

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI METAL BORATLARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

DİLEK DURAK

MAYIS 2007

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

.../.../2007

Doç. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Yrd. Doç. Dr. Mustafa TOMBUL

Danışman

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Adnan BULUT

Yrd. Doç. Dr. Mustafa TOMBUL

Yrd. Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

ÖZET

BAZI METAL BORATLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

DURAK, Dilek

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Mustafa TOMBUL

MAYIS 2007, 93 Sayfa

Bu tezde sunulan çalışma esas olarak yeni alkali metal borat ve alkali metal organoborat sentezlerinin araştırılmasına yöneliktir. İstenilen ürünleri elde etmek için, reaksiyonlar sulu ve susuz ortamlarda gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde alkali metal hidroksit veya karbonatlarının borik asit ile sulu ortamdaki reaksiyonları incelenmiştir. Yürütülen bu reaksiyonlara ilave olarak ayrıca borik asidin diol, hidroksi karboksilik asit ve dikarboksilik asit içeren organik gruplar ile bazik ortamlardaki reaksiyonları da incelenmiştir. Elde edilen analitik ve spektroskopik verilerden, alkali metal boratların sentezlerinin beklenildiği gibi yürüdüğü ancak, kullanılan sentez yöntemine bağlı olarak organik grubun borat yapısına koordine olmadığı görülmüştür. Yürütülen bu reaksiyonların sonucunda, mineral adı tinkalkonit, $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, olarak bilinen bir sodyum tetraborat bileşiği ile bir

sezyum tuzu, $CsC_6H_3O_4N_2.H_2O$, sentezlenmiş, yapıları tek kristal X-ray difraksiyonu ile karakterize edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, $NaBH_4$ 'ün diol veya karboksilik asit içeren çeşitli organik gruplar ile reaksiyonları susuz çözücü ortamında incelenmiştir. Mevcut analitik ve spektroskopik veriler esas alındığında, beklenen sodyum destekli borat ester bileşiklerinin oluşumu başarısız olmuştur.

Çalışmanın üçüncü bölümünde, potasyum destekli borat esteri elde etmek üzere bir deneme gerçekleştirilmiştir. Bu ürüne ait deneysel veriler istenilen bileşiğin katı hal sentezi ile üretilmeyeceğini göstermiştir.

Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünler, X-ışını kristalografisi, DSC, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, LC-MSD, FT-IR ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal Boratlar, X-ışını Kristalografisi, Bor Bileşikleri, Katı Hal Sentezi, Tek Kristal

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME METAL BORATES

DURAK, Dilek

Kırıkkale University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Mustafa TOMBUL

May 2007, 93 pages

The study presented in this thesis concerns primarily with the investigation of the synthesis of original alkali metal borates and alkali metal organoborates. In order to obtain the desired products, the reactions have been conducted both in aqueous and non aqueous media.

In the first part of the study, the reactions of alkali metal hydroxides or carbonates with boric acid in aqueous media were investigated. In addition to these reactions carried out, the reactions of boric acid with organic groups containing diols, hydroxy carboxylic acids and dicarboxylic acids in basic media were also investigated. From the analytical and spectroscopic data obtained so far, the synthesis of alkali metal borates proceeded as might have been anticipated, however it was found that depending on the synthetic method used the coordination of organic groups into the borate structure can not be achieved. As a result of these reactions conducted, a sodium

tetraborate compound, the mineral name known as tincalconite, $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, and a caesium salt, $\text{CsC}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ were synthesized and their structures were characterized by single crystal X-ray diffraction.

In the second part of the study, the reactions of NaBH_4 with various organic groups containing diols or carboxylic acids in non-aqueous media were investigated. On the basis of the analytical and spectroscopic data available, the formation of the expected sodium supported borate ester compounds have been unsuccessful.

In the third part of the study, an attempt has been made to produce potassium supported borate ester. The experimental data obtained on this product may indicate that the desired compound may not be produced by the solid state synthesis.

The products obtained from these reactions were characterized by X-ray Crystallography, DSC, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, LC-MSD, FT-IR and elemental analysis,

Key Words: Metal Borates, X-ray Crystallography, Boron Compounds, Solid State Synthesis, Single Crystal

Bu tez çalışması annem NERİMAN DURAK'ın anısına ithaf edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince destek ve yardımını esirgemeyen danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa TOMBUL'a, Makine Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Veli ÇELİK'e, Kimya Anabilim Dalında bana destek veren saygıdeğer hocalarıma, Fizik Anabilim Dalından Sayın Dr. Kutalmış GÜVEN'e, tezimin hazırlanması esnasında yardımını esirgemeyen ve beni yüksek lisans yapmaya teşvik eden MKE Kurumu Mühimmat Fabrikası yöneticilerinden Sayın İdris AYDOĞDU'ya, Sayın M. Şeref TANIT'a, Sayın Mustafa SÜRME'ne, Sayın Sait ALTINTAŞ'a deneylerimin yapılması sırasında MKE Kurumu laboratuvar imkanlarından faydalanmam konusunda destek ve yardımlarını esirgemeyen Sayın M. Emin YİĞİT'e ve Sayın Aysun ŞAHİN'a ve laboratuvarında çalışmalarına destek veren mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında maddi ve manevi her türlü desteği vermekten kaçınmamış babam, annem ve kardeşlerime de minnet borçluyum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Bor ve Boratlar	1
1.1.1. Elementel Bor	1
1.1.2. Borun Kristal Yapısı	2
1.1.3. Borun Tarihçesi	4
1.1.4. Bor Mineralleri	5
1.1.5. Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları	9
1.1.6. Bor Oksijen Bileşikleri	15
1.1.6.1. Bor Oksit	15
1.1.6.2. Ortoborik Asit	16
1.1.6.3. Metaborik Asit	18
1.1.6.4. Metal Boratlar	19
1.1.7. Alkali Metal Tetrahidroboratlar, MBH_4	26
1.1.8. Kristal Elde Etme Metotları	27
1.1.8.1. Hidrotermal / Solvotermal Sentez	27

1.1.8.2. Katı Hal Sentezi	30
1.1.8.3. Mikrodalga Yöntemi ile Sentez	30
1.1.8.4. Flux Tekniği	31
1.1.9. Alkali Metal Boratlar ve Alkali Metal Organoboratlar	32
1.2. Çalışmanın Amacı	40
2. MATERYAL VE YÖNTEM	42
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	42
2.2. Cihazlar	43
2.2.1. X-ışınları Difraktometresi	43
2.2.2. NMR Spektrometresi	43
2.2.3. Kütle Spektrometresi	43
2.2.4. IR Spektrometresi	44
2.2.5. Elementel Analiz Tayin Cihazı	44
2.2.6. pH Metre Cihazı	44
2.2.7. Karıştırıcı Isıtıcı	44
2.2.8. Döner Buharlaştırıcı	45
2.2.9. DSC Cihazı	45
2.2.10. Vakum Fırını	45
2.3. Kullanılan Yöntem	45
2.3.1. Çözelti Reaksiyonları	45
2.3.1.1. Sulu Çözeltide Yürütülen Reaksiyonlar	45
2.3.1.1.1. Alkali Metal Hidroksitleri İle Yürütülen Reaksiyonlar	46

2.3.1.1.2. Alkali Metal Karbonatları İle Yürütülen	
Reaksiyonlar	46
2.3.1.2 Susuz Çözücü Reaksiyonları	46
2.3.2. Katı Hal Reaksiyonu İle Yapılan Reaksiyon Denemesi	47
2.4. Deneysel Bölüm	47
2.4.1. Alkali Metal Hidroksitleri İle Yapılan Denemeler	47
2.4.1.a B(OH) ₃ ve NaOH'in Maleik Asit ile Reaksiyonu (Tinkalkonit Yapı Sentezi)	47
2.4.1.b. B(OH) ₃ ve NaOH'in Maleik Asit ile Reaksiyon Denemesi	48
2.4.1.c. B(OH) ₃ ve LiOH'in Maleik Asit ile Reaksiyonu	48
2.4.1.d. B(OH) ₃ ve NaOH'in 5-sülfosalisilik asit dihidrat ile Reaksiyonu	49
2.4.1.e. B(OH) ₃ ve KOH'in 5-sülfosalisilik asit dihidrat ile Reaksiyonu	50
2.4.1.f. B(OH) ₃ ve NaOH'in 2-hidroksibenzilalkol ile Reaksiyonu	51
2.4.2. Cs ₂ CO ₃ ile Yapılan Denemeler	51
2.4.2.a. Sezyum Hidrojen Pirazin Monohidrat Sentezi	51
2.4.2.b. B(OH) ₃ ve Cs ₂ CO ₃ 'ın 3-hidroksinaftalin 2-karboksilik asit ile Reaksiyonu	52
2.4.2.c B(OH) ₃ ve Cs ₂ CO ₃ 'ın 5-sülfosalisilik asit dihidrat ile Reaksiyonu	52
2.4.3 Geri Soğutucu ile Yapılan Susuz Çözücü Reaksiyonları	53

2.4.3.a NaBH ₄ 'ün 4-tertiyerbütılbenzen-1,2-diol ile	
Reaksiyonu	53
2.4.3.b NaBH ₄ 'ün 3-hidroksi naftalin 2-karboksilik asit ile	
Reaksiyonu	54
2.4.3.c NaBH ₄ 'ün naftalin-2,3-diol ile Reaksiyonu	54
2.4.3.d NaBH ₄ 'ün 2-3 dihidroxy piridin ile Reaksiyonu	55
2.4.3.e NaBH ₄ 'ün Embonik Asit ile Reaksiyonu	55
2.4.4. Katı Hal Sentezi	56
2.4.4.a KBH ₄ 'ün 2-hidrokdibenzimidazol ile Reaksiyonu	56
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	57
3.1 Sulu Çözelti Reaksiyonları	57
3.1.A. Alkali Metal Hidroksitleri ile Yürütölen Reaksiyonlar	57
3.1.B. Cs ₂ CO ₃ ile Yürütölen Reaksiyonlar	69
3.2 Susuz Çözelti Reaksiyonları.....	73
3.3. Katı Hal Reaksiyonu ile Yapılan Denemenin Tartışması	75
4. SONUÇ	77
KAYNAKLAR	79
EKLER	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1	B ₁₂ İkosahedron Yapısı.....	3
1.2	α-Rombohedral Bor Kristali Tek Tabaka Yapısı	3
1.3	Merkezde B ₁₂ ikosahedronun Yerleştiği β-Rombohedral Bor Türü	4
1.4	B ₁₂ ikosahedron Zincirinin İççe Geçtiği β-Tetragonal Bor Türü.....	4
1.5	B ₂ O ₃ - H ₂ O Sistemi Faz Diyagramı.....	16
1.6	B(OH) ₃ Kristal Yapısı (a) Bağ Açılımları (b) Bağ Uzunlukları.....	17
1.7	Borik Asidin Bazı Reaksiyonları.....	18
1.8	Tek Tabakalı HBO ₂ (III)'de Atomların Düzeni.....	19
1.9	0.4 M Sulu Çözelti İçinde B Kompleks Türlerinin pH ve Bağlı Derişimle Değişen Dağılımı.....	20
1.10	Boratların Yapı Birimleri.....	21
1.11	Cs ₂ [B ₄ O ₅ (OH) ₄].3H ₂ O bileşiğindeki (a) [B ₄ O ₅ (OH) ₄] ²⁻ iyonunun ve (b) Cs ₂ [B ₄ O ₅ (OH) ₄] yapısı.....	24
1.12	KBH ₄ 'ün kristal yapısı.....	26
1.13	Na ₆ B ₁₃ O _{22,5} de bulunan B ₁₃ O ₂₇ borat grupları.....	33
1.14	Rb[B ₅ O ₇ (OH ₂)].0,5H ₂ O kristal yapısı.....	34
1.15	(a) Tinkalkonitteki [B ₄ O ₅ (OH) ₄] ²⁻ polianyonları (b) Tinkalkonitteki sodyum oktahedrası.....	35
1.16	Lityum boro dilaktat yapısı	36
1.17	[(THF) ₂ Na{B(OPh) ₃ H}] ₂ kristal yapısı.....	38
1.18	[(THF) ₂ Na{B(OPh)(OH ₂)H}] ₂ kristal yapısı.....	38

1.19 Na kationuna bağlanan $[B(O_2C_6H_{10})_2]^-$ anyonlarını içeren sonsuz zincirlerin oluşturduğu $[(DMSO)Na\{B(O_2C_6H_{10})_2\}]_\infty$ kristal yapısının bir parçası.....	39
1.20 $[Na(py)_2][B\{O_2CC(O)Ph\}_2]$ kristal yapısındaki sonsuz iki boyutlu tabakanın bir parçası.....	39
3.1 $Na_2[B_4O_5(OH)_4].3H_2O$ bileşiği FT-IR yapısı.....	58
3.2 $Na_2[B_4O_5(OH)_4].3H_2O$ kristalinin DSC diyagramı.....	59
3.3 $Na_2[B_4O_5(OH)_4].3H_2O$ kristali X-ışını yapısı.....	60
3.4 $CsC_6H_3O_4N_2.H_2O$ kristali x-ışını yapısı.....	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

1.1	Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	2
1.2	Bor Mineralleri.....	6
1.3	Ticari Önem Taşıyan Bor Mineralleri ve Bileşikleri.....	8
1.4	Özellikli Bor Bileşiklerinin Üretim Yöntemleri ve Kullanım Alanları.....	14
1.5	Borat Yapılarının Sınıflandırılması.....	25
1.6	Okso Bileşiklerinde Bor Koordinasyonu.....	25
3.1	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali Atomlararası Bağ Uzunlukları.....	61
3.2	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali Atomlararası Bağ Açılırları.....	62
3.3	Alkali Metal Hidroksitleri ile Yürütülen Sulu Çözelti Reaksiyonları (2.4.1.b-e) İçin Elementel Analiz Sonuçları.....	66
3.4	Alkali Metal Hidroksitleri ile Yürütülen Sulu Çözelti Reaksiyonları (2.4.1.d-e) için FT-IR Sonuçları.....	68
3.5	Alkali Metal Hidroksiti ile Yürütülen Sulu Çözelti Reaksiyonu (2.4.1.f) İçin Elementel Analiz Sonuçları	69
3.6	$\text{CsC}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristaline Ait Bağ Uzunlukları.....	71
3.7	$\text{CsC}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristaline Ait Bağ Açılırları.....	71
3.8	Cs_2CO_3 ile Yürütülen Sulu Çözelti Reaksiyonları (2.4.2.b-c) için Elementel Analiz Sonuçları.....	72
3.9	(2.4.4.a) Denemesi İçin Elementel Analiz Sonuçları.....	75

KISALTMALAR DİZİNİ

DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DMSO	Dimetil sülfoksit
EtOH	Etil Alkol
LC-MSD	Sıvı Kromatografi Kütle Spektroskopisi
THF	Tetrahidrofuran
NLO	Non Lineer Optik (Doğrusal Olmayan Optik)
Ph	Fenol
Py	Piridin

1.GİRİŞ

1.1. Bor ve Boratlar

1.1.1. Elementel Bor

Periyodik cetvelin 13. grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Atom numarası 5' tir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^22s^22p^1$ 'dir. Borun ilk üç iyonlaşma enerjileri bu grubun diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktür. İlk iyonlaşma potansiyeli 8,296 eV ile oldukça büyük sonraki iki değer ise çok daha fazladır. Böylece B^{+3} iyonları üretebilmek için gerekli toplam enerji iyonik bileşiklerin örgü enerjileri veya çözültide böyle iyonların hidrasyonu tarafından sağlanabilenden çok daha fazladır. Sonuç olarak katyon oluşturmak için basit elektron kaybının bor kimyasında yeri yoktur. Bunun yerine kovalent bağ oluşumu bor bileşiklerinde daha büyük önem taşır ve bu haliyle reaksiyonları ve özellikleri bakımından, diğer ametallere özellikle silisyuma benzer.

Elementel bor, metaller ve ametaller arasındaki sınırdadır. Yarı iletken olup, kimyasal olarak yarımetal olarak sınıflandırılır. Bor oktedini anyonik ve katyonik kompleksler yaparak tamamlar. Bor doğada bol miktarda bulunmaz, bazı yerlerde boraks $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$ ve kernite $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ konsantre yataklarda oluşur. Turmaline birkaç türü içeren (Al,Mg,Fe^{II},Mn,Ca,Na,K,Li,H,F,B;Si,O) grup ismi olup, %10 civarında bor içeren ince kristalin alüminosilikattır. B elementinin doğal olarak iki tane izotopu vardır, bunlar; ^{10}B (% 18.8) ve ^{11}B (%81.2) izotoplarıdır. Her ikisinin

çekirdeği spine sahip olduğu için, reaksiyon mekanizması ve nükleer manyetik rezonans araştırmalarında kullanılırlar. Borun radyoaktif izotopları ^8B ve ^{12}B 'dir⁽¹⁻³⁾.

Çizelge 1.1 Bor Elementine Ait Fiziksel Ve Kimyasal Özellikler

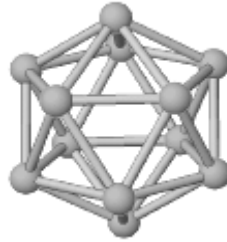
Atom ağırlığı	10.811 ± 0.005 g/mol
Kaynama noktası	2500° C
Yoğunluğu	2.34 g /cm ³
Oksidasyon sayısı	3
Elektronegatifliği	2.0
İyonlaşma enerjisi	191 kcal /g atom
Sertliği	9.3 Mohs
Atom yarıçapı	0.98
Birleşme Isısı	5.3 kcal / g atom
Buharlaşma Isısı	128 kcal / g atom
Kristal Yapısı	Hekzagonal
Erime noktası	2200° C

1.1.2. Borun Kristal Yapısı

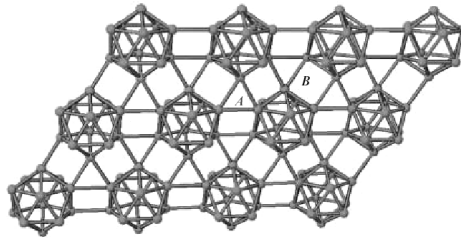
Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkendir, kimyasal olarak inerttir, hidroklorik

ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir.

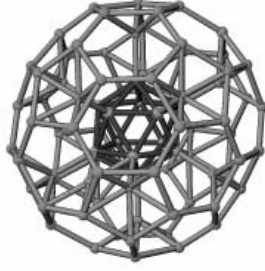
Bor elementini saf olarak elde etmek zordur. % 95-98 saflıkta bor, borik asidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri ihtiva eder ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir. Bor, tungsten yüzeyinde bor oksidin hidrolizi ile elde edilir. Borun bir çok allotropu olmasına rağmen en çok 5 allotropu bilinir. Bunlar amorf bor, (Şekil 1.1), B_{12} ikosahedronlarından oluşan α -rombohedral bor (Şekil 1.2), en kararlı allotrop olan β - rombohedral bor (Şekil 1.3), β -tetrahedral bor(Şekil 1.4) ve α - tetrahedral bordur⁽²⁾.



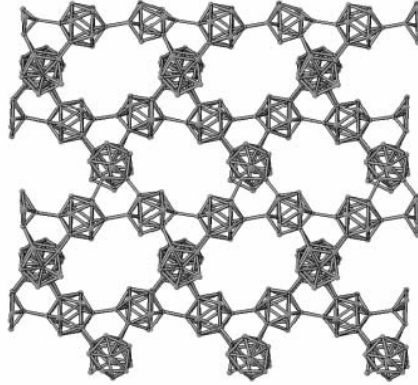
Şekil 1.1 B_{12} ikosahedron Yapısı



Şekil 1.2 α -Rombohedral Bor Kristali Tek Tabaka Yapısı



Şekil 1.3 Merkezde B₁₂ ikosahedronun Yerleştiği β -Rombohedral Bor Türü



Şekil 1.4 B₁₂ İkosahedron Zincirinin İççe Geçtiği β -Tetragonal Bor Türü

1.1.3. Borun Tarihçesi

Boraks (tinkal), sert cam ve altın hazırlamak için çalışılan eski dünyada Persçe *burah*, Arapça *burak*, Sanskrit *tincana* olarak bilinmekteydi. Borun en eski modern kimyasal araştırmaları borakstan borik asit üretimini içermektedir. 18. y.y'da tincar veya tincal olarak bilinen doğal boraks, Hollandalılar tarafından boraks olarak bilinen bir bileşiğin içine metal eritilip ergitilemeyeceğini anlamak için Doğu Hindistan'dan ithal edilip saflaştırıldı. Doğal borik asit (sassolite) ilk kez 1778 yılında İtalya Tuscany'de kaynayan

sıcak kaplıcada, borasit ise 1778'de borik asitin olduğu yerde var olan daha karmaşık ilk mineral olarak tanımlandı.

Elementel bor ilk kez Humpry Davy tarafından, J. L. Gay Lussac ve L. J. Thenard grubunun çalışmalarından bağımsız olarak 1808 yılında sentezlenmiştir. Her iki grup da yaptıkları deneylerde borik asiti indirgemek için metalik potasyum kullandılar 1812 yılında Davy , daha önce Gay Lussac ve Thenard'ın da fark ettiği gibi borun karbona metalden daha çok benzer olduğunu gördü ve maddenin adını *borax+carbon*'dan türeterek şimdi kullanılan boron (bor) olmasını önerdi. Gay Lussac ve Thenard'ın önerdiği *bore* şu anda diğer Avrupa dillerine *bor* olarak girmiştir⁽¹⁾.

1.1.4. Bor Mineralleri

Doğal olarak oluştuğu bilinen 208 adet bor bileşiği tanımlanmaktadır. Bunların 198'i Uluslararası Mineral Birliği'nce (IMA) geçerli mineral türleri olarak kabul edilmiş, diğer 10 adedi henüz onaylanmamıştır. Bor, doğada yaygın olarak bulunmasına rağmen ticari değeri yüksek yataklar İtalya, Kaliforniya'nın çeşitli bölgeleri ile Rusya, Tibet ve Türkiye'de bulunmaktadır. Diğer bölgelerde bulunan yatakların düşük mineral içeriği işletilmelerini ticari olarak mümkün kılmamaktadır^(1,4,5). Bazı önemli bor mineralleri ile ticari önem taşıyan bor mineralleri ve bileşikleri Çizelge 1.2 ve 1.3'de verilmiştir⁽⁵⁾.

Çizelge 1.2 Bor Mineralleri

Adı	Formülü	Bulunduğu yer
1.Sulu Boratlar		
Kernit (Rasorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Boron, Kaliforniya ve Tincalayu, Arjantin.
Tinkalkonit(Mohavit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Boraksın dehidrasyon ürünü
Boraks (Tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Tibet, Güney Amerika, Kaliforniya, Nevada
Sborgit	$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Larderello, Tuscany
Ezcurrit	$\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Tincalayu, Arjantin
Probertit(Kramerit)	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Boron, Kaliforniya
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Kaliforniya, Güney Amerika
Nobleit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ölüm vadisi, Kaliforniya
Gowerit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ölüm vadisi, Kaliforniya
Frolovit	$\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ural Dağları, Rusya
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Kaliforniya
Meyerhofferit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ölüm Vadisi, Kaliforniya ve Asya (az miktarda)
İnyoit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	Ölüm Vadisi, Kaliforniya Inderlake bölgesi, Rusya, Asya (az miktarda) ve Peru
Preseit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Oregon, Asya (az miktarda)
Tertscit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Asyada az miktarda
Ginorit	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Larderello Tuscany
Pinnoit	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Stattfurt, Almanya
Paternoit	$\text{MgB}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sicilya
Kurnakovit(triklin)	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	İnder gölü, Rusya; Kaliforniya ve Arjantin
İnderit(monoklin)	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	İnder gölü, Rusya ve Boron, Kaliforniya
Preobrazhenskite	$\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	İnder gölü, Rusya
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	İnder gölü, Rusya
Inderborit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	İnder gölü, Rusya
Landerellit	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Larderello, Tuscany
Ammonioborit	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 5\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$	Larderello, Tuscany

Çizelge 1.2 (devam)

Adı	Formülü	Bulunduğu yer
Veatchit	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Lang, Kaliforniya
<i>p</i> -Veatchit	$(\text{Sr}, \text{Ca})\text{B}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Reyershausen, Almanya
2.Bileşik Boratlar (Hidroksil ve/veya diğer tuzlarla birlikte)		
Teepelit	$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{NaCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Borax gölü, Kaliforniya
Bandyilit	$\text{CuB}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mina Quetena, Şili
Hilgardit (monoklinik)	$3\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 2\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Choctaw Salt Dome
Parahilgardit(triklinik)	$3\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 2\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Choctaw Salt Dome
Borasit	$\text{Mg}_5\text{B}_{14}\text{O}_{26} \cdot \text{MgCl}_2$	Stattfurt Almanya ve diğer okyanus yatakları
Floborit	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{F}, \text{OH})_3$	İsveç, New Jersey, Malay Devletleri ve Kore
Hambergit	$\text{Be}_2(\text{BO}_3)(\text{OH})$	Norveç
Suseksit Serisi: Suseksit (AscharitCamsellit) Szaybelit	$(\text{Mn}, \text{Zn})(\text{BO}_2)(\text{OH})$ $\text{Mg}(\text{BO}_2)(\text{OH})$ $\text{Mg}(\text{BO}_2)(\text{OH})$	Franklin, New Jersey; Stassfurt, Almanya; İnder Gölü Bölgesi, Rusya; Kaliforniya; Norveç; Macaristan ..
Roweit	$(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn})\text{Ca}(\text{BO}_2)_2(\text{OH})_2$	Franklin, New Jersey.
Semanit	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)(\text{BO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Iron County, Michigan
Wiserit	$\text{Mn}_4(\text{B}_2\text{O}_5)(\text{OH}, \text{Cl})_4$	Gonzen, İsviçre
Luneburgit	$\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Luneburg, Almanya; Permian Basin, New. Mexico; Stebnik potas yatakları, Rusya
Cahnit	$\text{Ca}_2\text{B}(\text{OH})_4(\text{AsO}_4)$	Franklin, New Jersey
Sülfoborit	$\text{Mg}_6\text{H}_4(\text{BO}_3)_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Stassfurt, Almanya
Johaçidolit	$\text{H}_6\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{F}_5\text{B}_6\text{O}_{20}$	Johachido, Kore
3.Borik Asit Sasolit	H_3BO_3	Larderello, Tuscany, Kaliforniya, Nevada gibi yerler
4.Susuz Boratlar		
Jeremejewit	AlBO_3	Doğu Sibirya

Çizelge 1.2 (devam)

Kotoit	$Mg_3(BO_3)_2$	Kore ve Macaristan
Nordenskioldit	$CaSn(BO_3)_2$	Norveç
Warwikit	$(Mg,Fe)_3Ti B_2 O_6$	Edenville, New York ve Macaristan
Ludwigit serisi: Ludwigit Paigeit	$(Mg, Fe^{II})_2 Fe^{III} BO_5$ $(Fe^{II}, Mg)_2 Fe^{III} BO_5$	Macaristan Bir çok bölgede
Pinakiolit	$Mg_3 Mn^{II} Mn^{III} B_2 O_{10}$	Werndand, İsveç
Hulsit	$(Fe^{II}, Ca, Mg)_4(Fe^{III} Sn^{IV})_2 B_2 O_{10}$	Seward yarımadası, Alaska
5.Bor florürler		
Avagadrit	$(K,Cs) BF_4$	Vesevius dağları, İtalya
Ferrusit	$NaBF_4$	Vesevius dağları, İtalya

Çizelge 1.3 Ticari Önem Taşıyan Önemli Bor Mineralleri ve Bileşikleri

Mineral/bileşik adı	Kimyasal formül	B ₂ O ₃ içeriği, %
<i>Mineraller</i>		
Tinkal	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36.5
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	48.8
Kernit	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	51.0
Kolemanit	$Ca_4B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50.8
Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43.0
Probertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49.6
<i>Bileşikler</i>		
Boraks dekahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36.5
Boraks pentahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	48.8
Susuz Boraks	$Na_2B_4O_7$	69.12
Borik Asit	H_3BO_3	56.4
Sodyum Perborat tetrahidrat	$NaBO_3 \cdot 4H_2O$	23.45
Sodyum Perborat monohidrat	$NaBO_3 \cdot H_2O$	34.88
Bor Oksit	B_2O_3	100.00

1.1.5 Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineral ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10 a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı sanayi dallarını şu ana gruplarda toplamak mümkündür.

- Cam sanayii
- Seramik sanayii
- Temizleme ve beyazlatma sanayii
- Yanmayı önleyici maddeler
- Tarım
- Metalurji
- Nükleer
- Diğer kullanım alanları

Amerika ve Avrupa'da bor ürünlerin kullanım oranları farklıdır. Örneğin cam ürünlerin bor tüketimindeki oranı Amerika'da %54.3 iken bu oran B. Avrupa'da %23, Japonyada %56'dır. Amerika en çok bor tüketimini fiberglass izolasyon sanayinde kullanırken, Batı Avrupada ise deterjan ve sabun sanayii geliştiği için bu sektör bor tüketiminde öndedir. Japonya ise tüketimini en çok tekstil ve fiberglass sanayiinde yapmaktadır.

Ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu ve susuz tipi kullanılmaktadır bazen de borik asitten faydalanılmaktadır. Kullanılan bor

oksitin %24'ü Amerika'da, %14'ü B.Avrupada yalıtkan cam elyafı imalinde tüketilmektedir. Son yıllarda bina duvarlarında yalıtıcı olarak kullanımı artmaktadır. Hafifliği, fiyat düşüklüğü, gerilmeye direnci ve kimyasal maddelere dayanımı sebebiyle plastiklerde, sınav elyafda, lastik sektöründe dayanıklılık sağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Böylece sertleştirilmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde çelik ve diğer metaller yerine kullanılmaya başlamıştır. Bu gibi ürünlerde rafine kolemanit tercih edilmektedir. Örneğin Fransa'da üzerine polyester paneller monteli metal şasi üretiminde kullanılmaktadır. Optik cam elyafı ışık fotonlarının etkin biçimde transferlerini sağlamaktadır. Fiber optik kablolarında %6 borik asit içeriği vardır. Camın ısıya dayanımını, cam üretimi sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonunun (kristallenmeye eğilim) önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de artırmaktadır. Bor camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam eriyiğinin %0,5 ile %0,23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Pyrex camlarda %13,5 B₂O₃ vardır. Cama genellikle boraks, kolemanit, borik asit halinde karışım ilave edilir. Otomobiller, fırınlar, çamaşır makinası gibi yerlerde bu tür camlar tercih edilmektedir.

Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik oksit %20'ye kadar kullanılmaktadır. Sulu boraks ve bazan da borik asit veya susuz borat da kullanılmaktadır. Mutfak aletleri, banyolar, kimya sanayii teçhizatı, su tankları, silahlar gibi alanlarda da emaye kaplama kullanılır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı hale getiren bor %3-24 oranında kolemanit halinde sırlara katılmaktadır. Yanmayı önleyici maddeler alanında en önemlileri plastikler, tekstil ve kağıttır. Binalarda, katları birbirinden ayıran zeminler ve duvarlara enjekte edilen kağıt yününde kullanılmaktadır. Alev

engelleyicilerin %85'i plastik sanayiinde kullanılır. Çinko borat, boraks, amonyum floroborat ürünler olup antimon trioksit ile birlikte kullanılır. Çinko borat rakibi mallara göre daha pahalıdır ancak dumanın emilme hızını uzattığı kor haldeki ateşi çabuk bastırdığı için diğerlerine üstün bir özelliği vardır.

Temizlik maddeleri klor ve peroksit içerirler. Deterjanların ağırlığının %20-25'i sodyum perborattır. Perborat ürününün %90'ı deterjan üretiminde kullanılır. Metalurji alanında Kolemanit ve borik asit en çok kullanılan ürünlerdir. Çelik alaşımında kullanılan bor bileşiği ferrobora veya sulandırılmış bir alaşımdır. Ferrobora borat konsantresinin aliminotermik redüklenmesi ile elde edilir. Yüksek borlu çelikler nükleer reaktörlerde nötron emilmesini sağlayan önemli bir alaşımdır. Borlu çelikler enerji tasarrufu sağlar. Yeni geliştirilen bazı borlu çelikler soğuk çekme, inşaat, tarım makinaları, vinçler, yaylar, greyder bıçakları, vitesler gibi yerlerde tercih edilen çelik türleridir. Alüminyum dökümünde titanyum ile birlikte borlu çelikler kullanılır. Diğer bir kullanım alanı da çelik yapımında florit yerine kolemanit veya üleksitin kullanılmasıdır. Camsı maddeler konusundaki çalışmalar hala sürmektedir. Demir, bor, karbon ve silikonda yapılan denemeler başarılı olmuştur. Transformatörlerdeki enerji kaybını 1/3'e indiren bu metallerin hızlı bir gelişme göstermesi beklenmektedir. Bor, tarımda gübre, herbisit, pestisit ve algisit dallarında kullanılmaktadır. Herbisitler bitkiye kritik miktardan fazla verildiği zaman toksik etki gösterir. Ayrıca sulu bakır metaborat kereste ve diğer selülozik maddelerde fungusit olarak işlev görür. Bitkinin beslenmesi için az miktarda bora ihtiyaç vardır. Çünkü bor şekerin hücre zarından geçişini kolaylaştırır. Keresteleri böcekten korumak için borik asit veya boraks

pentahidrat banyosu kullanılmaktadır. Dizel ve uçak yakıtlarında gelişen fungusların önlenmesi için borik asit esteri kullanılmaktadır. Böcek öldürücü olarak etkili bir ilaçtır. Tüketim miktarı yönünden önemli olmamakla birlikte teknolojik ilerleme açısından önemli bir kullanım alanıdır. Bor mineral ve bileşiklerinin içerdiği izotoplarından B^{10} 'un nötron emme gücü çok yüksektir. Bor izotopları nükleer reaksiyon sırasında denetim kurulmasına imkan verdiği gibi, dimetil eter, elementer bor, zenginleştirilmiş borik asit veya asit yada ferrobora haline dönüştürüldüğünde nükleer reaktörün kontrol çubuklarının yapımında da kullanılır. Bu çubuklar %2 bor içeren çelik/alüminyum alaşımlarıdır. B^{10} nükleer reaktörlerde koruyucu kabuk olarak işe yaramaktadır. Bor karpitlerde nükleer reaktörlerde koruyucu kabuk olarak kullanılır. Ayrıca yapılan araştırma çalışmaları B^{11} 'in fizyonlanması (parçalanması) sırasında radyoaktif enerjiyi açığa çıkarmasının da temiz enerji elde edilmesi konusundaki başarıyı göstermiştir.

Yukarıdaki kullanım alanlarına ilave olarak borun diğer kullanım alanları şunlardır:

-Oto antifrizlerinde kullanılan boraks demirli metallerin eriyikte korozyona uğramasını önler. Borun katalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır. Hidrokarbonların havadan oksitlenmesindeki katalizör borik asittir.

-Bor triflorür gaz halinde asidik bir katalizdir. Alkol, asit ve ketonların sudan arındırılmasında, halojenasyonda, aromatik hidrokarbonların sülfürden kurtarılmasında, karbonmonoksitin katıldığı reaksiyonlarda, polyesterin boyanmasında kullanılır. TiB_2 , ZrB_2 gibi metal borürler jet motoru parçaları, roket motoru parçaları, elektrik kontaktları, kesici alet yapımında kullanılır.

Lantan ve seryum hegzaboritler katot yapımında; lantan borit elektron mikroskopun termiyonik katoduna elverişli olup uzun süre dayanabilir ve elektron ışınında kararlıdır. Sertliği elmasan biraz düşük olan bor karbür, elektriği çok iyi geçirir. 1450 °C'de ergir. Sıkıştırılmaya çok dayanıklıdır. Kimyasal değişime uğramaz. Sadece ani ısı şoklarında dengesini kaybeder. Havada 800 °C de oksitlenir. Jet ve roket motorlarının iç parçalarında askeri zırhlı teçhizatta seramik zırh olarak kullanılır. Bor nitrür yüksek ısıda elektrik ve ısı izolasyonunun sağlanması için kullanılır. Hegzagonal bor nitrür 3500 °C sıcaklığa kadar dayanır. Dielektrik sabiti alüminyumunkinin dört katıdır.

-Kübik bor nitrür elmasdan sonra en sert maddedir ve 1370 °C ye kadar kararlıdır. Kesici aletlerde kullanılır. Amborit çok hızlı dönen makina parçalarında tercih edilir. Borlu elyaf kompozitleri teknolojinin en son harikalarıdır. Ti, Al ve Magnezyum'un bor lifleri ile güçlendirilmeleri sonucu elde edilen kompozit 360 kg/mm² lik bir basınca dayanabilir. Bu yönüyle karbon lifli kompozitden daha pahalıdır. Ti ve tungsten tel üzerine bor buharı tutturularak elde edilen bu lifler F16 savaş uçağında %2,1 oranında F-18'lerde ise %10 oranında ve uzay araçlarında kullanılırlar. Lazer hücumunda ısıyı belirli bir noktadan uzaklaştırdığı için askeri amaçlarla kullanılırlar. Sodyum bor hidrür jet, bomba uçaklarının yakıtlarında indirgeyici eleman olarak kullanılırlar. N-Hexil karboran kullanılma potansiyeli olan jet yakıtı olarak kullanılır^(4,6). Çizelge 1.4'de özellikli bor ürünlerinin üretim yöntemleri ve kullanım alanlarına ilişkin özet bilgiler yer almaktadır⁽⁷⁾.

Çizelge 1.4 Özellikli Bor Bileşiklerinin Üretim Yöntemleri ve Kullanım Alanları

Bor bileşiği	Üretim yöntemi	Kullanım alanı ve özelliği
Bor (amorfl,kristal)	Bor triflorür + H ₂ Borik Asit+ Mg + ısı Bor Oksit + Halojen + C + ısı	Askeri piroteknikler Nükleer silahlar, nükleer güç reaktörü kalkanı
Bor elyaf	W, C veya Ti filaman üzerine CVD kaplama	Havacılık ve spor amaçlı kullanım için kompozitler
Bor karbür	Borik Asit + C + ısı Bor Oksit+ C + Mg + ısı	Yüksek sertlikte aşındırıcılar, refrakter, zırh, nötron soğurucu, kompozitler, katı yakıt
Bor nitür, hegzagonal	Borik asit/ Bor Oksit+ NH ₃ /NH ₄ Cl/ CN bileşikleri + ısı	Refrakter, kaydıncı, kimyasal inert malzeme, yüksek elektrik direnci
Bor nitür, Kübik	HBN + ısı + basınç	Sıcaklık dayanımı yüksek sert malzeme, yüksek ısı iletkenlik
Borlu mıknatıslar	Toz metallurjisi yöntemleriyle	Manyetik enerjisi ve demagnetizasyon dayanımı yüksek malzeme
Sodyum bor hidrür	Na + H ₂ + borat esterleri/boratlar borosilikat + H ₂ + indirgen İyon selektif membranlı elektroliz	Özellikli artım kimyasalları, selüloz ağartma, metal yüzeylerin temizlenmesi, hidrojen depolama
Bor halojenürler	Bor Oksit + C + ısı + halojenür Boroksit + P ₂ O ₅ BF ₃ + AlBr ₃	İlaçlar, katalizörler, elektronik elemanlar, bor elyafları ve optik elyaf üretimi
Çeşitli özellikli sodyum boratlar		Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil apre bileşikleri
Fluoborik asit	BF ₃ + HF	Kaplama banyoları
Borat esterleri	Borik Asit + MeOH/EtOH/BuOH	Polimerizasyon katalizörleri, alev almayı geciktiriciler
¹⁰ B	BF ₃ fraksiyonel damıtma	Tıp uygulamaları, bor notron soğurma terapisi
Borik asit		Süper kaydıncı borik asit

1.1.6 Bor Oksijen Bileşikleri

1.1.6.1 Bor Oksit

Bor oksit (B_2O_3), borun ana oksiti ve bor yüzdesi en fazla olan bileşigidir. Bor oksit bileşimini kristallendirmek oldukça güçtür bu yüzden 1937 yılına kadar sadece camsı hali bilinmekteydi. Borun havada ya da oksijende ısıtılmasıyla oluşur fakat, genellikle borik asidin, $B(OH)_3$, dehidrasyonu ile hazırlanır. Borik asit önce suyunu kaybederek metaborik aside dönüşür, sonra metaborik asit suyunu kaybederek bor oksidi oluşturur.

Bu dönüşüm sırasında kristalin halde içinde 6 üyeli $(BO)_3$ halkalarının bulunduğu trigonal sıralı BO_3 birimlerinden oluşan ağ yapısı yüksek sıcaklıklarda artarak bozunmaya uğrar ve $450\text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde polar —B=O grupları oluşur. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ üzerindeki sıcaklıklarda buhar tamamen monomerik B_2O_3 moleküllere içerir.

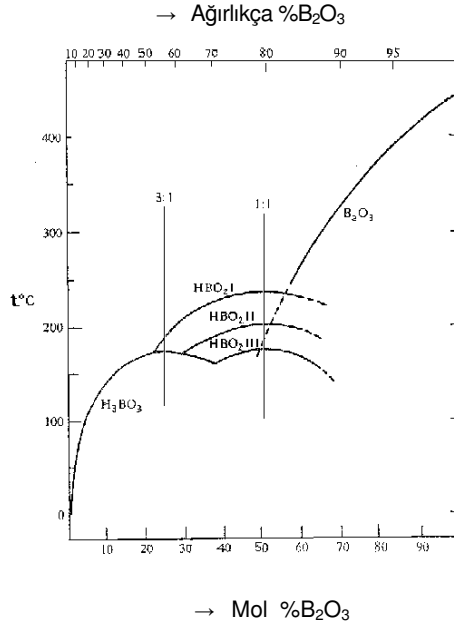
Kristal bor oksit iki takım halindeki bozulmuş BO_4 tetrahedradan oluşmuş hegzagonal simetriye sahip olmakla birlikte, bağ uzunlukları çok geniş aralıkta değişkenlik gösterir. Hegzagonal kristal hali, 22 kbar basınç ve $400\text{ }^\circ\text{C}$ de yeni monoklin şekle dönüştürülebilir. Elde edilen bu yapının ($\beta\text{-}B_2O_3$) yoğunluğu $2,95\text{ g cm}^{-3}$ ve $\alpha\text{-}B_2O_3$ 'e ($2,56\text{ g/cm}^3$) göre ortalama %20 den daha büyüktür.

B_2O_3 karakteristik olarak borat camlarına renk vermek için metal oksitlerin çoğunu çözer. En önemli uygulamaları kolay uygulanabilirliği ve termal genişleme katsayısının küçüklüğü sebebiyle bor silikat camlarının yaygın olarak kullanıldığı cam endüstrisidir⁽⁵⁾.

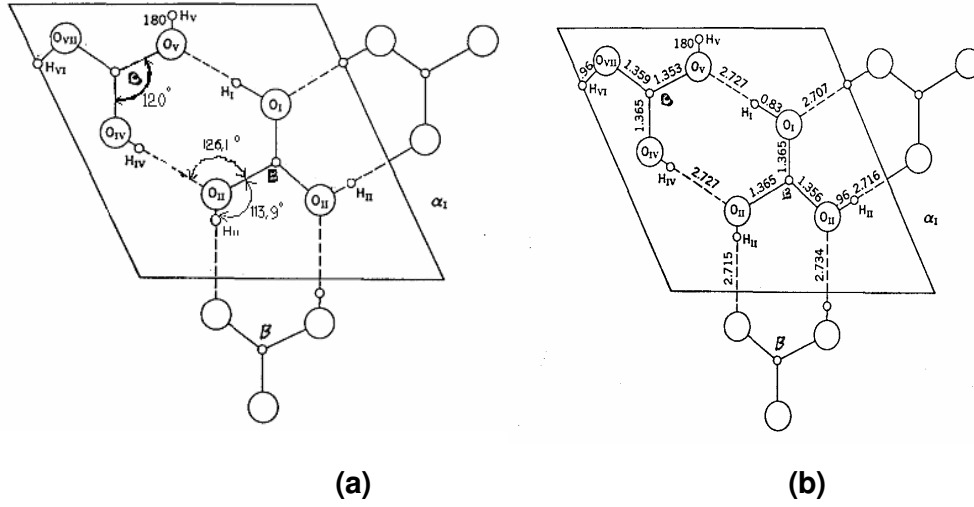
1.1.6.2 Ortoborik Asit

Borun ana oksoasidi, ortoborik asit yani $B(OH)_3$ 'tir. Borik asit sassolit minerali olarak bulunur ve boratların sulu çözeltilerinin mineral asitler ile muamelesinden hazırlanır. Borik oksitin hidrasyonu da aynı şekilde $B(OH)_3$ verir. Faz diyagramı, 100 °C üzerinde asitin dehidrasyonundan dolayı, farklı formda metabolik asit oluşturduğunu göstermektedir (Şekil 1.5).

Sonsuz tabakalar oluşturmak üzere H bağları ile bir araya bağlanmış hegzagonal simetriye yakın beyaz iğnemsî kristaller, Şekil 1.6'da görüldüğü gibi düzlemsel sıralı BO_3 birimlerine asimetric H bağlarının katıldığı kristaller, beyaz, şeffaf ve kar tanesi yapısındadır. Düzlem içindeki kısa $O-H \cdots O$ 2,72 Å uzaklığının aksine, kristaldeki ardışık tabakalar arasındaki uzaklık 3,18 Å'dur.

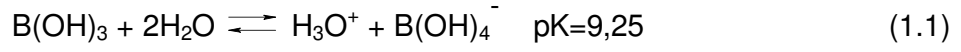


Şekil 1.5 B₂O₃ - H₂O Sistemi Faz Diyagramı

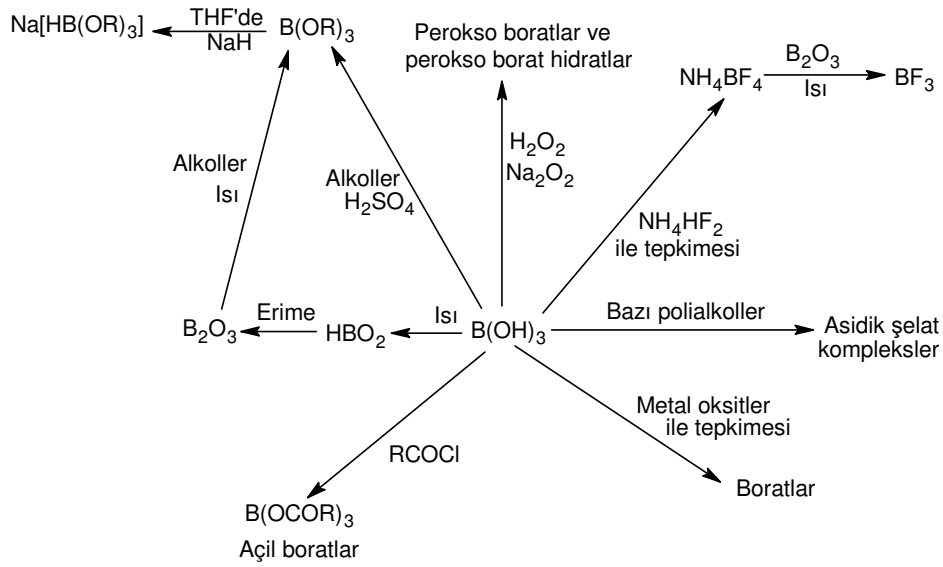


Şekil 1.6 B(OH)₃'ün Kristal Yapısı (a) Bağ Açılı (b) Bağ Uzunlukları

B(OH)₃ çok zayıf bir asittir ve proton vericisi olmaktan ziyade, OH⁻ iyonu alan Lewis asidi şeklinde davranır.



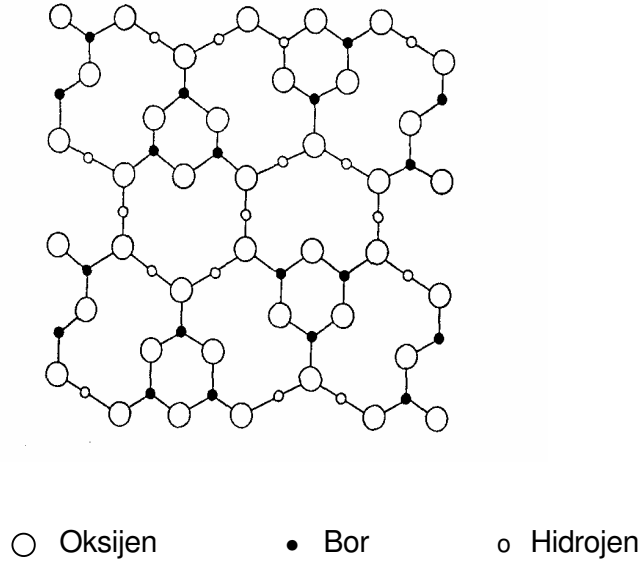
Şekil 1. 7'de borik asitin bazı reaksiyonları şematik olarak verilmiştir⁽⁵⁾.



Şekil 1.7 Borik Asitin Bazı Reaksiyonları

1.1.6.3 Metaborik Asit

B(OH)_3 'in 100 °C'ın üzerinde kısmi dehidrasyonu birkaç kristal modifikasyonu bulunan metaborik asidin (HBO_2) oluşmasını sağlar. Ortorombik metaborik asit $\text{HBO}_2(\text{III})$, Şekil 1.8'de görüldüğü gibi tabakalar içerisinde H bağlarıyla bağlanmış BO_3 birimlerinin düzenlenmesiyle oluşur. Tüm B atomları 3 koordinasyon yapar. Aksine, $\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ kompozisyonunun sonsuz zig zag zincirlerinden oluşan, monoklinik metaborik asit, $\text{HBO}_2(\text{II})$, zincirler arasında ve tabakalar arasında H bağları ile bağlanmış durumdadır. Bor atomlarının 2/3'ü düzlemsel BO_3 ve 1/3'i ise tetrahedral BO_4 birimleridir. Üçüncü tür metaborik asit, $\text{HBO}_2(\text{I})$, BO_4 tetrahedraların üç boyutlu ağına sahiptir.



Şekil 1.8 Tek Tabakalı $\text{HBO}_2(\text{III})$ 'de Atomların Düzeni

1.1.6.4 Metal Boratlar

Metal boratların yapı kimyası, stokiyometrisi ve faz ilişkileri uzun yıllardır çeşitli tekniklerle araştırmalara konu olmuştur. Kristal metal boratlarda bağların temelini oluşturan temel yapı prensipleri şu şekildedir.

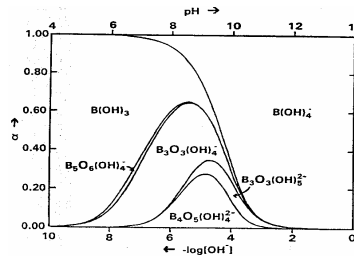
❖ Bor oksijen ile hem trigonal düzlemsel, hem de dörtyüzlü (tetrahedral) düzenlemelerde koordine olabilir. Tetrahedral borun toplam bora oranı, anyonik yükün toplam bora oranına eşittir.

❖ Boratlar, yapısal biriminde mononükleer (tek bor atomu), binükleer, tri-, tetra-, veya pentanükleer ya da camlar dahil olmak üzere çok boyutlu ağlar olarak bilinir.

❖ Daha yüksek poliboratlarda ($n>3$) bor oksijen atomlarının 6 atom halkasıdır. Halkalar 0 ile 3 arasında tetrahedral olarak koordine edilmiş bor içerebilir, özellikle sulu sistemlerinde 1 veya 2 oluşu yaygındır.

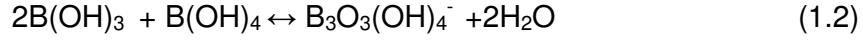
❖ Trimerik halkalar, daha kompleks polianyonlar oluşturmak üzere diğer birimlere tetrahedral bor atomlarından birleşebilirler ve sonuç polianyonlar zincirler, tabakalar ya da üç boyutlu ağlar oluşturmak üzere paylaşılan oksijen atomları tarafından bağlanabilirler.

Metal boratların çoğu doğada çeşitli minerallerde kristal suyu ile birlikte bulunur. Susuz boratlar ise sulu olanların ısıtılmasıyla elde edilir ve düz BO_3 ya da oksijen atomlarınca paylaşılan tetrahedral BO_4 birimlerine sahiptir. Borat yapılarında H bağlarının oldukça çok önemi vardır ve yapıda OH^- ve H_2O şeklinde bağlanmış olan hidrojenin varlığı ile borat yapısının fiziksel ve kararlılık özellikleri etkilenir. Bir başka deyişle, borat yapısının kararlılığında pH önemli rol oynar. Sulu çözeltilerinde, düşük pH' da $B(OH)_3$ kararlı kompleks iken, pH arttıkça $B_5O_6(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$ ve $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ türleri oluşur. Yüksek pH'da $B(OH)_4^-$ kararlı komplekstir pH=8 civarında çözeltilerde daha karmaşık çeşitli kompleksler oluşur (Şekil 1.9)^(1,3,5,8).

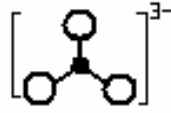


Şekil 1.9 0.4 M Sulu Çözelti İçinde B Kompleks Türlerinin pH ve Bağlı Derişimle Değişen Dağılımı

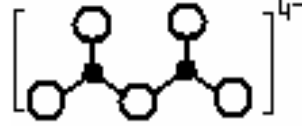
Borik asit konsantrasyonu 0,1 M'ı aştığında ilk bozunma sabiti artar. Bu durum, kuvvetli poliborik asitlerin oluşmasıyla açıklanır. 0,025 M'dan daha küçük derişimlerde esas olarak sadece mononükleer türler olan $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ türleri mevcuttur. Konsantre çözeltilerde ise polimerik iyonlar da mevcuttur. Örneğin,



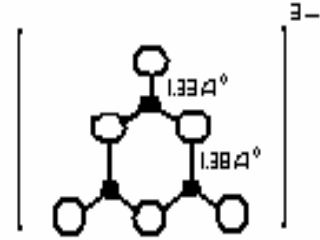
Bileşik ve minerallerinde borat yapılarının temel birimleri Şekil 1.10'da gösterilmiştir.



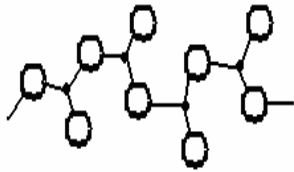
Şekil 1.10.a BO_3^{3-}



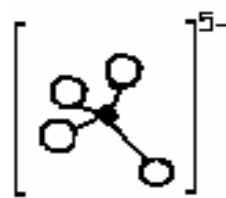
Şekil 1.10.b $B_2O_5^{4-}$



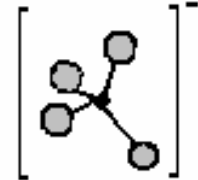
Şekil 1.10.c $B_3O_6^{3-}$



Şekil 1.10.d $(BO_2)_n^{n-}$



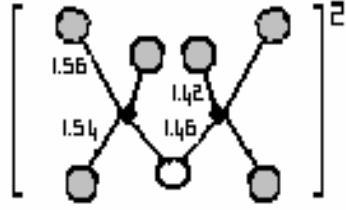
Şekil 1.10.e.1 BO_4^{5-}



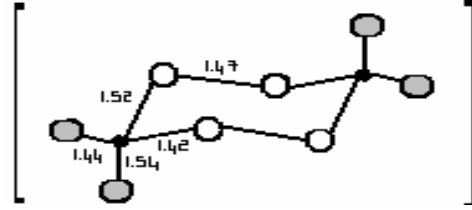
Şekil 1.10.e.2 $B(OH)_4^-$

Şekil 1.10 Boratların Yapı Birimleri

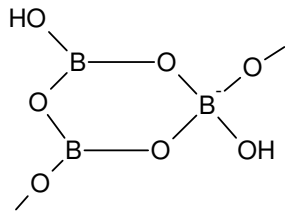
Şekil 1.10 (devam)



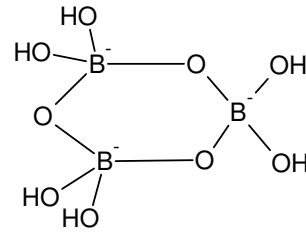
Şekil 1.10.f $B_2O(OH)_6^{2-}$



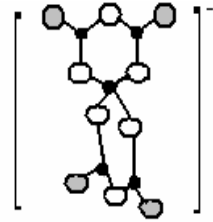
Şekil 1.10.g $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$



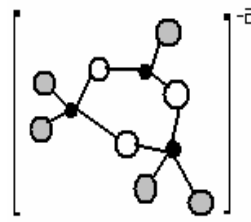
Şekil 1.10.h $HBO_2(II)$



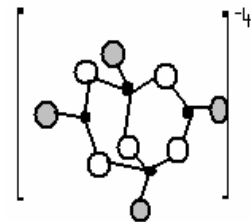
Şekil 1.10.i $HBO_2(I)$



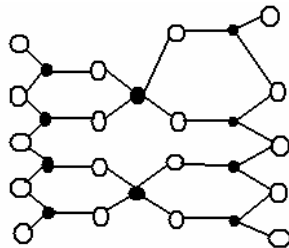
Şekil 1.10.j $B_5O_6(OH)_4^-$



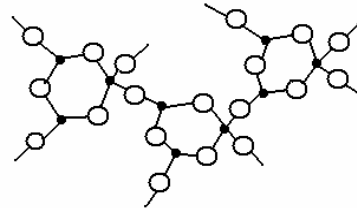
Şekil 1.10.k $B_3O_3(OH)_5^{2-}$



Şekil 1.10.l $[B_4O_5(OH)_4]^-$



Şekil 1.10.m Polimerik 3 boyutlu yapı

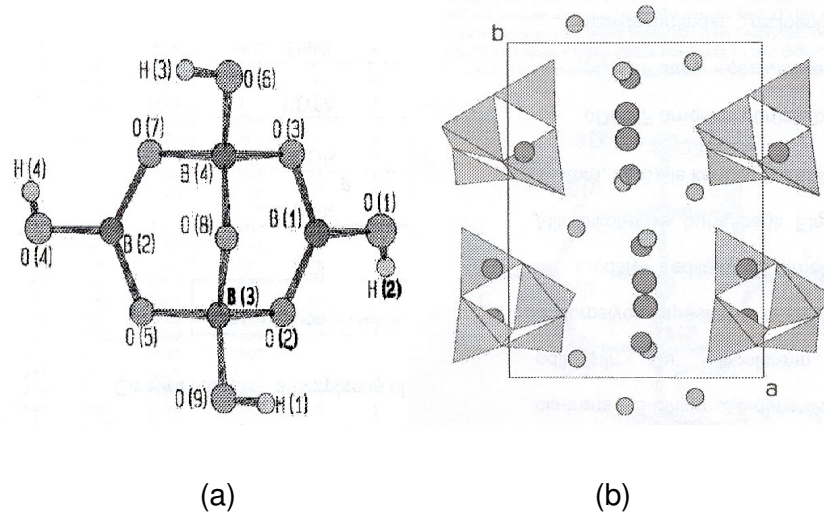


Şekil 1.10.n Paralel bağlı sarmal zincir yapı

Şekil 1.10'da gösterilen borat yapılarında Şekil 1.10.a monomerik BO_3^{-3} birimlerini (örnek; nadir toprak ortoboratlari MBO_3 , nordenskiolit $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$, kotoit $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$, hambergit ve ortoboratlari), Şekil 1.10.b binükleer trigonal düzlemsel $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ birimlerini (örnek; piroboratlar olarak adlandırılan $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$, ThB_2O_5), Şekil 1.10.c trinükleer halkalı anyonları (örnek; NaBO_2 , KBO_2 , metaborik asit(III)), Şekil 1.10.d $(\text{BO}_2)_n^{n-}$ sonsuz zincirlerine BO_3 birimlerinin polinükleer bağlantısını (örnek; $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$), Şekil 1.10.e.1 tetrahedral monomerik BO_4^{-5} birimlerini (Örnek; zirkon tip TaBO_4 'de, behieritde $(\text{Ta,Nb})\text{BO}_4$ ve cahnitte $\text{Ca}_2\text{H}_4\text{BASO}_8$), Şekil 1.10.e.2 benzeri tetrahedral yapılı $\text{B}(\text{OH})_4^-$ birimlerini (örnek; teeplite $\text{Na}_2\text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}$, ve bandylit $\text{CuB}(\text{OH})_4\text{Cl}$), Şekil 1.10.f pinnoitde oluşan $(\text{OH})_3\text{BOB}(\text{OH})_3$ iyonu içeren binükleer tetrahedral birimleri, Şekil 1.10.g sodyum perborat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)'da olan halkalı dinükleer tetrahedral yapı olan perokso anyonunu $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$, Şekil 1.10.h. ve Şekil 1.10.i paylaşılan ortak oksijen atomları ile birleşen hem trigonal düzlemsel BO_3 , hem de tetrahedral BO_4 birimlerinin polinükleer birleşmelerinin yapısal kompleksliğini (örnek; $\text{HBO}_2(\text{II})$ ve $\text{HBO}_2(\text{I})$ ile B_2O_3 , düzlemsel bor atomlarından oluşan halka yapısı), Şekil 1.10.j tetrahedral koordine olmuş boru bulunan halkaya örnek yapı spiro anyon $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 'i, Şekil 1.10.k altı üyeli halkada iki tetrahedral boru (örnek; meyerhofferite $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, inyonit $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Şekil 1.10.l herbiri bir düzlemsel BO_3 birimi ve paylaşılmış iki tetrahedral BO_4 içeren iki B_2O_3 halkasının birleşmesinden oluşan tetranükleer kompleks birimleri (örnek; $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Şekil 1.10.m kompleks üç boyutlu ağdaki komşu zincirlere bağlanan helezonik (sarmal) zincirler vermek üzere fonksiyon yapan hidroksilin dehidrasyonu ile

oluşan kurdela tarzı zincir polimerizasyonunu, Şekil 1.10.n triborat iyonuna tutunan dört dış oksijen atomunun paralel bağlı sarmal zincirler sistemi oluşturmak için diğer benzerleri ile paylaşılını görülmektedir.

M.Touboul ve arkadaşları⁽⁹⁾ tarafından Cs_2CO_3 ile H_3BO_3 'ün B/Cs değerinin 1,9 stokiyometrik oranı ile hazırlanan sulu çözeltisinden sentezleyerek elde ettikleri hidratlı sezyum borat $\text{Cs}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinde Şekil 1.10 (I)'de belirtilen yapı gözlenmiştir. Bu yapının tinkalkonit, mineral boraks, sentezlenmiş $\text{K}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, alkali ve yarı alkali katyonlar içeren birkaç sulu boratda da bulunduğu aynı yayında bildirilmiştir. Bu poliborat anyonu Şekil 1.11'de verilmiştir. Polianyon 2 adet $\text{BO}_2(\text{OH})$ (üçgen düzlem bor, Δ) ve 2 adet $\text{BO}_3(\text{OH})$ 'den (tetrahedral bor, T) oluşmuştur.



Şekil 1.11 $\text{Cs}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğindeki (a) $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ İyonunun ve (b) $\text{Cs}_2 [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]$ Yapısı

Borat yapıları, içerdikleri BO_3 koordinasyon grupları birim alınarak Çizelge 1.5'de görüldüğü şekilde sınıflandırılır^(2,3,5):

Çizelge 1.5 Borat Yapılarının Sınıflandırılması

Oksijen : Bor Oranı	Borat Yapısı
3:1	Ortoboratlar (bağımsız BO_3^{-3} iyonları)
5:2	Piroboratlar (bağımsız $\text{B}_2\text{O}_5^{-4}$ iyonları)
2:1	Metaboratlar ($\text{B}_3\text{O}_6^{-3}$ ve $\text{B}_2\text{O}_4^{-2}$ gibi siklik ve zincir anyonlar)
3:2	(B_4O_7) _n ⁻²ⁿ gibi ara şekillerle birlikte B_2O_3 ve $\text{B}_5\text{O}_{10}^{-5}$ de olduğu gibi BO_3 gruplarının yapının bütün köşelerini paylaştığı iki boyutlu tabaka zincir yapısı

Borat kimyasının yapısal sınıflandırılmasına ait bazı örnekler Çizelge 1.6'da verilmiştir.

Çizelge1.6 Okso Bileşiklerinde Bor Koordinasyonu

Yalnız BO_3	BO_3 ve BO_4	Yalnız BO_4	Karışık Koordinasyon Grubu örnekleri
H_3BO_3 InBO_3 , YBO_3 , ScBO_3 $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$ $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ $\text{Be}_2(\text{BO}_3)\text{OH}$ $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (BO_2) _n ⁿ⁻ metaborat $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ NaBO_2 , KBO_2	B_2O_3 HBO_2 (monoklinik) $\text{KH}_4\text{B}_5\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	BPO_4 , BAsO_4 $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ $\text{Na}_2\text{ClB}(\text{OH})_4$ $\text{CuClB}(\text{OH})_4$	$\text{Mg}(\text{OH})_3\text{BOB}(\text{OH})_3$ 'de $\text{BO}(\text{OH})_3$ $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'da $\text{BO}_2(\text{OH})_2$ $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ 'da $\text{BO}_3(\text{OH})$

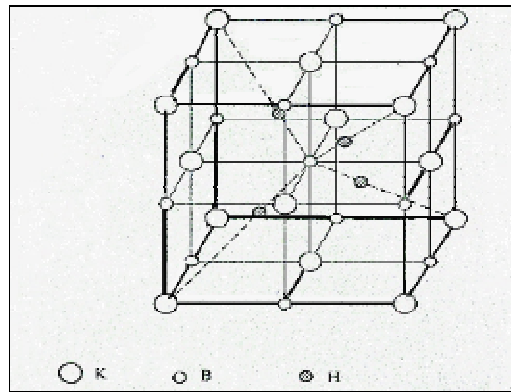
Borat oluşumunun dikkat çekici bir özelliği, hem üç koordinasyonlu, hem de $B(OH)_4$ 'de olduğu gibi dört koordinasyonlu türler verebilmesidir.

Poliboratlar, bir oksijen atomunun komşu bir B atomu ile paylaşılmasıyla oluşur. Birbirine komşu iki B atomunun iki veya üç O atomunu paylaştığı yapılar bilinmemektedir.

Trigonal düzlemsel bor bileşikleri kuvvetli ligandlar ile çok çeşitli koordinasyon bileşikleri oluştururlar. Ortoborat esterleri de metal alkoksitler veya ariloksitler ile simetrik kompleksler oluştururlar.

1.1.7 Alkali Metal Tetrahidroboratlar, MBH_4

Bu grup, tetrahidroboratların en kararlı ve en çok çalışılan türlerini içerir. Bileşikler temelde iyonik katılar olup havada yavaş hidroliz olurlar. Hidrolitik kararlılık metalin atom ağırlığı arttıkça alır. $LiBH_4$ hariç olmak üzere diğerleri NaCl kristalin yapı tipine uyar ve tümü yüksek ısı kararlılığına sahiptir. BH_4^- iyonu tetrahedral yapıya sahiptir. Şekil 1.11'de KBH_4 'ün oda sıcaklığında kristal yapısı görülmektedir⁽⁵⁾.



Şekil 1.12 KBH_4 'ün Kristal Yapısı

Sodyum bor hidrür hidrojen enerjisi kullanımında yeni bir devrim oluşturacak alkali karakterli çözücülerde kararlı bulunabilen bir sodyum tuzudur.

Genel olarak alkali borürler ve metal hidrürler hidrojen taşıyıcı özelliğe sahiptir. NaBH_4 , asitler ve sulu asitler içinde H_2 vererek oksitlenir. Bu arada suyu da indirgeyerek fazladan H_2 çıkışına neden olur. Bünyesindeki hidrojenin yanında sudan da hidrojenin çıkışını sağlar. Böylece hem taşıyıcı hem de üretici nitelik kazanır.



Sodyum bor hidrür, ağırlıklı olarak özellikle geri kazanılan kâğıtların mürekkeplerinden arındırılmasına yönelik yüksek kaliteli kâğıtların beyazlaştırılmasında ve parlaklaştırılmasında kullanılır. Öte yandan endüstride atık sulardan safsızlıkların arındırılmasında ve ağır metallerin bu sulardan arındırılarak geri kazanılmasında sodyum bor hidrür kullanılması maliyet ve uygulanabilirlik açısından bir avantaj sağlamaktadır. İlaç sanayisinde ve bazı bor bileşiklerinin üretilmesinde indirgen olarak, alkol üretiminde, renk değişimine yol açmasından dolayı organik kimyasallardan metal iyonların, karbonil ve peroksit safsızlıklarının arındırılmasında kullanılmaktadır. Olefinlerin stabilizasyonunu ve füze yakıtlarında kullanımı diğer önemli kullanım alanlarıdır⁽¹⁰⁾.

1.1.8 Kristal Elde Etme Metotları

1.1.8.1 Hidrotermal / Solvotermal Sentez

Malzemelerin çoğu ya hidrotermal (organik yapı varlığında) veya yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu ile sentezlenir. Hidrotermal sentez, olağan koşullarda çözünmeyen materyalleri tekrar kristallendirmek ve çözmek için, 100 °C üzerindeki yüksek sıcaklık ve 1 atmosfer üzeri yüksek basınçta, sulu ortamdaki heterojen reaksiyonları kapsar. Uygulanmadığında reaktiflerin çözültüye kompleks olarak geçmesinin mümkün olmadığı hidrotermal şartlarda reaktiflere ya su ya da çok iyi çözünebilir bir mineralleştirici ilave edilir. Bu şekilde kristallenmeyi sağlayan en genel düzenleyici, yüksek çözünürlük bölgesinden düşük çözünürlük bölgesine materyalin geçişine yardım eden sıcaklık eğilimidir.

Tek kristal bileşikler sentezlemek için hidrotermal sentez mükemmel bir metottur. Hidrotermal metotla sentezlenmiş birçok kromat, fosfat, borat ve borfosfat tek kristal bileşikler vardır. Hidrotermal metodun diğer kimyasal sentez tekniklerine göre bazı önemli avantajları vardır. Bu avantajlar şöyle sıralanabilir:

-Hidrotermal metotta, sol-jel metodunda kullanılan pahalı alkoksitlerin yerine basit asetat ve nitrat tuzları kullanılır.

-Materyallerin çoğu nispeten düşük sıcaklıklarda istenilen kristal fazda doğrudan üretilir.

-Hidrotermal metot, düşük sıcaklık katı hal reaksiyonları için elverişlidir. Örneğin; CuI'nın çinko blend yapısının kristalleri, 390 °C bozunma sıcaklığı altında HI içeren çözültülerden elde edilebilir.

-Özellikle önemli geçiş metal bileşiklerini elde etmenin zor olduğu oksidasyon basamağındaki elementlerle bileşikleri kapalı sistemlerde hidrotermal sentezle elde edilebilir.

-Hidrotermal sentez için minimum çözünürlüğün çok az çözünen bileşikler için 2-5% olması zorunludur. Düşük sıcaklık bölgesi için bu metodun seçimi otoklav kullanılması ile gerçekleşir. Eğer istenilen çözünürlük suda elde edilemez ise, asit, baz veya kompleks oluşturan çözünebilir bileşikler de katılabilir.

-Solvotermal reaksiyonlar farklı parametrelerle karakterize edilirler:

-Değişik sınıfta malzemelerin (örneğin alaşımlar, oksitler, nitrürler, fosfürler, borürler v.b.) kararlılığı konusunda, çözücülerin kimyasal kompozisyonları yeni araştırma imkanları sunar.

İlımlı sıcaklık şartları, yarı kararlı malzemelerin hazırlanmasına yardımcı olmak üzere kimyasal difüzyonu artırabilir. Basınç, reaktifliği artırırken aynı zamanda da daha yoğun yapısal oluşuma sebep olur. Son 20 yıl süresince solvotermal reaksiyonlar, malzeme kimyasında inorganik malzeme sentezlerinde, orjinal inorganik organik yapının kararlı hale getirilmesinde, mikro ya da nano partiküllerin hazırlanması için çekirdeklenmenin kontrolü ve kristal geliştirmede, yeni proseslerin geliştirilmesinde, oldukça fazla ilerleme kaydetmiştir. Solvotermal metodlar hidrotermal metodlar ile prensip olarak aynı olup, sadece su yerine çözücü farklılığı vardır⁽¹¹⁾.

1.1.8.2 Katı Hal Sentezi

Katı hal reaksiyonları katı bir fazın kompozisyonunda bir değişim yada atomik düzende değişim ile, fazda bir değişimin varolduğu prosesleri kapsar. Genellikle katı-hal reaksiyonları ekzotermiktir. Bu, reaksiyonlarda kristal reaktifleri ve reaksiyon ürünleri arasındaki Gibbs Enerjisinin farklı olmasından kaynaklanır. Katıların etkileşimleri, onların yapı kusurlarına bağlıdır. Katı-katı reaksiyonlarda, nokta kusurları önemli rol oynarlar. Katı hal reaksiyonları, gaz ve sıvı faz reaksiyonlarından daha zordur.

Teknolojik olarak çok önemli olan katı hal reaksiyonları toz reaktifler arasında meydana gelir. Gaz ve sıvı faz reaksiyonların tersine moleküller arasında hareketlendirme yapılmaz. Eğer istenilen sıcaklıkta iki kristal kararlı ise, reaksiyon sabit fazda komşu kristal yüzeyleri arasında yürür. Bir veya her iki kristalin ısıtılması halinde bozunma sonrası etkileşim sebebiyle ürün oluşturmak üzere gaz faz açığa çıkar. Tanecik büyüklüğünün oldukça fazla önemi vardır. Çoğu teknolojik önemi olan katı hal reaksiyonlarında tanecik büyüklüğü dağılımı, yoğunluğu, gözenekliliği, reaktiflerin buhar basınçları oldukça büyük önem arz eder⁽¹¹⁾.

1.1.8.3 Mikrodalga yöntemi ile sentez

Son yıllarda hızlı sentezde, çeşitli bileşiklerin kimyasal reaksiyonları için ısıtmada mikrodalga kullanımı, artarak uygulanmaktadır. Sadece küçük ölçekli reaksiyonlara uygulanabilirliği sebebiyle, endüstriyel boyutta ölçek büyütme ihtiyacı açığa çıkmaktadır. Mikrodalga enerji kullanımı, seramik malzemelerin özelliklerini geliştirmede yaygın olarak sürmektedir. Kısa zamanda farklı

yapıların elde edildiği bu metot ile geliştirilen yeni ürün homojen düzgünlüğe sahiptir. Mikrodalga ısıtma, sıradan ısıtma işleminden farklıdır. Mikrodalga işlemde mikrodalga deşarji, yüksek sıcaklıklı bir plazma oluşturur böylece dikkat çekici bir parçalanma ve yeniden bir araya gelme işlemi gerçekleşir. Mikrodalga enerji ile yürütülen bazı reaksiyonlar, aynı sıcaklıkta normal ısıtma ile yürütülen reaksiyonlara oranla daha hızlı yürürler. Reaksiyon mekanizmasının yürüyüş tarzı için; mikrodalgadan materyale, enerji transferinin hızlı ısınmadan kaynaklanan hem rezonans, hem de relaksasyon (gerilim rahatlama, sistemin denge haline dönmesi) oluşturduğu zannedilmektedir. Katı hal reaksiyonunun bir veya daha fazla bileşenlerinin karışımı mikrodalgayı kuvvetlice absorblaması sebebiyle üretilen ısı reaksiyonu yürütür. Bu bilgi, reaksiyon mekanizmaları tartışmalarında temel olarak kullanılmaktadır.

Mikrodalga, dalga boyları 30 cm'e uzanan elektromanyetik radyasyondur (Frekans 0.3-300 GHz aralığında). Mikrodalga spektrumun büyük bir bölümü iletişim prosesleri için ve yalnızca 900 MHz merkezinde dar frekans pencereleri için kullanılır ve 2.45 GHz mikrodalga ısınma proseslerine izin verir. Mikrodalga ısınma uygulamaları için 28, 30, 60 ve 83 MHz frekansları kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaktadır⁽¹¹⁾.

1.1.8.4 Flux Tekniği

Bu işlem, katı haldeki maddenin çözüldükten sonra soğutarak ya da buharlaştırarak kristallenmenin çabuklaşmasını sağlamaya yöneliktir. Amaç, çekirdek kristale doğru difüze olan konsantrasyon farkı oluşturmaktır. Çözücü çözünen faz diyagramı deney şartlarını tanımlamak için önemlidir. Çözücü

tipine bağılı olarak farklı teknikler kullanılabilir. Eğer çözücü su değil ise flux gerçekleşir. Çözücü olarak su kullanıldığında yüksek erime noktalı oksitler için sadece hidrotermal metot olarak tanımlanan metot kullanılır, çünkü atmosferik basınçta bu madde suda çözünmez.

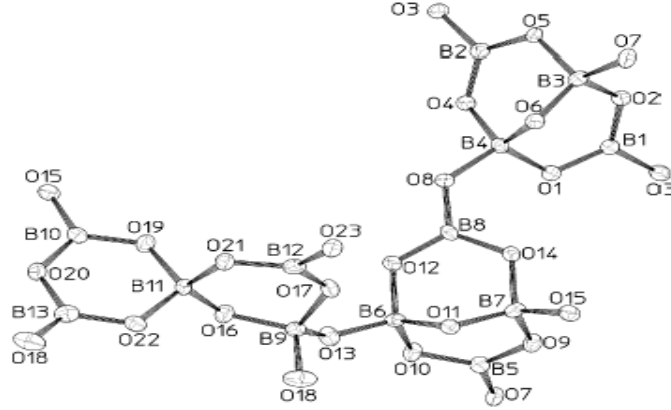
Flux metodunda, çözünen madde uygun şekilde erirse, çözücünün amacı eğer gerekirse ötektik noktanın altına kadar çözünenin erime noktasını düşürmektir. Kural olarak amaç, mümkün olan en düşük sıcaklıkta çalışmaktır. Bunun sonucu olarak ötektik sıcaklık düşük olmalı ve çözücü düşük erime noktasına sahip olmalıdır. Diğer yandan da çözücü diğer bileşenlerle katı çözelti oluşturmamalıdır. Çözünenin kompozisyonunu çözeltidekinden daha fazla olacak şekilde işleme tabi tutmak gerekecektir. Çünkü karışımda çözünen miktarı ne kadar fazla ise difüzyon etkisi o kadar küçülür ve kristalin büyüme hızı o kadar artar⁽¹²⁾.

1.1.9 Alkali Metal Boratlar ve Alkali Metal Organoboratlar

Alkali metal borat kristalleri, katı hal kısa dalga boylu lazer teknolojisi ve ilgili optik uygulamalarda, UV uygulamalarda oldukça dikkat çekici malzemelerdir. Bu malzemeler lineer olmayan optik (NLO) özellikleri ile yüksek radyasyon direnci ve optik kararlılık sergilerler. Bu grup malzemelerin en iyi bilinenleri β -baryum borat β -BaB₂O₄(BBO) ve lityum triborat, LiB₃O₅(LBO), entegre optik dalga boyu ve parametrik osilatör tasarımında yaygın olarak kullanılır.

Yapılan literatür taramalarında Penin ve arkadaşları⁽¹³⁾ Na₂(B₄O₅(OH)₄]. 8H₂O boraks mineralini ısıtma, eritme ve uygun soğutma

yapmak suretiyle $\text{Na}_6\text{B}_{13}\text{O}_{22,5}$ ($\text{B}/\text{Na} = 2,17$) tek kristallerini elde etmişlerdir. BO_3 üçgen düzlem ve BO_4 tetrahedralardan oluşan bir çerçeve şeklinde üç boyutlu bir yapı elde etmişlerdir. Bu yapıda 13 bor atomlu her bir borat anyonunun benzeri diğer 9 gruba bağlanarak üç boyutlu ağı oluşturmuştur. $\text{Na}_6\text{B}_{13}\text{O}_{22,5}$ de bulunan $\text{B}_{13}\text{O}_{27}$ borat gruplarının yapısı Şekil 1.13 de verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen tek kristaller NLO özellikleri bakımından da incelenmiştir.

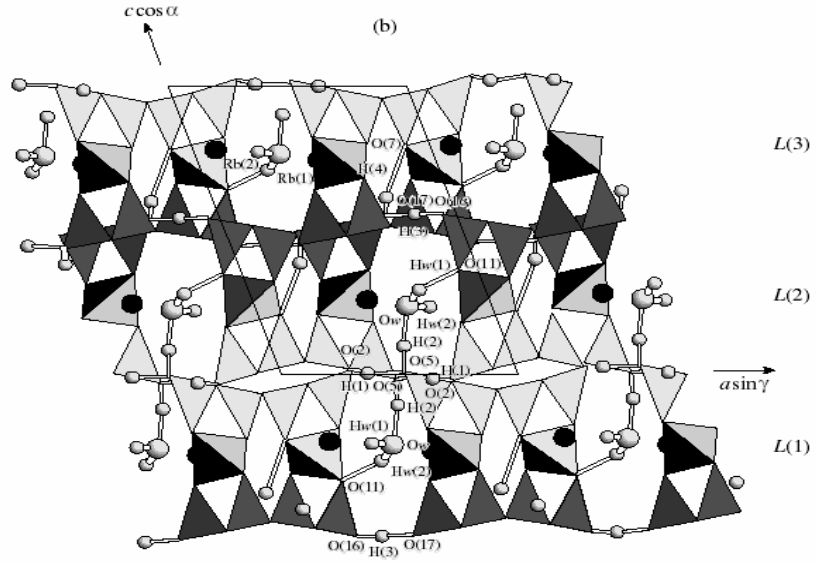


Şekil 1.13 $\text{Na}_6\text{B}_{13}\text{O}_{22,5}$ de Bulunan $\text{B}_{13}\text{O}_{27}$ Borat Grupları

Ogorodnikov ve arkadaşları⁽¹⁴⁾, $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ kristalini yüksek sıcaklıkta Czochralski eritme yöntemiyle sentezlemeyi başarmışlardır. Sentezlenen maddenin bor oksijen ana örgüsünün üç ve dört koordinasyon yapmış bor atomlarından oluşan $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ den oluştuğu tespit edilmiştir.

Yine Belokoneva ve arkadaşları⁽¹⁵⁾ yaptıkları çalışmada hidrotermal sentezleme yöntemiyle sulu ortam ve 70 atm sabit basınçta

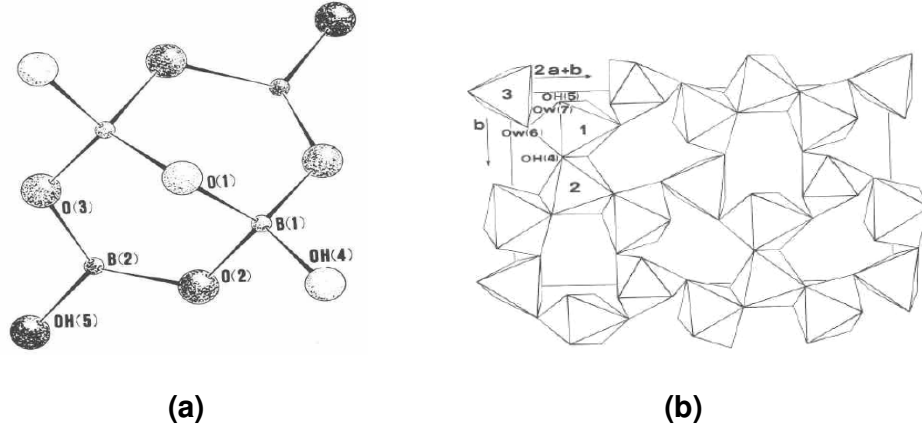
Rb[B₅O₇(OH₂)].0,5H₂O tek kristallerini sentezlemişler ve rubidyumun bu yapıda 9 koordinasyonlu olduğunu tespit etmişlerdir. Burada yapının anyonik kısmı Na, K, ve Cs pentaboratlarda da aynı şekilde görüldüğü gibi, dört B atomunun üçgen düzlem ve 1 B atomunun tetrahedral olarak koordine olduğu temel yapı bloklarının zincirini içermektedir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14 Rb[B₅O₇(OH₂)].0,5H₂O Kristal Yapısı

Giacovazzo ve arkadaşları⁽¹⁶⁾ Tinkalkoniti boraks mineralinin sulu çözeltisini 80 °C'da buharlaştırarak elde etmiş ve yapısını aydınlatmışlardır. Tinkalkonitde, hidroksil gruplarının [B₄O₅(OH)₄]⁻² polianyonları ve sodyum

polihedrası arasında paylaşıldığını tespit etmişlerdir (Şekil 1.15).



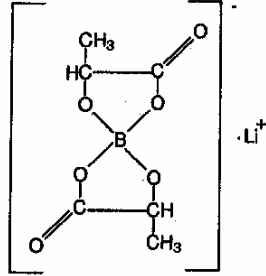
Şekil 1.15 (a) Tinkalkonitteki $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ Polianyonları (b) Tinkalkonitteki Sodyum Oktahedrası

Son yıllarda sentez metodlarının çeşitliliği ve inorganik türlere göre laser hasar dayanımının kuvvetli oluşu sebebiyle organik kökenli doğrusal olmayan (NLO) malzemeler üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Gerçek uygulamalarda artmış optik absorpsiyon ve dar şeffaflık penceresi gibi bazı sınırlamaların üstesinden gelmek amacıyla organik inorganik hibrit bileşikleri sentezleme yoluna gidilmiştir. Bu yeni tür malzemelerde organik ligand iyonik olarak uygun bir metal iyonuna veya inorganik bir taşıyıcıya bağlanmak suretiyle mekanik ve termal özellikler paylaşılmış olur. Organik ligandın yer değiştirmiş π elektronlarının katkısı yarı organik malzemelerde elektrooptik davranışları artırdığı bildirilmiştir⁽¹⁷⁾.

Dhanuskodi ve arkadaşları⁽¹⁷⁾ basit çözelti geliştirme tekniği ile, inorganik borat sentezleme metodlarının aksine düşük sıcaklıklarda organik boratın sentezlemesini yapmışlar ve bunun için lityum karbonat, borik asit

ve L-Malik asiti belli stokiyometrik oranlarda sulu ortamda çözmüş ve 60 °C in altındaki sıcaklıklarda kontrollü olarak reaksiyonu yürüterek Lityum bis malato borat kompleksini sentezlemişlerdir.

Yine Dhanuskodi ve arkadaşları⁽¹⁸⁾ NLO özellik gösteren lityum borodilaktatı sentezlemişlerdir. Li⁺ katyonunu çevreleyen borodilaktat anyonundaki oksijenler ile bor tetrahedral olarak koordinasyon yapmıştır (Şekil 1.16).

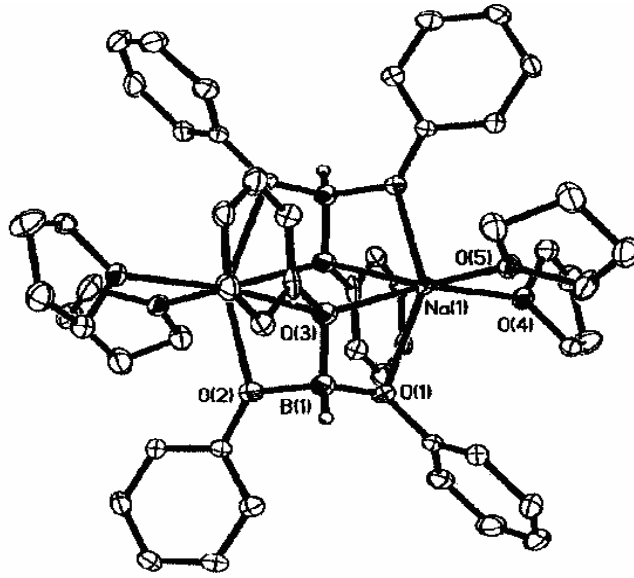


Şekil 1.16 Lityum boro dilaktat Yapısı

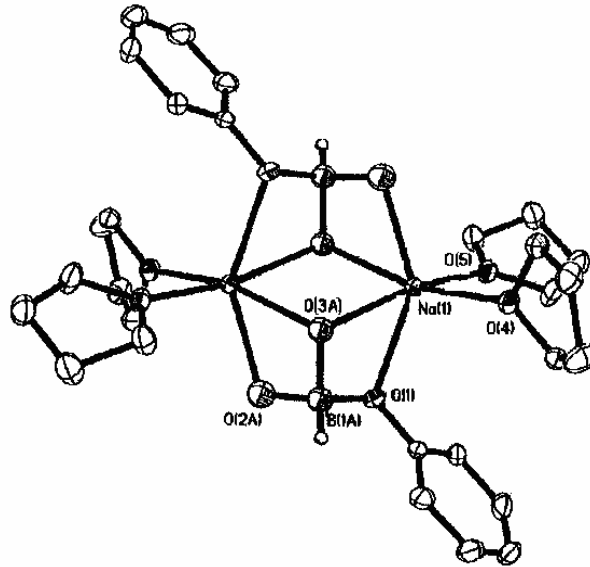
Aynı metod kullanılarak, literatürde Mary ve arkadaşları⁽¹⁹⁾ tarafından (NH₄)₂CO₃, borik asit ve laktik asit kullanılarak amonyum borodilaktat ve Akkurt ve arkadaşları⁽²⁰⁾ tarafından ise CdCO₃, borik asit ve laktik asidi belli stokiyometrik oranlarda sulu çözeltilerinin hazırlanıp kontrollü reaksiyonları sonucunda, borodilaktat yapısı aynı olmak üzere polimerik yapıda {[Cd(C₃H₅O)(H₂O)₃](C₆H₈BO₆)}_n bileşiğini elde etmişlerdir.

İnorganik tuzların iyi özellikleri lineer olmayan organik bileşiklerle reaksiyona girerek NLO özellikli yeni ürün elde edilmesi konusunda Fang⁽²¹⁾, ve Jiang⁽²²⁾ da çalışmalar yapmışlardır

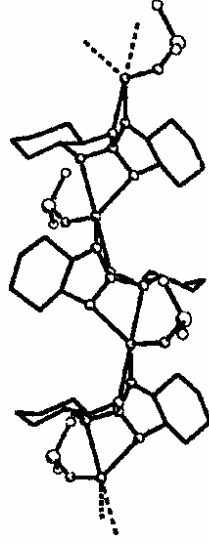
Borat esterleri üzerinde geçtiğimiz yıllarda yapılan çalışmalarda, fenol, trans-sikloheksan-1,2-diol ve mandelik asidin NaBH₄'den türemiş borat esterlerin oluşumu bildirilmiştir ve X-ışını kristallografisi ile yapıları tayin edilmiştir. NaBH₄'ün fenol ile tepkimesinden [(THF)₂Na{B(OPh)₃H}]₂ (Şekil 1.17) ve [(THF)₂Na{B(OPh)(OH₂)H}]₂ (Şekil 1.18) ürünleri elde edilmiştir. Her iki bileşikte Na katyonuna bağlı borat köprü grupları ile dimerik bir yapı elde edilmiştir. DMSO içinde trans-sikloheksan-1,2-diol ile tepkimesinden Na katyonuna bağlanan [B(O₂C₆H₁₀)₂]⁻ anyonları içeren sonsuz polimer, yapısının [(DMSO)Na{B(O₂C₆H₁₀)₂}]_∞ (Şekil 1.19), oluştuğu bildirilmiştir. Bu yapıda sodyumun 5-koordinatlı nadir geometrisi bozulmuş bir DMSO molekülünün koordinasyonu ile tamamlanmıştır. Benzer yolla, mandelik asit bir sonsuz örgü oluşumuyla tepkimeye girmiş ve [Na(py)₂][B{O₂CC(O)Ph}₂] (Şekil 1.20) yapısı elde edilmiştir. Bu yapıda, her bir sodyum üç [B{O₂CC(O)Ph}₂]⁻ anyonuna koordine olmuştur, komşu anyonlar arasındaki etkileşimin mandelik asit şelatının karboksil ve alkol gruplarını içine alan bir etkileşim olduğu bildirilmiştir⁽²³⁾.



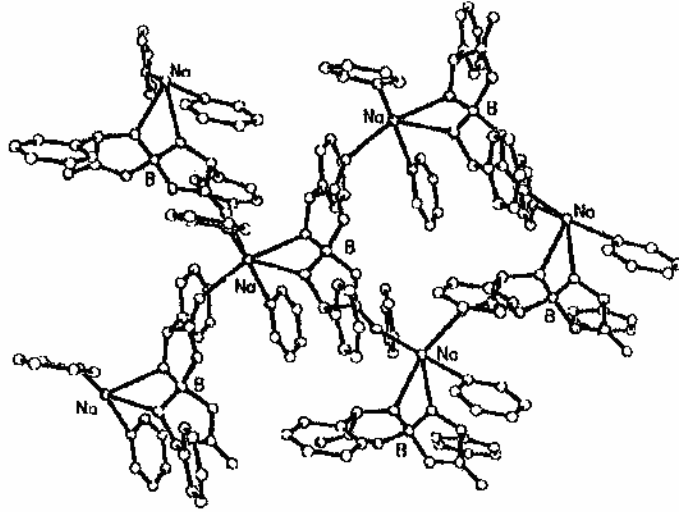
Şekil 1.17 $[(\text{THF})_2\text{Na}\{\text{B}(\text{OPh})_3\text{H}\}]_2$ Kristal Yapısı



Şekil 1.18 $[(\text{THF})_2\text{Na}\{\text{B}(\text{OPh})(\text{OH}_2)\text{H}\}]_2$ Kristal Yapısı



Şekil 1.19 Na kationuna bağlanan $[B(O_2C_6H_{10})_2]^-$ anyonlarını içeren sonsuz zincirlerin oluşturduğu $[(DMSO)Na\{B(O_2C_6H_{10})_2\}]_n$ kristal yapısının bir parçası



Şekil 1.20 $[Na(py)_2][B\{O_2CC(O)Ph\}_2]$ kristal yapısındaki sonsuz iki boyutlu tabakanın bir parçası

1.2. Çalışmanın Amacı

NLO malzemeler optik iletişim, optik veri depolama, optik hesaplama gibi opto-elektronik uygulamalar ve lazer teknolojilerinin geliştirilmesinde hayati bir rol oynamaktadır. İnorganik tuzların uygun kristal büyüme özellikleri ve organik moleküllerin büyük doğrusal olmama (non-linearity) özellikleri birleştirilerek yarı-organik NLO malzemelerin üretimi literatürde bildirilmiştir. Yine şarj edilebilir pil uygulamalarında pilin performansının kullanılan elektrotla birlikte elektrolit gibi diğer parçalara da bağlı olduğu bilinmektedir. Şarj edilebilir pillerde kullanılan elektrolit bir organik çözücü ve lityum tuzundan oluşmaktadır⁽²⁴⁻³¹⁾. Son 10 yılı aşkın süredir kullanılagelen Li şarj edilebilir pillerin ağırlık, maliyet, ömür sorunu ve güvenlikleri sebebiyle yeni araştırmalar devam etmektedir⁽²⁴⁾.

Yapılan literatür incelemelerinde özellikle son 20 yıl içinde oldukça fazla sayıda inorganik boratların sentezlendiği ve bunların katalitik etkinlikten, non lineer optik özelliklere kadar değişen aralıkta ilginç özellikler gösterdiği görülmüştür. Ancak inorganik boratlarda sağlanan bu gelişme organik boratların sentez ve yapı aydınlatılması konusunda nispeten daha kısıtlıdır.

Daha önce yürütülen bir çok çalışma, nadir toprak elementlerinin ve geçiş elementlerinin organik borat komplekslerini içermektedir.

Bu itibarla yeni metal borat ve organik metal boratların sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması oldukça önemli çalışmalardır. Elde edilecek bu bileşikler yaygın kullanım özellikleri ile ileri teknoloji materyali olarak kullanılabilir. Bu araştırmanın amaçları sıralanacak olursa:

1. Borik asitin kuvvetli bazların varlığında atmosferik basınç altında uygun sıcaklıklarda sulu ortam reaksiyonu sonucu yeni alkali metal borat türlerinin sentezlenmesi.

2. NaBH_4 'ün ve KBH_4 'ün susuz ortamda uygun bir çözücü içinde (Asetonitril veya THF içinde) muhtelif hidroksi, hidroksi karboksil veya dikarboksilik asit içeren organik bileşikler ile reaksiyonları sonucu yeni alkali metal borat türlerinin sentezlenmesi.

3. Sentezlenen ürünler üzerinde konsantrasyon, sıcaklık, pH parametre etkilerinin irdelenmesi.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta ve alındığı şekilde ambalajından kullanılmıştır. Çözücüler ise distile edilerek saflaştırılmak suretiyle kullanılmıştır.

1. $B(OH)_3$ Merck
2. $NaOH$ Merck
3. KOH Merck
4. $LiOH$ Sigma Aldrich
5. Cs_2CO_3 %98 saflıkta Fluka
6. $NaBH_4$ %96 saflıkta Merck
7. KBH_4 Merck
8. $C_4H_4O_4$ (Maleik asit) %99 saflıkta Acros Organics.
9. $C_7H_8O_2$ (2-Hidroksibenzilalkol) Merck
10. $C_{11}H_8O_3$ (3-Hidroksinaftalin-2-karboksilik asit) Merck
11. $C_6H_4N_2O$ (Pirazin 2,3-dikarboksilik asit) Fluka
12. $C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$ (5-Sülfosalisilik asit dihidrat) Sigma Aldrich
13. $(CH_3)_3CC_6H_3(OH)_2$ (4-Tersiyer bütılbenzen-1,2-diol %97) Merck
14. $C_{10}H_8O_2$ (Naftalin-2,3-diol) Acros Organics
15. $C_5H_5NO_2$ (2,3-Dihidroksi piridin) Merck
16. $C_{23}H_{16}O_6$ (Embonik asit) Fluka
17. $C_7H_6N_2O$ (2-hidroksibenzimidazol) Merck

18. **THF** (%99) saflıkta Acros Organics firmasından temin edilmiştir. Reaksiyonlardan önce Na üzerinde distile edilerek kullanılmıştır.
19. **Aseton** Riedel de Haen firmasından temin edilen ürün ambalajından doğrudan kullanılmıştır.
20. **Asetonitril** Merck firmasından temin edilmiştir Reaksiyonlardan önce CaH₂ üzerinde distile edilerek kullanılmıştır.
21. **Piridin** Lab–Scan firmasından temin edilmiş moleküler elek üzerinde distillendikten sonra kullanılmıştır.

2.2. Cihazlar

2.2.1 X-ışınları difraktometresi

X-ışınları verileri Kırıkkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'nde RIGAKU AFC7S Tek Kristal Difraktometresi ve (SHELXS-97 ve SELXL-97) özel yazılım programları kullanılarak kaydedilmiştir.

2.2.2. NMR Spektrometresi

NMR spektrumları, (¹H ve ¹³C), TÜBİTAK –(ATAL) Ankara Test ve Analiz Laboratuarları'ndaki BRUKER AVANCE DPX-400, 400 MHz cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

2.2.3 Kütle Spektrometresi

Kütle Spektromları, (LC/MSD) TÜBİTAK –(ATAL) Ankara Test ve Analiz Laboratuvarları'ndaki AGILENT 1100 seri LC/MSD API-ES cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

2.2.4 IR spektrofotometresi

IR spektrumları, Jasco 680 Plus FTIR spektrofotometresi kullanılarak 400-4000 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir.

2.2.5 Elementel Analiz Tayin Cihazı

Elementel analiz sonuçları TÜBİTAK –(ATAL) Ankara Test ve Analiz Laboratuvarları'ndaki (LECO CHNS -932) cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

2.2.6 pH metre cihazı

pH kontrollü deneyler için sıcaklık ve pH'ın birlikte ölçülebildiği HANNA Instrument markalı HI 221 model Calibration Check Microprocessor pH Metre cihazı kullanılmıştır.

2.2.7 Karıştırıcılı ısıtıcı

Kontrol edilebilir sıcaklık ayarlı karıştırıcılı ısıtıcı vasıtasıyla, reaksiyon süresince kontrollü sıcaklık sağlanmıştır.

2.2.8 Döner Buharlaştııcı

BÜCHI ROTAVAPOR R200 marka ve modeldeki döner buharlaştırıcı, su akış kuvvetinin sağladığı vakumlama ile reaksiyon karışımındaki çözücüü uzaklaştırmak için kullanılmıştır.

2.2.9 DSC-TGA Cihazı

DSC-TGA ölçümleri Türkiye Atom Enerjisi Kurumu'nda (TAEK) bulunan Universal V3,5B TA Instruments marka Instrument: SDT Q600 V3.4 Build 41 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.10 Vakum Fırını

NÜVE marka, EV 018 model vakum fırın $250 \pm 0,1$ °C sıcaklık ve -1 bar vakum yapabilme kapasitesi vardır.

2.3 Kullanılan Yöntem

Reaksiyon denemeleri, atmosferik basınç ve düşük sıcaklıkta çözeltili reaksiyonları, geri soğutucu ile susuz ortam reaksiyonları ve yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyonu olmak üzere üç farklı metotla yürütölmüştür.

2.3.1 Çözeltili Reaksiyonları

2.3.1.1 Sulu çözeltilide yürütölen reaksiyonlar

2.3.1.1.1 Alkali metal hidroksitleri ile yürütülen reaksiyonlar

Alkali metal hidroksitinin (LiOH / NaOH / KOH), B(OH)₃ ve hidroksi karboksilik asit, diol veya dikarboksilik asit içeren organik bileşiğin sırayla (1:1:2) stokiyometrik oranlarında ayrı ayrı suda çözülerek sulu çözeltileri hazırlandı. Sonra organik asit çözeltilisine önce borik asit çözeltisi ilave edildi. Kuvvetli karıştırma ve ısı etkisiyle 50-55 °C da damla damla katılan alkali metal hidroksit çözeltisi ile ortamın pH değeri 8-9 arasında ayarlandı. Homojen reaksiyon çözeltisi kuruluğa kadar buharlaştırılarak elde edilen katı maddeler çeşitli çözücülerde çözülüp açık havada kristallendirilmeye bırakılmıştır.

2.3.1.1.2 Alkali metal karbonatları ile yürütülen reaksiyonlar

Cs₂CO₃'ün kullanıldığı bu reaksiyonlarda (sezyum karbonat:borik asit:organik asit) 1:1:2 veya 1:2:4 stokiyometrik oranlarında tartılarak sulu çözeltileri hazırlandı. Organik asit çözeltisi üzerine yavaş yavaş borik asit çözeltisi eklendi. Karıştırmaya hızla devam edildi ve sonra katı halde Cs₂CO₃ ilave edilerek karıştırma işlemine atmosfer basıncında, 50-55 °C sıcaklıkta tamamı katı madde oluncaya kadar buharlaştırılıp, elde edilen katı madde uygun çözücülerde çözülüp açık havada kristallendirilmeye bırakılmıştır.

2.3.1.2 Susuz Çözücü Reaksiyonları

100 ml balon içine damıtılarak kullanılan asetonitril veya THF'e, reaksiyon denkleminde belirtilen stokiyometride önce NaBH₄ ilave edilmiştir.

Sonra organik bileşik bu karışıma eklenmiştir. Reaksiyonlar geri soğutucu düzeneği kullanılarak yapılmıştır. 12 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen karışımdaki çözücü döner vakumlu buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı madde değişik çözücülerde denenerek, farklı sıcaklıklarda kristallendirmeye bırakılmıştır.

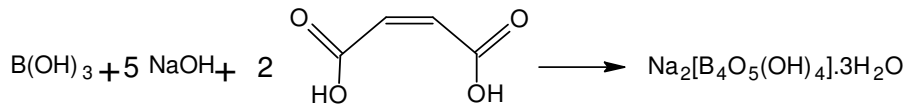
2.3.2 Katı hal reaksiyonu ile yapılan reaksiyon denemesi

Pyrex bir beher içine reaksiyon denkleminde belirtilen stokiometrik oranlarda katı maddeler tartılıp, havanda iyice öğütülerek ince toz karışım elde edilmiştir. Sonra açık havada bu toz karışım organik bileşenin erime noktasının biraz üstüne kadar doğrudan ısıtılmıştır. Isıtma sırasında H₂ gazı açığa çıkmıştır. Elde edilen katı madde, reaksiyona girmeyen bileşenleri uzaklaştırmak için uygun çözücüde yıkanmıştır. Katı maddenin uygun bir çözücüde çözünmesi sağlanarak kristallenmesi için açık havada bırakılmıştır.

2.4 Deneysel Bölüm

2.4.1 Alkali metal hidroksitleri ile yapılan denemeler

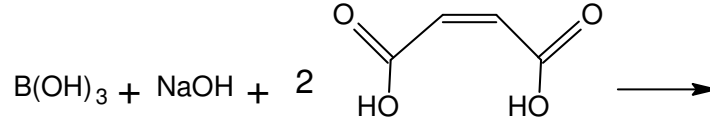
2.4.1.a B(OH)₃ ve NaOH'in Maleik Asit ile Reaksiyonu (Tinkalkonit yapı sentezi)



NaOH (0.05 mol, 2 g) ve B(OH)₃ (0.01 mol, 0.062 g) 10 ml su içinde çözülerek elde edilen çözelti üzerine maleik asidin (0,02 mol, 2,32 g)

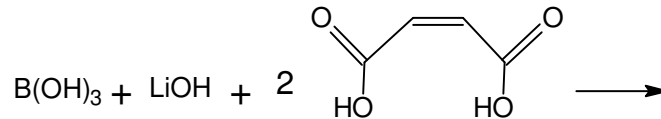
15 ml su içindeki çözeltisi damla damla eklenmiştir. Çözeltinin 47,2 °C'de son pH'sı 10,03 olarak ölçülmüştür. Çözelti 55°C'da 5 saat reaksiyona bırakılmıştır ve katı bir ürün elde edilmiştir. Ürün 20 ml su içinde tekrar çözülmüş ve oda koşullarında kristallenmeye bırakılmıştır (verim=%86).

2.4.1.b $B(OH)_3$ ve NaOH'in maleik asit ile reaksiyon denemesi

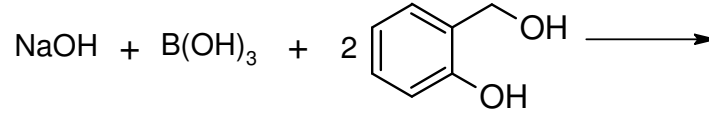


Reaktifleri 2.4.1.a ile aynı olan bu denemede stokiometri ve çalışma sıcaklığı değiştirilmiştir. Tüm bileşenler ayrı ayrı olmak üzere NaOH (0,05 mol; 2 g) 10 ml su içinde, maleik asit (0,1 mol; 11,6 g) 50 ml su içinde, borik asit ise (0,05 mol; 3,1 g) 40 ml su içinde çözüldü. Maleik asit çözeltisi üzerine borik asit çözeltisi damla damla ilave edilerek 5 dk karıştırıldı. Bu karışım üzerine NaOH çözeltisi damla damla eklenerek kuvvetli karıştırma ile reaksiyon çözeltisi 100 °C'a ayarlanarak tamamı katı olana kadar ısıtma ve karıştırma işlemine devam edildi. Başlangıçta şeffaf olan çözelti 75 dk sonra koyulaşarak macunsu kıvama dönüştü. Oluşan madde 120 °C'da 2 saat boyunca bekletildi ve açık sarı renkli katı madde elde edildi. Kristallendirme için değişik çözücülerde çözümlenip açık havada kristallendirmeye bırakıldı.

2.4.1.c $B(OH)_3$ ve LiOH'in Maleik Asit ile Reaksiyonu



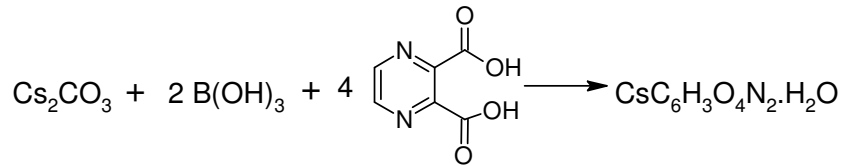
2.4.1.f B(OH)₃ ve NaOH'in 2-hidroksibenzilalkol ile reaksiyonu



10 ml su içinde NaOH (0,01 mol; 0,4 g) ve B(OH)₃ (0,01 mol; 0,62 g) çözüldü. Karışımın pH değeri 11,15 olarak ölçüldü. Aynı bir beher içinde 20 ml suda 2-hidroksibenzilalkol (0,02 mol; 2,48 g) çözüldü (pH=3,52). 2-hidroksibenzilalkol çözeltisi damla damla ilk hazırlanan çözeltiye ilave edildi. Son karışımın pH değeri 9,85 olarak ölçüldü. 12 damla derişik HCl ilave edildikten sonra karışımın pH'sı 7,55 (35,2 °C) olarak kaydedildi. Reaksiyon karışımı 50 °C'da ısıtılıp 7 saat süresince karıştırılarak düzenli pH ölçümü yapıldı. Yaklaşık olarak kalan 10 ml çözelti oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Oluşan katı maddeye değişik çözücüler kullanılarak kristallendirme işlemleri gerçekleştirildi.

2.4.2 Cs₂CO₃ ile yapılan denemeler

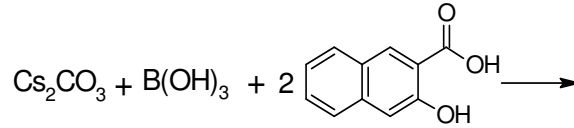
2.4.2.a Sezyum hidrojen pirazin monohidrat sentezi



20 ml su içinde pirazin 2,3-dikarboksilik asit (0,01 mol; 1,68g) çözüldü. Aynı bir beherde 10 ml su içinde borik asit (0,005 mol; 0,31 g) çözüldü ve hazırlanan pirazin 2,3-dikarboksilik asit çözeltisine damla damla eklendi Bu çözeltiye, Cs₂CO₃ (0,0025 mol; 0,882 g) kademeli olarak ilave edildiğinde ani

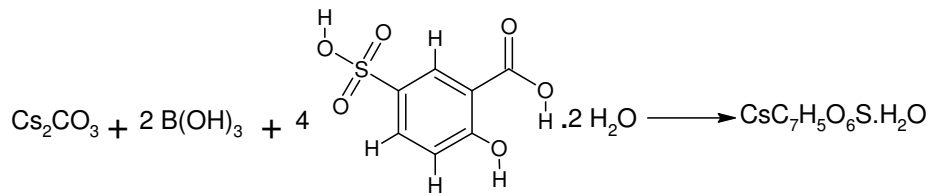
bir gaz çıkışı gözlemlendi. Reaksiyon çözeltisi 60 °C'da 5 saat boyunca karıştırıldıktan sonra katı ürün elde edildi. Katı madde 10 ml suda çözülerek oda sıcaklığında kristallendirmeye bırakıldı.

2.4.2.b $B(OH)_3$ ve Cs_2CO_3 'ün 3-hidroksinaftalin-2-karboksilik asit ile Reaksiyonu

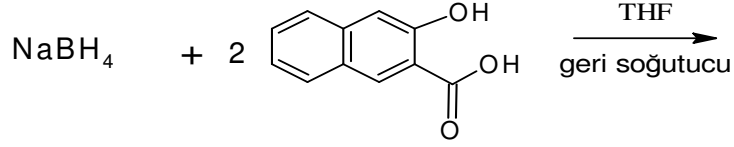


3-Hidroksinaftalin-2-karboksilik asit (0,01 mol; 1,88 g) $H_2O/MeOH$ (50ml, 2:3) çözeltisinde çözüldü. Ayrı bir beherde borik asitin (0,005 mol; 0,31 g) sulu çözeltisi (10 ml) hazırlandı. Borik asit çözeltisi daha sonra ilk çözeltiye damla damla eklendi ve 60 °C'da 5 dk boyunca karıştırıldı. Bu çözeltiye Cs_2CO_3 (0,005 mol; 1,764 g) yavaş yavaş ilave edildikten itibaren 5 dk içinde portakal renkli bulanık bir süspansiyon meydana geldi. Bu bulanıklık 10 dk içinde tekrar kayboldu. Reaksiyon çözeltisi 65 °C'da 5 saat boyunca karıştırıldıktan sonra geriye kalan 10 ml çözelti süzüldü ve açık havada kristallendirmeye bırakıldı.

2.4.2.c $B(OH)_3$ ve Cs_2CO_3 'ün 5-sülfosalisilik asit dihidrat ile reaksiyonu

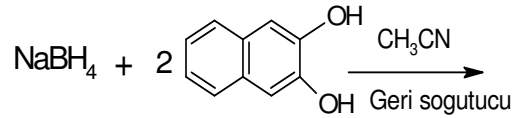


2.4.3.b *NaBH₄'ün 3-hidroksinaftalin-2-karboksilik asit ile reaksiyonu*



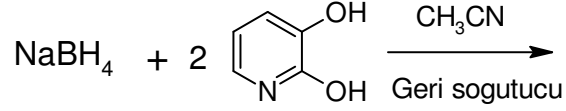
NaBH_4 (5 mmol; 0,19 g), THF (40 ml) içinde süspansiyon oluşturdu. Bu karışıma 3-hidroksinaftalin-2-karboksilik asit (0,01mol; 1,88g) yavaşca eklendi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu düzeneğinde karıştırılarak açık sarı renkli süspansiyon elde edildi. Karışım 2,5 saat karıştırılarak tüm NaBH_4 taneleri çözüldü. Reaksiyon karışımı daha sonra oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırmaya devam ettirildi ve krem renğinde süspansiyon oluştu. Çözücü buharlaştırılarak elde edilen krem rengi katı madde piridin /su (20 ml,1:1) içinde çözülüp buzdolabında kristallenmeye bırakıldı.

2.4.3.c *NaBH₄'ün naftalin-2,3-diol ile reaksiyonu*



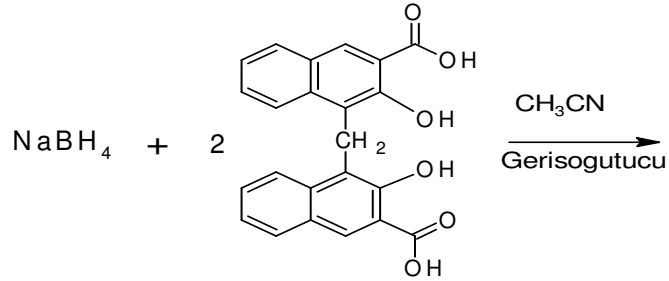
NaBH_4 (5 mmol; 0,19g) asetonitril (40 ml) içinde süspansiyon oluşturdu. Bu karışıma naftalin -2,3-diol (1 mmol; 1,60 g) yavaşca eklendi. Bu işlem sırasında 30 sn süren gaz çıkışı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı 5 saat boyunca geri soğutucuda karıştırıldığında bulanık beyaz renkli süspansiyon oluştu. Daha sonra çözücü uzaklaştırıldı ve beyaz katı madde elde edildi. Oluşan ürün piridin/su (20 ml,1:1) içinde çözüldüğünde açık pembe renk oluştu. Çözelti oda sıcaklığında kristallendirmeye bırakıldı.

2.4.3.d NaBH_4 'ün 2,3-dihidroksi piridin ile reaksiyonu



2,3-dihidroksi piridin (0,01 mol; 1,11 g) asetonitril (50 ml) içinde süspansiyon oluşturdu. Bu karışıma NaBH_4 (5 mmol; 0,19g) yavaşca eklendi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 2 saat boyunca karıştırıldığında tüm NaBH_4 taneleri çözüldü. Geri soğutucuda toplam 23 saat karıştırıldığında, açık kahve renkli süspansiyon elde edildi. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra oluşan ürün piridin/ H_2O (15 ml; 1:1) içinde çözüldü ve çözeltinin rengi yeşil-kahve renge dönüştü. Çözelti süzülerek buzdolabında kristallenmeye bırakıldı.

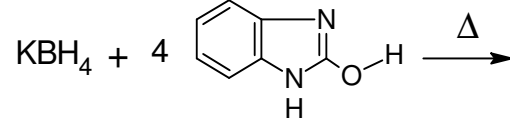
2.4.3.e NaBH_4 'ün Embonik Asit ile Reaksiyonu



NaBH_4 (5 mmol; 0,19 g) asetonitril (50 ml) içinde süspansiyon oluşturdu. Bu karışıma embonik asit (0,01 mol; 3,88 g) yavaşca eklendi. Reaksiyon karışımı geri soğutucuda 23 saat karıştırılarak açık sarı renkli süspansiyon elde edildi. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen sarı renkli katı madde piridin/ H_2O (20 ml; 1:1) içinde çözüldü. Çözelti oda sıcaklığında kristallendirmeye bırakıldı.

2.4.4 Katı hal sentezi

2.4.4.a KBH_4 'ün 2-hidroksibenzimidazol ile reaksiyonu



2- hidroksibenzimidazol (20 mmol;2,683 g) ve KBH_4 (0,05 mol;0,27 g) toz halde karıştırılarak sıcaklığı 200 °C'a yükseltildi. Hidrojen gazı çıkmaya başladığında sıcaklık 325 °C'a artırıldı. Bu sıcaklıkta 30 dk süresince ısıtma devam ederek koyu siyah renkli kömürsü bir madde elde edildi. Eriyik daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu. 2-hidroksibenzimidazol'ün fazlası toluende (10 ml) çözülüp 30 dk boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonra süzülüp havada kurutuldu. Metanol /asetonitrilde (15 ml; 1:2) tekrar çözülüp oda sıcaklığında kristallendirmeye bırakıldı.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Sentezlenen ürünler içinde tek kristal özelliği gösteren bileşiklerin yapıları X-ışını kristalografisi tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Tek kristal özelliği göstermeyen sentez ürünlerinin yapıları elementel analiz, NMR (^1H ve ^{13}C), FT-IR, LC-MSD teknikleri ile belirlenmeye çalışılmıştır.

3.1. Sulu Çözelti Reaksiyonları

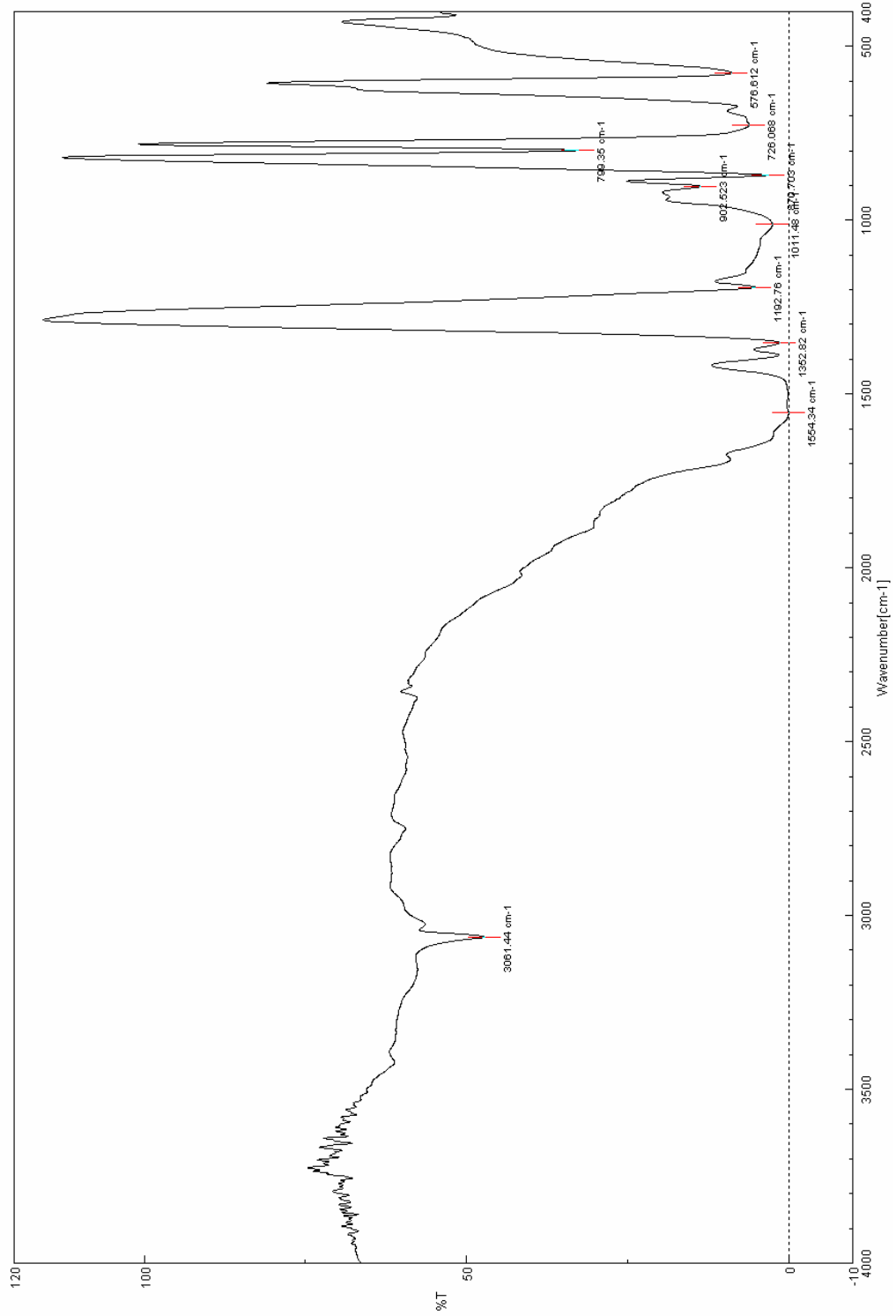
3.1.A Alkali Metal Hidroksitleri ile Yürütülen Reaksiyonlar

2.4.1.a $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4].3\text{H}_2\text{O}$ Kristali Hakkında Tartışmalar

$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4].3\text{H}_2\text{O}$ bileşiği, NaOH, $\text{B}(\text{OH})_3$ ve maleik asidin belirli pH da su içinde çözülerek tepkimeye sokulmasıyla elde edilmiştir.

FT-IR Spektrumu Değerlendirilmesi

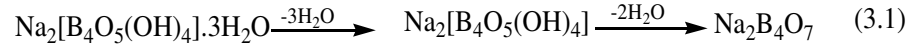
$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4].3\text{H}_2\text{O}$ bileşiği için 3061 cm^{-1} 'de bir O-H gerilme titreşimi görülmektedir. B-O gerilme titreşimi ise 1352 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir (Şekil 3.1).



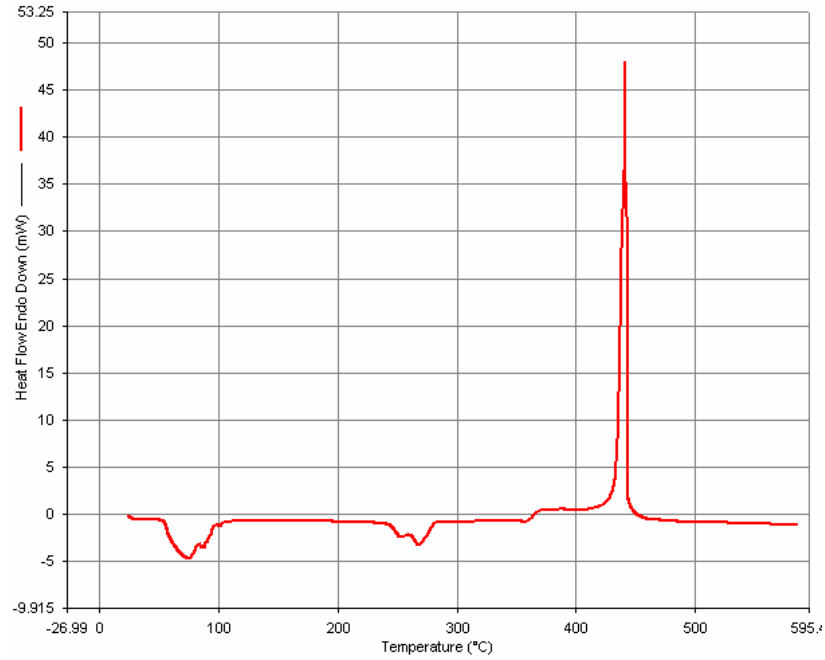
Şekil 3.1 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

DSC Diyagramının Değerlendirilmesi

DSC verilerine göre (Şekil 3.2) iki endotermik ve bir ekzotermik pik gözlenmektedir. Endotermik piklerden ilki 75 °C, ikincisi 270 °C civarında, ekzotermik pik ise 430 °C civarında tespit edilmiştir. İlki daha yoğun olan endotermik pikler dehidrasyon ve amorf faz olan Na₂B₄O₇ oluşumu ile ilişkilendirilebilir.



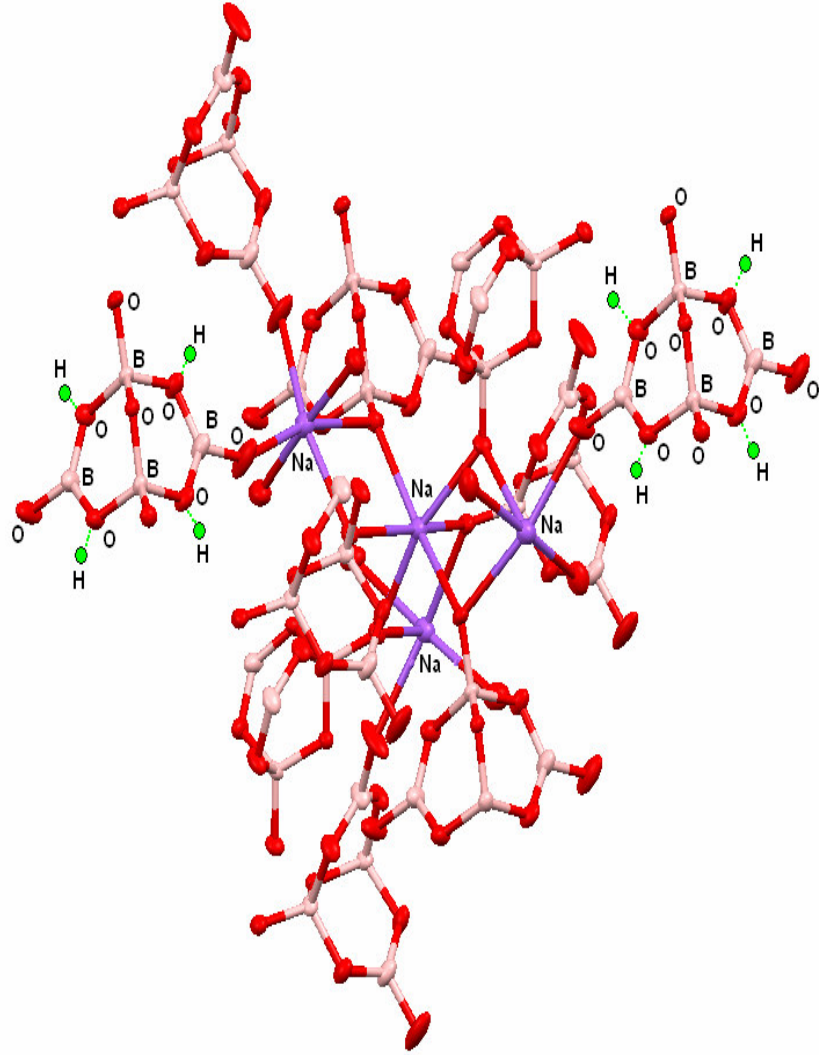
DSC verileri, yukarıda (3.1)'de verilen mekanizma ile büyük bir uyum göstermektedir. Isıtma ile ilk basamakta üç su molekülü kaybolmakta, ikinci basamakta ise hidroksil grupları uzaklaşmaktadır.



Şekil 3.2 Na₂[B₄O₅(OH)₄].3H₂O kristalinin DSC diyagramı

X Işını Kristalografisi

Aşağıda $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin X-Işını ORTEP Diyagramı verilmiştir (Şekil 3.3). Bileşiğin bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.3 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristali X-ışını yapısı

Çizelge 3.1 Na₂[B₄O₅(OH)₄].3H₂O kristali atomlararası bağ uzunlukları

ATOM1	ATOM2	UZUNLUK (Å)	ATOM1	ATOM2	UZUNLUK (Å)
Na1	O9	2.449(7)	Na3	O5	2.493(5)
Na1	O6	2.452(7)	Na4	O24	2.448(6)
Na1	O10	2.456(5)	Na4	O23	2.449(6)
Na1	O31	2.462(5)	Na4	O13	2.452(7)
Na1	O1	2.490(5)	Na4	O11	2.462(5)
Na1	O2	2.498(5)	Na4	O12	2.494(5)
Na1	Na2	3.670(3)	Na4	O4	2.497(5)
Na2	O2	2.440(4)	O1	B3	1.446(7)
Na2	O3	2.444(5)	O2	B9	1.444(7)
Na2	O1	2.445(4)	O3	B7	1.433(8)
Na2	O5	2.446(4)	O4	B4	1.435(7)
Na2	O4	2.448(4)	O5	B8	1.437(8)
Na2	O12	2.448(5)	O10	B12	1.376(8)
Na2	Na3	3.665(3)	O11	B1	1.375(8)
Na2	Na4	3.673(4)	O12	B2	1.441(7)
Na3	O7	2.446(6)	O13	B5	1.384(10)
Na3	O8	2.447(6)	O14	B9	1.450(8)
Na3	O29	2.459(5)	O14	B8	1.459(6)
Na3	O33	2.466(6)	O15	B4	1.454(6)
Na3	O3	2.491(4)	O15	B3	1.456(7)
O29	B11	1.373(8)	O16	B2	1.446(8)
O29	Na3	2.459(5)	O16	B7	1.467(7)
O30	B11	1.372(9)	O20	B1	1.364(10)
O30	B7	1.500(7)	O20	B7	1.490(7)
O31	B6	1.382(7)	O21	B11	1.353(9)
O31	Na1	2.462(5)	O21	B2	1.496(6)
O32	B12	1.356(8)	O22	B1	1.354(9)
O32	B9	1.499(7)	O22	B2	1.505(7)
O33	B10	1.371(9)	O19	B6	1.363(7)
B5	O26	1.347(9)	O19	B4	1.490(7)
B5	O18	1.374(7)	O17	B6	1.353(8)
B6	O19	1.363(7)	O17	B3	1.496(7)
B7	O16	1.467(7)	O18	B5	1.374(7)
B7	O20	1.490(7)	O18	B3	1.487(8)
B8	O14	1.459(6)	B4	O15	1.454(6)
B8	O27	1.493(7)	B4	O26	1.512(8)
B10	O25	1.355(9)	B2	O22	1.505(7)
B10	O33	1.371(9)	O25	B10	1.355(9)
B11	O30	1.372(9)	O25	B8	1.499(8)
B12	O32	1.356(8)	O26	B5	1.347(9)
O27	B12	1.367(7)	O27	B8	1.493(7)
O28	B10	1.362(7)	O28	B9	1.502(8)

Çizelge 3.2 Na₂[B₄O₅(OH)₄].3H₂O kristali atomlar arası bağ açıları

ATOM1	ATOM2	ATOM3	AÇI	ATOM1	ATOM2	ATOM3	AÇI
O9	Na1	O6	175.2(2)	O3	Na2	Na4	126.26(13)
O9	Na1	O10	93.9(3)	O1	Na2	Na4	126.13(15)
O6	Na1	O10	89.0(3)	O5	Na2	Na4	98.26(13)
O9	Na1	O31	88.4(2)	O4	Na2	Na4	42.56(12)
O6	Na1	O31	94.0(3)	O12	Na2	Na4	42.48(11)
O10	Na1	O31	113.44(19)	Na3	Na2	Na4	119.94(8)
O9	Na1	O1	92.46(19)	Na1	Na2	Na4	119.96(8)
O6	Na1	O1	84.17(18)	O7	Na3	O8	175.5(2)
O10	Na1	O1	81.91(16)	O7	Na3	O29	93.8(3)
O31	Na1	O1	164.55(19)	O8	Na3	O29	88.7(2)
O9	Na1	O2	84.01(18)	O7	Na3	O33	88.2(3)
O6	Na1	O2	92.22(18)	O8	Na3	O33	94.2(3)
O10	Na1	O2	164.53(19)	O29	Na3	O33	113.2(2)
O31	Na1	O2	81.87(16)	O7	Na3	O3	84.14(18)
O1	Na1	O2	82.87(15)	O8	Na3	O3	92.42(17)
O9	Na1	Na2	87.71(15)	O29	Na3	O3	164.8(2)
O6	Na1	Na2	87.53(15)	O33	Na3	O3	81.83(17)
O10	Na1	Na2	123.34(15)	O7	Na3	O5	92.28(19)
O31	Na1	Na2	123.22(15)	O8	Na3	O5	84.39(19)
O1	Na1	Na2	41.48(10)	O29	Na3	O5	81.94(18)
O2	Na1	Na2	41.39(10)	O33	Na3	O5	164.83(18)
O2	Na2	O3	85.28(16)	O3	Na3	O5	83.14(16)
O2	Na2	O1	85.01(15)	O7	Na3	Na2	87.61(15)
O3	Na2	O1	107.61(17)	O8	Na3	Na2	87.88(15)
O2	Na2	O5	163.44(18)	O29	Na3	Na2	123.50(17)
O3	Na2	O5	85.10(16)	O33	Na3	Na2	123.34(14)
O1	Na2	O5	85.09(15)	O3	Na3	Na2	41.53(12)
O2	Na2	O4	85.01(15)	O5	Na3	Na2	41.61(10)
O3	Na2	O4	85.08(16)	O24	Na4	O23	175.4(2)
O1	Na2	O4	163.12(17)	O24	Na4	O13	88.6(3)
O5	Na2	O4	107.54(15)	O23	Na4	O13	94.3(3)
O2	Na2	O12	107.33(16)	O24	Na4	O11	94.0(2)
O3	Na2	O12	163.21(17)	O23	Na4	O11	88.2(2)
O1	Na2	O12	84.98(17)	O13	Na4	O11	113.4(2)
O5	Na2	O12	84.97(16)	O24	Na4	O12	84.24(17)
O4	Na2	O12	85.04(16)	O23	Na4	O12	92.50(17)
O2	Na2	Na3	126.47(15)	O13	Na4	O12	81.95(18)
O3	Na2	Na3	42.52(11)	O11	Na4	O12	164.6(2)
O1	Na2	Na3	98.47(12)	O24	Na4	O4	92.15(19)
O5	Na2	Na3	42.58(12)	O23	Na4	O4	84.17(19)
O4	Na2	Na3	98.40(12)	O13	Na4	O4	164.83(19)
O12	Na2	Na3	126.21(13)	O11	Na4	O4	81.70(18)
O2	Na2	Na1	42.60(11)	O12	Na4	O4	83.05(16)
O3	Na2	Na1	98.55(13)	O24	Na4	Na2	87.66(15)
O1	Na2	Na1	42.42(11)	O23	Na4	Na2	87.72(15)
O5	Na2	Na1	126.19(13)	O13	Na4	Na2	123.44(15)
O4	Na2	Na1	126.27(13)	O11	Na4	Na2	123.19(17)
O12	Na2	Na1	98.24(13)	O12	Na4	Na2	41.52(12)

Çizelge 3.2 (devam)

ATOM1	ATOM2	ATOM3	AÇI	ATOM1	ATOM2	ATOM3	AÇI
B3	O1	Na1	119.7(3)	B11	O30	B7	120.5(5)
Na2	O1	Na1	96.10(16)	B6	O31	Na1	151.7(4)
B9	O2	Na2	135.5(4)	B12	O32	B9	120.3(5)
B9	O2	Na1	119.6(3)	B10	O33	Na3	151.4(4)
Na2	O2	Na1	96.01(16)	O26	B5	O18	123.4(6)
B7	O3	Na2	134.9(3)	O26	B5	O13	119.9(6)
B7	O3	Na3	119.9(3)	O18	B5	O13	116.7(6)
Na2	O3	Na3	95.94(17)	O17	B6	O19	123.6(5)
B4	O4	Na2	135.5(4)	O17	B6	O31	119.4(5)
B4	O4	Na4	119.3(4)	O19	B6	O31	116.9(6)
Na2	O4	Na4	95.92(17)	O3	B7	O16	112.2(5)
B8	O5	Na2	135.3(4)	O3	B7	O20	109.2(5)
B8	O5	Na3	119.8(3)	O16	B7	O20	108.4(4)
Na2	O5	Na3	95.81(17)	O3	B7	O30	111.8(5)
B12	O10	Na1	151.5(4)	O16	B7	O30	108.4(4)
B1	O11	Na4	151.3(5)	O20	B7	O30	106.7(4)
B2	O12	Na2	135.6(4)	O5	B8	O14	112.2(5)
B2	O12	Na4	119.6(3)	O5	B8	O27	108.9(5)
Na2	O12	Na4	95.99(17)	O14	B8	O27	108.7(4)
B5	O13	Na4	152.1(4)	O5	B8	O25	111.7(4)
B9	O14	B8	112.2(4)	O14	B8	O25	108.5(5)
B4	O15	B3	112.1(4)	O27	B8	O25	106.6(5)
B2	O16	B7	112.3(4)	O2	B9	O14	112.4(5)
B1	O20	B7	117.5(5)	O2	B9	O32	111.0(4)
B11	O21	B2	116.9(5)	O14	B9	O32	109.3(5)
B1	O22	B2	120.3(5)	O2	B9	O28	108.2(5)
O22	B1	O20	122.8(5)	O14	B9	O28	108.7(4)
O22	B1	O11	119.5(7)	O32	B9	O28	107.1(5)
O20	B1	O11	117.7(7)	O25	B10	O28	123.3(6)
B6	O19	B4	116.5(5)	O25	B10	O33	119.5(5)
B6	O17	B3	120.2(4)	O28	B10	O33	117.2(7)
B5	O18	B3	116.4(5)	O21	B11	O30	123.0(5)
O4	B4	O15	112.4(5)	O21	B11	O29	118.3(6)
O4	B4	O19	109.0(5)	O30	B11	O29	118.7(6)
O15	B4	O19	109.0(4)	O32	B12	O27	122.9(5)
O4	B4	O26	110.8(4)	O32	B12	O10	119.5(5)
O15	B4	O26	108.4(5)	O27	B12	O10	117.6(6)
O19	B4	O26	107.1(5)	O1	B3	O17	111.1(4)
O12	B2	O16	112.4(5)	O15	B3	O17	108.8(4)
O12	B2	O21	108.4(4)	O18	B3	O17	107.5(5)
O16	B2	O21	109.1(4)	B10	O25	B8	120.7(4)
O12	B2	O22	111.0(5)	B5	O26	B4	120.4(4)
O16	B2	O22	109.0(4)	B12	O27	B8	117.1(5)
O21	B2	O22	106.7(4)	B10	O28	B9	116.3(5)
O1	B3	O15	111.8(4)	B11	O29	Na3	151.1(5)
O1	B3	O18	108.4(5)	O15	B3	O18	109.1(4)
Na3	Na2	Na1	120.10(9)	O4	Na4	Na2	41.52(11)
O2	Na2	Na4	98.30(13)	B3	O1	Na2	135.0(3)

$B(OH)_3$ 'in ve özellikle de $[B(OH)_4]^-$ anyonunun birçok alkol ve organik asitlerle tepkimesinde, karışımın pH değerinin yaklaşık olarak 7-9 aralığında olması gerektiği ve bu şekilde istenen borat ürünlerinin sentezlenebildiği bilinmektedir. Daha önce borik asitin, KOH ve maleik asit ($C_4H_4O_4$) ile tepkimesi sonucu $[K_2(C_4H_2O_4)B(OH)_3]$ bileşiğinin yaklaşık olarak pH=8'de oluştuğu bildirilmiştir⁽¹⁰⁾. Yine aynı çalışmada KOH yerine NaOH kullanılarak pH değeri 7,5 iken gerçekleştirilen tepkimede borun reaksiyona girmediği bildirilmiştir.

Bu çalışmalar referans alınarak NaOH, $B(OH)_3$ ve maleik asidin değişik stokiometrik oranları kullanılıp, 50 °C'da pH değerinin 10 olduğu bir tepkime ortamı sağlanarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucu mineral adı "Tinkalkonit" olarak bilinen $Na_2[B_4O_5(OH)_4].3H_2O$ formülüne sahip tek kristal elde edilmiştir. Bu reaksiyon şartlarında organik grubun reaksiyona girmediği görülmüştür.

$Na_2[B_4O_5(OH)_4].3H_2O$ formülüne sahip olan bileşik ilk olarak Giacobazzo ve arkadaşları⁽¹⁶⁾ tarafından bildirilmiştir. Ancak diğer bir kristalografik çalışmada tinkalkonit olarak bilinen bileşiğin $Na_2[B_4O_5(OH)_4].2,667H_2O$ olarak formüle edilmesinin daha doğru olacağı ifade edilmiştir⁽³²⁾. Ancak bileşik için yapılan bu formülasyon bilim dünyasında pek kabul görmemiştir^(9,33-37). Bununla birlikte son yıllarda bu bileşik üzerinde yapılan birçok kristalografik çalışmada yapıda yer alan bir su molekülünün neden olduğu karışıklıktan dolayı tinkalkonit olarak bilinen bileşiğin doğru formülünün aslında $Na_2[B_4O_5(OH)_4].2,667H_2O$ olması gerektiği konusunda bir mütabakat oluşmuştur⁽³⁸⁾.

Bileşimin kristal yapısı incelendiğinde, sodyum katyonlarının ve borat anyonunun çeşitli elektrostatik etkileşimlerle bir arada tutulduğu kristal örgüden oluştuğu görülmektedir. Bunlar, çoğunlukla su moleküllerinin ortaklanmamış elektronları, hidroksil gruplarının oksijen atomları, sodyum katyonları ve bazı hidrojen bağı etkileşimlerini kapsar. Diğer bir ifadeyle yapı basit olarak bozuk düzgün sekizyüzlü $[\text{NaO}_6]$ iskeletinin boşluklarına yerleşmiş olan $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ polianyonlarından oluşmuştur. Her bir sodyum katyonunun koordinasyonu kendine has özelliktedir. Bazı sodyum katyonları oktahedral koordinasyon gösterirken, bazıları ise beşli koordinasyon gösterdiği görülmektedir. Üçgen çift piramit koordinasyon yapan sodyum atomlarının herbiri iki oksijen atomuyla (iki su molekülünden) köprü oluşturmuştur. Son yıllarda bu yapının kristalografik araştırmaları sonucunda en iyi formülasyonunun $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2,667\text{H}_2\text{O}$ yerine $\text{Na}_6[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ olması gerektiği bildirilmiştir⁽³⁸⁾. Na-O bağı uzunlukları 2.440(4)-2.491(4) Å arasında değişmektedir. B-O mesafesi ise 1.353 Å ile 1.512(8) Å aralığında, değiştiği görülmektedir.

2.4.1.b Deneme Sonuçlarının Değerlendirmesi

Bu deneme, borik asit : sodyum hidroksit : maleik asidin 1:1:2 stokiyometrik oranlarında atmosferik ortamda ve 120 °C sıcaklıkta sulu çözelti reaksiyonu yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ham katı kristallendirmek üzere piridinde çözülüp kristallenmeye bırakılmıştır. Elementel analiz sonucuna göre N atomunun varlığı tespit edilmiştir (Çizelge 3.3.) Ayrıca bileşimin FT-IR spektrumunda (EK.1) 1686 cm^{-1} 'de gözlenen

bandın C=O gerilmesine ait olduğu düşünülmektedir. Ancak beklenen bileşiğin oluşmadığı görülmektedir.

Çizelge 3.3 Alkali Metal Hidroksitleri ile Yürütülen Sulu Çözelti Reaksiyonları (2.4.1.b-e) için elementel analiz sonuçları

Deneme No		2.4.1.b	2.4.1.c	2.4.1.d	2.4.1.e
Beklenen Yapı		$NaBC_8H_4O_8$	$LiBC_8H_4O_8$	$NaBC_{14}O_{12}H_8S_2$	$KBC_{14}H_8S_2O_{12}$
%C	Deneysel	54,81	33,52	35,48	34,58
	Teorik	36,68	39,08	36,07	34,86
%H	Deneysel	5,18	2,67	1,64	1,37
	Teorik	1,54	1,63	1,73	1,67
%N	Deneysel	7,00	-	-	-
	Teorik	-	-	-	-
%S	Deneysel	-	-	14,09	13,66
	Teorik	-	-	13,76	13,29

2.4.1.c-e denemelerinin değerlendirilmesi

Şarj edilebilir piller için, organik maddelerin alkali metal tuzları ile ilgili literatürde alkali metal bis oxalato borat tuzlarının vakum ortamında gerçekleştirilen sentezleri bildirilmiştir⁽²⁴⁾.

Sentez reaksiyonlarında, bu çalışma referans alınmıştır. Reaksiyonlar, borik asit: MOH (M: Li, Na, K): organik bileşiğin (1:1:2) oranlarında, sulu çözeltide, diğer denemelerden farklı olarak daha yüksek sıcaklıklarda (120 °C) yürütülmüş, 0,65 bar vakum basıncında 24 saat bekletilerek deney sonuçlandırılmıştır.

2.4.1.c Deneme Sonuçlarının Değerlendirmesi

FT-IR Spektrumu (EK.2) incelendiğinde 3423 cm^{-1} de gözlenen oldukça geniş bir O-H bandının varlığı, elde edilen maddenin neme duyarlı olduğu ve yapıya su molekülünün bağlanmış olabileceğini göstermektedir. Bu konuda literatürde de lityum tuzlarının oldukça fazla nem çekici özelliğe sahip olduğu bildirilmektedir⁽²⁴⁾. Yine 1733 cm^{-1} de gözlenen bandın C=O gerilmesine ait olduğu görülmektedir. Kaba formülü $\text{LiBC}_8\text{H}_8\text{O}_8$ olarak beklenen ürün için elementel analiz sonuçları incelendiğinde yapıya su molekülünün bağlanmasıyla elde edilecek teorik sonucun deneysel sonuca yakın olduğu görülmektedir.

2.4.1.d Deneme Sonuçlarının Değerlendirmesi

Kaba formülü $\text{NaBC}_{14}\text{O}_{12}\text{H}_8\text{S}_2$ olarak beklenen sonuç ürün için elementel analiz sonuçları (Çizelge 3.3) incelendiğinde deneysel sonuca göre hesaplanan değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. FT-IR spektrumunda (EK.3) karakteristik bantlar beklenen aralıklarda gözlenmiştir (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 Alkali Metal Hidroksitleri ile Yürütülen Sulu Çözelti Reaksiyonları
(2.4.1.d-e) için FT-IR sonuçları

		2.4.1.d	2.4.1.e
	Tablo Değeri	Gözlenen Bant Değeri	Gözlenen Bant Değeri
(R-SO ₂ -OH grubu S=O gerilmesi)	1250-1160	1165	1165
Aromatik (C-H) düzlem dışı eğilme	2000-1600	1674 1612	1614
O-H	3200-3600	3511	3220
B-O	1380-1310	1330	1330
C-O	1300-1000	1125 1265	1030 1096 1170

2.4.1.e Deneme Sonuçlarının Değerlendirmesi

Kaba formülü $KBC_{14}H_8S_2O_{12}$ olarak beklenen sonuç ürün için elementel analiz sonuçları incelendiğinde deneysel sonuca göre hesaplanan değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. FT-IR Spektrumu (EK.4) incelendiğinde, karakteristik piklerin beklenen aralıkta çıkması ve elementel analiz sonucundan elde edilen değerlerin birlikte değerlendirilmesi ile 2.4.1.d denemesine benzer olarak bu denemede de borun yapıya bağlanmış olduğu düşünülmektedir.

2.4.1.f Deneme Sonuçlarının Değerlendirmesi

Bu deneme borik asit:sodyum hidroksit ve 2-hidroksi benzil alkolün 1:1:2 stokiyometrik oranlarında, 50 °C sabit sıcaklıkta ve reaksiyon ortam pH'sının derişik HCl ile 7,55 değerine getirilmesi ile gerçekleştirilmiştir

Elementel analiz sonuçları (Çizelge 3.5) ve FT-IR Spektrumu (EK.5) değerlendirildiğinde organik grubun olmadığı görülmektedir.

Çizelge 3.5 Alkali Metal Hidroksiti ile Yürütülen Sulu Çözelti Reaksiyonu (2.4.1.f) İçin Elementel Analiz Sonuçları

Deneme No	2.4.1.f	
Beklenen Yapı	NaBC ₁₄ H ₁₂ O ₄	
%C	Deneysel	1,558
	Teorik	60,476
%H	Deneysel	5,618
	Teorik	4,35

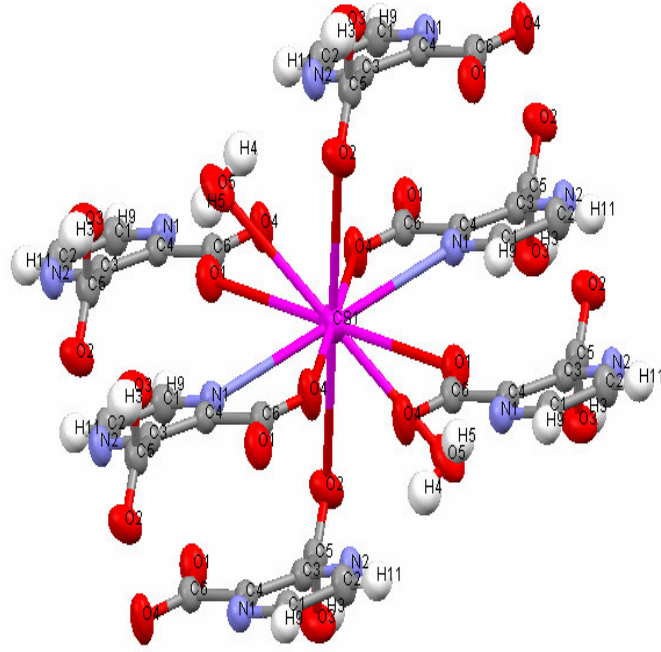
3.1.B Cs₂CO₃ ile Yürütülen Reaksiyonlar

2.4.2.a CsC₆H₃O₄N₂.H₂O Kristali Hakkında Tartışmalar

CsC₆H₃O₄N₂.H₂O bileşiği, Cs₂CO₃, B(OH)₃ ve pirazin 2,3- dikarboksilik asidin 60 °C'da su içinde çözülerek tepkimeye sokulmasıyla elde edilmiştir (verim=%87).

X Işını Kristalografisi

Aşağıda CsC₆H₃O₄N₂.H₂O bileşiğinin X-ışını ORTEP Diyagramı verilmiştir (Şekil 3.4). Bileşiğin bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 3.6 ve 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.4 CsC₆H₃O₄N₂.H₂O kristali x-ışını yapısı

Solvatize olmuş bileşiğin asimetrik birimi, bir sezyum katyonu, bir pirazin-2,3-dikarboksilat anyonu ve bir su molekülü içerir. Bileşiğin kristal örgüsü incelendiğinde, pirazin-2,3-dikarboksilat anyonunun üç sezyum katyonuna bağlanmış olduğu; sezyum katyonunun ise, hem N ve hem de O atomlarını kullanarak koordine olmuş olan iki anyon ile; sadece O atomları ile koordine olan dört anyon olmak üzere toplam altı anyon ile çevrilir. Ayrıca her bir sezyum atomu iki su molekülü ile koordine olarak koordinasyon sayısını 10'a çıkarmıştır. İç koordinasyon küresi sekiz oksijen atomunu (O1, O3, O7, O9, O1A, O3A, O7A ve O9A), iki azot atomu (N1 ve N1A) ile birlikte bulundurur. Cs-O mesafeleri 3.099 Å'dan (O7 için) 3.653 Å'a (O1 için, bu

değer aşırı uzun olup sınır bölgesi olarak düşünülebilir) kadar geniş bir aralığı kapsamaktadır. Bu mesafeler literatürde verilen uzunluklar ile uyumludur^(39,40).

Çizelge 3.6 CsC₆H₃O₄N₂.H₂O kristaline ait bağ uzunlukları

Atom 1	Atom2	Uzunluk,Å	Atom 1	Atom2	Uzunluk,Å
C1	H9	0.940	CS1	O4	3.099
C1	C2	1.384	N1	C4	1.338
C2	H11	0.940	N1	C1	1.325
C4	C3	1.387	N2	C3	1.336
C5	C3	1.509	N2	C2	1.333
C6	C4	1.511	O1	CS1	3.653
CS1	O5	3.372	O1	C6	1.226
CS1	N1	3.188	CS1	O2	3.250
CS1	O1	3.653	O2	CS1	3.250
O2	CS1	3.250	O3	H3	0.826
O2	C5	1.200	O3	C5	1.305
O4	C6	1.268	O5	H5	0.637
O5	H4	0.790			

Çizelge 3.7 CsC₆H₃O₄N₂.H₂O kristaline ait bağ açıları

Atom 1	Atom2	Atom3	Açı
N1	C5	C6	120.83(14)
O7	C3	C5	115.22(14)
O1	C3	C5	118.74(16)
O1	C3	O7	125.99(15)
O5	C1	C6	112.20(14)
O3	C1	C6	121.64(15)
O3	C1	O5	125.96(17)
C11	N3	C6	116.76(15)
C9	N1	C5	117.23(15)
C6	C5	C3	121.66(14)
N3	C6	C5	121.82(14)
N3	C6	C1	113.28(14)
C5	C6	C1	124.89(13)
N1	C9	C11	121.83(15)
N3	C11	C9	121.40(15)
N1	C5	C3	117.39(15)

2.4.2.b ve 2.4.2.c denemelerinin değerlendirilmesi

Bu grupta yapılan reaksiyon denemeleri için, literatürde yapılan çalışmalar referans alınmıştır ^(29,41). Cs₂CO₃, borik asit ve organik grubun (1:1:2) ve (1:1:4) stokiyometrik oranlarında, 60 °C ve sulu ortamda reaksiyona katılması sonucu denemeler gerçekleştirilmiştir.

2.4.2.b. Deneme Sonuçlarının Yorumlanması

Çizelge 3.8 Cs₂CO₃ ile Yürütülen Sulu Çözelti Reaksiyonları (2.4.2.b-c) için elementel analiz sonuçları

Deneme No	Beklenen Yapı	%C		%H		%S	
		Deney	Teorik	Deney	Teorik	Deney	Teorik
2.4.2.b	CsBC ₂₂ H ₁₂ O ₆	38,07	51,20	2,99	2,34	-	-
2.4.2.c	CsBC ₁₄ H ₆ O ₁₂ S ₂	22,62	29,19	1,71	1,39	8,22	11,13

Kaba formülü CsBC₂₂H₁₂O₆ olarak beklenen bileşiğin deneysel sonuç ile uyum göstermediği görülmüştür (Çizelge 3.8). Bununla birlikte 2.4.2.a sentezinden elde edilen kristal yapıya benzer olarak bir sezyum tuzunun olduğu düşünülmektedir. FT-IR Spektrumu (EK.6) incelendiğinde, 3295 cm⁻¹'de gözlenen geniş bandın karakteristik O-H gerilmesine ait olduğu ve bu yüzden sezyum tuzunun kristal suyu ihtiva ettiği tahmin edilmektedir.

2.4.2.c. Deneme Sonuçlarının Yorumlanması

Bu reaksiyon, sezyum karbonat, borik asit ve 5 sülfosalisilik asidin (1:2:4) stokiyometrik oranlarında denenmiştir. Elementel analiz (Çizelge 3.8)

ve FT-IR (EK.7) sonuçlarının beraberce değerlendirilmesi sonucu elde edilen maddenin yine bir sezyum tuzu olduğu tahmin edilmektedir. FT-IR Spektrumunda 3112 cm^{-1} 'de gözlenen geniş bir O-H bandı, bu bileşiğin yapısında su molekülünün olabileceğini düşündürmektedir.

3.2 Susuz Çözelti Reaksiyonları

Bishop ve arkadaşlarının⁽²³⁾ yaptıkları çalışmalarda, NaBH_4 'ün fenol, trans-sikloheksan-1,2 diol ve mandelik asitin 1:4 ve 1:2 stokiyometrik oranları kullanılarak, CH_3CN veya THF çözücülerinde tepkimeleri incelenmiştir. Bu tepkimeler sonucu elde edilen tek kristal yapılarında sodyum destekli borat esterlerinin oluştuğu bildirilmiştir.

Alkış⁽¹⁰⁾ tarafından gerçekleştirilen çalışmada NaBH_4 ile 1-hidroksinaftalin-2-karboksilik asit reaksiyonu (1:2 stokiyometrik oranlarında) THF çözücüsü kullanılarak yapılmış ve $[\text{Na}(\text{py})][\{\text{OCO}(\text{Ph})_2\text{O}\}_2\text{B}]$ bileşiği sentezlenmiştir. Literatürde NaBH_4 'ün diol, triol veya polialkollerle olan tepkimelerinde kullanılan en yaygın çözücünün genellikle THF olduğu bildirilmiştir^(23,42-46).

Bu çalışmalar referans alınarak THF içindeki aşağıdaki reaksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir.

2.4.3.a. Deneme Sonuçlarının Yorumlanması

Bileşiğe ait kütleye spektrumu (EK.8) incelendiğinde kararlı bir iyon olan borat anyonuna, $B(OCOR)_2^-$, ait bir grubun olmadığı, aynı şekilde sodyum katyonunun molekülden ayrıldığına dair bir bulguya rastlanamamıştır.

FT-IR (EK.9) spektrumu incelendiğinde 3200 ve 3600 cm^{-1} 'de gözlenen keskin bantların muhtemelen bileşiğin havaya duyarlı olmasından dolayı bozunmuş olabileceği veya bir sodyum tuzunun kristal su molekülü ile koordinasyon yapmış olabileceği düşünülebilir.

2.4.3.b. Deneme Sonuçlarının Yorumlanması

Bileşiğin kütle spektrumunda (EK.10) beklenen piklerin olmadığı görülmektedir. FT-IR Spektrumunda (EK.11) 3356 cm^{-1} 'de gözlenen bant, reaksiyon ürününün nem kapmış olabileceğini göstermektedir. Bileşiğe ait 1H -NMR (EK.12) ve ^{13}C -NMR (EK.13) spektrumları incelendiğinde başlangıç maddesine ait piklerin olduğu görülmektedir. Bu verilerin ışığında reaksiyon ürününün muhtemel bir sodyum tuzu veya başlangıç maddesi olma ihtimali yüksektir.

2.4.3.c. Deneme Sonuçlarının Yorumlanması

Kütle Spektrumu (EK.14) verilerine göre kararlı borat anyonunun varlığına dair bir bulguya rastlanamamıştır. Bileşiğe ait 1H -NMR(EK.15) ve ^{13}C -NMR (EK.16) spektrumları incelendiğinde organik gruba ait pikler görülmektedir. IR Spektrumu (EK.17) incelendiğinde 3493 cm^{-1} 'de görülen

geniş bantın O-H gerilmesinden kaynaklı olduğu göz önünde bulundurulursa, reaksiyon ürününün bozunmuş olabileceği düşünülebilir.

2.4.3.d Denemesi Sonuçlarının Yorumlanması

Kütle Spektrumu (EK.18) sonuçlarına göre beklenen pikler tespit edilememiştir. FT-IR Spektrumu (EK.19) incelendiğinde, 3164 cm^{-1} 'de gözlenen geniş bantın O-H gerilmesine karşılık geldiği ve 1600 cm^{-1} 'de görülen bantların kullanılan başlangıç maddesinin C=N ve C=O bağlarının gerilmelerinden kaynaklanmış olabileceği düşünülerek tepkimenin gerçekleşmediği görülmüştür.

2.4.3.e Deneme Sonuçlarının Yorumlanması

Kütle ve FT-IR Spektrumlarının (EK.20 ve EK.21) beraberce değerlendirilmesiyle beklenen bileşiğe ait bulgulara rastlanamamıştır. Elde edilen deneysel verilerin muhtemelen başlangıç maddesi olan embonik asite ait olduğu tahmin edilmektedir.

3.3 Katı Hal Reaksiyonu ile Yapılan Denemenin Tartışması:

2.4.4.a Deneme Sonuçlarının Yorumlanması

Çizelge 3.9 (2.4.4.a) denemesi için elementel analiz sonuçları

Deneme No	Beklenen Yapı	%C		%H		%N	
		Deney	Teorik	Deney	Teorik	Deney	Teorik
2.4.4.a	$\text{KBC}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4$	55.0	57,74	4,45	3,46	18,69	19,23

Bu deneme, Soares ve arkadaşlarının⁽⁴⁷⁾ yaptığı katı hal reaksiyonu çalışması referans alınarak KBH_4 : 2-hidroksibenzimidazolün 1:4 stokiyometrik oranlarında ısıtılması suretiyle gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektrumu (EK.22) incelendiğinde 3175 cm^{-1} 'de gözlenen geniş bandın O-H gerilmesine karşılık geldiği ve reaksiyon ürününün yapısında muhtemelen su molekülünün olduğunu düşündürmektedir. 1459 ve 1691 cm^{-1} 'de gözlenen bantların sırasıyla B-N ve C=N gerilmesine ait olduğu görülmektedir.

Elementel analiz (Çizelge 3.9) ve FT-IR spektrum sonuçlarına göre yapıda organik grubun varlığı tespit edilmekle birlikte muhtemel bir tetrakis borat yapısının oluştuğuna dair kesin bir bulguya rastlanılamamıştır.

4.SONUÇ

1. Atmosferik ve düşük sıcaklıkta sulu çözeltilerde borik asitin, diol, hidroksikarboksilik asit veya dikarboksilik asit içeren organik bileşikler ile bazik ortamda reaksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Mineral adı tinkalkonit, $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, olarak bilinen bileşik, maleik asit, borik asit ve sodyum hidroksitin reaksiyonundan sentezlenmiştir. Elde edilen bileşik tek kristal X-ışınları difraktometresi ile karakterize edilmiştir. Yapılan denemeler sonucu alkali metal destekli borat bileşiklerini içeren bileşiklerinin atmosferik basınçta sentezlenebileceği ancak alkali metal organoboratların bu yöntemle sentezlenemediği görülmüştür. Bu türleri elde edebilmek için muhtemelen farklı metodlar (hidrotermal, solvotermal v.b.) kullanmak gerekmektedir.

2. NaOH ve KOH'in, borik asit ve 5-sülfosalisilik asit dihidratın 1:1:2 stokiyometrik oranlarında sulu ortamda tepkimeye sokulması ile elde edilen reaksiyon ürünlerinin analiz sonuçları, beklenen maddelerin sentezlenebileceğini göstermektedir.

3. Cs_2CO_3 ve borik asitin pirazin 2,3-dikarboksilik asit ile 1:2:4 stokiyometrik oranlarında gerçekleştirilen sulu ortam reaksiyonundan $\text{CsC}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip bir sezyum tuzu elde edilmiştir. Bu bileşik tek kristal X-ışınları difraktometresi ile karakterize edilmiştir. Reaksiyon ortamının oldukça asidik olması nedeniyle yapıya borun bağlanmadığı düşünülmektedir. Cs_2CO_3 ve borik asitin, hidroksikarboksilik asit içeren farklı iki bileşikle sırasıyla 1:1:2 ve 1:2:4 stokiyometrik oranlarında yapılan

reaksiyon denemelerinin analizleri sonucunda, hidratize sezyum tuzlarının oluřtuđu dűřünűlmektedir.

4. NaBH₄ ile yapılan reaksiyon denemelerinde beklenen őrűnler elde edilememiřtir. Atmosferik řartlar altında yűrűtűlen çalıřmaların, sodium destekli borat esterleri sentezlemek için uygun olmadıđı dűřűnűlmektedir. Benzer reaksiyonların inert atmosfer řartlarında gerçekleřtirilmesi gerekmektedir.

5. Katı hal sentezi yűntemi ile bařlangıç maddelerinin erime noktası civarında ısıtmasıyla elde edilen őrűnűn analiz sonuçlarına gűre beklenen őrűnűn oluřmadıđı yargısına varılmıřtır.

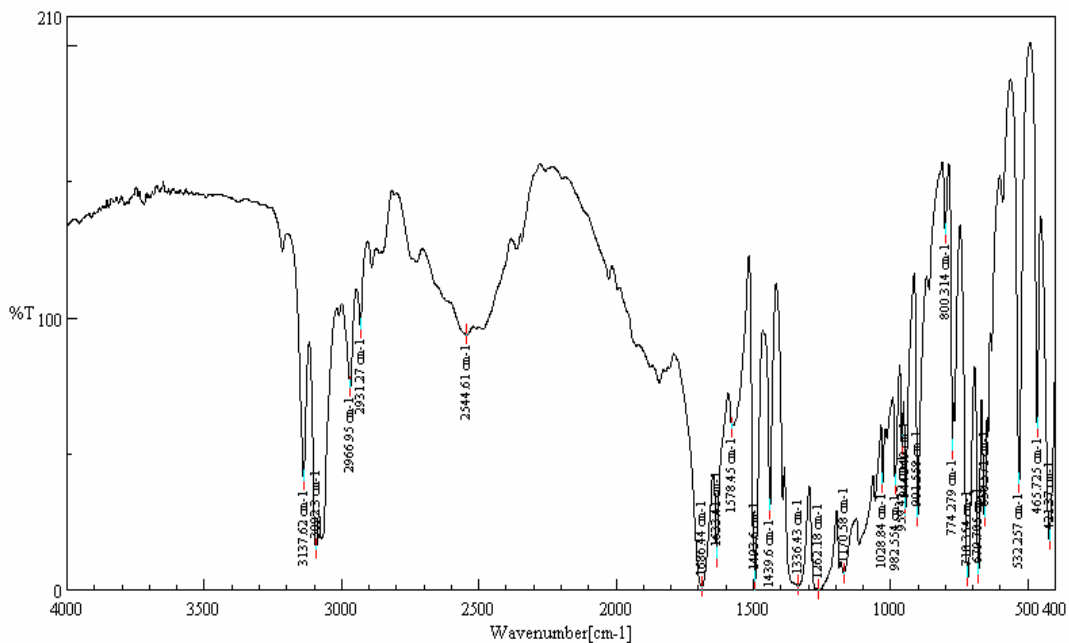
KAYNAKLAR

1. E. S. Grew, L. M. Anovitz, Reviews in Mineralogy, Boron Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Vol.33, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1996.
2. E. L. Muetterties, The Chemistry of Boron and It's Compounds, John Wiley and Sons Inc, U.S.A., 1967.
3. F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Fifth Ed., Wiley Interscience Pub., U.S.A., 1988.
4. Türkiye Bor Mineralleri Envanteri, MTA Yayınları, Ankara, 1976.
5. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, S. R. Nyholm, A. F. Trotman Dickenson, Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, U.K., 1975.
6. Madencilik Ana Planı Özel İhtisas Komisyonu Bor Madenleri Çalışma Grubu Raporu, Başbakanlık DPT Yayınları, Yayın no:DPT 2123-ÖİK:327, 1988.
7. N. Örs, G. Behmenyar, S. S. Özdemir, F. G. Boyacı San, T. Bahar, Hidrojen Üretimi ve Depolama, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, MKTAE.1.02.007, 2002.
8. W. G. Woods, Environ. Health Perspect., **102**, 5(1994).
9. M. Touboul, N. Penin, G. Nowogrocki, J. Solid State Chem., **143**, 260(1999).
10. N. Alkış, Bazı Borat Esterlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2006.
11. A. Baykal, Toprak Alkali ve Nadir Toprak Alkali Bor Fosfat Bileşiklerinin Karakterizasyonu ve Sentezi, Doktora Tezi, ODTÜ, Ankara, 1999.
12. G. Gözel, Alkali Metal Borfosfatlarının Hazırlanması ve Yapısal Araştırılması, Doktora Tezi, ODTÜ, Ankara, 1993.

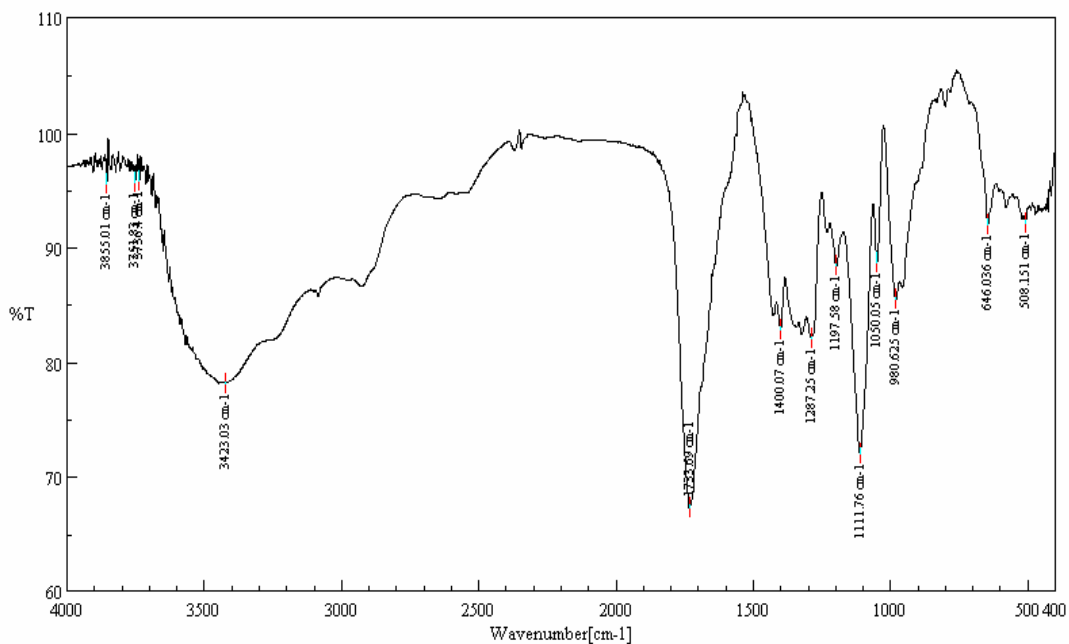
13. N. Penin, M. Touboul, G. Nowogrocki, J. Solid State Chem., **178**, 671(2005).
14. I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov, A. V. Kruzhalov, L. I. Isaenko, M. Kirm, G. Zimmerer, Phys. Solid State, **42**, 1846(2000).
15. E. L. Belokoneva, T. A. Borisova, O. V. Dimitrova, Cryst. Reports, **48**, 583(2003).
16. C. Giacobozzo, S. Menchetti, F. Scordari, American Mineralogist, **58**, 523(1973).
17. S. Dhanuskodi, K. Vasantha, Spect. Acta, **A61**, 1777(2005).
18. S. Dhanuskodi, P. A. A. Mary, S. Thamocharan and V. Parthasarathi, Acta Cryst., **E58**, m212(2002).
19. P. A. A. Mary, S. Dhanuskodi, Thamocharan and V. Parthasarathi, Acta Cryst., **E58**, o45(2002).
20. M. Akkurt, S. Ö. Yıldırım, J. Ramajothi, O. Büyükgüngör and S. Dhanuskodi, Acta Cryst., **E61**, m632(2005).
21. M. H. Jiang, Q. Fang, Adv. Mater., **11**, 1147(1999).
22. X. N. Jiang, D. Xu, D. Yuan, M. Lu, G. Guo, X. Wang, Q. Fang, J. Cryst. Growth, **222**, 755(2001).
23. M. Bishop, S. G. Bott and A. R. Barron, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3100(2000).
24. P. Y. Zavalij, S. Yang, M. S. Whittingham, Acta Cryst., **B59**, 753(2003).
25. W. Xu and C. A. Angell, Electrochem. Solid State Lett., **4(1)**, E1(2001).
26. U. Wietelmann, U. Lischka, M. Wegner, German Patent DE 19829030 C1, 1999.
27. U. Wietelmann, U. Lischka, M. Wegner, U.S Patent 6,506.516, 2003.
28. P. Li and Z.-H. Liu, Z. Kristallogr. NCS, **221**, 179(2006).
29. J. Zhang, J. Wang, X. Y. Huang and J. T. Chen, Z. Kristallogr. NCS, **220**, 261(2005).

30. A. Downard, M. Nieuwenhuyzen, K. Seddon, J. A. Van den Berg., M. A. Schmidth, J. F. Vaughan, U. Welz-Biermann, *Cryst. Growth Des.*, **2**, 111(2002).
31. J. Barthel, A. Schmid, H. J. Gores, *Electrochem. Soc.*, **147**, 21(2000).
32. D. R. Powell, D. F. Gaines, P. J. Zerella, R. A. Schmith, *Acta Cryst.*, **C47**, 2279(1991).
33. M. Attina, F. Cacace, G. Occhiucci, A. Ricci, *Inorg. Chem.*, **31**, 3114(1992).
34. P. C. Burns, *The Canadian Mineralogist*, **33**, 1167(1995).
35. S. Kocakuşak, H. J. Köroğlu, T. Gözmen, O. T. Savacı, R. Tolun, *Chem. Res.*, **35**, 159(1996).
36. L. M. Anovitz, E.S. Grew, *Reviews in Minerology*, **33**, 1(1996).
37. L. M. Anovitz, B.S. Hemingway, *Reviews in Minerology*, **33**, 181(1996).
38. R. L. Luck, G. Wang, *American Mineralogist*, **87**, 350(2002).
39. M. Hu, C. Geng, S. Li, Y. Du, Y. Jiang, Z. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 3118(2005).
40. F. Wiesbrock, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **42**, 7283(2003).
41. L. G. Turiashvili, B. D. Dehioshvili, *Soobshch. Akad. Nauk. Gruz. SSR*, **142**, 73(1991)).
42. Y. Suseela and M. Periasamy, *Tetrahedron*, **48-2**, 371(1992).
43. J. A. Marshall and W. S. Johnson, *Notes*, February, **595**(1962).
44. C. Narayana and M. Periasamy, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1757(1985).
45. C. Narayana and M. Periasamy, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6361(1985).
46. E. W. Ainscough, A. M. Brodie, A. D. Lowe and J. M. Waters, *Inorg. Chim. Acta*, **303**, 128(2000).
47. L. F. Soares, D. C. Menezes, R. M. Silva, A. C. Doruguetto, J. Ellena, Y. P. Mascarenhas, E. E. Castellano, *Polyhedron*, **23**, 205(2004).

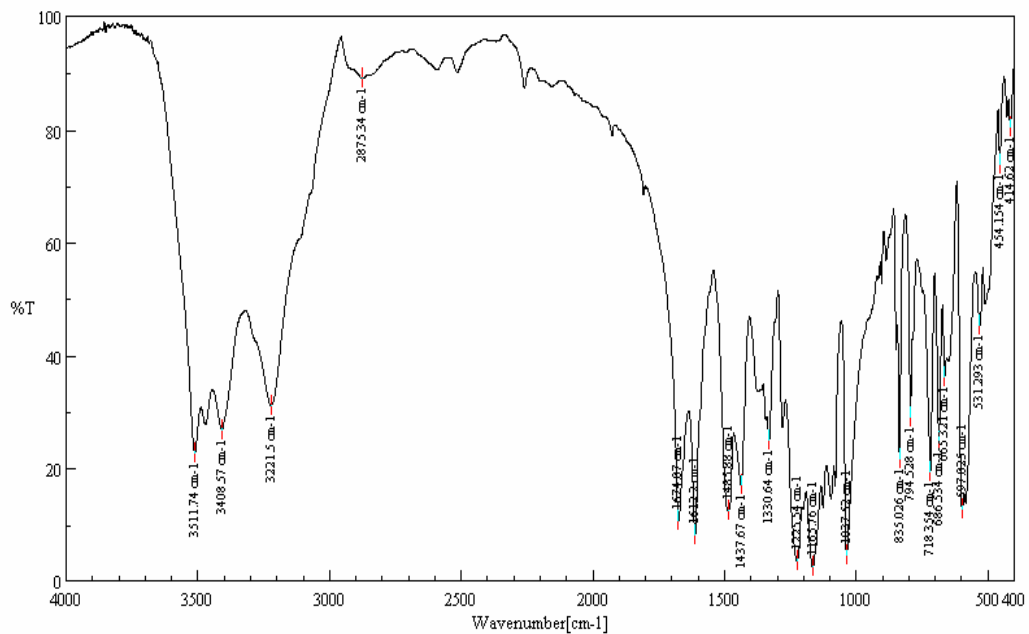
EKLER



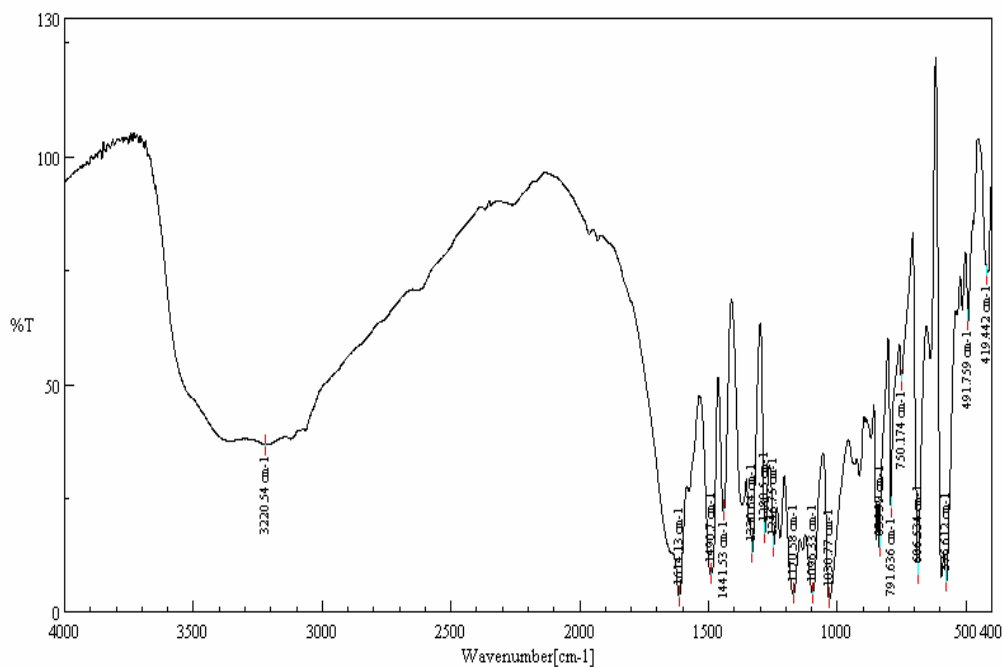
EK.1 Deneý No: 2.4.1.b FT-IR spektrumu



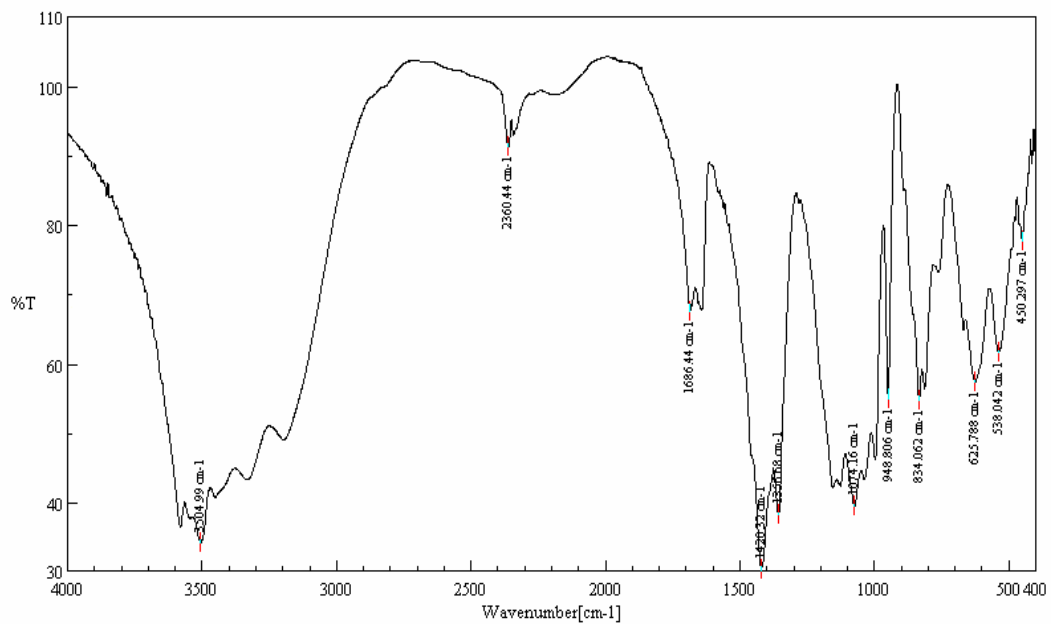
EK.2 Deneý no 2.4.1.c FT-IR Spektrumu



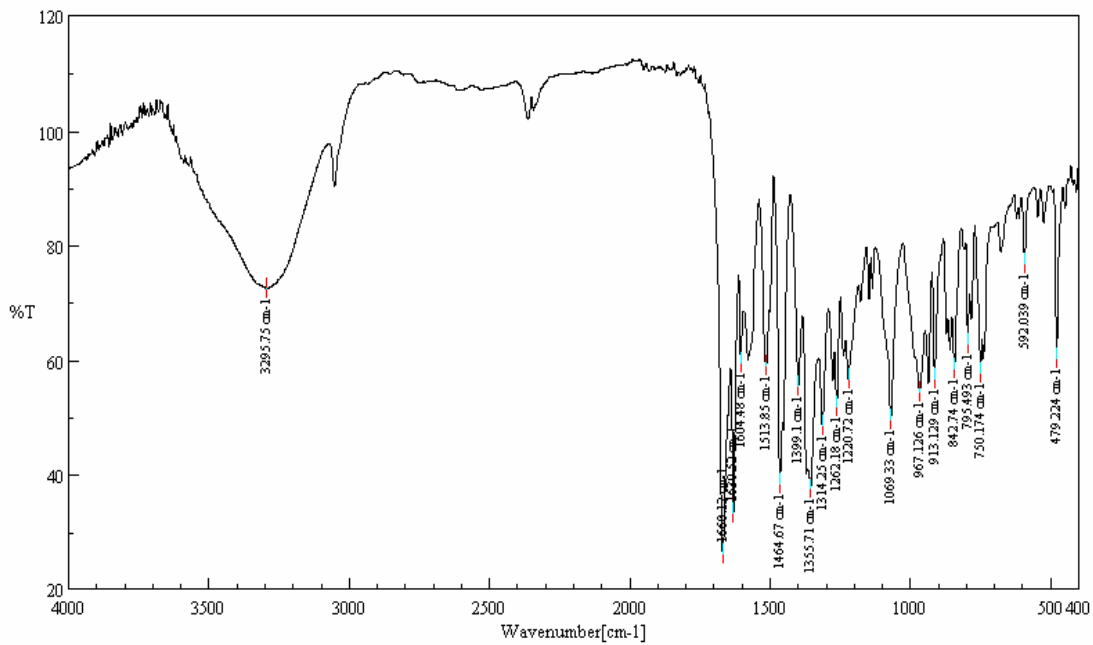
EK.3 Deney no 2.4.1.d FT-IR Spektrumu



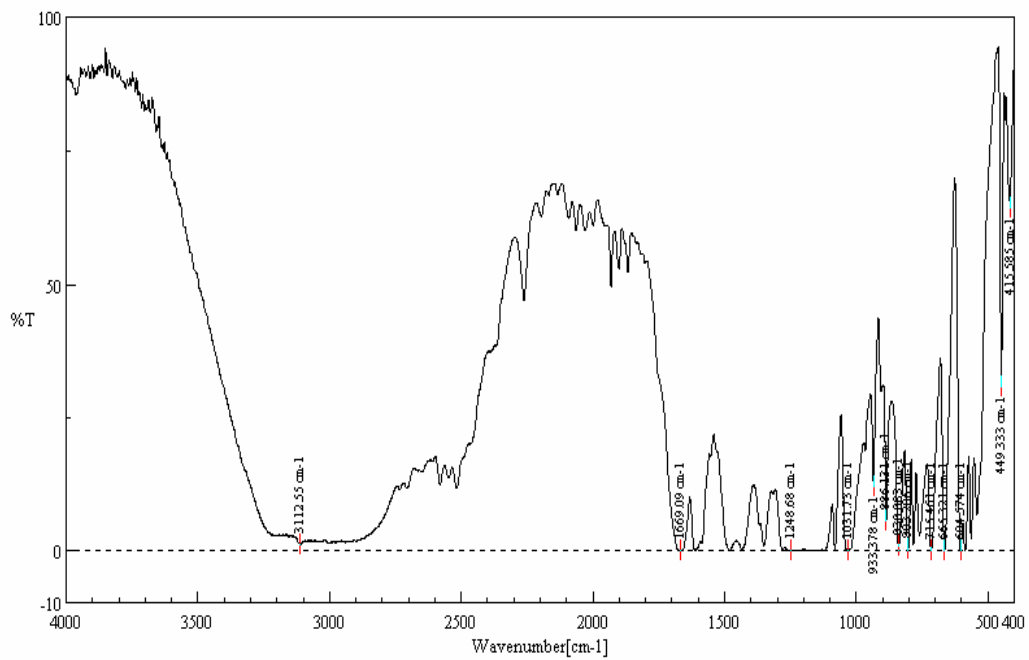
EK.4 Deney no 2.4.1.e FT-IR Spektrumu



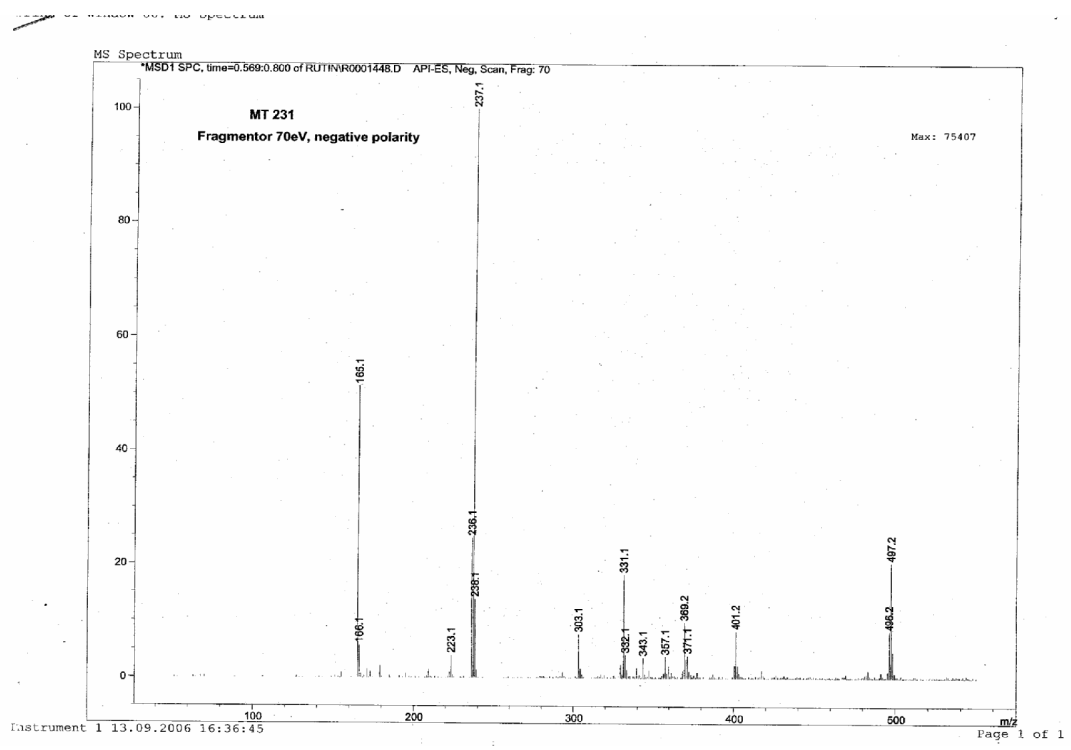
EK.5 Deney No 2.4.1.f FT-IR Spektrumu



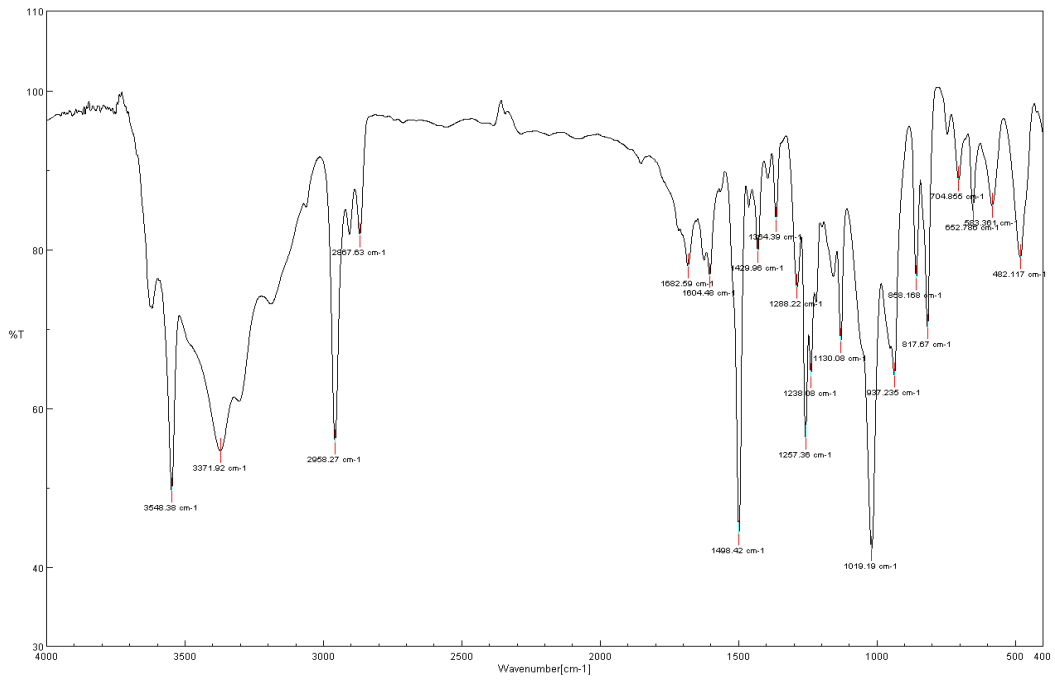
EK.6. Deney No:2.4.2.b FT-IR Spektrumu



EK.7 Deney No:2.4.2.c FT-IR Spektrumu

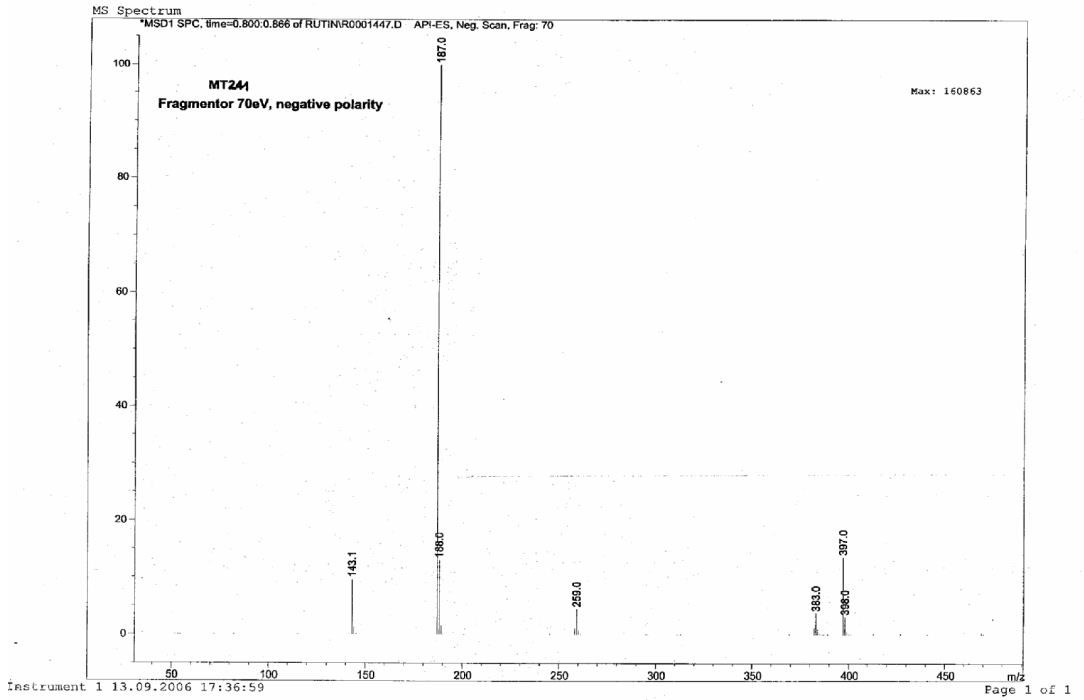


EK.8 Deney No:2.4.3.a MS Spektrumu

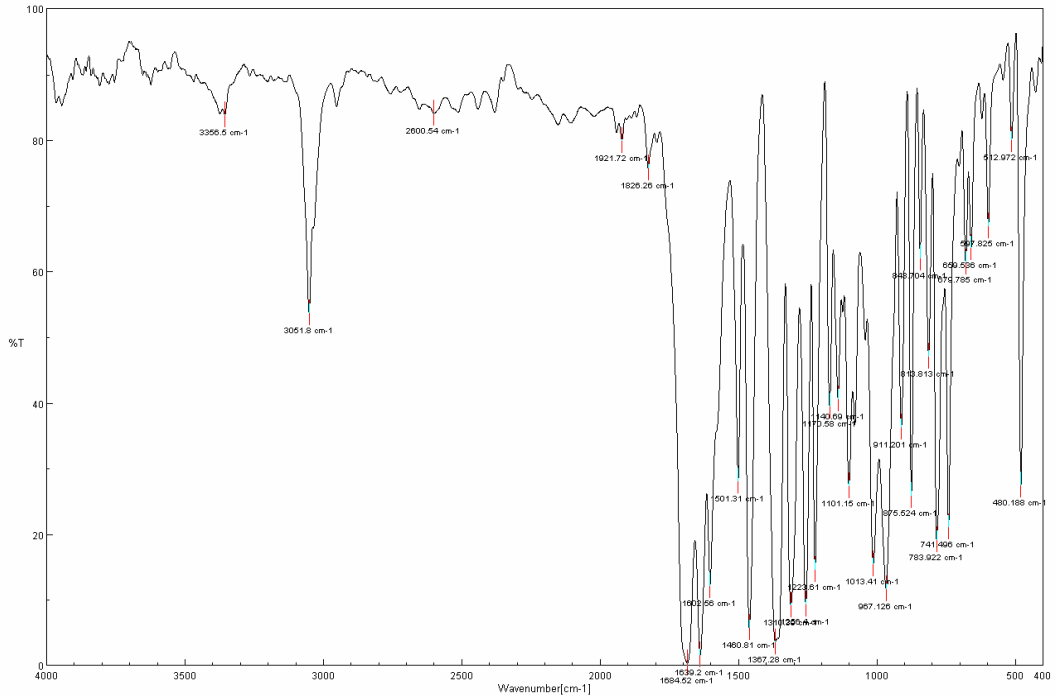


EK.9 Deney No:2.4.3.a FT-IR Spektrumu

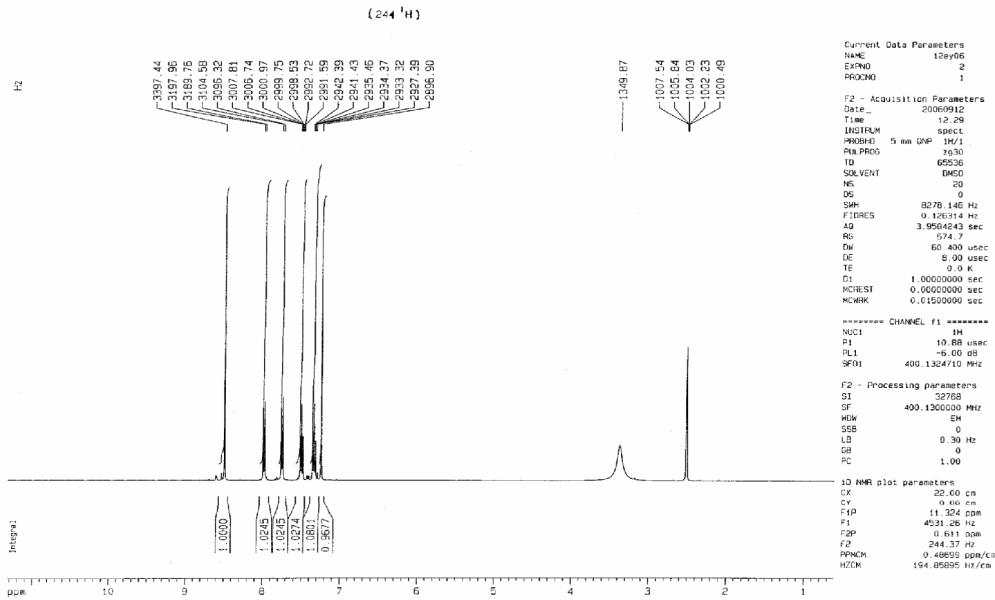
Print of window 80: MS Spectrum



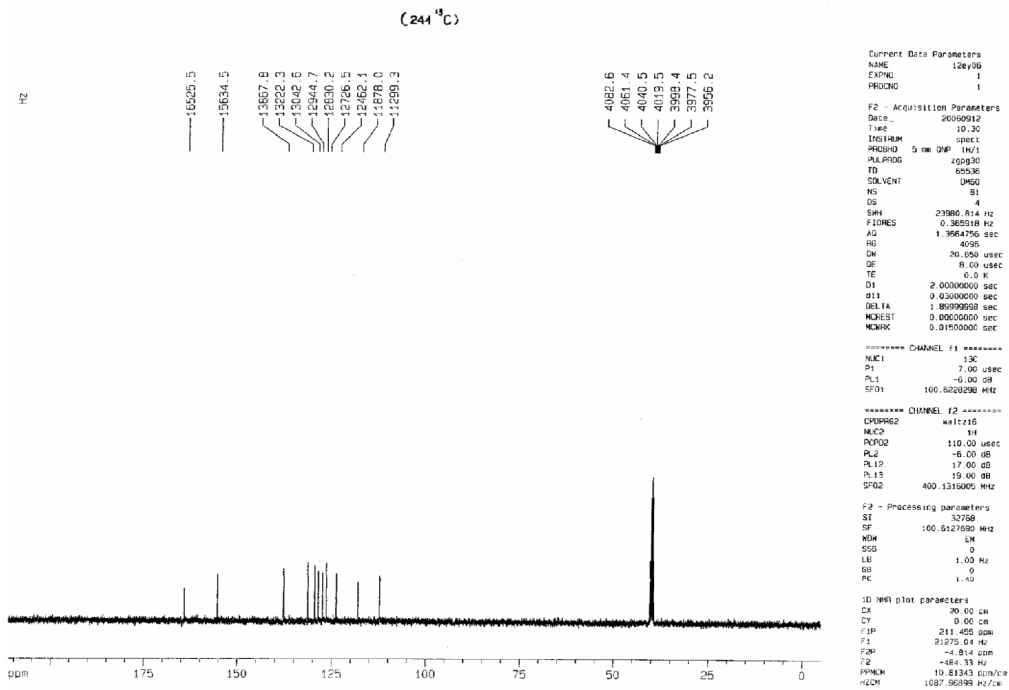
EK.10 Deney No:2.4.3.b MS Spektrumu



EK.11 Deney No:2.4.3.b FT-IR Spektrumu

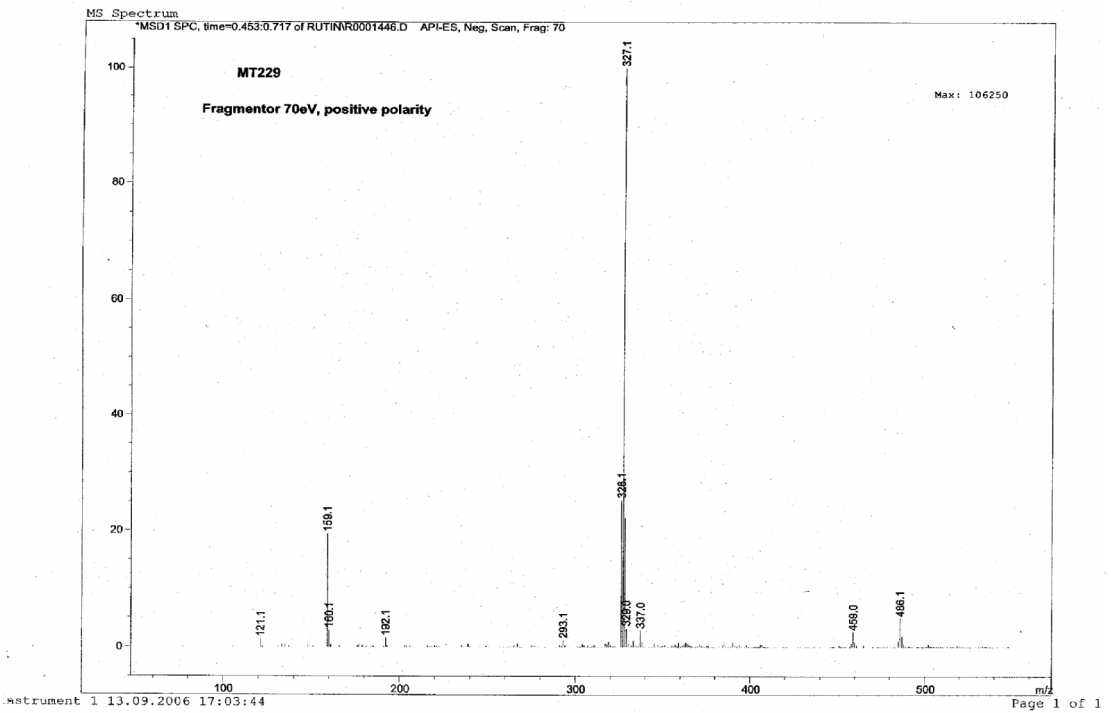


EK.12 Deney No:2.4.3.b ¹H NMR Spektrumu

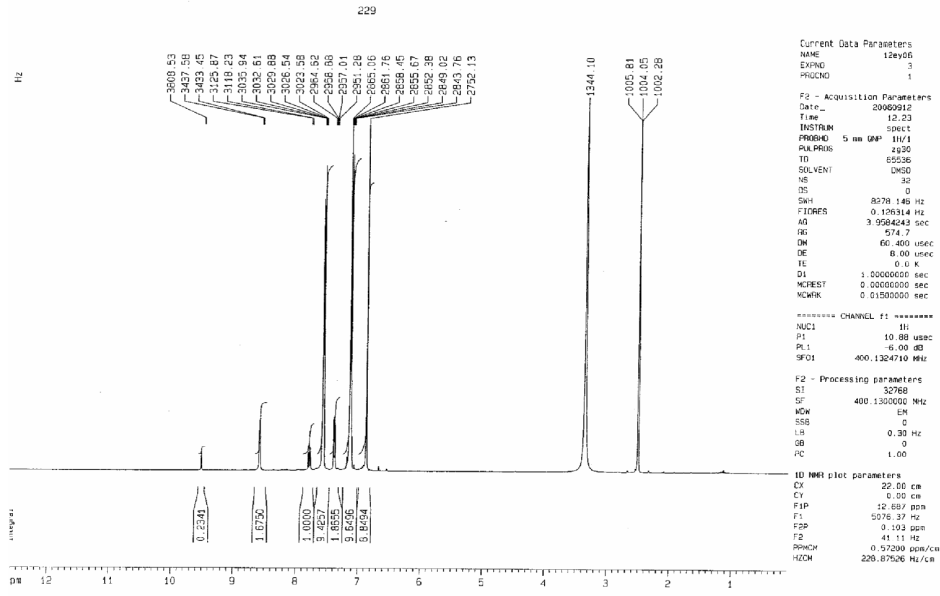


EK.13 Deney No:2.4.3.b ¹³C NMR Spektrumu

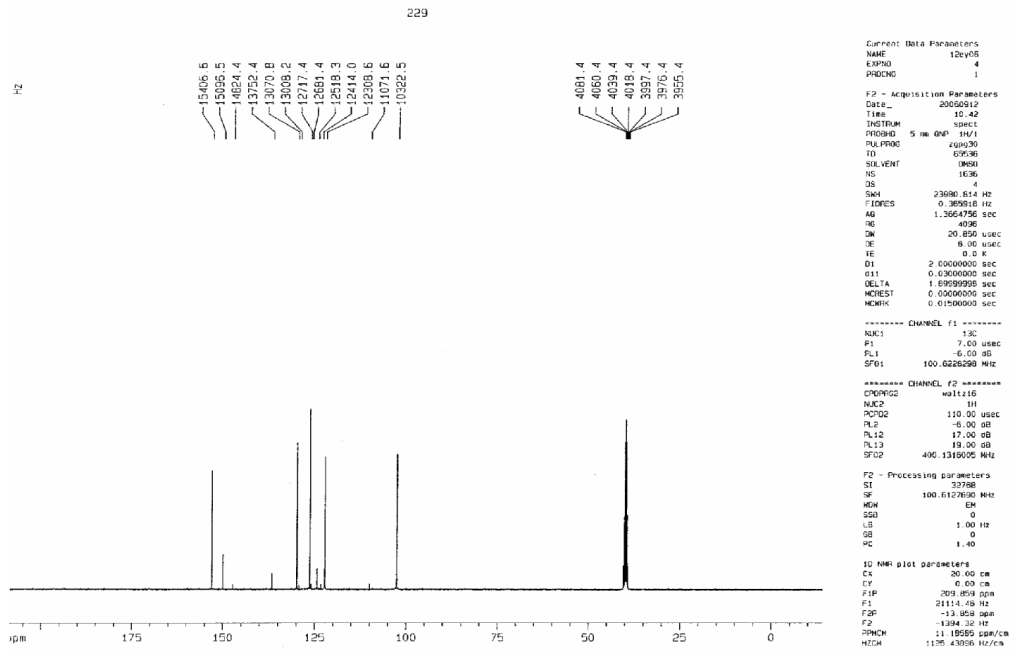
Print of window 80: MS Spectrum



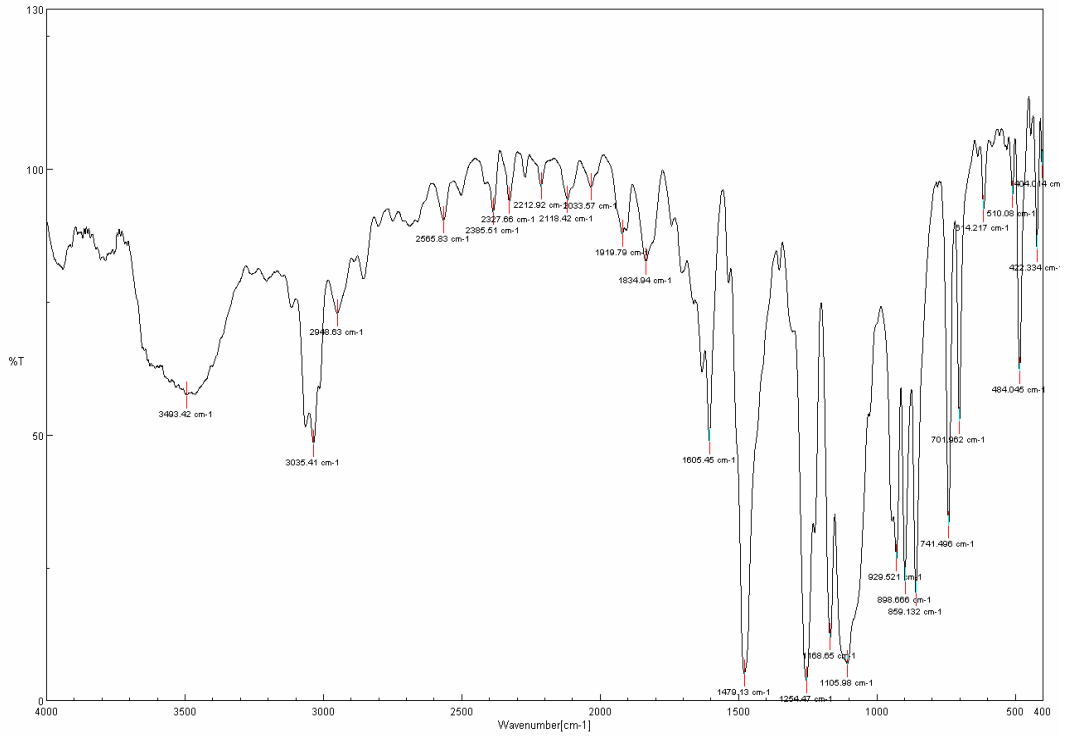
EK.14 Deney No:2.4.3.c MS Spektrumu



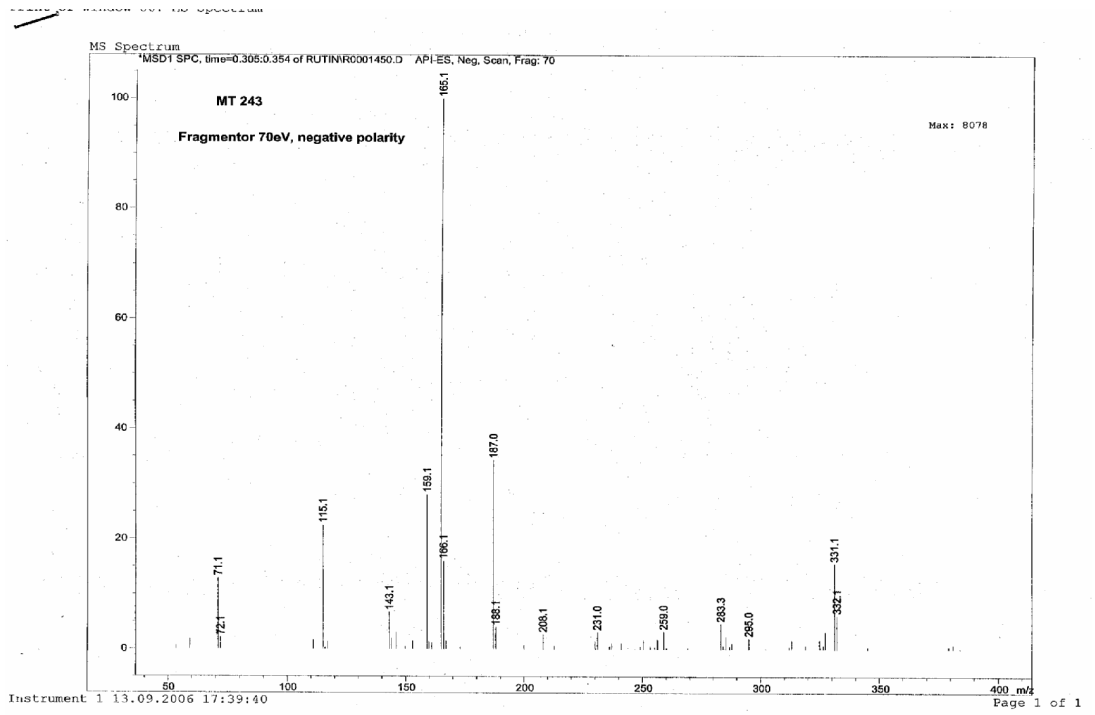
EK.15 Deney No:2.4.3.c ¹H NMR Spektrumu



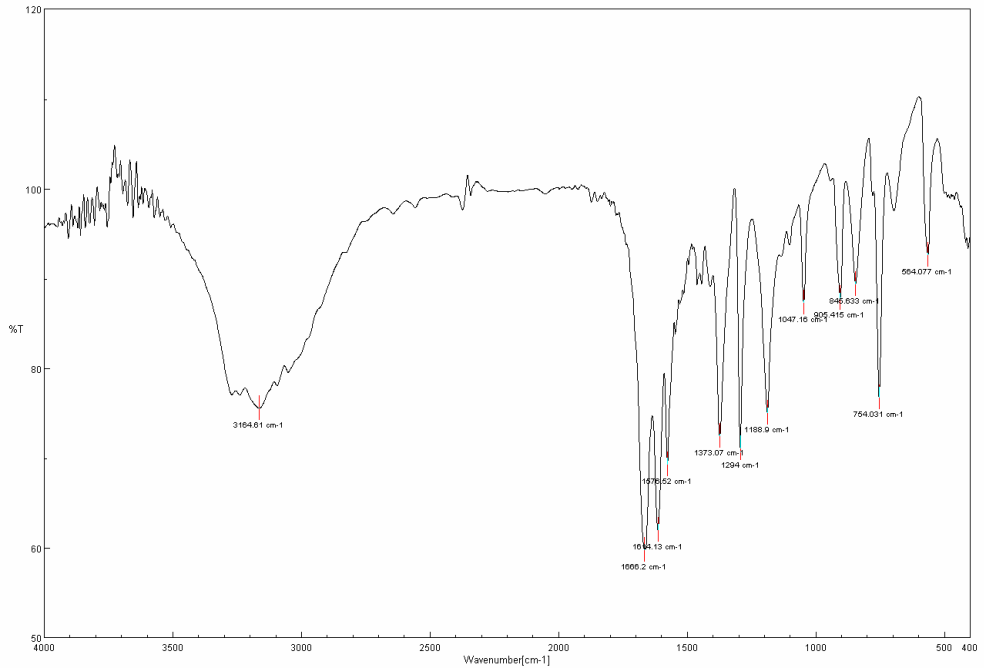
EK.16 Deney No:2.4.3.c ¹³C NMR Spektrumu



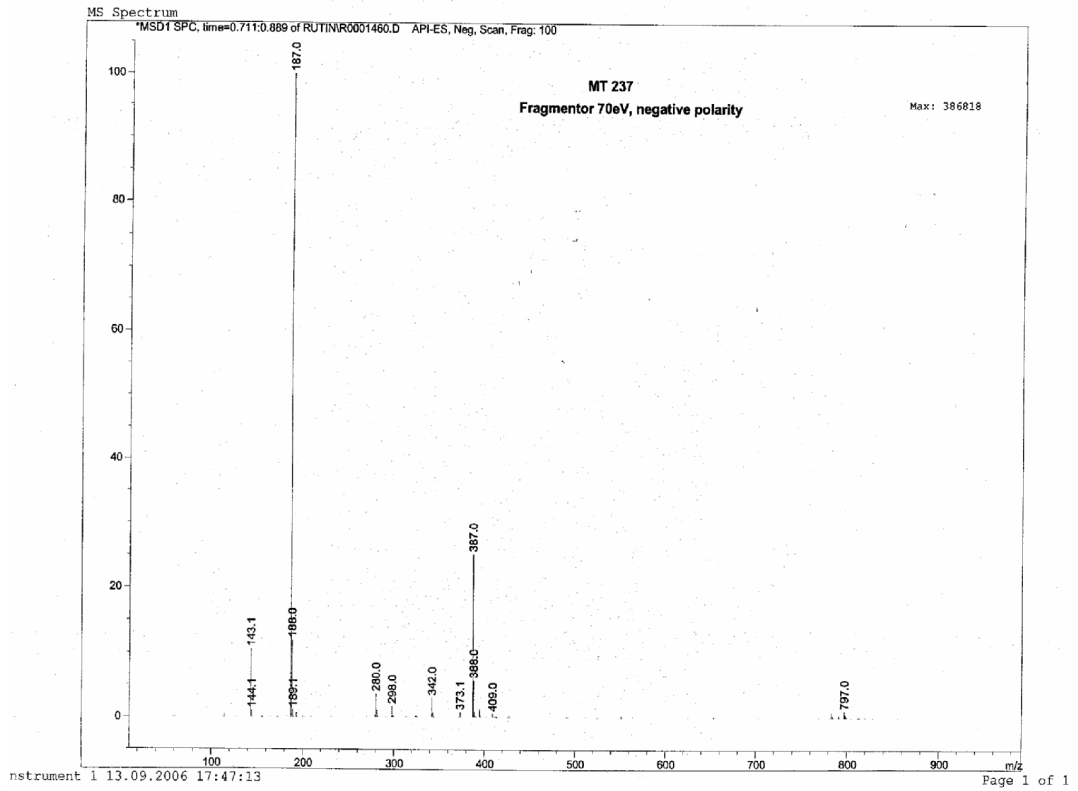
EK.17 Deney No:2.4.3.c FT-IR Spektrumu



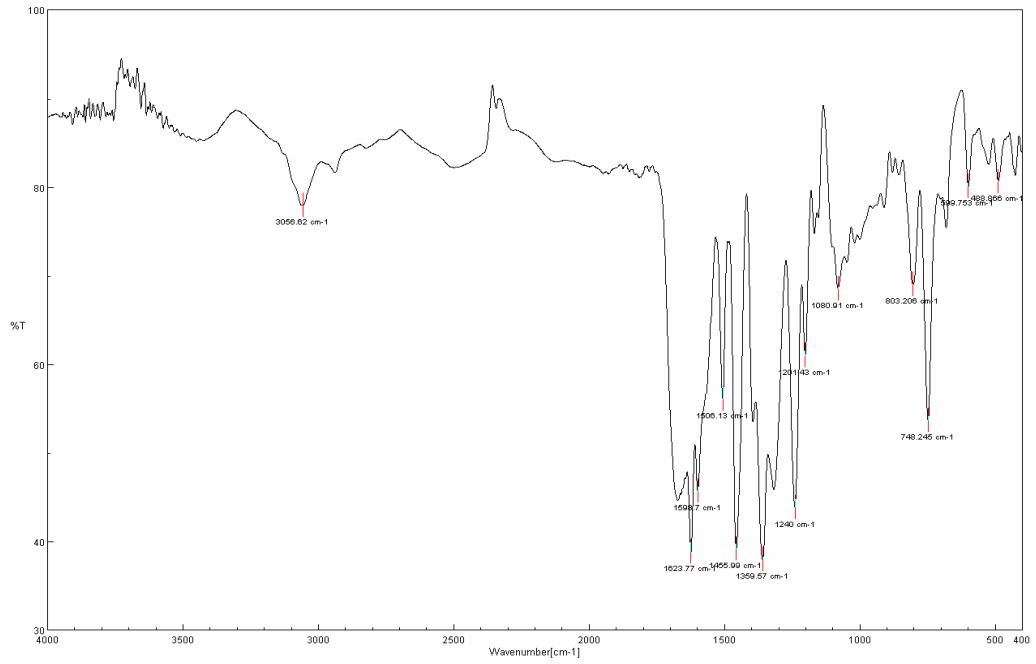
EK.18 Deney No:2.4.3.d MS Spektrumu



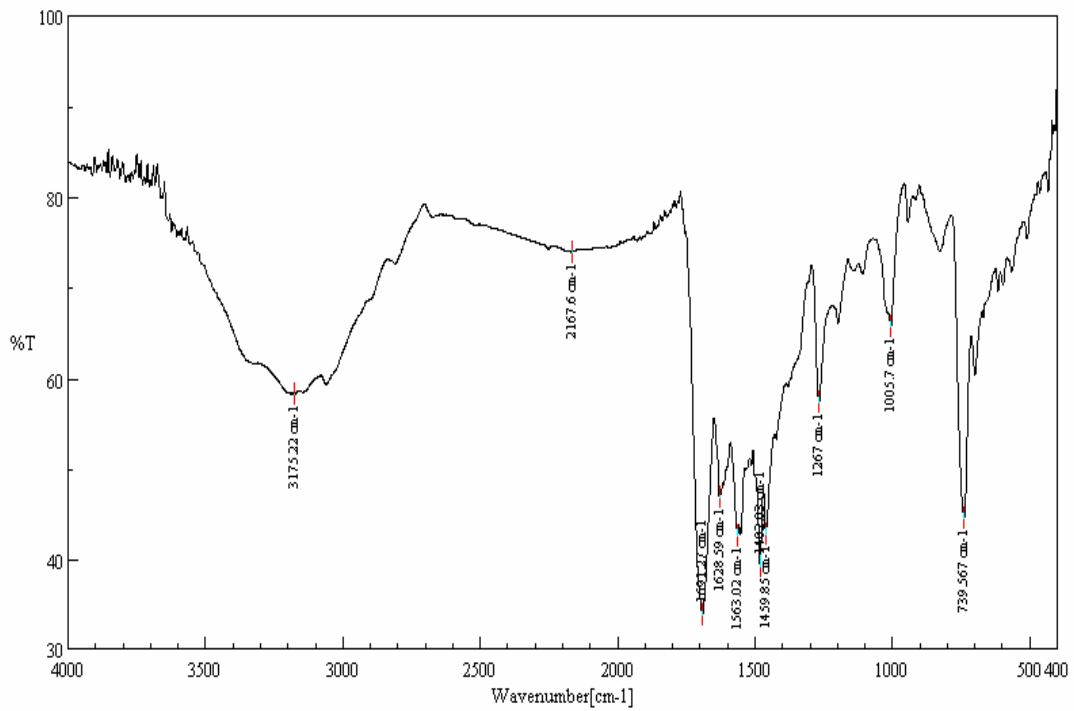
EK.19 Deney No:2.4.3.d FT-IR Spektrumu



EK.20 Deney No:2.4.3.e MS Spektrumu



EK.21 Deney No:2.4.3.e FT-IR Spektrumu



EK.22 Deney No:2.4.4.a FT-IR Spektrum