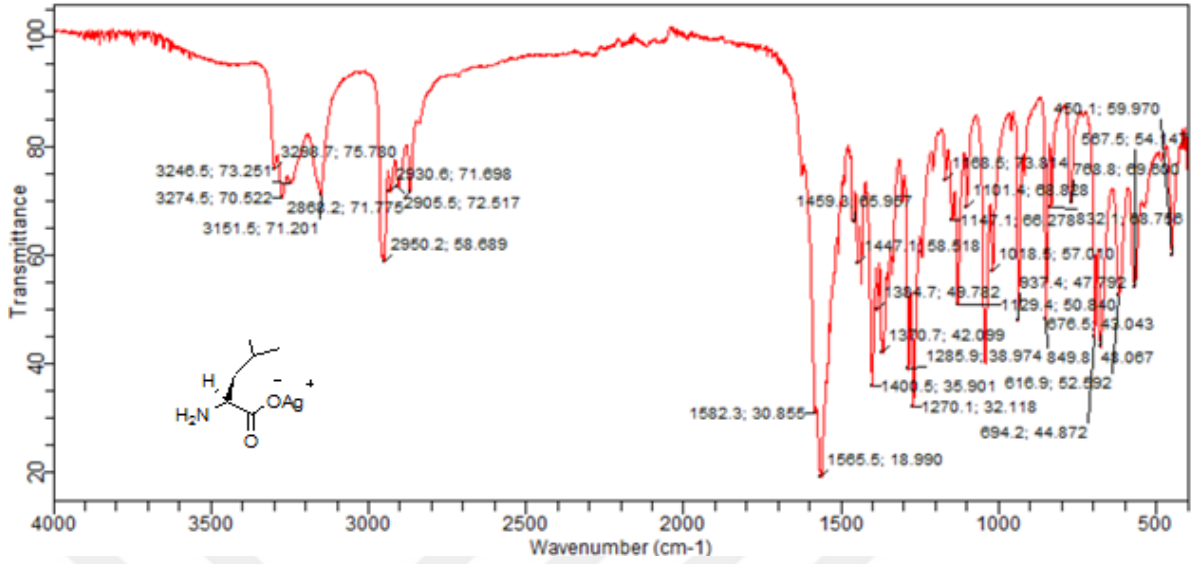
Şekil 5.9. L-Fenilalanin gümüş tuzu (7a) bileşiminin IR spektrumu.

5.1.10. 7-b Bileşiminin FT-IR Spektrumu



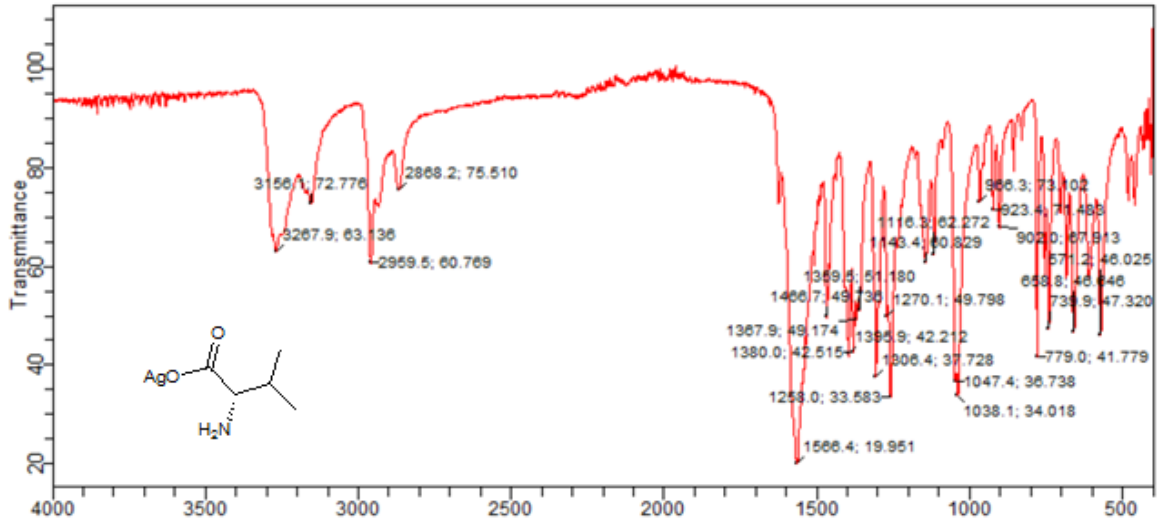
Şekil 5.10. L-Alanin gümüş tuzu (7b) bileşiminin IR spektrumu.

5.1.11. 7-c Bileşiminin FT-IR Spektrumu



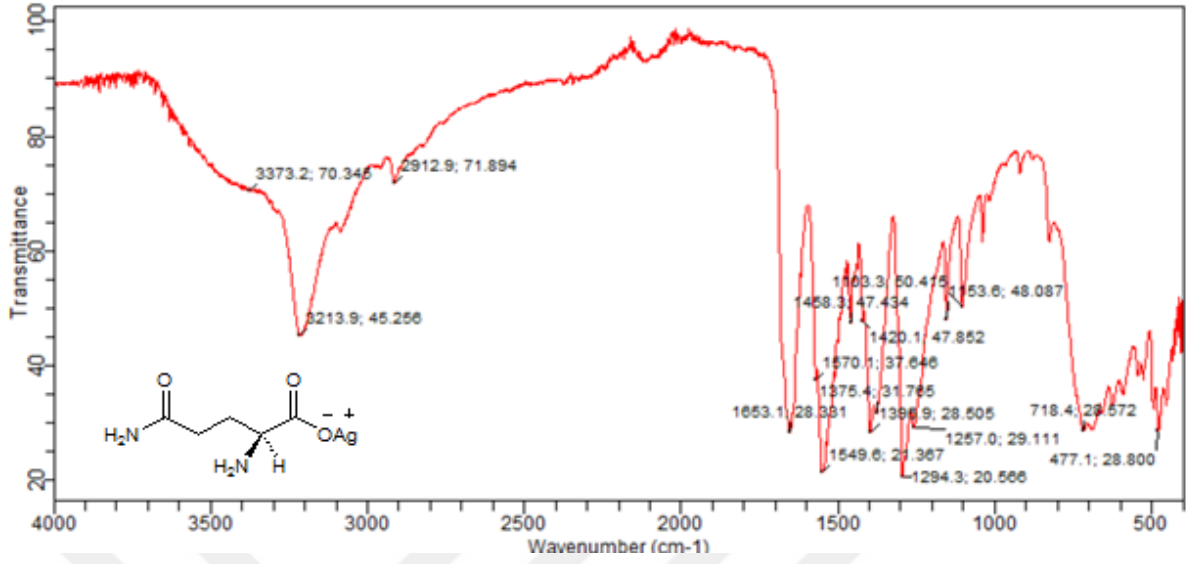
Şekil 5.11. L-Lösin gümüş tuzu (7c) bileşiminin IR spektrumu.

5.1.12. 7-d Bileşiminin FT-IR Spektrumu



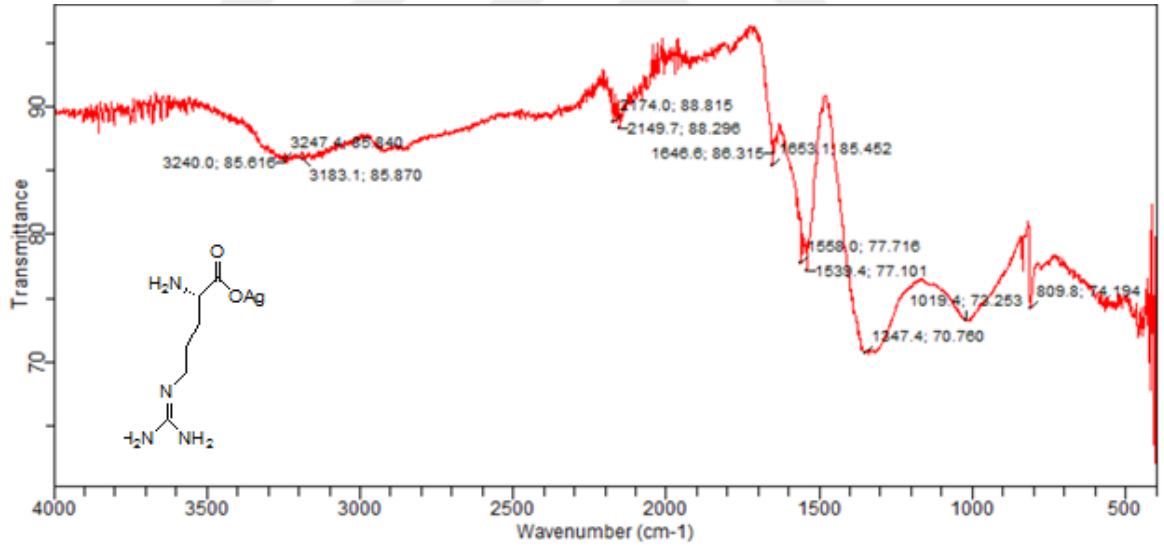
Şekil 5.12. L-Valin gümüş tuzu (7d) bileşiminin IR spektrumu.

5.1.13. 7-e Bileşiminin FT-IR Spektrumu



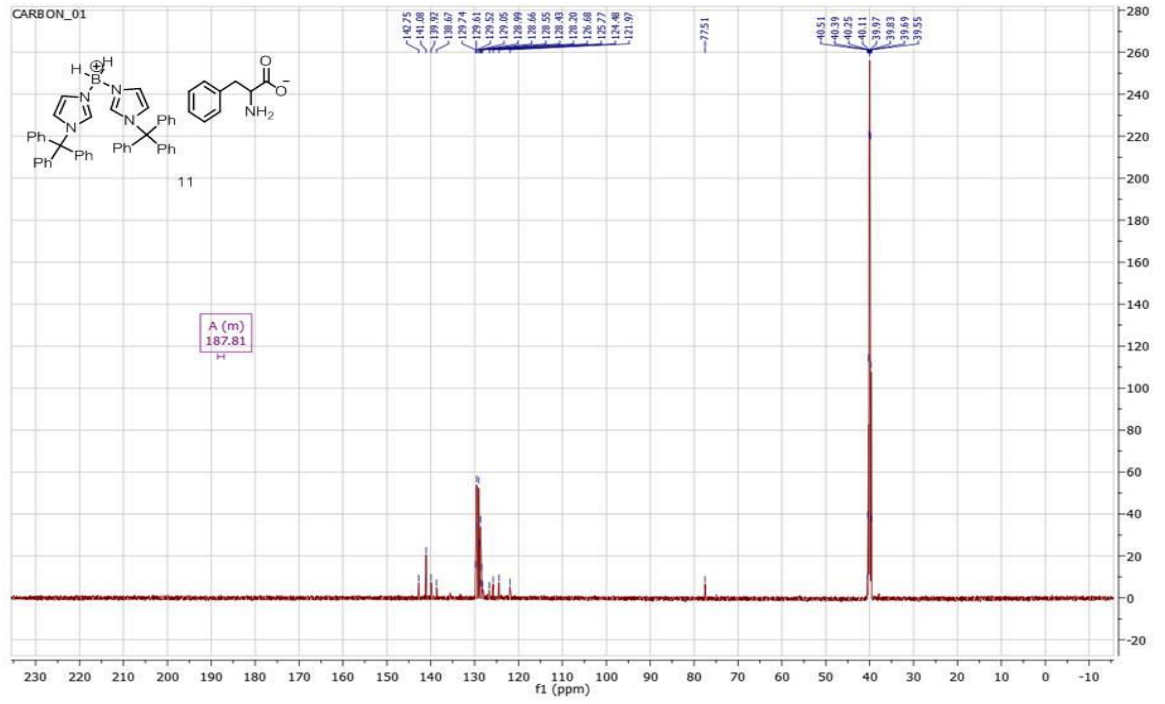
Şekil 5.13. L-Glutamin gümüş tuzu (7e) bileşiminin IR spektrumu.

5.1.14. 7-f Bileşiminin FT-IR Spektrumu



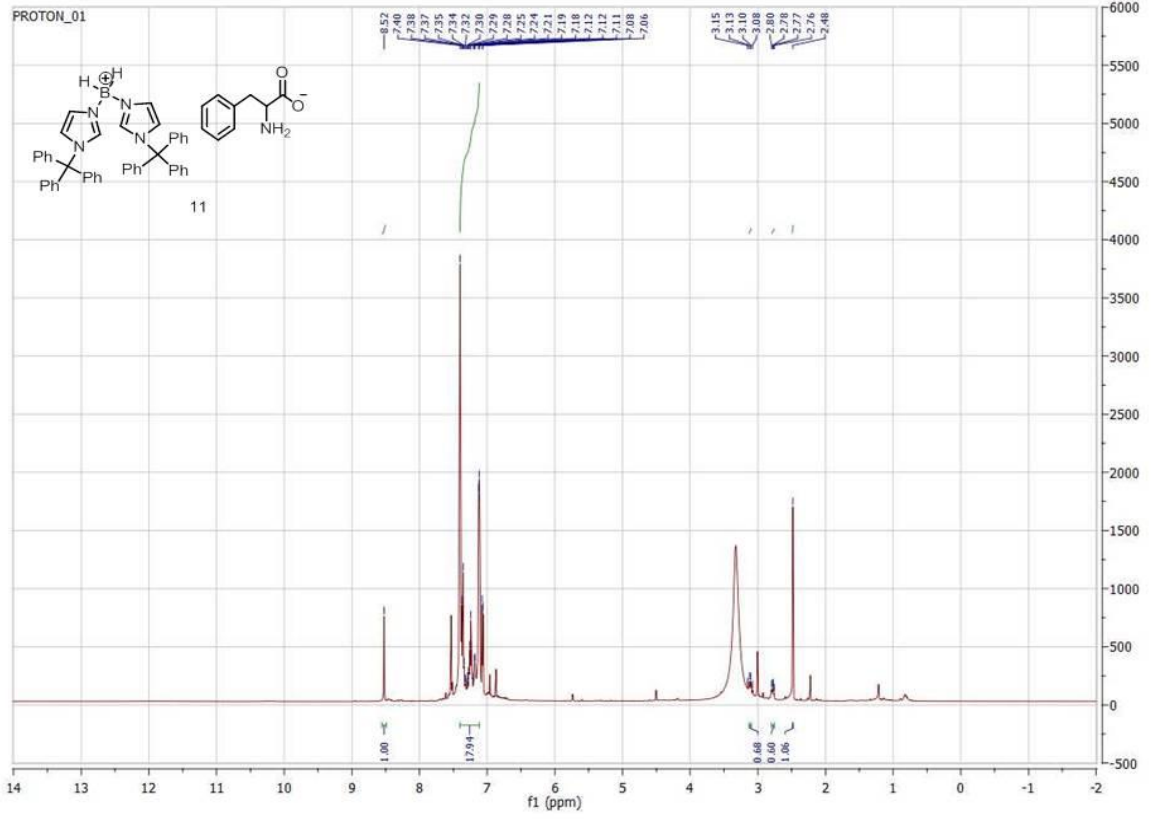
Şekil 5.14. L-Arjinin gümüş tuzu (7f) bileşiminin IR spektrumu.

5.1.15. 11 Bileşinin ¹H-NMR Spektrumu



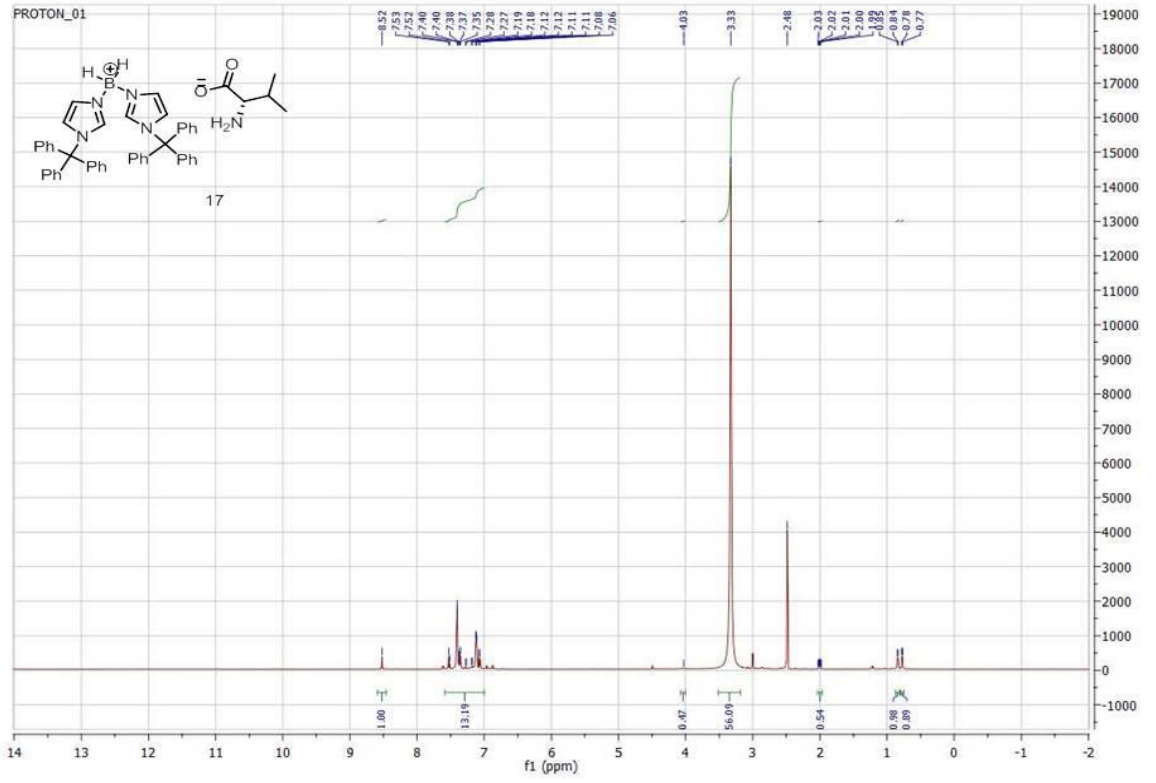
Şekil 5.15. Bis (1-tritil-1H-imidazol-3il) dihidroboronyum 2-amino-3-fenilpropanoat 11'in ¹H-NMR spektrumu.

5.1.16. 11 Bileşinin ¹³C-NMR Spektrumu



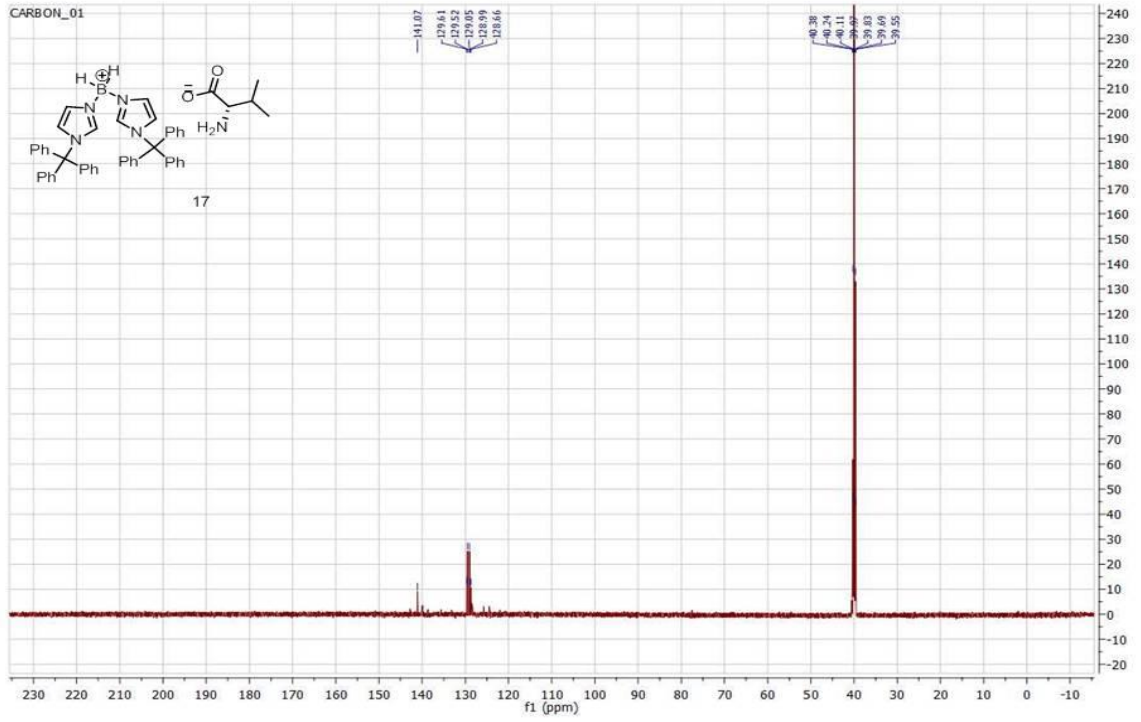
Şekil 5.16. Bis (1-tritil-1H-imidazol-3il) dihidroboronyum 2-amino-3-fenilpropanoat 11'in ¹³C-NMR spektrumu.

5.1.17. 17 Bileşinin ^1H -NMR Spektrumu



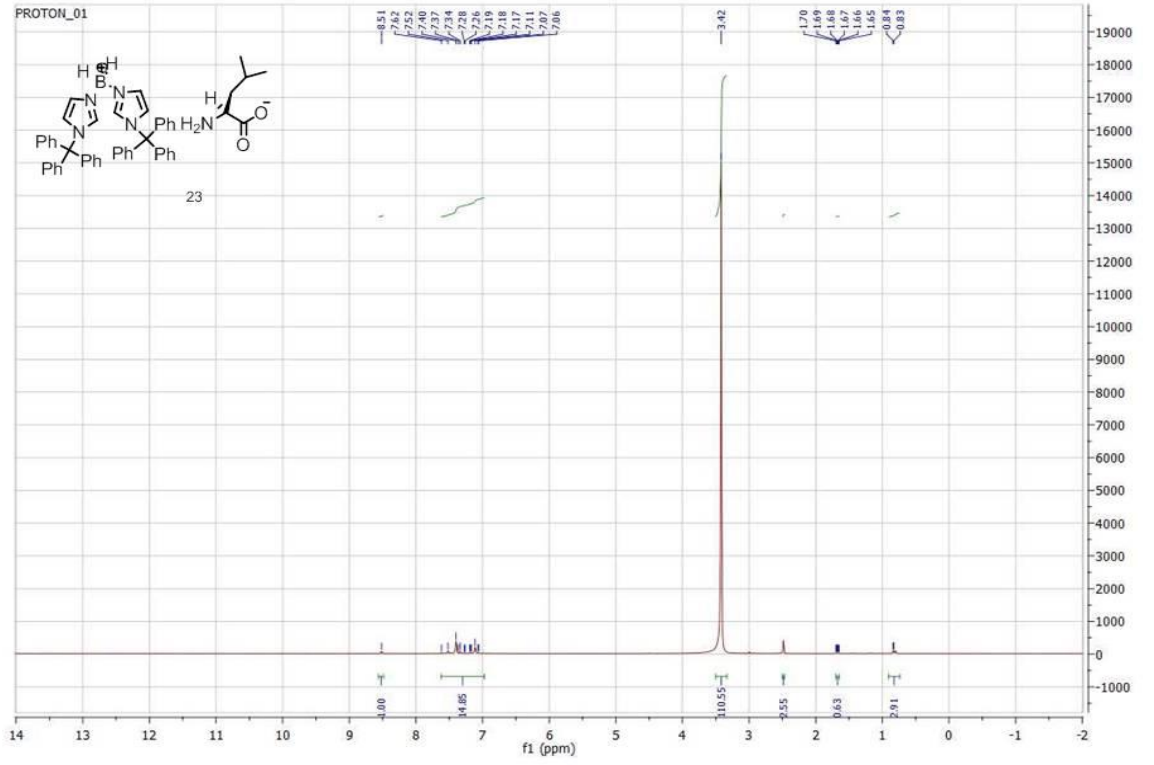
Şekil 5.17. Bis (1-tritil-1H-imidazol-3il) dihidroboronyum (S)-2-amino-3-metibütanoat 17'nin ^1H -NMR spektrumu.

5.1.18. 17 Bileşinin ¹³C-NMR Spektrumu



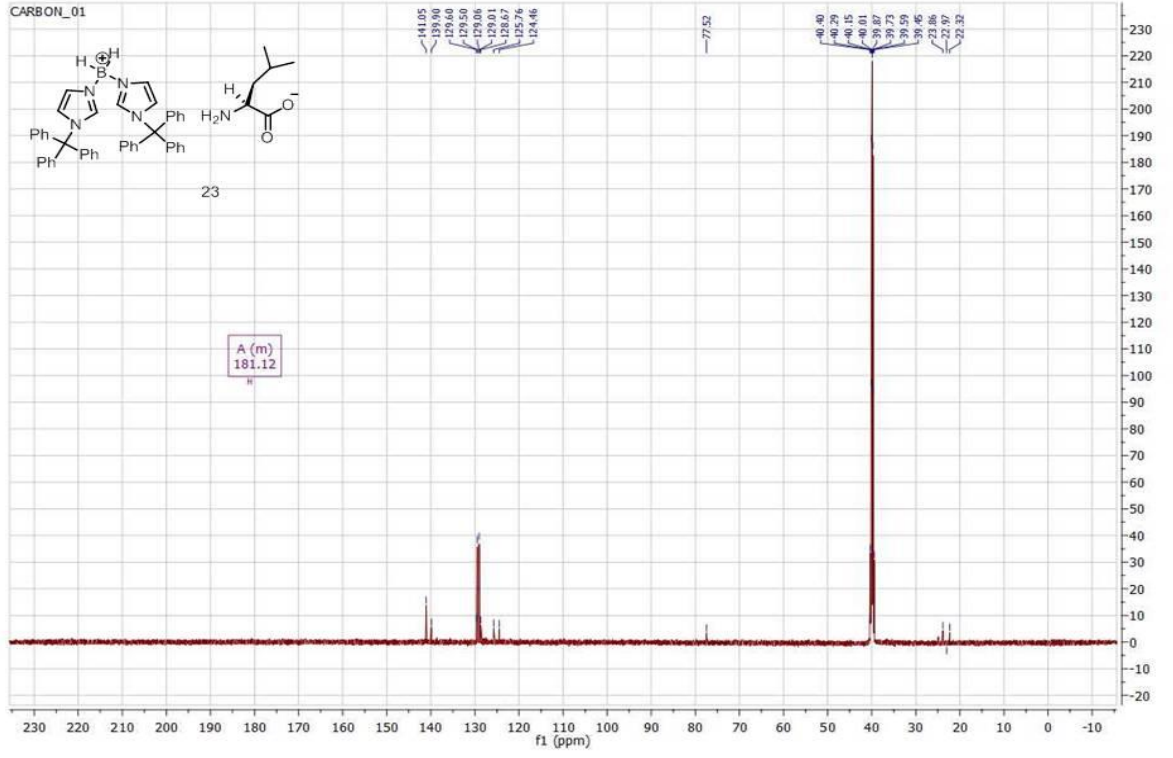
Şekil 5.18. Bis (1-tritil-1H-imidazol-3il) dihidroboronyum (S)-2-amino-3-metibütanoat 17'nin ¹³C-NMR spektrumu.

5.1.19. 23 Bileşinin ¹H-NMR Spektrumu



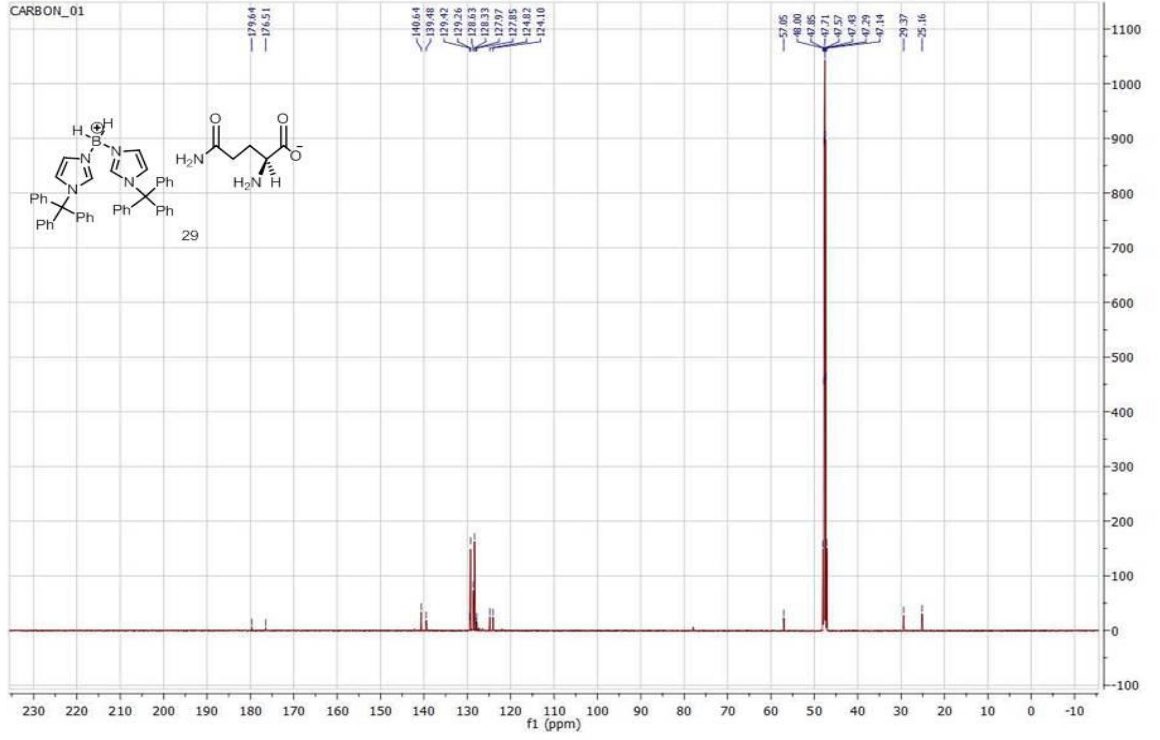
Şekil 5.19. Bis (1-tritil-1H-imidazol-3il) dihidroboronyum 2-amino-4-metilpentanoat 23'ün ¹H-NMR spektrumu.

5.1.20. 23 Bileşinin ¹³C-NMR Spektrumu



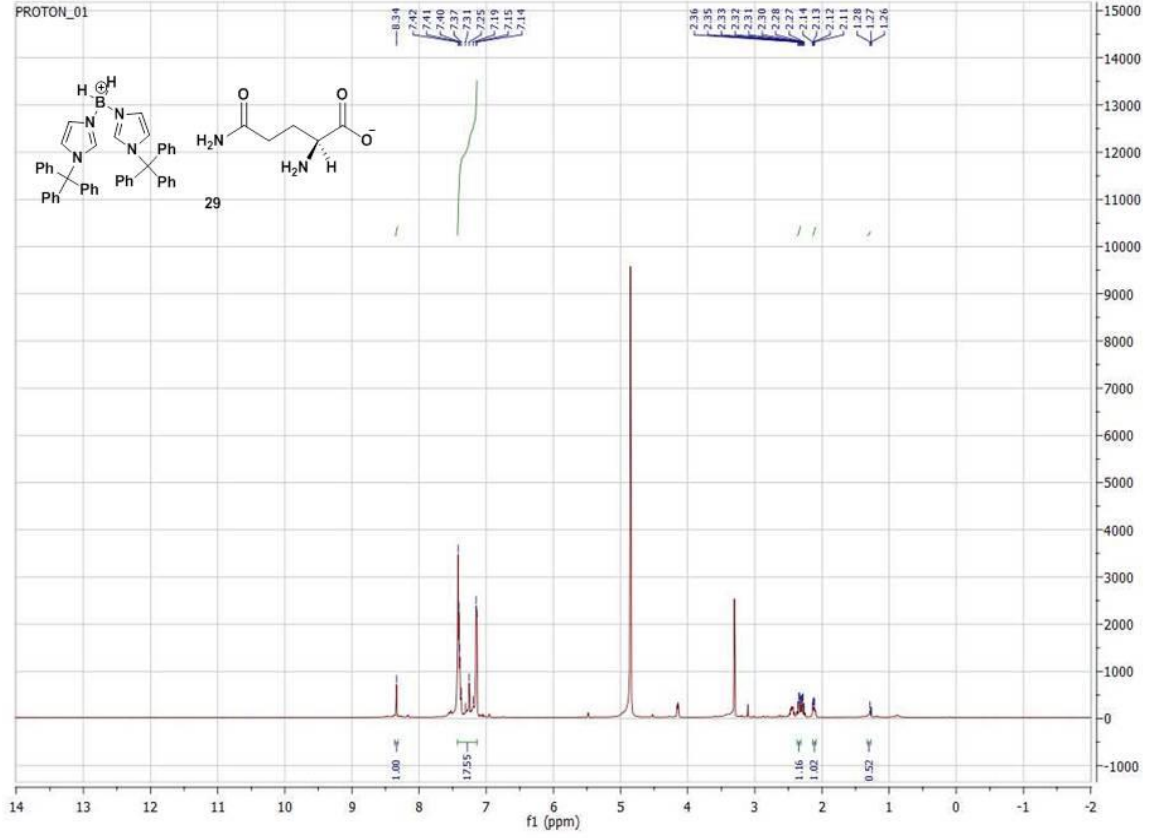
Şekil 5.20. Bis (1-tritil-1H-imidazol-3il) dihidroboronyum 2-amino-4-metilpentanoat 23'ün ¹³C-NMR spektrumu.

5.1.21. 29 Bileşinin ^{13}C -NMR Spektrumu



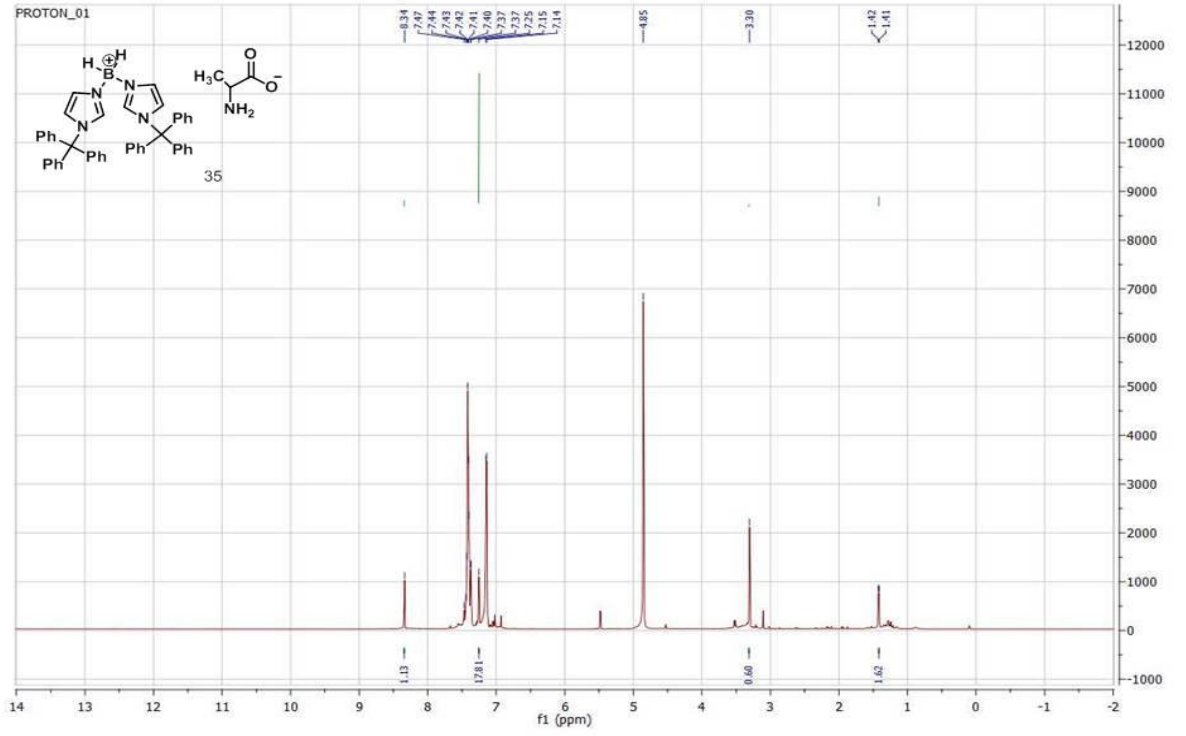
Şekil 5.21. Bis (1-tritil-1H-imidazol-3il) dihidroboronyum (S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat 29'un ^{13}C -NMR spektrumu.

5.1.22. 29 Bileşinin ¹H-NMR Spektrumu



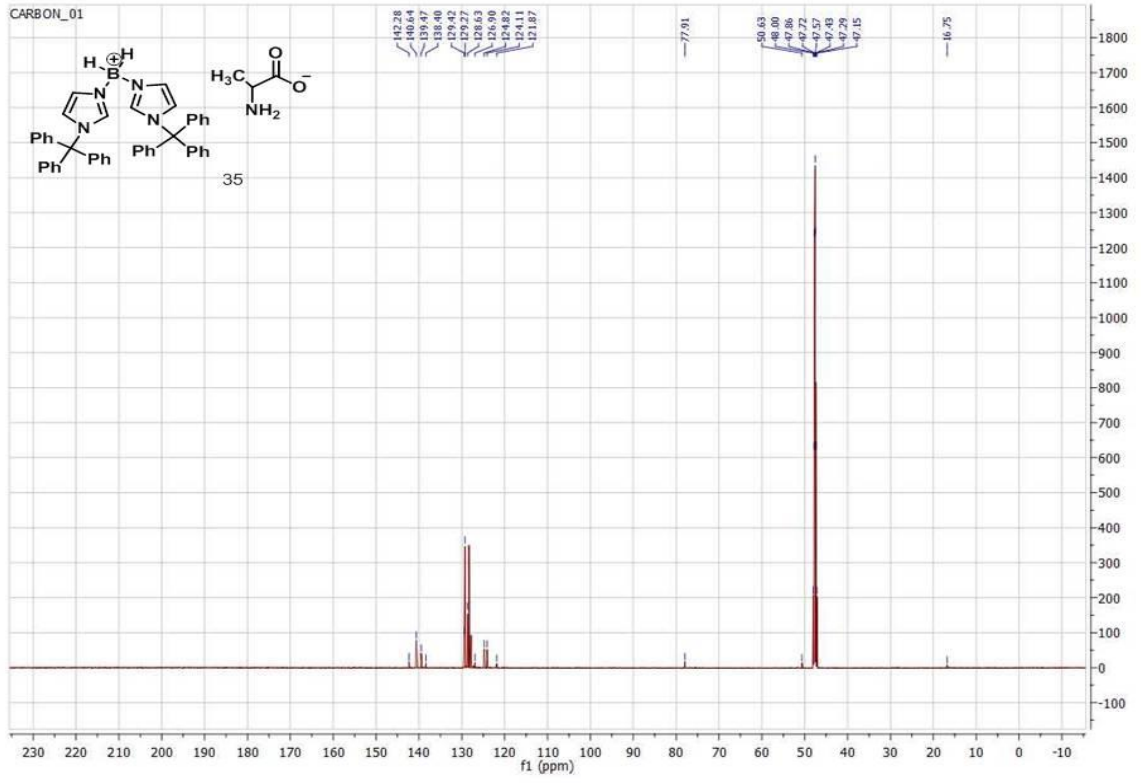
Şekil 5.22. Bis (1-tritil-1H-imidazol-3il) dihidroboronyum (S)-2,5-diamino-5-oksopentanoat 29'un ¹H-NMR spektrumu.

5.1.23. 35 Bileşinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 5.23. Bis (1-tritil-1H-imidazol-3il) dihidroboronyum 2-aminopropanoat 35'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

5.1.24. 35 Bileşinin ¹³C-NMR Spektrumu



Şekil 5.24. Bis (1-tritil-1H-imidazol-3il) dihidroboronyum 2-aminopropanoat 35'in ¹³C-NMR spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı Pınar AYDIN
Doğum Tarihi ve Yeri 07.07.1993
Yabancı Dili İngilizce
E-posta pınar.aydin.54@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y.Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2019
Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2016
Lise	Fen	Hacı Zehra Akkoç A.L	2011