



**T.C.**

**HİTİT ÜNİVERSİTESİ**

**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BOR BESİN DESTEK MALZEMELERİ OLARAK AMİNOASİT-  
BOR ESTERLERİ, SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU**

**Yüksek Lisans**

**Aynabat ESENJANOVA**

**Çorum - 2022**



**BOR BESİN DESTEK MALZEMELERİ OLARAK AMİNOASİT-BOR  
ESTERLERİ, SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU**

**Aynabat ESENJANOVA**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Yüksek Lisans**

**TEZ DANIŞMANI**

**Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE**

**Çorum 2022**

Aynabat ESENJANOVA tarafından hazırlanan “Bor Besin Destek Malzemeleri Olarak Aminoasit-Bor Esterleri, Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu” adlı tez çalışması .../.../..... tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE

.....

Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

.....

Dr. Öğr. Üyesi Şenol YAVUZ

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../..... tarih ve ..... sayılı kararı ile .....’ın ..... Anabilim Dalında Yüksek Lisans/Doktora derecesi alması onanmıştır.

(İmza)

Unvanı Adı SOYADI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

\* Jüri Başkanının adı yazılmalıdır.

\*\* Tez danışmanının adı yazılmalıdır.

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

(İmza)

Aynabat ESENJANOVA

# BOR BESİN DESTEK MALZEMELERİ OLARAK AMİNOASİT-BOR ESTERLERİ, SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Aynabat ESENJANOVA

ORCID:0000-0001-6815-4645

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans

Ocak 2022

## ÖZET

Sodyum metal katyonlu bor-aminoasit monoester ve diester bileşikleri sentezlendi. Katı halde sulu çözeltilerinden kristallendirilerek/çöktürülerek kazanımları sağlanan bileşiklerin, elementel analiz, erime noktası tayini, infrared spektroskopisi analizi (FT-IR) ve termal analiz (TGA/DTA) metotları kullanılarak yapıları aydınlatıldı. Bor-ester bileşikleri özellikle komşu *cis-diol* grupları ihtiva eden ligandlarla şelat yapılı monoester ve diester bileşiklerini oluşturmaktadır. Tez çalışmasında karboksilik asit grubuna sahip aminoasit moleküllerinin bor monoester/diester yapıları sentezlenmeye çalışıldı. Aminoasit ligandının asidik-OH grubu üzerinden, borik asidin-OH grubu ile su eliminasyonu gerçekleşerek birinci bağlanmayı gerçekleştirmiştir. Şelat halkasının diğer bağlanması ise karbonil oksijeni üzerindeki elektron çiftlerinden birinin bor atomunun boş "p" orbitaline aktarılması (koordinasyon bağı) ile gerçekleşmiştir. Bu elektron aktarımı sonucunda karbonil grubu üzerindeki çift bağ gerçekleşen rezonansa bağlı olarak C=N-H grubu üzerine kaydığı düşünülmüş olup, -NH<sub>2</sub> grubunun bir hidrojen atomu ortama verilerek su eliminasyonuna katılmaktadır. Bor ester yapıları için karakteristik özellikli olan B-O-C- bağlanması, infrared pikleri ile desteklenirken, yapılan kimyasal bileşim analizi ile de muhtemel yapı formülleri önerilmiştir. Termal analiz eğrilerinden faydalanılarak yapıların hidrat sularının kütlece içeriği hakkında bilgi vermiştir.

**Anahtar Kavramlar:**bor ester bileşikleri, bor kompleks yapıları, gıda takviyeleri, termal analiz, yapısal karakterizasyon

**Bilim Kodu:**



# BORON AMINO ACID-BORON ESTERS, SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION AS NUTRITIONAL SUPPORT MATERIALS

Aynabat ESENJANOVA

ORCID: 0000-0001-6815-4645

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Master of Science

January 2022

## ABSTRACT

Boron-amino acid monoester and diester structures with sodium metal cation were synthesized. Structural properties of molecules obtained by crystallization/precipitation from solid aqueous solutions were tried to be explained by using elemental analysis, melting point determination, infrared spectroscopy analysis (FT-IR) and thermal analysis (TGA/DTA) methods. Boron-ester compounds form chelated monoester and diester compounds, especially with ligands containing adjacent *cis-diol* groups. In the thesis study, boron monoester/diester structures of amino acid molecules with carboxylic acid groups were tried to be synthesized. The first bonding was achieved by the elimination of water through the acidic -OH group of the amino acid ligand and the -OH group of boric acid. The other bonding of the chelate ring is realized by the transfer of one of the electron pairs on the carbonyl oxygen to the empty "p" orbital of the boron atom (coordination bond). As a result of this electron transfer, it was thought that the C=N-H group shifted on me due to the resonance of the double bond on the carbonyl group. B-O-C- bonding, which is characteristic for boron ester structures, is revealed by infrared peaks, and possible structural formulas are suggested with the chemical composition analysis. By using the thermal analysis curves, an idea about the hydrate waters contained in the structures was obtained, while at the same time, the thermal behavior of the molecules was tried to be determined.

**Key Terms:** boron ester compounds, boron complex structures, food supplements, thermal analysis, structural characterization

**Science Code:**



## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımın gerekleőmesi için bana olanak sağlayan, yol gösteren ve emeğini esirgemeyen danıőman hocam sayın Prof. Dr. Dursun Ali KSE'ye teşekkür ederim. Tez alıőmam boyunca akademik yardımlarını esirgemeyen Öğr. Gör. Melda BOLAT BÜLTER ve tez yazım çalıőmalarında teknik olarak yardımlarını sağlayan Öğr. Gör. Tuğrul YILDIRIM'a yardımları için teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans öğrenimim boyunca bana destek olan ve yardımını esirgemeyen tüm Fen Edebiyat Fakültesi çalıőanlarına teşekkür ederim.

Tez çalıőmalarım boyunca finansal açıdan destek aldığım 2020-30-06-30-002 nolu proje sağlayıcısı TENMAK-BOREN kurumuna teşekkür ederim.

Aynabat ESENJANOVA

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT .....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	viii
TABLolar DİZİNİ .....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xvi
GİRİŞ.....	1

### 1.BÖLÜM

#### KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI3

1.1.Bor.....	3
1.1.2. Bor'un tarihçesi.....	4
1.1.3. Günlük bor alımı .....	4
1.2. Borun Biyolojik Önemi .....	5
1.3. Aminoasitler .....	6
1.4. Bor Esterleri İle İlgili Yapılmış Çalışmalar .....	7

### 2.BÖLÜM

#### MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Sentez.....	10
2.2. Yöntem .....	12
2.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) .....	12
2.2.2. Elementel analiz.....	12
2.2.3. Termik Analiz.....	13
2.2.4. Erime noktası tayini.....	13

## 3.BÖLÜM

### ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. Alanin Bor Esterleri .....	14
3.1.1. Borik asit-alanin komplekslerinin elemental analizi.....	14
3.1.2. Borik asit-alanin komplekslerinin FTIR spektrumları .....	15
3.1.3. Borik asit-alanin amino asidi komplekslerinin termal analizi .....	18
3.2. Lösin Bor Esterleri.....	21
3.2.1. Borik asit- lösin komplekslerinin erime noktası elemantel analizleri .....	21
3.2.2. Borik asit- lösin amino asit komplekslerinin FTIR spektrumları .....	22
3.2.3. Borik asit-lösin komplekslerinin termal analizi.....	25
3.3. İzölösün Bor Esterleri .....	28
3.3.1. Borik asit-izölösün aminoasidi komplekslerinin elemental analizi.....	28
3.3.2. Borik asit-izölösün aminoasidi komplekslerinin FTIR spektrumları.....	29
3.3.3. Borik asit-izölösün amino asidi komplekslerinin termal analizi .....	32
3.4. Arjinin Bor Esterleri .....	35
3.4.1. Borik asit-arjinin komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi .....	36
2.4.2. Borik asit-arjinin komplekslerinin FTIR spektrumları .....	36
3.4.3. Borik asit-arjinin amino asidi komplekslerinin termal analizi .....	39
3.5. Histidin Bor Esterleri .....	42
3.5.1. Borik asit-histidin komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi .....	43
3.5.2. Borik asit-histidin komplekslerinin FTIR spektrumları .....	43
3.5.3. Borik asit-histidin amino asidi komplekslerinin termal analizi .....	46
3.6. Valin Bor Esterleri .....	49
3.6.1. Borik asit-valin komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi .....	49
3.6.2. Borik asit-valin komplekslerinin FTIR spektrumları .....	50
3.6.3. Borik asit-valin amino asidi komplekslerinin termal analizi .....	53
3.7. Fenilalanin Bor Esterleri .....	56
3.7.1. Borik asit- fenilalanin komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi.....	56

3.7.2. Borik asit- fenilalanin komplekslerinin FTIR spektrumları.....	57
3.7.3. Borik asit-fenilalanin amino asidi komplekslerinin termal analizi.....	60
3.8. Triptofan Bor Esterleri.....	63
3.8.1. Borik asit- triptofan komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi .....	64
3.8.2. Borik asit- triptofan komplekslerinin FTIR spektrumları .....	64
3.8.3. Borik asit-triptofan amino asidi komplekslerinin termal analizi.....	67
3.9. Lizin Bor Esterleri.....	70
3.9.1. Borik asit-lizin komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi.....	71
3.9.2. Borik asit-lizin komplekslerinin FTIR spektrumları .....	71
3.9.3. Borik asit-lizin amino asidi komplekslerinin termal analizi .....	74
3.10. Aspartik Asit Bor Esterleri .....	77
3.9.1. Borik asit- aspartik asit komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi.....	77
3.9.2. Borik asit-aspartik asit komplekslerinin FTIR spektrumları .....	78
3.9.3. Borik asit-aspartik asit amino asidi komplekslerinin termal analizi .....	81
<b>SONUÇ/SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>84</b>
<b>KAYNAKÇA.....</b>	<b>86</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>89</b>

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo</b>	<b>Sayfa</b>
<b>Tablo 3.1.</b> Alanin aminoasidi bor esterleri erime noktaları ve elemental analizleri.....	15
<b>Tablo 3.2.</b> Alanin amino asidi -borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti ...	17
<b>Tablo 3.3.</b> Borik asit-alanin amino asidi komplekslerinin termal analiz verileri .....	20
<b>Tablo 3.4.</b> Lösin bor esterlerine ait erime noktası ve elemental analizi.....	22
<b>Tablo 3.5.</b> Lösin amino asit -borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti.....	24
<b>Tablo 3.6.</b> Borik asit-lösin komplekslerinin termal analiz verileri .....	27
<b>Tablo 3.7.</b> İzölösün bor esterlerine ait erime noktası ve elemental analizleri .....	29
<b>Tablo 3.8.</b> İzölösün-borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti .....	31
<b>Tablo 3.9.</b> Borik asit-izölösün komplekslerinin termal analiz verileri .....	34
<b>Tablo 3.10.</b> Arjinin bor esterleri erime noktası ve elemental analizi .....	36
<b>Tablo 3.11.</b> Arjinin amino asit -borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti..	38
<b>Tablo 3.12.</b> Borik asit-arjinin komplekslerinin termal analiz verileri.....	41
<b>Tablo 3.13.</b> Histidin bor esterleri erime noktası tayini ve elemental analizi.....	43
<b>Tablo 3.14.</b> Histidin-borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti .....	45
<b>Tablo 3.15.</b> Borik asit-histidin komplekslerinin termal analiz verileri .....	48
<b>Tablo 3.16.</b> Valin bor esterlerine ait erime noktası ve elemental analizi .....	50
<b>Tablo 3.17.</b> Valin amino asit -borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti.....	52
<b>Tablo 3.18.</b> Borik asit-valin komplekslerinin termal analiz verileri .....	55
<b>Tablo 3.19.</b> Borik asit- fenilalanin komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi .....	57
<b>Tablo 3.20.</b> Fenilalanin-borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti .....	59
<b>Tablo 3.21.</b> Borik asit-fenilalanin komplekslerinin termal analiz verileri.....	62
<b>Tablo 3.22.</b> Borik asit- triptofan komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi .....	64
<b>Tablo 3.23.</b> Triptofan-borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti.....	66
<b>Tablo 3.24.</b> Borik asit-triptofan komplekslerinin termal analiz verileri.....	69

<b>Tablo 3.25.</b> Borik asit-lizin komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi .....	71
<b>Tablo 3.26.</b> Lizin amino asit -borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti.....	73
<b>Tablo 3.27.</b> Borik asit-lizin komplekslerinin termal analiz verileri.....	76
<b>Tablo 3.28.</b> Borik asit- aspartik asit komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi .....	78
<b>Tablo 3.29.</b> Aspartik asit-borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti.....	80
<b>Tablo 3.30.</b> Borik asit- aspartik asit komplekslerinin termal analiz verileri .....	83



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1. Dünyanın en büyük borat madenlerinin coğrafi dağılımı (Chukanov and Vigasina 2020) .....	1
Şekil 2. Borun kullanım alanları (Kuru and Yarat 2017) .....	2
Şekil 1.1. (a) Borik asitin ve (b) tetra hidroksi borat'ın yapısı .....	3
Şekil 1.2. Borun en fazla bulunduğu gıdalar .....	5
Şekil 1.3. Hücre duvarında bor-rhamnogalacturonan-2 kompleksi .....	6
Şekil 1.4. Kalsiyum fruktoboratın yapısı .....	6
Şekil 1.5. Amino asitlerin genel gösterimi .....	7
Şekil 2.1. Sodyum katyonlu bor- aminoasit mono ester ve diester moleküllerinin sentez reaksiyonları. R.1: Sodyum-aminoasit tuz yapısının eldesi, R.2: Sodyum bor- monoester eldesi, R.3: Sodyum bor- diester eldesi .....	11
Şekil 2.2. Borat türlerinin pH' in bir fonksiyonu olarak dağılımı .....	12
Şekil 3.1. Alanin .....	14
Şekil 3.2. Sodyum alanin bor monoesteri .....	14
Şekil 3.3. Sodyum alanin bor diesteri .....	14
Şekil 3.4. Sodyum alanin bor esterleri FTIR spektrumu .....	15
Şekil 3.5. Bor-alanin monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri .....	18
Şekil 3.6. Bor-alanin diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri .....	18
Şekil 3.7. Lösin amino asidi .....	21
Şekil 3.8. Sodyum bor-lösin monoesteri .....	21
Şekil 3.9. Sodyum bor-lösin diesteri .....	21
Şekil 3.10. Sodyum lösin bor esterleri - FTIR spektrumu .....	22
Şekil 3.11. Bor-lösin monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri .....	25
Şekil 3.12. Bor-lösin diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri .....	25
Şekil 3.13. İzölösin .....	28

Şekil 3.14. Sodyum izolösün bor monoesteri.....	28
Şekil 3.15. Sodyum izolösün bor diesteri.....	28
Şekil 3.16. Sodyum İzolösün bor esterleri FTIR spektrumu .....	29
Şekil 3.17. Bor-izolösün monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri .....	32
Şekil 3.18. Bor-izolösün diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri .....	32
Şekil 3.19. Arjinin.....	35
Şekil 3.20. Sodyum arjinin bor monoesteri .....	35
Şekil 3.21. Sodyum arjinin bordiesteri .....	36
Şekil 3.22. Sodyum arjinin bor esterleri FTIR spektrumu.....	37
Şekil 3.23. Bor-arjinin monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri.....	39
Şekil 3.24. Bor-arjinin diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri.....	39
Şekil 3.25. Histidin amino asiti.....	42
Şekil 3.26. Sodyum histidin bor monoesteri.....	42
Şekil 3.27. Sodyum histidin bor diesteri .....	42
Şekil 3.28. Sodyum histidin bor esterleri FTIR spektrumu.....	43
Şekil 3.29. Bor-histidin monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri .....	46
Şekil 3.30. Bor-histidin diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri.....	46
Şekil 3.31. Valin aminoasiti.....	49
Şekil 3.32. Sodyum valin bor monoester .....	49
Şekil 3.33. Sodyum valin bor diester.....	49
Şekil 3.34. Sodyum valin bor esterleri FTIR spektrumu.....	50
Şekil 3.35. Bor-valin monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri .....	53
Şekil 3.36. Bor-valin diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri.....	53
Şekil 3.37. Fenilalanin.....	56
Şekil 3.38. Sodyum fenilalanin bor monoesteri .....	56
Şekil 3.39. Sodyum fenilalanin bor diesteri.....	56
Şekil 3.40. Sodyum fenilalanin bor esterleri FTIR spektrumu .....	57



<b>Şekil 3.41.</b> Bor-fenilalanin monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri.....	60
<b>Şekil 3.42.</b> Bor- fenilalanin diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri.....	60
<b>Şekil 3.43.</b> Triptofan .....	63
<b>Şekil 3.44.</b> Sodyum triptofan bor monoesteri.....	63
<b>Şekil 3.45.</b> Sodyum triptofan bor diesteri .....	63
<b>Şekil 3.46.</b> Sodyum triptofan bor kompleksleri FTIR spektrumu.....	64
<b>Şekil 3.47.</b> Bor- triptofan monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri.....	67
<b>Şekil 3.48.</b> Bor- triptofan diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri.....	67
<b>Şekil 3.49.</b> Lizin .....	70
<b>Şekil 3.50.</b> Sodyum lizin bor monoesteri .....	70
<b>Şekil 3.51.</b> Sodyum lizin bor diesteri .....	70
<b>Şekil 3.52.</b> Sodyum lizin bor esterleri FTIR spektrumu .....	71
<b>Şekil 3.53.</b> Bor- lizin monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri.....	74
<b>Şekil 3.54.</b> Bor-lizin diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri.....	74
<b>Şekil 3.55.</b> Aspartik asit .....	77
<b>Şekil 3.56.</b> Sodyum aspartik asit bor monoesteri.....	77
<b>Şekil 3.57.</b> Sodyum aspartik asit bor diesteri.....	77
<b>Şekil 3.58.</b> Sodyum aspartik asit bor esterleri FTIR spektrumu.....	78
<b>Şekil 3.59.</b> Bor- aspartik asit monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri.....	81
<b>Şekil 3.60.</b> Bor- aspartik asit diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri .....	81

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

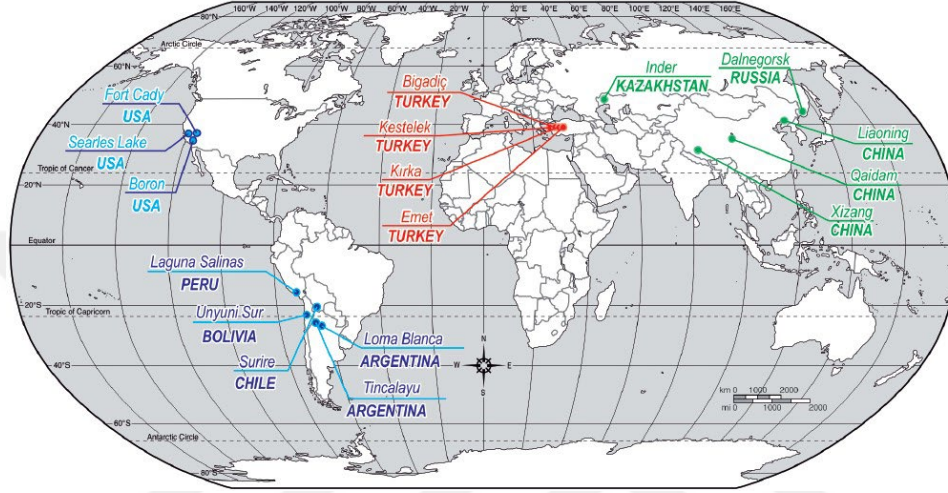
°C	Santigrat derece
Å	Ångström
μ	Manyetik süseptibilite
ç	Çözelti
g	Gaz
k	Katı

### Kısaltmalar

DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TG	Termogravimetri
DTG	Derivatif Termogravimetri
FTIR	Fourier Dönüçümlü Kızılötesi Spektroskopisi

## GİRİŞ

Dünyada ham madde kaynaklarının hızla tükenmesi ve sanayinin birçok dalında kullanması sebebiyle borun, her geçen gün önemi artmaktadır. Dünyadaki en yüksek bor rezervine sahip olan Türkiye'yi Rusya, Güney Amerika ve Amerika Birleşik Devletleri takip etmektedir (Etimaden,2021).



**Şekil 1.** Dünyadaki borat madenlerinin coğrafi dağılımı (Chukanov veVigasina 2020)

Bor elementi birbirlerinden farklı özelliklere sahip geniş yelpazeli borat mineralleri verir. Borat mineralleri, kimyasal yapıları ve özellikleri bakımdan geniş yelpazede olması ve endüstriyel alandaki uygulamalarda kullanılabilmesi açısından önemlidir. Bor bileşiklerinin kullanım alanları içinde, Alümina ve alüminyum üretiminde % 90 oranında kullanılmaktadır, Bazı refrakter ürünlerin yapısında (sentetik mullit, yüksek alüminalı ateş tuğlası, döküm maddeleri gibi), çimento, demir-çelik ve tuğla sanayinde çimento sanayinde fırın tuğlası boşluklarını doldurmasında, su temizlenmesinde, ham petrol tasfiyesinde ham şekerin renginin giderilmesinde, ham şekerin temizlenmesinde yağların filtrasyonunda, çimento yapımında, ferrokrom tesislerinde cüruf önleyici olarak, cam, seramik, temizlik, beyazlatma, kozmetik, metalurji, nükleer, bilgisayar ve uçak sanayi, enerji sektörü, tarım ve sağlık alanı girmektedir (Şekil 2) (Kuru ve Yarat 2017)(Etimaden, 2021).



**Şekil 2.** Borun kullanım alanları (Kuru ve Yarat, 2017)

Doğada 230'dan farklı bor minerali bulunmaktadır. Ticari açıdan en önemli bor mineralleri; Tinkal, Kolemanit, Kernit, Üleksit, Pandermit, Borasit, Szaybelit ve Hidroborasit'tir(MTA, 2021 ).

## 1. BÖLÜM

### KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

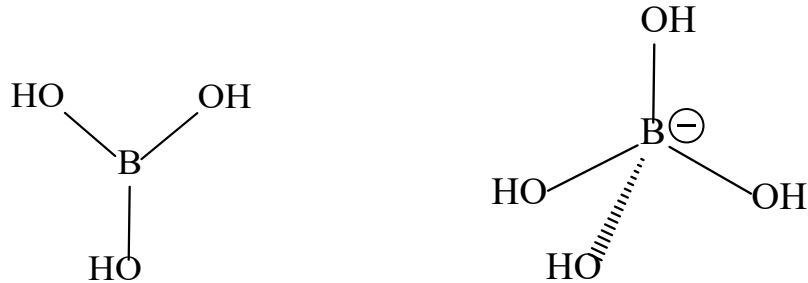
#### 1.1.Bor

Periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen borun atom numarası 5, atom ağırlığı ise 10,81'dir. Yarı metal ve yarı iletken özelliğe sahip olan bor elementi periyodik cetvelin 3A grubunda yer almaktadır. Bor, element olarak doğada  $^{10}\text{B}$  ve  $^{11}\text{B}$  olarak adlandırılan iki ayrı kararlı izotoptan oluşmaktadır.  $^{10}\text{B}$  izotopunun doğada bulunma oranı %19,1-20,3,  $^{11}\text{B}$ 'in ise %79,7-80,9'dur. Doğada hiçbir zaman serbest halde bulunmayan bor elementi, çeşitli metal veya ametal elementlerle farklı özellikler gösteren bileşikler oluşturmaktadır. Bu sayede, birçok bor bileşiği, endüstrinin farklı dallarında kullanılmaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır. Saf bor ise karbon gibi elektrik iletkeni özelliği taşımaktadır (Etimaden. 2021). Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer, hafif, sert, çizilmelere karşı mukavemetli ve ısı işlemlere karşı oldukça karardır. Bor kızılötesi ışınının bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahipken yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenlik gösterir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir yani reaksiyona girmez. Sadece çok iyi bir şekilde öğütülmüş bor, derişik nitrik asit ile yavaş bir biçimde oksitlenir(Le, 1991).

Borik asit zayıf bir asittir ve suda çözünür. Suda çözünmesi aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir.



Borik asit yukardaki denklemden de anlaşılacağı gibi bir lewisasitidir ve su ortamında tetrahidroksi borat anyonu oluşturmaktadır.



Şekil 1.1. (a) Borik asitin (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) ve (b) tetrahidroksiborat'ın (H<sub>4</sub>BO<sub>4</sub>) yapısı.

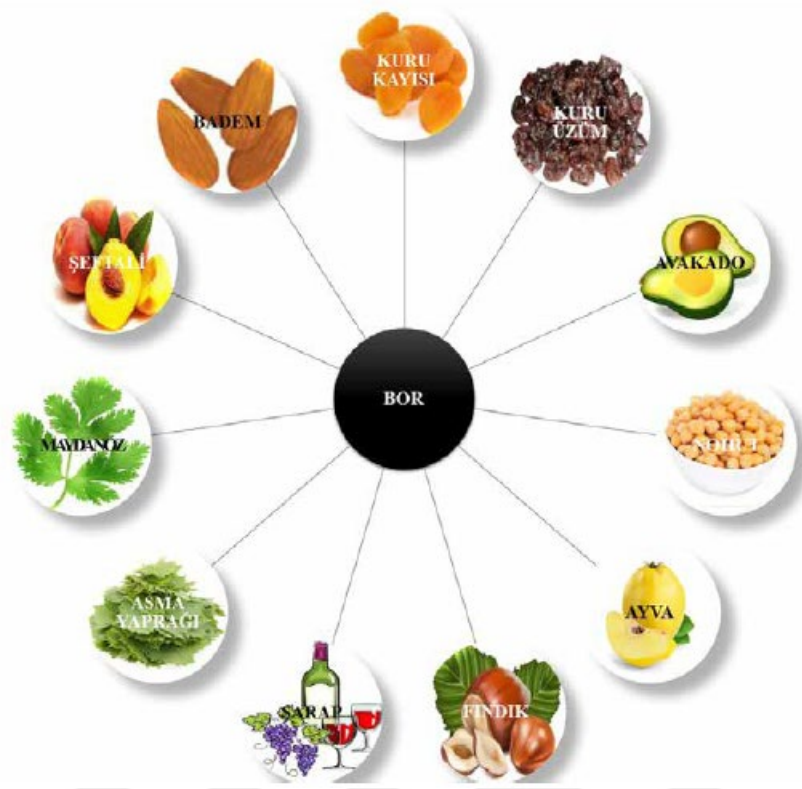
### **1.1.2. Bor'un tarihçesi**

Bor ismi, köken itibari ile Arapça ve Farsçadan türemektedir. Bor bileşikleri çok eskiden beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Bor ve borun türevlerinin, tarihçesine bakılınca bor tuzlarının dört bin yıl önce ilk kez Tibet'te kullanıldığı, Babiller tarafından değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarca mumyalamada, Eski Yunan ve Romalılarca da zemine serpilerek arena temizliği için kullanıldığı saptanmıştır. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır. Bor kelime kökeni olarak Arapçadan gelmektedir (Menderes ve Danisman, 2007). Modern anlamda ise Bor Endüstrisi hayatımıza, 13. yüzyılda boraksın Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır (Sobay, 2019).

Bor, bitki ve insanlar için esansiyel bir mikro elementtir. Bitkilerce topraktan alınmakta ve gıda zinciri ile insanlara geniş alanlara yayılmaktadır. Bor ve bor bileşikleri kayalar, denizler ve yeraltı-üstü suları bor içermektedirler. Sebze ve meyve türleri dâhil bitkiler elementi toprak ve sudan alırlar, o yolla da hayvan ve insanlara geçer (Kuru ve Yarat, 2017).

### **1.1.3. Günlük bor alımı**

İnsanlar sürekli boru içme suyundan, maden suyu ve çeşitli yiyeceklerden alımını gerçekleştirmektedirler. İnsanlar, bor içeren ilaçlar, kozmetikler, oyuncaklar, deterjanlar, yapıştırıcı veya kaplama ajanları gibi farklı bor kaynaklarını günlük hayatlarında kullanmaktadırlar. Ayrıca borun antiseptik, koruyucu, plastikleştirici veya alev geciktirici gibi özellikleri içinde çeşitli bor ürünlerinden faydalanmaktadırlar. Borat tuzlarının yüksek çözünürlüğü, onları hayvansal ve bitkisel dokular için önemli duruma getirmektedir. Boratlar bitkilerde daha yüksek konsantrasyona sahiptirler. Ortalama toplam bor miktarı bitkilerde ve hayvanlarda 30-50 ppm arasında değişmektedir (Meacham ve ark, 2014). Tespit edilmiş olan en yüksek bor konsantrasyonuna sahip gıdalar (Scorei ve ark., 2007) için, çiğ avokado (14.3 ppm), kremalı fıstık ezmesi (5.87 ppm), kuru kavrulmuş tuzlu yer fıstığı (5.83 ppm), kuru kavrulmuş cevizler (2.64 ppm), şişelenmiş kuru erik suyu (5.64 ppm), konserve üzüm suyu (3.42 ppm), şekerli çikolata tozu (4.29 ppm), sofr şarabı (%12.2 alkol) (3.64 ppm), kuru erik tapyoka (3.59ppm) ve üzümlü granola (3.55ppm) olarak tespit edilmiştir. Bor konsantrasyonu ette, kümes hayvanlarında ve balıkta düşük oranlardadır (Coates et al. 2004). Bireylerin sağlık durumlarına bağlı olarak da bor içeriklerinin farklılık gösterebildiği de tespit edilmiştir. Örneğin, artrit hastası olanlarda borun konsantrasyonu 3 ppm iken, sağlıklı olanlarda kemiklerdeki bor konsantrasyonu 56 ppm'e kadar çıkmaktadır (Hunt, 2012). Organlardaki, en yüksek bor konsantrasyonları kalpte (28 ppm), kaburgalarda (10 ppm), dalakta (2.6 ppm) ve karaciğerde (2.3 ppm) olarak tespit edilmiştir (Devirian ve Volpe, 2003).



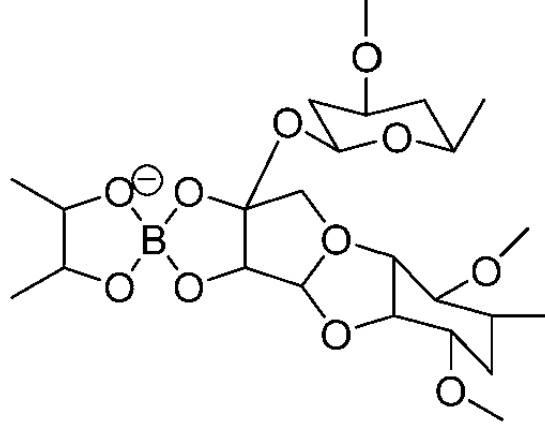
**Şekil 1.2.** Borun en fazla bulunduğu gıdalar

İnsanın dokularında ve vücut sıvılarında borun çoğu borik asit şeklinde (%98.4) ve borat anyonu olarak (%1.6) olarak bulunur. Hücrelerden ziyade bor farklı fonksiyonlarda sahip olarak, farklı doku ve organlarda birikmeler gösterir. Bor miktarı farklı organlar arasında değişiklik göstermektedir. Metabolizma doku ve sıvılarında toplam bor içeriği 3 ile 20 mg arasında değişirken, kanda 0.06 ppm, plazmada 0.02 ppm, idrarda 0.75 ppm ve kemik, tırnak ve saç gibi sert dokularda 4.3-17.9 ppm (en yüksek içerik) konsantrasyonlarında bulunur (Hunt, 2012).

### 1.2. Borun Biyolojik Önemi

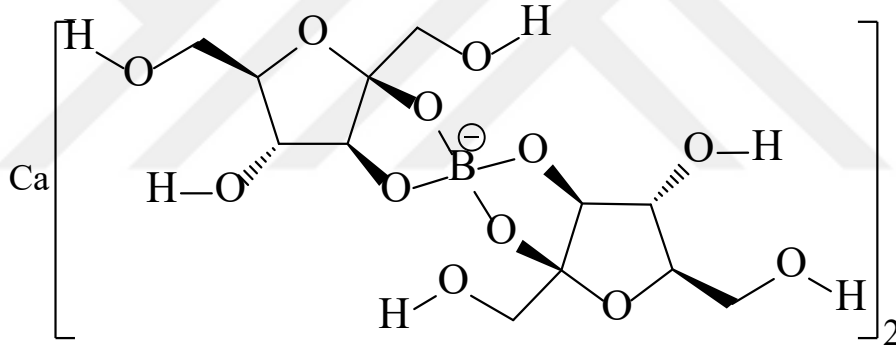
Bor hücre zarının çeşitli görevlerini kontrol etmenin yanı sıra, zarın yapısının kararlı kalmasında sağlamaktadır. Bu hususta zarın yapısında bulunan glikoproteinleri ile *cis-diol* kompleksleri oluşturduğu tahmin edilmektedir.

Hücre duvarındaki borun çoğu, yapısal olarak karmaşık polisakkaritlerin (ramnogalacturonan) iki zincirini çapraz bağlayan bir borat diester olarak bulunur (Kaneko ve ark., 1997; Noguchi ve ark., 2003; O'Neil ve ark., 1996)



**Şekil 1.3.** Hücre duvarında bor-rhamnogalacturonan-2 kompleksi

Borun beslenmedeki kimyasal durumu çok önemlidir. Çeşitli bor bileşiklerinin araştırılmasında, bilim adamları, meyvelerde, sebzelerde ve diğer gıdalarda doğal olarak bulunan bir kalsiyum, fruktoz ve bor kompleksi olan kalsiyum fruktoboratu keşfettiler. Bitkilerde, bor şeker esterleri şeklinde bulunur. Kalsiyum kalsiyumfruktoborat (KFB)'de bunlardan birisidir (Scorei, Ciubar, Cristinalancu, Cimpean ve Iordachescu, 2007).

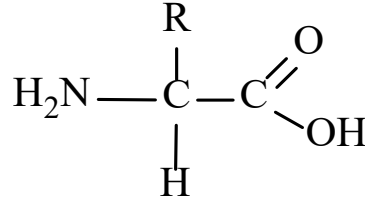


**Şekil 1.4.** Kalsiyum fruktoboratin yapısı

Amino asitler, değişken bir yan zincir grubu ile birlikte nitrojen, karbon, hidrojen ve oksijenden oluşan organik bileşiklerdir. Proteinlerin oluşturulması ve hormonların ve nörotransmitterlerin sentezi gibi hayati süreçler için gereklidirler (Ün ,1984). Vücudumuzun düzgün bir şekilde büyümesi ve çalışması için 20 farklı amino aside ihtiyacı vardır. Bunların 20'si sağlığımız için önemli olsa da, yalnızca dokuz amino asit gerekli olarak sınıflandırılır. Bunlara esansiyel aminoasitlerde denmektedir. Bunlar histidin, izolösin, lösin, lizin, metiyonin, fenilalanin, treonin, triptofan ve valindir. Esansiyel amino asitler vücudumuz tarafından üretilemez, beslenme yoluyla elde edilmelidir. Esansiyel olmayan aminoasitlerin yalnızca hastalık veya stres gibi belirli koşullar altında gerekli olduğu düşünülmektedir. Günlük rutin vücut işlevlerinin sorunsuz yürümesi için esansiyel aminoasitleri ve esansiyel olmayan



aminoasitleri almamız gerekmektedir. Böyle durumlara karşı diyetle aminoasit takviyesi yapılmalıdır. Örneğin, arginin gerekli olmadığı düşünülse de (esansiyel olmayan aminoasit) vücudumuz kanser gibi belirli hastalıklarla savaşırken arginine ihtiyaç duymaktadır(Healthline, 2021).



**Şekil 1.5.** Amino asitlerin genel gösterimi

Amino asitler, yapılarında amino  $-\text{NH}_2$  ve karboksilik asit  $-\text{COOH}$  gruplarını içeren moleküller olup canlılarda çok değişik işleve sahiptirler.

Aminoasitler proteinlerin monomerleri olarak bilinirler. Amino asitlerin genel gösterimi Aşağıda şekil 1.5' de göstermiştir. Farklı aminoasitler gösterimdeki R- grubu değişikçe türerler (Pamuk 2010).

Amino asitler asidik, nötral ve bazik amino asitler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar (Ün, 1984). Asidik amino asitlerde iki tane  $-\text{COOH}$  grubu mevcuttur. Bunların sudaki çözeltileri asidik reaksiyon gösterir ve izoelektrik noktaları  $\text{pH}=3$  civarındadır. Nötral amino asitler, sudaki çözeltileri nötral reaksiyon gösteren amino asitlerdir ve izoelektrik noktaları  $\text{pH}=6$  civarındadır. Bazik amino asitler ise birden fazla amino grubu içerirler. Bunların saf sudaki çözeltileri baziktir. En önemli amino asitler, amino karboksilli asitler ve özellikle  $-\text{NH}_2$  grubunu  $\alpha$ - yerinde içerenlerdir.  $\alpha$ - amino asitlerdeki  $\alpha$ -karbon atomu asimetriktir ve dolayısıyla bu bileşiklerin D- ve L- konfigürasyonları vardır (Harper, Granner, Martin, ve Mayes, 1985).

#### **1.4. Bor Esterleri İle İlgili Yapılmış Çalışmalar**

M. Korkmaz ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada borun serviks kanserine (rahim ağzı kanseri) etkisini araştırmışlardır. Bunun için belirledikleri iki farklı denek grubu üzerinde patojeniksitopatolojik bulguların varlığını araştırmışlardır. Birinci grubunu bor bakımından zengin alanlarda yaşayan 587 adet kadın oluştururken, ikinci grubu ise bor bakımında fakir alanlarda yaşayan 472 kadın oluşturmuştur. Borca zengin bölgelere yakın alanlarda yaşayan kadınların günlük ortalama 8,41 mg bor alırken borca fakir alanlarda yaşayan kadınların günlük ortalama 1,26 mg bor aldığı tespit edilmiştir. Yapılan testlerde borca zengin bölgede yaşayan kadınlarda sitopatolojik bulgulara rastlanmazken bor bakımında daha fakir alanlarda yaşayan 15 kadında sitopatolojik bulgular tespit edilmiştir. Bukkal hücrelerindeki MN değerlerinin tespiti için hem borca zengin bölgeden hem de borca fakir bölgeden toplamda 60 kadın üzerinde yapılan testler sonucunda her iki denek grubundaki değerlerin hemen hemen birbirine yakın olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda serviks kanseri bulguları ve bukkal

hücrelerindeki MN frekansı arasındaki korelasyonun birbiri ile uyumlu olmadığı görülmüştür (Korkmaz, Uzgören, Bakirdere, Aydın ve Ataman, 2007).

R. Scorei ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada boron (B) ve kalsiyum fruktoboratın (CF), MDA-MB-231 insan meme kanseri hücresinin apoptozis aktivasyonuna etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda doza bağlı olarak CF ve B nun meme kanseri hücrelerinin çoğalmasını durdurdukları gözlenmiştir. Yapılan testler sonucunda CF in p53 ve bcl-2 protein seviyesini düşürdüğü ve meme kanserine yol açan bazı hücreleri apoptozis hücre ölümüne indiktüflendiği görülmüştür. Çalışmada B ve CF meme kanseri hücrelerinin büyümesini engellediği fakat sadece CF apoptozis hücre ölümüne imkan sağladığı anlaşılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda amaç olarak; İleride CF ve borik asit birleşiklerinin kanseri önleyici ajan olarak kullanılması için altyapı hazırlanmaya çalışılacaktır (Scorei, Ciubar, Ciofrangeanu, Mitran, Cimpean ve Iordachescu, 2008).

Köse ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada C vitamini (L- askorbik asit ) ile borik asitin mono-şelat (1: 1) ve bis-şelat (1: 2) anyonik komplekslerini sentezlemişlerdir. Borik asitin esteri formunda sentezlenen bileşiğin tuz formu için  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$  iyonları kullanılmıştır. Kompleksler FTIR,  $^{13}C$ ,  $^{11}B$  MAS ve NMR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları Bis-şelat komplekslerinin mono-şelat homologlarından daha yüksek termal ve hidrolitikstabiliteye sahip oldukları göstermişti. Çalışmada katyonun komplekslerin stabilizasyonu üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Analog Ca kompleksine göre 1: 1 Na-askorbatoborat kompleksinin gözlenen göreceli stabilitesi, prebiyotik dünyada ribozun stabilizasyonundaki alkali metal iyonlarının rolü hakkındaki güncel raporları doğrulamaktadır (Köse ve Zümreoglu-Karan 2009).

Köse ve arkadaşları (2010) yaptıkları çalışmada Lityum salisilatoborat ve sodyum glukuronatoborat mono-şelat borat esterleri olarak hazırlamışlar ve tuz formunda izole etmişlerdir. Kompleksler FTIR,  $^{13}C$  ve NMR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Komplekslerin kararlılığına TGA eğrileri ile incelenmiştir. Borik asit glukuronik asit ile etkileşimi ilk kez araştırılmıştır. Elde edilen yapısal bilgiler yeni bor esterinin bazı ilaçların uygun tasarımında faydalı olacağını göstermiştir.  $Li [B (Sal) (OH)_2]$ , yeni bir tür organik borat esteri olarak tanıtılmıştır. Bu komplekslerin yüksek sıcaklıklarda suda çözünürlüğü ve yavaş hidroliz özellikleri kümülatif tedavide kullanılabileceğini göstermiştir (Köse, Zümreoglu-Karan, Hökelek, Şahin, 2010).

Romulus I. Scorei (2010) ve arkadaşları yaptıkları çalışmada antikanser ajanı olarak doğal ve sentetik B içeren bileşiklerin kullanımını ve biyokimyasal mekanizmalarını açıklamaya çalışmışlardır. Önceki yıllarda yapılan çalışmalar özellikle prostat, meme kanseri, servikal ve akciğer kanserinde B türevlerinin etkili olduğu görülmüştür. Bu spesifik kanser türlerinde B bileşiklerinin serin proteaz, NAD dehidrojenaz, mRNA ve hücre birleşmesinden sorumlu enzim gibi çeşitli enzimleri inhibe ettiği, reseptörlerin bağlanmasını engellediği ve apoptozisindüktilenmeyi sağladığı görülmüştür. Bor ile zenginleştirilmiş diyetler, prostat ve

serviks kanseri riskinde belirgin azalma ve sigara içen kadınlarda akciğer kanserinde azalma sağladığı görülmüştür. Bor bazlı bileşikler, spesifik kanser türlerinin kemoterapisi için ümit verici etkiler gösterirler (Scorei ve Popa 2010).

Köse ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada bor esterinin sentezlemişlerdir. Bu çalışmada, bir dizi karışık ligand olarak özellikle eklem ve kas ağrısını geçirmesiyle bilinen ve anti inflamatuar özellikteki, siklik biyomoleküller (salisilik asit ve glukuronik asit) ve asiklikbiyomoleküller (sitrik asit ve malik asit) kullanılmıştır. Kompleksler FTIR, <sup>11</sup>B NMR ve TGA- DTA tenikleri ile karakterize edilmiştir. Salisilik asit içeren komplekslerin daha yüksek termal ve hidrolitikstabilite özelliği gösterdiği görülmüştür (Köse ve Zümreoglu-Karan 2012).

RomulusIonScorei ve arkadaşları (2013) yaptıkları çalışmada prostat kanserinin kemo-koruyucu tedavisinde uygulayabilmek için doğal B bileşiklerinin üç sınıfının etkilerini incelemişlerdir (a) borik asit / borat; (b) poliketid-borat esterleri ve (c) şeker borat ester (SBE). Yapılan çalışma sonucunda, SBE lerin diğer borat türevlerine göre içerisindeki boratı daha uzun sürede salması, tedavi sırasında hücrelere türetilmiş bir şeker formu olarak hücre içerisine girmesi sebebiyle SBE lere avantaj sağladığı görülmüştür. Uygulamdakemo koruyucu olarak kullanılacak SBE türevlerindende; trigonalmonesterlerin (nötr formda olması şartıyla) tetragonaldiersterlerden daha avantajlı olduğu, fruktoz SBE lerden ise riboz SBE lerin daha avantajlı olduğu, furanoz SBE içerikli ilaçların pıranosik SBE içerikli ilaçlardan daha iyi olduğu görülmüştür (Scorei ve Popa 2013).

ConstantinMilitaru M.D, ve arkadaşları (2013) oral resveratrol (RSV) ve kalsiyum fruktoborat (CF) takviyesinin lipid profili üzerine etkileri ve inflamasyon belirteçlerini 3 grup olarak ayırdıkları denekler üzerinde 60 günlük bir gıda takviyesi sürecinde etkilerini incelemişlerdir. Koroner arter hastalığının; koroner arterlerin arter duvarlarında lipidlerin pasif birikiminin sonucu görülmekte olduğu bilinmektedir. Bu birikim kandaki CRP düzeylerinde bir artışa neden olmaktadır. Kandaki CRP düzeylerindeki artış, Kardiyak hastalık riskinin bir belirteçidir. Yapılan çalışmada; denek grubu 1'e sadece RSV 20 mg/day, 2. Denek grubuna RSV 20 mg/day, CF 112 mg/day ve 3. Denek grubuna ise CF 112 mg/day olarak uygulanmıştır. 60 günlük çalışmanın sonucunda RSV + CF kombinasyonunun yararlı etkileri olduğu ve kandaki CRP düzeyini önemli ölçüde düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu çalışma kalsiyum fruktoborat ürünlerinin diyet takviyeleri olarak kullanımını desteklemektedir ( Constantin, Donoiu, Craciun, Scorei, Bulearca ve Scorei, 2013).

## 2. BÖLÜM

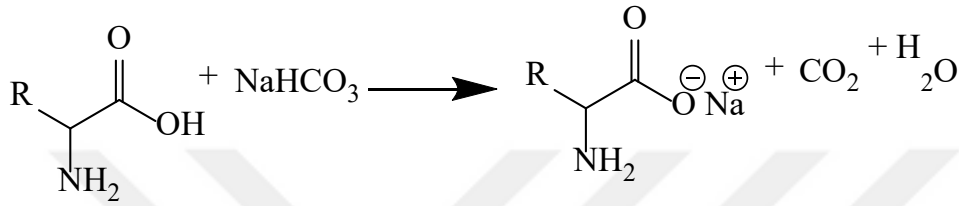
### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 2.1. Sentez

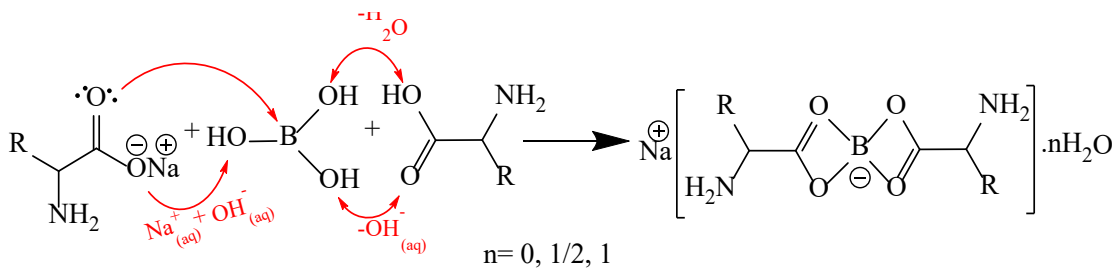
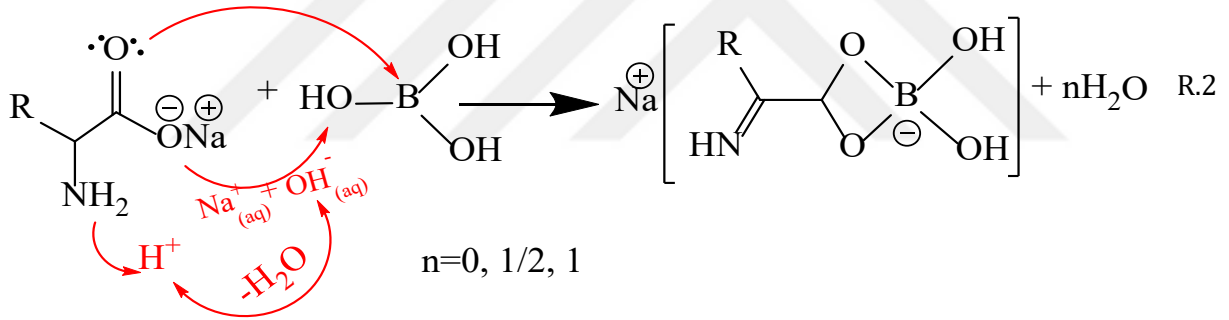
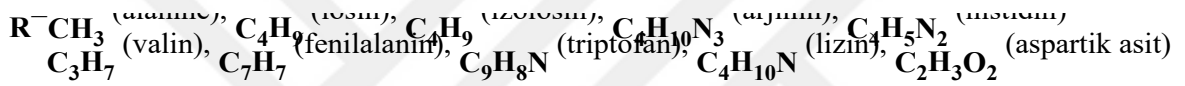
Borik asit, yapısında birden fazla hidroksil grubu içeren (*cis-diol* grubuna sahip) bileşikler ile esterleşme reaksiyonu verir ve tetrahedral anyonik kompleksler oluşturur ( Kliegel, 1980; Böeseken, 1949; Chapelle ve Verchere, 1988; Shao ve ark., 2001; Van Duin ve ark., 1984) Bu bileşikler ile kısmi esterleşme mono-şelat (1:1 kompleks) veya bis-şelat (1:2 kompleks) yapıları oluşabilir. Kompleksleşme tepkimesi basit olarak, borik asidin sulu ortamda çözünmesi sonucu oluşan  $B(OH)_4^-$  anyonunun  $-OH$  grupları ile organik ligandın *cis-diol* pozisyonundaki  $-OH$  grupları arasında su eliminasyonu ile gerçekleşen esterleşme tepkimesi temeline dayanmaktadır. Bor merkezinin negatif yüklü olmasına bağlı olarak anyonik olan bu ester yapılarını kararlı kılmak için dengeleyici karşıt iyon (counter-ion) olarak metal katyonları kullanılmaktadır (24). Metal katyonu kaynağı olarak  $NaHCO_3$ ,  $KHCO_3$ ,  $Mg(CO_3)_2$ ,  $LiOH$  veya  $Ca(CO_3)_2$ , kullanılabilir. Yaptığımız çalışmada dengeleyici karşıt iyon metal katyonu olarak  $Na^+$  katyonu kullanılmıştır. Monoesterler hazırlanırken; organik ligand, aynı stokiyometrik oranda hazırlanan  $H_3BO_3$  çözeltisi ve metal tuzunu içeren çözeltinin içerisine 1:1 oranında ilave edilmiştir. Borat oluşumu kimyasal olarak tersine çevrilebilir bir reaksiyondur ve bor türleri arasındaki etkileşim dolayısıyla; trigonal ve tetrahedral bor türleri arasındaki karışıklığı önlemek için katı  $H_3BO_3$  kullanılmıştır. Ayrıca esterleşme işleminin tersinir olması sebebi ile kullanılan organik ligand ve hazırlanacak olan ester türü göz önüne alınarak hepsi için optimum karıştırma süresi bulunmuştur. Karıştırma sürelerinin tespitinde kullanılan metal katyonu, organik ligand, hazırlanacak çözeltinin mono- ve di-ester olması karıştırma süresini etkilediği görülmüştür. Hazırlanan çözelti magnetik karıştırıcıda 350 rpm de uygun optimum karıştırma sürelerinde karıştırılmıştır.

Metal katyon kaynağı olarak  $NaHCO_3$  kullanılmıştır. İlk olarak, aminoasit ligandlarının (alanin, lösin, izolösin, arjinin, histidin, valin, fenilalanin, triptofan, lizin ve aspartik asit) sodyum bikarbonat (R.1) ile Na-aminoasit tuzuna dönüştürülmesi sağlandı. Bu esnada ortama salınan  $HCO_3^-$  anyonu karbon dioksit ve suya dönüşerek reaksiyon ortamından ortamdaki uzaklaşmıştır. Monoester bor-aminoasit bileşikler hazırlanırken, Na-aminoasit çözeltisine 1:1 stokiyometrik oranda borik asit ilave edildi. Reaksiyon 2'deki tepkimeye göre karbonil oksijenin yapısındaki serbest elektron çiftlerinden biri bor atomunun boş "*p*" orbitaline koordinasyon bağı oluşturacak şekilde verilmiştir. Sodyum tuzu formundaki asidik oksijen grubu, borik asidin  $-OH$  gruplarından biri ile esterleşme reaksiyonuna girerek sulu ortamda  $Na^+$  katyonu ve  $-OH$  salınımına neden olur. Ortamdaki bazik  $-OH$  anyonu, asidik kalan amino asit ligandının  $-NH_2$  grubundan bir protonun ayrılmasına neden olmuş ve bunun sonucunda karbonil grubunun ( $C=O$ ) çift bağı  $=NH$  grubuna kaymıştır. Bunun temel nedeni bor atomuna bir çift elektron vererek koordinasyonu sağlayan karbonil oksijen üzerindeki elektronların rezonansı ile açıklanabilir. Diester yapısı, monoester yapısına benzer ve stokiyometrik olarak

eklenen ikinci aminoasit ligandı, borik asidin geri kalan iki -OH grubu ile esterleşme reaksiyonunu verir (R.3). Çözünürlüğü yüksek olan bor-aminoasit ester yapılarının kazanımı için, reaksiyon çözeltileri evaporatörde çözücülerini uzaklaşıp, jelimsi kıvama gelene kadar buharlaştırıldılar. Son olarak jelimsi ester bileşiklerini katılaştırmak amacıyla çözeltilerin üzerine soğuk aseton ilave edilerek çökeltmeleri sağlandı. Vakum süzme işleminden sonra nemin emilmesini önlemek için çökelti/kristaller hemen desikatöre alınarak vakum etüvlerde kurutulmaları gerçekleştirildi. Bor ester moleküllerinin sentezinde ultra saf su kullanımı tercih edilmiştir. Ayrıca ultra saf su 2 saat kaynama sıcaklığında bırakılmış ve içerisinde çözülmüş oksijeni mümkün mertebe uzaklaştırabilmek amacıyla kaynatılırken azot gazı geçirilmiştir.

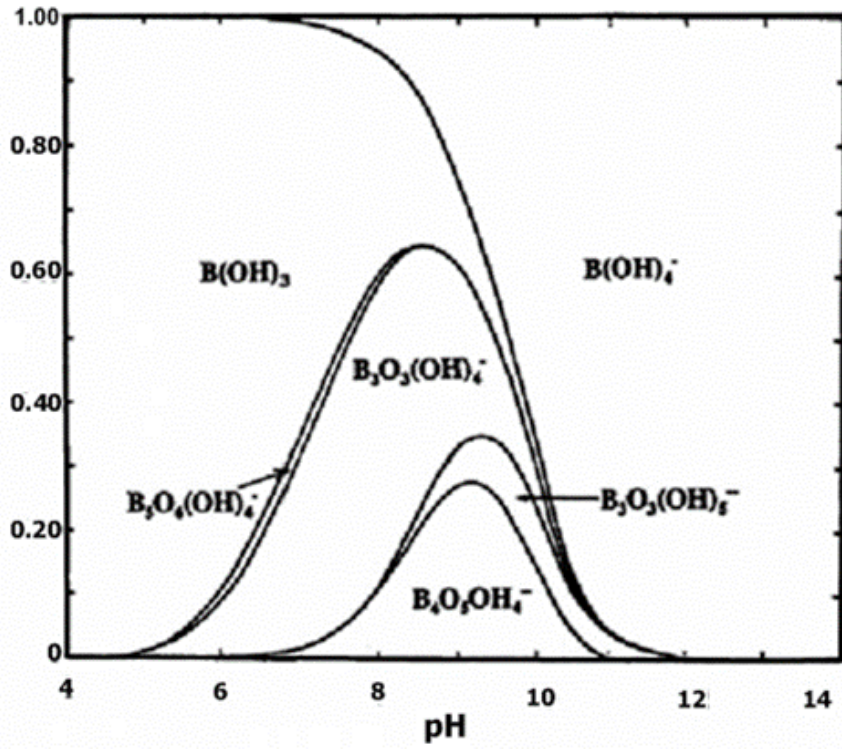


R.1



R.3

**Şekil 2.1.** Sodyum katyonlu bor- aminoasit mono ester ve diester moleküllerinin sentez reaksiyonları. R.1: Sodyum-aminoasit tuz yapısının eldesi, R.2: Sodyum bor- monoestereldesi, R.3: Sodyum bor- diestereldesi



## 2.2. Yöntem

### 2.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Infrared spektroskopisi kırmızı ötesi radyasyonun madde ile etkileşimini içerir. Çoğunlukla absorpsiyon spektroskopisine dayanan çeşitli teknikleri kapsar. Tüm spektroskopik tekniklerde olduğu gibi, kimyasal maddeleri tanımlamak ve incelemek için kullanılabilir.

Infrared çalışmaları ThermoNicolet 6700FT/IRSpektrometresiyle gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin IR spektrumları ATR yöntemi ile 4000-600 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedilmiştir.

### 2.2.2. Elementel analiz

Elemental analizi ile yüksek sıcaklıkta yakma yoluyla; katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan organik ve anorganik maddelerin yapısında var olan elementlerin (C, H, N ve S) aynı anda tayinine imkân sağlamaktadır. Ayrıca oksijen tayinine de olanak vermektedir. Analiz sonunda elde edilen deneysel verilerin, teorik olarak elde edilecek kompleksteki element yüzdelerinin karşılaştırılmasıyla yapı hakkında yorumlar yapılabilmesine imkân sağlar. Komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N), Korloerva 1106 model cihazı ile ODTÜ Merkez Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

### 2.2.3. Termal Analiz

Termik analiz çalışmaları koordinasyon kimyası alanında çok kullanılan bir yöntemdir. Metal kompleksleri genellikle kademeli bir bozunma gösterirler. Kademeli olarak gerçekteşen bozunmalar da farklı termik analiz teknikleri kullanılarak sistematik araştırmalara olanak sağlar. Kontrollü ısıtmaya tabi tutulan kompleksteki madde miktarının sıcaklıkla değişiminin incelenmesinde termogravimetri (TG) kullanılmaktadır. Termogravimetri yöntemiyle tepkime stokiyometrisi kolayca takip edilebilir. Ayrıca TG analizi bozulmalar sonucu oluşan katı ara ürünlerin termik kararlılıkları hakkında da bilgi verir. Komplekslerin bozunma mekanizmaları, bozunma ürünlerinin tespiti sayesinde tahmin edilebilmektedir (Icbudak, Heren, Kose, Necefoğlu, 2004)Termogravimetri sonuçları ve onlara karşılık gelen DTG eğrileri, komplekslerin bozunma kinetiklerinin tanımlanmasında son derece önemli rol oynamaktadır (Dodd ve Tonge, 2003). TG, kompleksin ağırlık kaybına uğrayıp uğramadığını ve bu kaybın miktarını gösterirken DTA reaksiyonun endotermik mi yoksa egzotermik mi olduğunu ve aktarılan ısı miktarının ölçülmesini sağlamaktadır. Ayrıca DTA komplekslerin bozunma sıcaklık aralıklarının, erime noktalarının ve bozunma olaylarının aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Termik analiz çalışmalarındaSchimadzu 60TG termik analizörlü TAS100 model termik analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi. Termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar: Referans: Sinterleşmiş  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Isıtma Hızı: 10 °C/dakKroze: Platin Atmosfer: Azot Atmosferi Gaz Akış Hızı: 180 mL/dak Numune Miktarı: 5-10 mg Sıcaklık Aralığı: 25-1000 °C Komplekslerin bozunmasıyla uçucu ürünlerin uzaklaşması sonucu meydana gelen ağırlık azalması TG eğrilerinden hesaplandı. Ağırlık azalması ve son kalan bozunma ürünlerinden metal-ligand oranları bulundu.

### 2.2.4. Erime noktası tayini

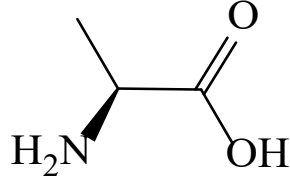
Bir katıya verilen ısı düzenli bir şekilde istiflenmiş moleküllerin hareket (titreşim ve dönme gibi) etmesine neden olur. Belirli bir sıcaklığa kadar madde katı halini korur fakat bir noktadan sonra verilen ısı ile sıcaklık, molekülleri bir arada tutan moleküller arası çekim kuvvetleri yener ve katı madde sıvılaşır. Bir katının erime noktası 1 atm basınçta katı ve sıvı fazların dengede bulunduğu sıcaklık olarak tanımlanır ve erime sırasında sıcaklık sabit kalır. Bir katının erime noktası o maddeye özgü bir fiziksel özelliktir. Erime noktası tayini, BibbyScientificStuart SMP30 model cihazı ile gerçekteştirildi. Ölçüm esnasında cihazın sıcaklık artışı 10 °C olacak şekilde ayarlandı.

### 3. BÖLÜM

#### ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

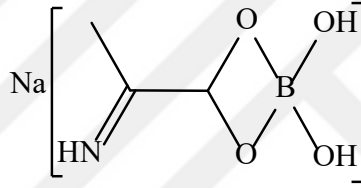
##### 3.1. Alanin Bor Esterleri

Alanin sağlıklı bir sinir sistemi için önemlidir ve triptofan amino asidi sentezi için gereklidir. Ayrıca alanin kardiyovasküler sistemi korur (biologydictionary, 2021).

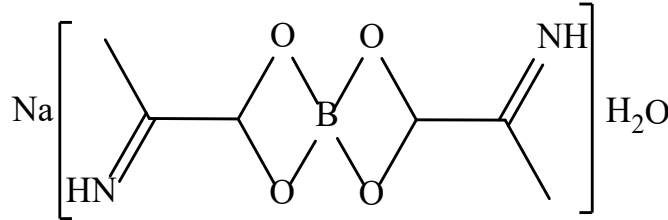


Şekil 3.1. Alanin

Çalışma kapsamında sodyum alanin bor monoesteri ve sodyum alanin bor diesteri sentezlenmiş ve yapısal karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 3.2. Sodyum alanin bor monoesteri



Şekil 3.3. Sodyum alanin bor diesteri

##### 3.1.1. Borik asit-alanin komplekslerinin elemental analizi

Sodyum katyonlu bor-alanin mono ve diester yapılarının kimyasal bileşim analaiz verileri ve erime noktaları tablo 3.1'de özetlenmiştir. Tespit edilen kimyasal bileşim yüzde miktarlarına uygun molekül formülleri, monoester bor-alanin yapısı için  $C_3H_7BNNaO_4$  ve diester bor alanin yapısı için ise  $C_6H_{12}BNNaO_5$  olacak şekilde önerilmiştir.

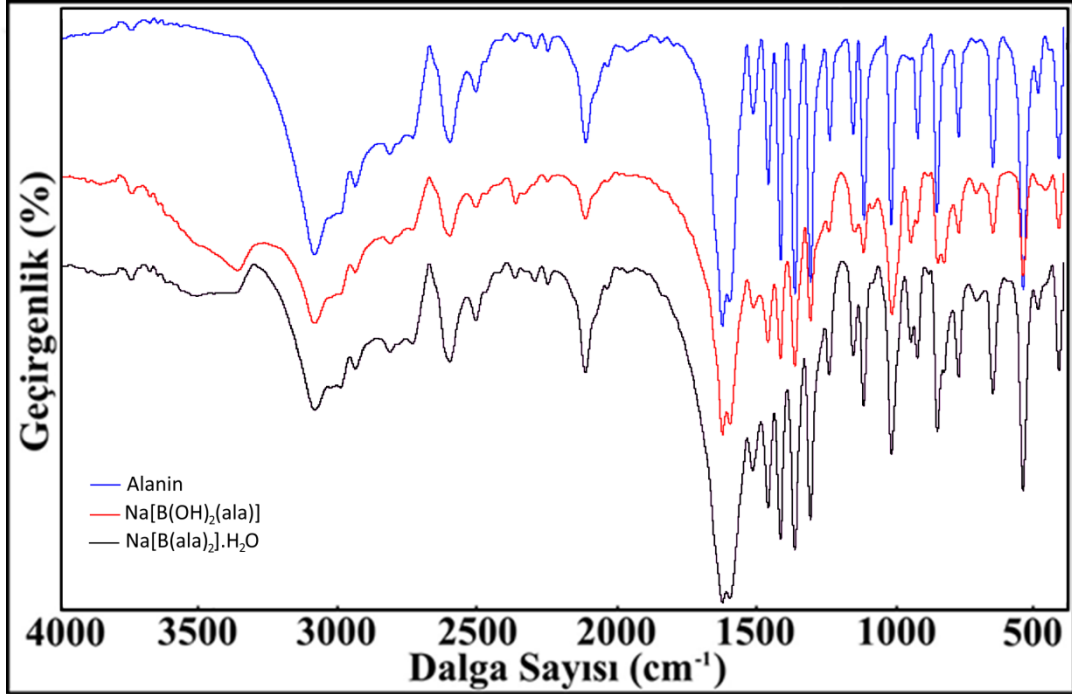


**Tablo 3.1.** Alanin aminoasidi bor esterleri erime noktaları ve elemental analizleri

Bileşikler	M.p.(°C)	C(%)	H(%)	N(%)
Sodyum alanin bor monoesteri <b>Na[B(ala)(OH)<sub>2</sub>]</b>	160	23.41(23.26)	4.49(4.56)	9.53(8.44)
Sodyum alanin bor diesteri <b>Na[B(ala)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O</b>	225	31.31(31.89)	5.80(5.35)	12.49(12.40)

### 3.1.2. Borik asit-alanin komplekslerinin FTIR spektrumları

Şekil 3.4’de borik asit ve alanin amino asidi sodyum bor monoesteri ve diesterine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumlara ait bilgiler tablo 3.2’de özetlenmiştir.



**Şekil 3.4.** Sodyum alanin bor esterleri FTIR spektrumu

Monoester yapısının infrared spektrumunda 3500-2500 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen kuvvetli ve geniş bant, yapıdaki bor atomuna bağlı -OH gruplarından kaynaklanmaktadır. 3200 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen şiddetli pikin N-H grubunun titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Monoester bor-alanin kompleksinde karboksilik asit karbonil (C=O) grubu için soğurma bandı 1600 cm<sup>-1</sup> civarında gerilme titreşimi vermektedir. Karboksilik asidin COO<sup>-</sup> asimetrik ve simetrik absorpsiyon bantlarının 1570 cm<sup>-1</sup> ve 1425 cm<sup>-1</sup> bölgelerinde gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Kompleks yapısındaki C-H bantlarına karşılık gelen absorpsiyon bantlarının ise 2720 cm<sup>-1</sup> ile 2610 cm<sup>-1</sup> aralığında gerilme titreşimleri verdikleri tespit edilmiştir. Borik asidin esterifikasyonu sonucunda sistemde B-O-C bağlarının oluşması beklenmektedir. Bu bağlanma ester yapılarının karakteristik infrared gerilmesi olarak

yorumlanabilir ki, 1102 ve 1116  $\text{cm}^{-1}$  de görülen pikler, B-O-C bağlarının oluşumuna atfedilebilir. Yapıda esterleşmeye uğramadan kalan borik asit varlığını belirten B-O-H bağına ait 1195  $\text{cm}^{-1}$  noktasında görülmesi beklenen şiddetli pikin oluşmaması, serbest borik asit kalmadığı ve tüm borik asidin alanine ligandı ile esterleştiğini desteklemektedir. 834  $\text{cm}^{-1}$  ve 815  $\text{cm}^{-1}$  'deki simetrik (B-O) dubleti tetrahedral borat anyonu için tanısaldır (Böeseke, 1949). Bunun yerine, bileşikler tipik olarak birincisi daha şiddetli olmak üzere 789  $\text{cm}^{-1}$  ve 760  $\text{cm}^{-1}$  'de iki pik vermiştir.

Diester bor-alanin yapısında da benzer infrared titreşimleri tespit edilmiş olup, B-O-C bağlanmasını işaret eden karakteristik pikler monoesterle uyum göstermektedir. Serbest alanin ligandında bu bağlanmalar ait pikler gözlenmemektedir (Tablo 3.2).

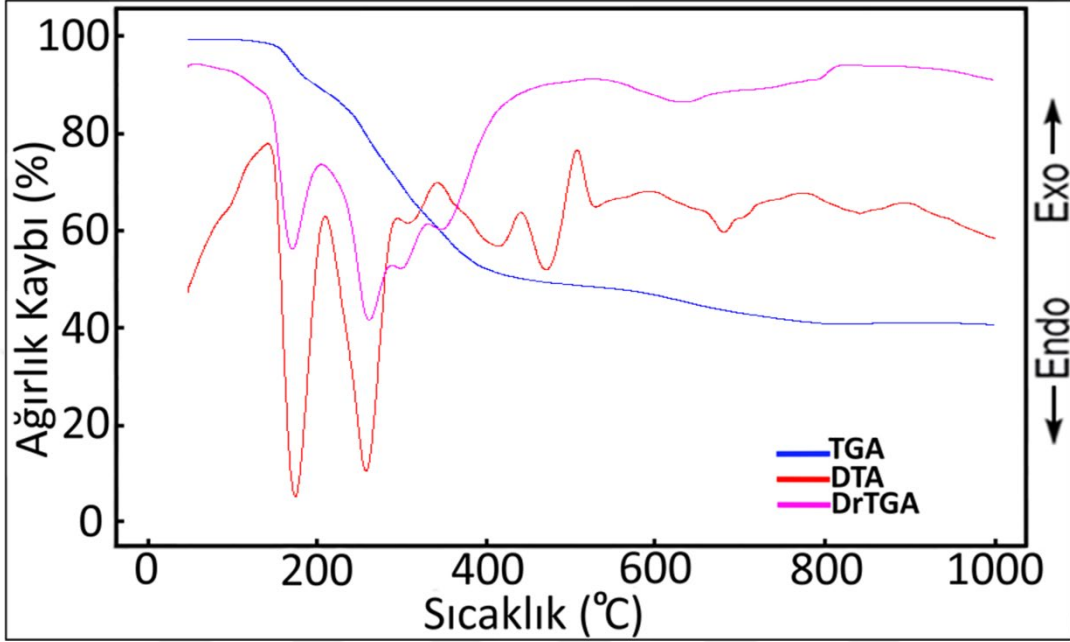


**Tablo 3.2.** Alanin amino asidi -borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti

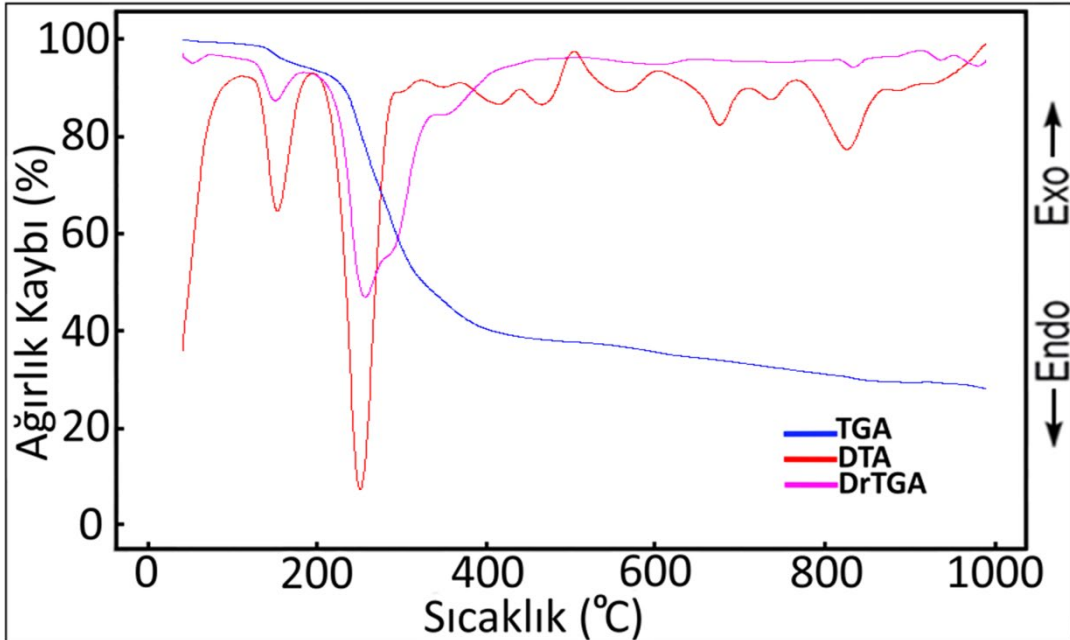
Bileşikler	$\nu(\text{O-H})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CN})\&\nu_a(\text{C=O})$	$\nu_a(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu_a(\text{BO})/\text{BO}_4$ & $\nu(\text{C-O})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu_s(\text{BO})/\text{BO}_4$
Alanin amino asidi	3496-3293	1739-1686	-	-	1252	-
Borik asit	~3300	-	-	-	1220	834+815
Sodyum sitrik asit bor monoesteri	3500-2500 3220	1600	1570	1425	1222-935	789+760
Sodyum sitrik asit bor diesteri	3515-2600 3225	1604	1575	1429	1238-945	797+766

### 3.1.3. Borik asit-alanin amino asidi komplekslerinin termal analizi

Bor-alanin ester bileşiklerine ait termal analiz bozunma eğrileri incelendiğinde (Şekil 3.5 ve 3.6) monoester bileşiği iki basamakta bozunurken, diester molekülünün üç basamaklı bir bozunma sergilediği gözlemlenmiştir (Tablo 3.3).



Şekil 3.5. Bor-alanin monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri



Şekil 3.6. Bor-alanin diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri

Monoester bor-alanin molekülünün termal analizinde ilk bozunma basamağı bor merkez atomuna bağlı iki adet -OH grubunun, artan sıcaklığa bağlı olarak 116-194 °C aralığında bir

adet H<sub>2</sub>O uzaklaşmasına ait olabileceği yorumlanmıştır (den. 11.39% ve teo. 11.62%). 198-790 °C aralığında beş farklı DTA<sub>max</sub> bozunma sıcaklığında gerçekleşen parçalanma sonucu 46.82%'lik bir ağırlık kaybı oluşturmuş olup, alaninligandının yanarak parçalanması olarak yorumlanmıştır. Organik kalıntının (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO) tamamen yanarak uzaklaşmasından sonra geriye kalıntı ürünü olarak 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitlerinin kaldığı düşünülmüş olup, deneysel ve teorik ağırlık miktarlarının da bu iddayı desteklediği tespit edilmiştir (den. 41.79% ve teo. 42.48%)

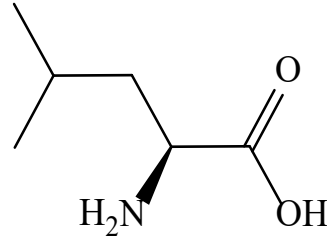
Diester yapısının bozunması ise yapıya hidrojen bağları ile tutunmuş olduğu düşünülen bir adet hidrat suyunun 69-208 °C aralığında yapıdan uzaklaşmasıyla bağladığı düşünülmektedir. Sonraki bozunma basamağı ise iki adet C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N organik kısmın yanmasına ait olduğu düşünülmüş olup, deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının da uyumu bu iddiayı desteklemektedir. (den. 36.88% ve teo. 37.23%). Son bozunma basamağı ise kalan organik kısmın termal olarak yanması sonucu CO gazının oluşumu olarak yorumlanmıştır. İki adet CO kalıntısının uzaklaşmasına bağlı deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının uyumlu oldukları tespit edilmiştir (den. 25.68% ve teo. 25.69%). Termal bozunmanın tamamlanması sonucu kalıntı ürünü olarak 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit bileşiklerinin kalmış olabileceği tespit edilen deneysel ve teorik ağırlık miktarlarının uyumlu olmasıyla desteklenmiştir (den. 29.65% ve teo. 29.12%).

**Tablo 3.3.** Borik asit-alanin amino asidi komplekslerinin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Den.	Teo.	Den.	Teo.		
Na[B(OH) <sub>2</sub> (ala)]									Beyaz
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> BNNaO <sub>4</sub>	1 116-194	158	H <sub>2</sub> O	11.39	11.62				
<b>154.89g/mol</b>	2 128-200	244,299,405,461	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO	46.82	45.89	41.79	42.48	1/2Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah
Na[B(ala) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O									Beyaz
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> BN <sub>2</sub> NaO <sub>5</sub>	1 69-208	145	H <sub>2</sub> O	7.78	7.97				
<b>225.97g/mol</b>	2 209-290	243	2C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N	36.88	37.23				
	3 291-748	341,409,463,557,678	2CO	25.68	25.69	29.65	29.12	1/2Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah

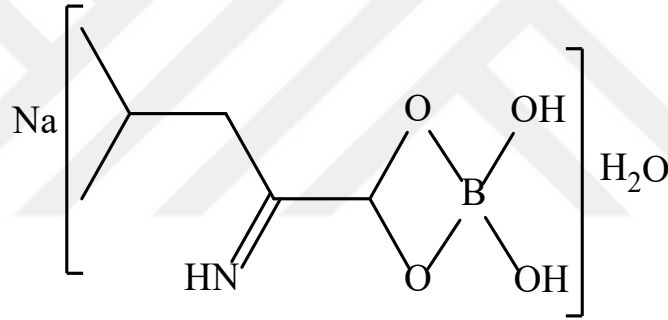
### 3.2. Lösin Bor Esterleri

Protein sentezi ve kas onarımı için kritik olan dallı zincirli bir amino asittir. Ayrıca kan şekeri seviyelerini düzenlemeye yardımcı olur. Yara iyileşmesini uyarır ve büyüme hormonlarını üretir (Biologydictionary, 2021).

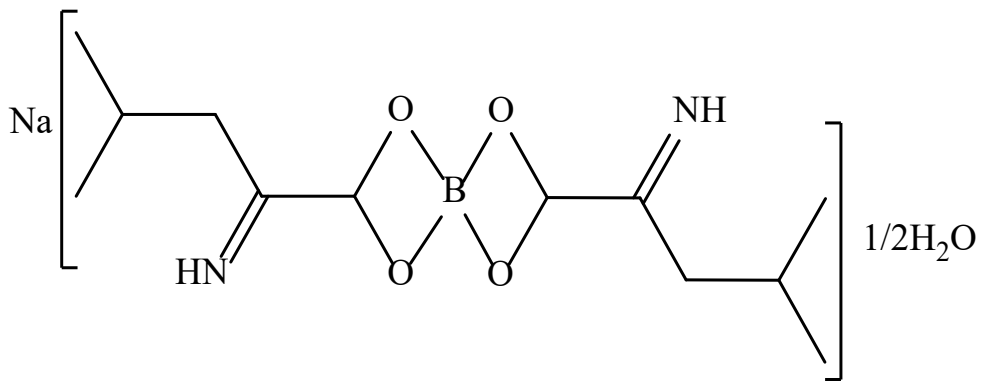


Şekil 3.7. Lösin amino asidi

Sodyumbor-lösin monoesteri ve sodyum bor-lösin diesteri tez çalışması kapsamında sentezlenmiş ve yapılan karakterizasyon çalışmalarına göre önerilen muhtemel yapılar şekil 3.8 ve 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Sodyum bor-lösinmonoesteri



Şekil 3.9. Sodyum bor-lösindiesteri

#### 3.2.1. Borik asit- lösin komplekslerinin erime noktası elementel analizleri

Sodyum katyonlu bor-lösin mono ve diester yapılarının kimyasal bileşim analaiz verileri ve erime noktaları tablo 3.4'de özetlenmiştir. Kimyasal bileşim analiziyle yüzde içerik

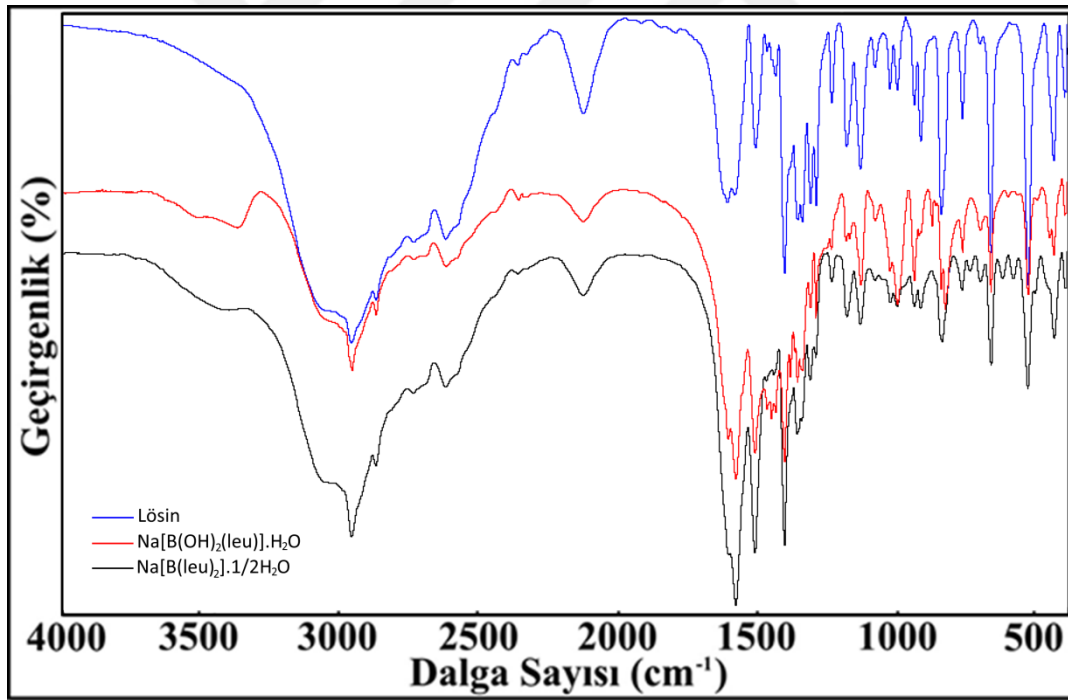
miktarlarına uygun molekül formülleri, monoester bor-lösün yapısı için  $C_6H_{15}BNNaO_5$  ve diester bor-lösün yapısı için ise  $C_{12}H_{23}BN_2NaO_5$  olacak şekilde önerilmiştir.

**Tablo 3.4.** Lösün bor esterlerine ait erime noktası ve elemental analizi

Bileşik	M.p.(°C)	C(%)	H(%)	N(%)
Sodyum lösün bor monoesteri <b>Na[B(lös)(OH)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O</b>	234	34.10(33.52)	7.12(7.03)	6.51(6.52)
Sodyum lösün bor diesteri <b>Na[B(lös)<sub>2</sub>].1/2H<sub>2</sub>O</b>	256	49.07(49.34)	8.10(7.59)	9.63(9.59)

### 3.2.2. Borik asit- lösün amino asit komplekslerinin FTIR spektrumları

Şekil 3.10'de lösün amino asidi sodyum bor monoesteri ve bor diesterine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumlara ait bilgiler Tablo 3.5'de özetlenmiştir.



**Şekil 3.10.** Sodyum lösün bor esterleri - FTIR spektrumu

Lösün bor-monoester bileşiğinin infrared spektrumunda 3500-2500  $cm^{-1}$  civarında gözlenen kuvvetli ve geniş bant, yapıdaki bor atomuna bağlı -OH gruplarından kaynaklanmaktadır. 3369  $cm^{-1}$  civarında gözlenen şiddetli pikin N-H grubunun titreşiminden kaynaklandığı



düşünülmektedir. Monoester bor-lösün kompleksinde karboksilik asit karbonil (C=O) grubu için soğurma bandı  $1582\text{ cm}^{-1}$  civarında gerilme titreşimi vermektedir. Karboksilik asidin COO- asimetrik ve simetrik absorpsiyon bantlarının  $1514\text{ cm}^{-1}$  ve  $1361\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Kompleks yapısındaki C-H bantlarına karşılık gelen absorpsiyon bantlarının ise  $2959\text{ cm}^{-1}$  ile  $2650\text{ cm}^{-1}$  aralığında gerilme titreşimleri verdikleri tespit edilmiştir. Borik asidin esterifikasyonu sonucunda sistemde B-O-C bağlarının oluşması beklenmektedir. Bu bağlanma ester yapılarının karakteristik infrared gerilmesi olarak yorumlanabilir ki,  $943$  ve  $1132\text{ cm}^{-1}$  de görülen pikler, B-O-C bağlarının oluşumuna atfedilebilir. Yapıda esterleşmeye uğramadan kalan borik asit varlığını belirten B-O-H bağına ait  $1188\text{ cm}^{-1}$  noktasında görülmesi beklenen şiddetli pikin oluşmaması, serbest borik asit kalmadığı ve tüm borik asidin lösün ligandı ile esterleştiğini desteklemektedir.  $834\text{ cm}^{-1}$  ve  $815\text{ cm}^{-1}$  'deki simetrik (B-O) dubleti tetrahedral borat anyonu için tanısaldır (Böeseken, 1949). Bunun yerine, bileşikler tipik olarak birincisi daha şiddetli olmak üzere  $833\text{ cm}^{-1}$  ve  $769\text{ cm}^{-1}$  'de iki pik vermiştir.

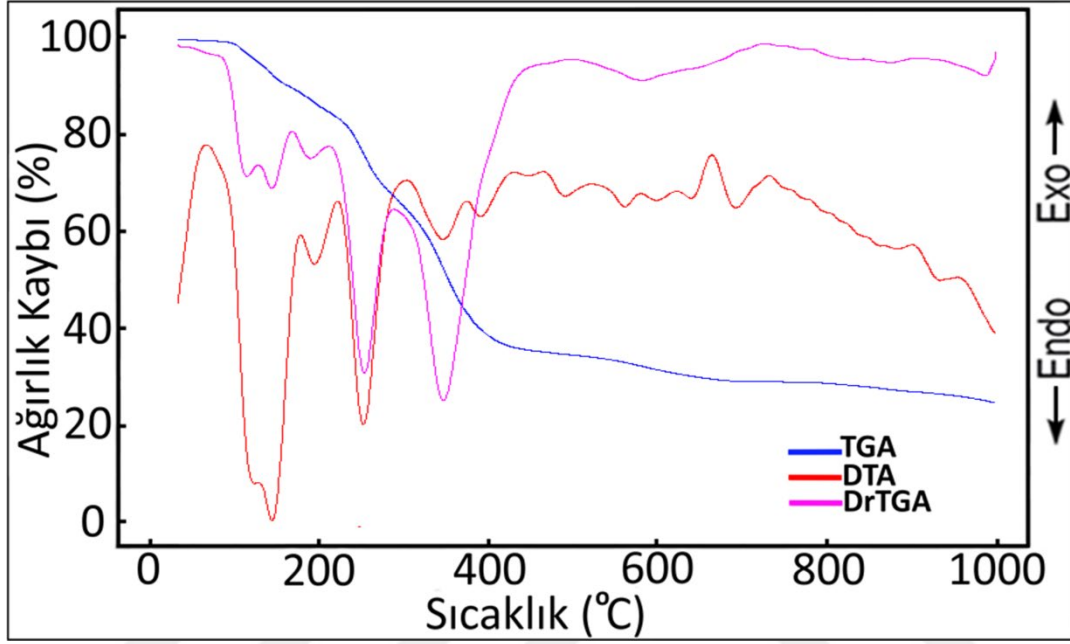
Diester bor-lösün bilşiğinin yapısında da benzer infrared titreşimleri tespit edilmiş olup, B-O-C bağlanmasını işaret eden karakteristik pikler monoesterle uyum göstermektedir. Serbest lösün ligandında bu bağlanmalara ait pikler gözlenmedikleri tespit edilmiştir (Tablo 3.5).

**Tablo 3.5.**Lösin amino asit -borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti

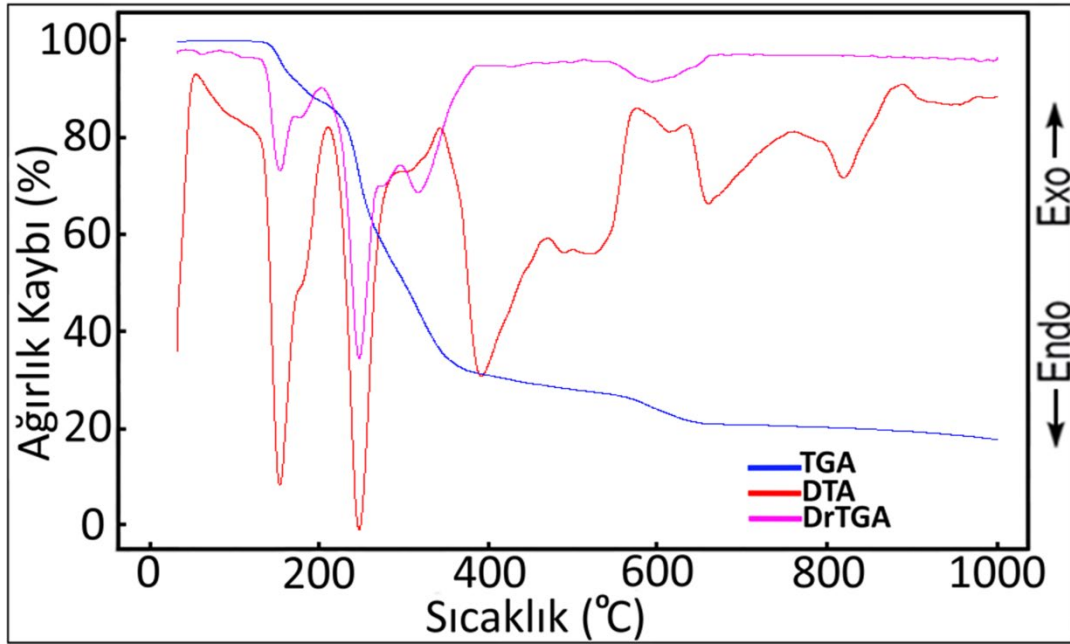
Bileşikler	$\nu(\text{O-H})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CN})\&\nu_a(\text{C=C})$	$\nu_a(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu_a(\text{BO})/\text{BO}_4$ & $\nu(\text{C-O})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu_s(\text{BO})/\text{BO}_4$
<b>Lösin amino asidi</b>	3496-3293	1739-1686	-	-	1252	-
<b>Borik asit</b>	~3300	-	-	-	1220	834+815
<b>Sodyum lösin asit bor monoesteri</b>	3369-2959	1582	1514	1361	943-1132	833+769
<b>Sodyum lösin asit bor diesteri</b>	3350-2959	1583	1515	1362	944-1135	843+772

### 3.2.3. Borik asit-lösün komplekslerinin termal analizi

Sodyum metalli katyonlu bor-lösün ester bileşiklerinin 25-1000 °C aralığında kaydedilen termal analiz bozunma eğrileri Şekil 3.11 ve 3.12 verilmiştir. Yapısında bir adet lösün ligandı içeren monoester ve iki adet lösün ligandı ihtiva eden diester bileşiklerinin her ikisinin de benzer şekilde dört basamakta bozundukları tespit edilmiştir. Bozunma basamaklarına ait veriler Tablo 3.6'de özetlenmiştir.



Şekil 3.11. Bor-lösünmonoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri



Şekil 3.12. Bor-lösündiester sodyum tuzu termal analiz eğrileri

Bor merkez atomuna şelat bağlanma ile tek bir lösingandının bağlandığı monoester bor-lösün bileşiminin termal analiz eğrisinde ilk bozunma basamağı koordinasyon küresinin dışında yapıya hidrojen bağları ile tutunan bir adet hidrat suyunun uzaklaşmasına atfedilebilir. 87-153 °C aralığında 121 ve 141 °C DTA<sub>maks</sub> sıcaklıklarında gerçekleşen bozunmanın endotermik olduğu gözlemlenmiştir. Dehidrate duruma gelmiş olan molekülün sonraki bozunma basamağında, bor merkez atomuna bağlı iki adet -OH grubunun, 155-224 °C aralığında bir adet H<sub>2</sub>O uzaklaşmasıyla gerçekleştiği ve bu basamağında endotermik olduğu eğrilerden önerilmektedir. Molekülün organik yapısının bozunmaya başlaması 226 °C'den sonra başlamaktadır. Deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının uyumu ile (den. 14.06% ve teo. 13.50%) organik 226-282 °C aralığında bir adet CO gazının uzaklaştığı düşünülmektedir. Yapıdaki kalan organik kalıntının tamamının (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N) 284-712 °C aralığında dört farklı DTA<sub>maks</sub> bozunma basamağında uzaklaştığı deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının uyumlu olmasıyla önerilmiştir (den. 38.93% ve teo. 39.14%). Molekülün tamamen bozunmasını sonucu geriye kalıntı ürünü olarak 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitlerinin kaldığı, deneysel ve teorik ağırlık miktarlarının uyumlu olmasıyla iddia edilmektedir (den. 29.86% ve teo. 30.61%)

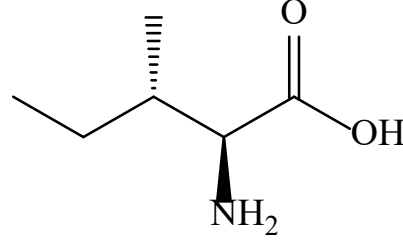
Diester bor-lösün yapısının termal bozunması ise yapıda herhangi bir hidrat suyuna atfedilebilecek pik gözlemlenmediğinden organik yapının bozunmasıyla başladığı düşünülmektedir. 126-197 C sıcaklık aralığında yapıdan =NH grubunun amonyak gazı olarak uzaklaştığı düşünülmektedir ki ağırlık kayıplarının uyumlu olması da bu iddiayı desteklemektedir (den. 11.99% ve teo. 11.94%). Sonraki üç bozunma basamağında organik ligandların geriye kalan karbon, hidrojen ve oksijen kalıntılarının bozunduğu ve bu bozunmalara atfedilen deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının uyumlu olması (Tablo 3.6) iddiaları güçlendirmektedir. Geriye kalan kalıntı ürününün 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit bileşiklerinin olabileceği yine deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının uyumuyla desteklenmiştir (den. 23.15% ve teo. 22.53%).

**Tablo 3.6.** Borik asit-lösin komplekslerinin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Den.	Teo.	Den.	Teo.		
Na[B(OH) <sub>2</sub> (leu) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O									Beyaz
C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> BNNaO <sub>5</sub>	1 87-153	121,141	H <sub>2</sub> O	8.50	8.37				
<b>214.99g/mol</b>	2 155-224	191	H <sub>2</sub> O	8.65	8.37				
	3 226-282	250	CO	14.06	13.50				
	4 284-712	344,390,562,640	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	38.93	39.14	29.86	30.61	1/2Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah
Na[B(leu) <sub>2</sub> ]									Beyaz
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> BN <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub>	1 126-197	140,165	2NH <sub>3</sub>	11.99	11.94				
<b>292.12g/mol</b>	2 186-280	246	2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	20.08	19.51				
	3 245-330	296	2C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	26.32	26.74				
	4 331-926	380,652,816	2CHO	18.45	19.21	23.15	22.53	1/2Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah

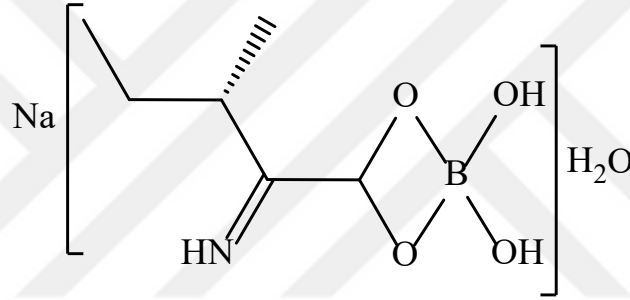
### 3.3. İzolösün Bor Esterleri

İzolösün, üç dallı zincirli amino asitten biridir. Protein sentez oranının artmasına yardımcı olur ve kas dokusu oluşumunu destekler. Ek olarak, izolösün glikoz tüketimini, bağırsak gelişimini ve bağışıklık fonksiyonunu arttırdığı bilinmektedir (biologydictionary, 2021).

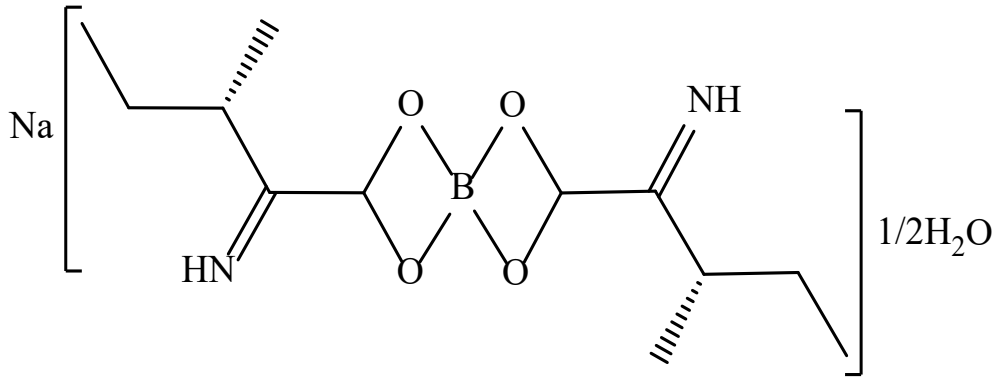


Şekil 3.13.İzolösün

Çalışmada sodyum lösün bor monoesteri ve sodyum lösün bor diesteri sentezlenmiştir. Sentezlenen maddeler için önerilen yapıları şekil 3.14 ve şekil 3.15’de gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Sodyum izolösün bor monoesteri



Şekil 3.15. Sodyum izolösün bor diesteri

#### 3.3.1. Borik asit-izolösün aminoasidi komplekslerinin elemental analizi

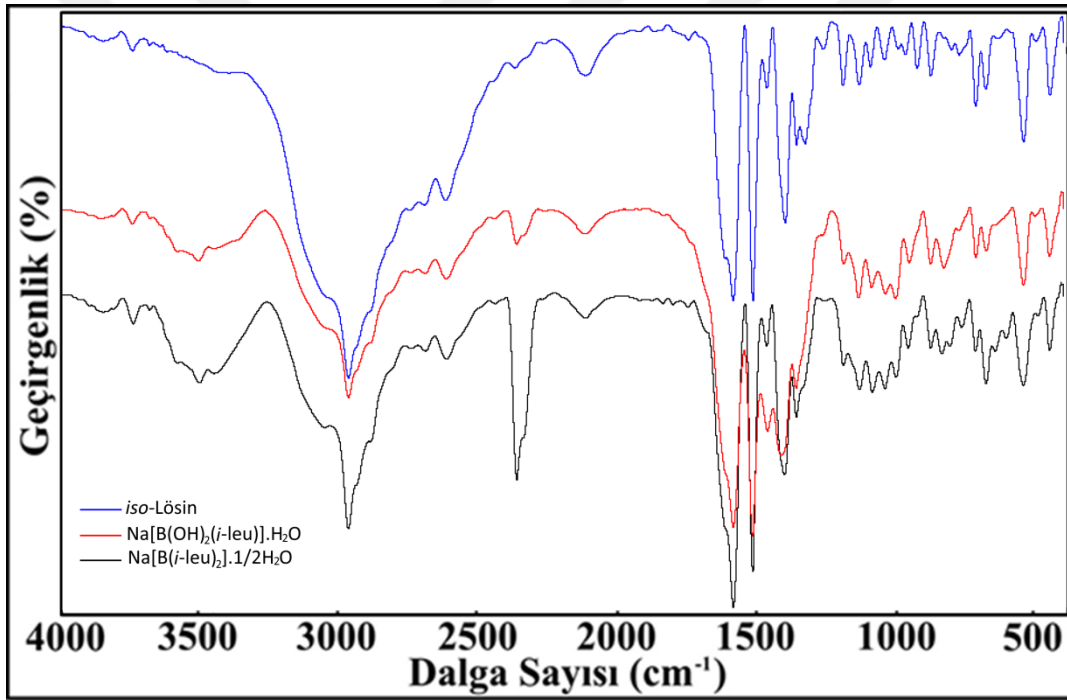
Sodyum katyonlu bor-izolösün mono ve diester yapılarının kimyasal bileşim analaiz verileri ve erime noktaları tablo 3.7’de özetlenmiştir.

**Tablo 3.7.** İzolösün bor esterlerine ait erime noktası ve elemental analizleri

Bileşik	M.p.(°C)	C(%)	H(%)	N(%)
Sodyum izolösün bor monoesteri <b>Na[B(izlö)(OH)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O</b>	160	32.98(33.52)	7.45(7.03)	6.47(6.52)
Sodyum izolösün bor diesteri <b>Na[B(izlö)<sub>2</sub>].1/2H<sub>2</sub>O</b>	225	47.60(47.85)	8.09(7.64)	9.25(9.30)

### 3.3.2. Borik asit-izölösün aminoasidi komplekslerinin FTIR spektrumları

Şekil 3.16'de izolösün amino asidi sodyum bor monoesteri ve bor diesterine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumlara ait bilgiler Tablo 3.8'de özetlenmiştir.



**Şekil 3.16.** Sodyum İzölösün bor esterleri FTIR spektrumu

İzolösün bor-monoester bileşiğinin infrared spektrumunda 3500-2500 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen kuvvetli ve geniş bant, yapıdaki bor atomuna bağlı -OH gruplarından kaynaklanmaktadır. 3504 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen şiddetli pikin N-H grubunun titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Monoester bor-izölösün kompleksinde karboksilik asit karbonil (C=O) grubu için soğurma bandı 1580 cm<sup>-1</sup> civarında gerilme titreşimi vermektedir. Karboksilik asidin COO- asimetric ve simetric absorpsiyon bantlarının 1514cm<sup>-1</sup> ve 1355 cm<sup>-1</sup> bölgelerinde gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Kompleks yapısındaki C-H bantlarına karşılık gelen absorpsiyon bantlarının ise 2965 cm<sup>-1</sup> ile 2613 cm<sup>-1</sup> aralığında gerilme titreşimleri verdikleri tespit edilmiştir. Borik asidin esterifikasyonu sonucunda sistemde B-O-C bağlarının oluşması

beklenmektedir. Bu bağlanma ester yapılarının karakteristik infrared gerilmesi olarak yorumlanabilir ki, 1037 ve 1130  $\text{cm}^{-1}$  de görülen pikler, B-O-C bağlarının oluşumuna atfedilebilir. Yapıda esterleşmeye uğramadan kalan borik asit varlığını belirten B-O-H bağına ait 1188  $\text{cm}^{-1}$  noktasında görülmesi beklenen şiddetli pikin oluşmaması, serbest borik asit kalmadığı ve tüm borik asidin lösin ligandı ile esterleştiğini desteklemektedir. 834  $\text{cm}^{-1}$  ve 815  $\text{cm}^{-1}$  'deki simetrik (B-O) dubleti tetrahedral borat anyonu için tanısaldır (Bösekem, 1949). Bunun yerine, bileşikler tipik olarak birincisi daha şiddetli olmak üzere 827  $\text{cm}^{-1}$  ve 710  $\text{cm}^{-1}$  'de iki pik vermiştir.

Diester bor-lösin bileşiğinin yapısında da benzer infrared titreşimleri tespit edilmiş olup, B-O-C bağlanmasını işaret eden karakteristik pikler monoesterle uyum göstermektedir. Serbest lösin ligandında bu bağlanmalara ait pikler gözlenmedikleri tespit edilmiştir (Tablo 3.8).



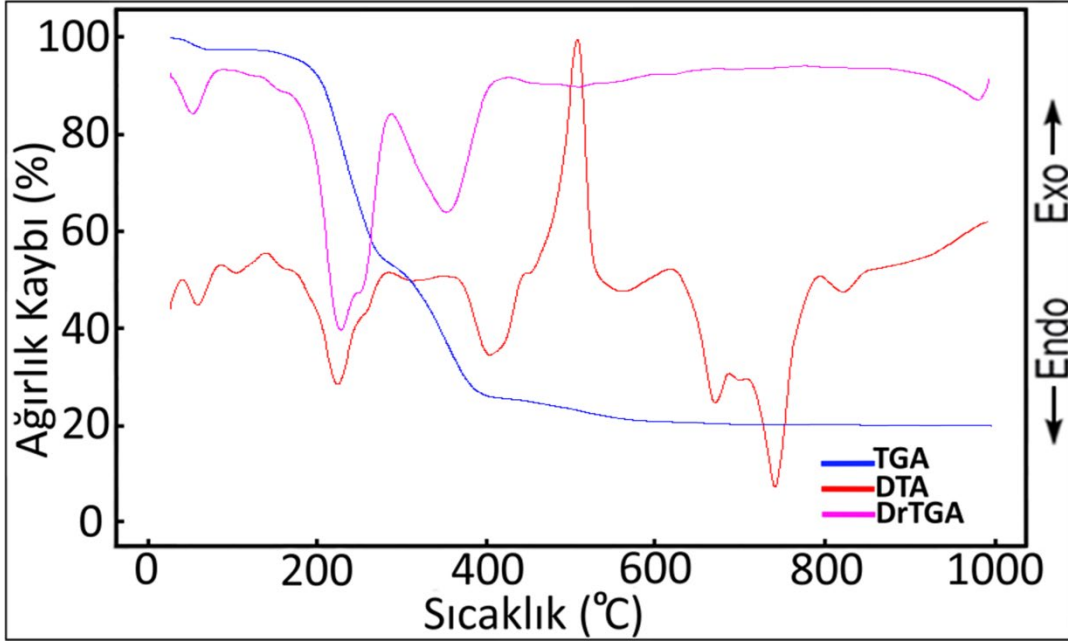


**Tablo 3.8.** İzolösin-borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti

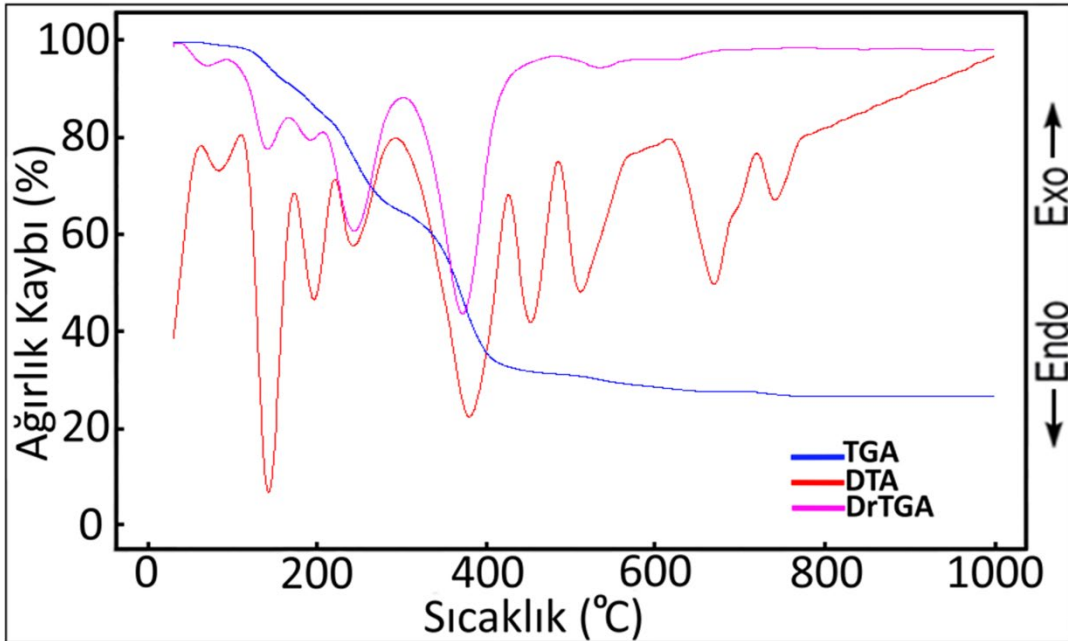
Bileşikler	$\nu(\text{O-H})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CN})\&\nu_a(\text{C=C})$	$\nu_a(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu_a(\text{BO})/\text{BO}_4$ & $\nu(\text{C-O})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu_s(\text{BO})/\text{BO}_4$
<b>izolösin amino asidi</b>	3496-3293	1739-1686	-	-	1252	-
<b>Borik asit</b>	~3300	-	-	-	1220	834+815
<b>Sodyum izolösin asit bor monoesteri</b>	3504-2964	1583	1514	1355	1037-1130	827+710
<b>Sodyum izolösin asit bor diesteri</b>	3502-2969	1582	1513	1354	1037-1128	833+711

### 3.3.3. Borik asit-izolösün amino asidi komplekslerinin termal analizi

Bor-izolösün ester bileşiklerinin inert azot atmosferi şartlarında kaydedilen ve Şekil 3.17 ve 3.18 gösterilen termal analiz eğrilerine göre monoester bileşiği dört, diester bileşiği ise üç termal bozunma basamağı sergilemiştir. Bozunma basamaklarının değerlendirilerek elde edilen veriler Tablo 3.9'da özetlenmiştir.



Şekil 3.17. Bor-izolösün monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri



Şekil 3.18. Bor-izolösün diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri

Bor-izolösünmonoesterkompleks bileşiğinde koordinasyon küresinin dışında yerleşik olarak bulunduğu düşünülen bir adet hidrat suyunun moleküler yapıdan uzaklaşması 66-181 °C aralığında iki DTAmaks sıcaklığında gerçekleştiği düşünülmekte olup, deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının uyum oldukları gözlemlenmiştir (den. 8.50% ve teo. 8.37%). Hidrat suyu uzaklaştıktan sonraki basamak yine bir adet H<sub>2</sub>O molekülünün uzaklaşmasına atfedilmiştir ki bu su molekülü bor merkez atomuna koordine olmuş iki adet -OH grubunun uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (den. 8.12% ve teo. 8.37%). Moleküldeki ligand olan izolösününbozunması ise monoester bor-lösün bileşiğinde olduğu gibi yürümektedir. 233-298 °C sıcaklık aralığında CO gazının uzaklaştığı (den. 13.95% ve teo. 13.51%) ve sonraki basamakta 300-735 °C sıcaklık aralığında kalan organik kalıntının tamamının yanarak parçalandığı tahmin edilmektedir (den. 37.88% ve teo. 39.12%). Termal bozunmanın son kalıntı ürünü için deneysel ve teorik ağırlık miktarlarının uyumlu olması 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitlerinin kaldığı iddiasını desteklemektedir (den. 31.55% ve teo. 30.61%)

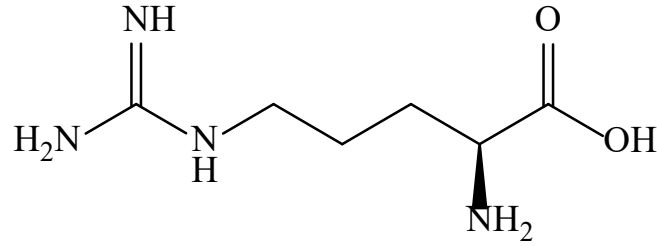
Diester bor-lösün yapısının termal bozunma eğrisinde ise üç temel bozunma basamağına ait platolar gözlemlenmiştir ki bunlardan ilki 55-88 °C sıcaklık aralığında yapıdan yapıda bulunduğu düşünülen 1/2H<sub>2</sub>O molekülünün uzaklaşmasına atfedilebilir (den. 2.27% ve teo. 2.99%). Sonrasında yapıda bulunan iki adet izolösün organik gruplarının parçalanmasından ibarettir. 144-297 °C sıcaklık aralığında 239 ve 269 °C DTA<sub>maks</sub> sıcaklıklarında iki adet C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> grubunun parçalandığı düşünülmektedir. Sonraki adımda ise kalan iki adet C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NO organik kalıntısının 299-862 °C aralığında yandığı (den. 36.71% ve teo. 37.22%) ve geriye kalıntı ürünü olarak 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit bileşiklerinin kaldığı yine deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının uyumuyla desteklenmiştir (den. 22.81% ve teo. 21.85%).

**Tablo 3.9.** Borik asit-izolösün komplekslerinin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Den.	Teo.	Den.	Teo.		
Na[B(OH) <sub>2</sub> (isoleu)]·H <sub>2</sub> O									Beyaz
C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> BNaO <sub>5</sub>	1 66-181	90,149	H <sub>2</sub> O	8.50	8.37				
<b>214.99g/mol</b>	2 183-232	201	H <sub>2</sub> O	8.12	8.37				
	3 233-298	249	CO	13.95	13.51				
	4 300-735	385,457,516,673	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	37.88	39.12	31.55	30.61	1/2Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah
Na[B(isoleu) <sub>2</sub> ]·1/2H <sub>2</sub> O									Beyaz
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> BN <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub>	1 55-88	74	1/2H <sub>2</sub> O	2.27	2.99				
<b>292.12g/mol</b>	2 144-297	239,269	2C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	38.21	37.93				
	3 299-862	415,-518,680,750	2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO	36.71	37.22	22.81	21.85	1/2Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah

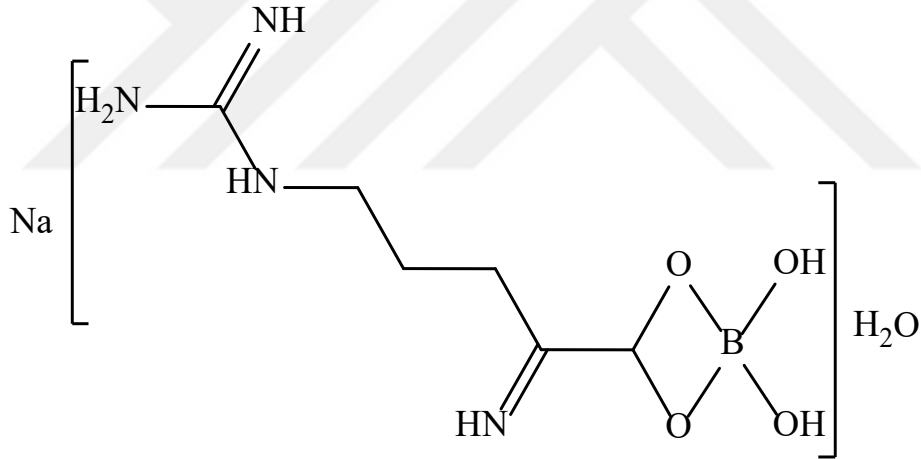
### 3.4. Arjinin Bor Esterleri

Arginin, esansiyel olmayan aminoasitler sınıfındadır. Yeni doğanlarda şartlı olarak gerekli bir amino asit olarak kategorize edilir. Arginin, polipeptitlerin ve proteinlerin en yaygın bileşenlerinden biridir. T hücresi üretimi yoluyla sağlıklı bir bağışıklık sistemi sağlamaya, insülin ve insan büyüme hormonlarının salınmasına, karaciğerdeki amonyağın nötralize edilmesine, cilt ve bağ dokusunun kalitesine ve iyileşmesini yardımcı olur. Ayrıca seminal sıvıda da bulunur(Biologydictionary, 2021). Arjinin şekil 3.19’da gösterilmiştir.

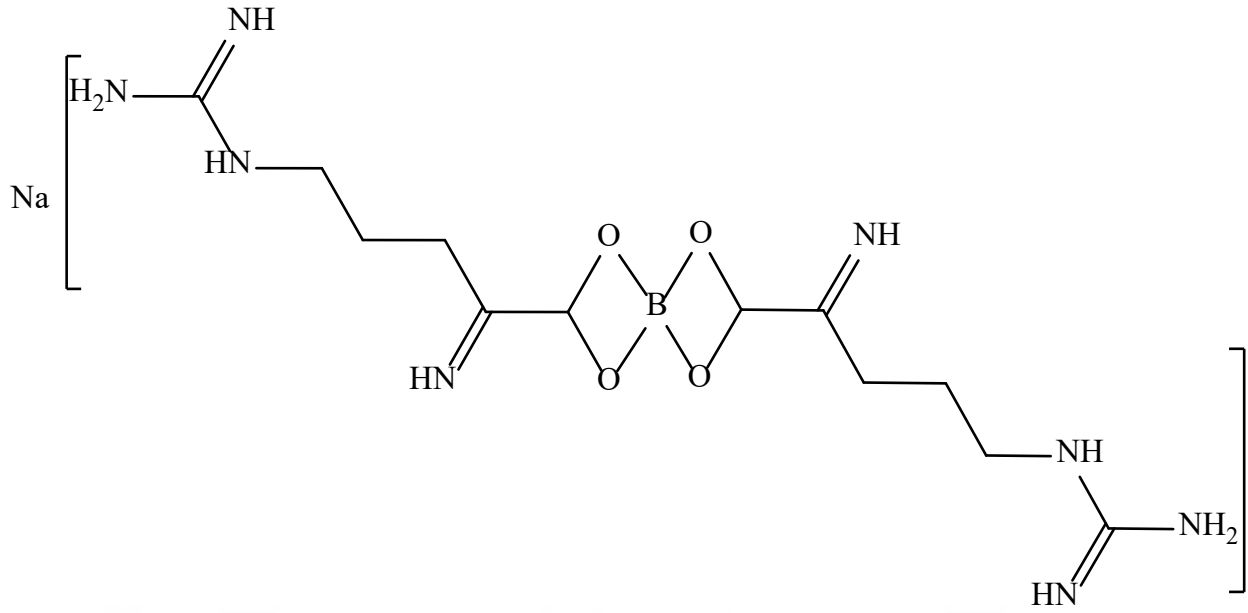


Şekil 3.19.Arjinin

Çalışmada sodyum arjinin bor monoesteri ve sodyum arjinin bor diesteri sentezlenmiştir. Sentezlenen maddeler için önerilen yapıları şekil 3.20 ve şekil 3.21’de gösterilmiştir.



Şekil 3.20. Sodyum arjinin bor monoesteri



**Şekil 3.21.** Sodyum arjininbordiesteri

### 3.4.1. Borik asit-arjinin komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi

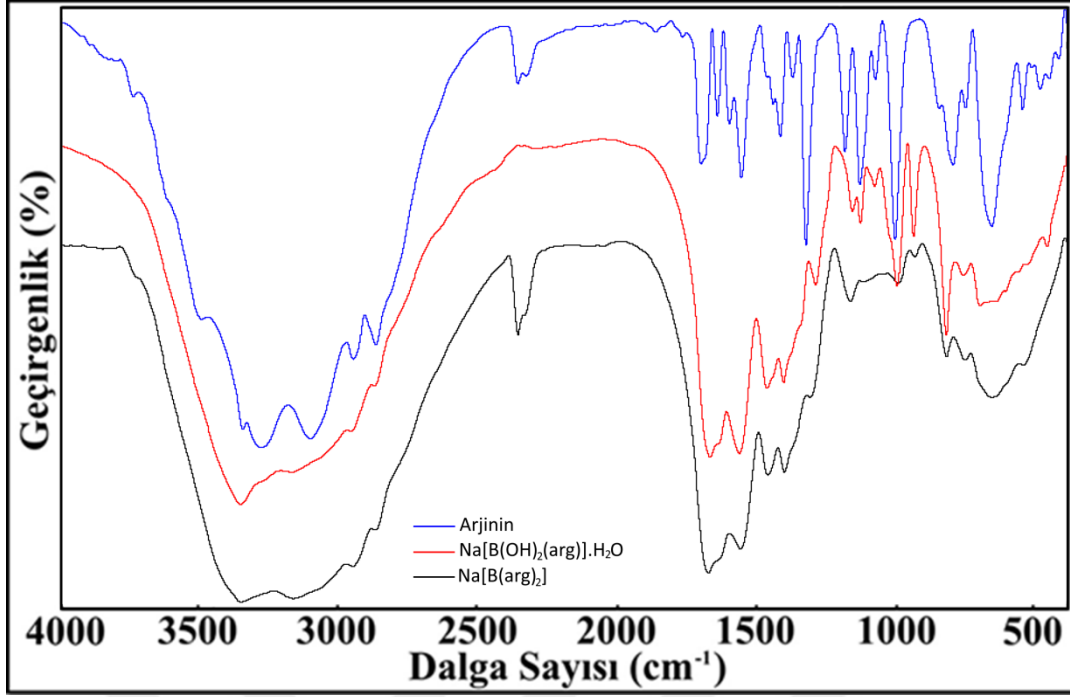
Sodyum katyonlu bor-arjinin mono ve diester yapılarının kimyasal bileşim analizi verileri ve erime noktaları tablo 3.10'de özetlenmiştir.

**Tablo 3.10.** Arjinin bor esterleri erime noktası ve elemental analizi

Bileşik	M.p.(°C)	C(%)	H(%)	N(%)
Sodyum arjinin bor monoesteri <b>Na[B(arg)(OH)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O</b>	126	27.28(27.93)	6.73(6.25)	21.68(21.75)
Sodyum arjinin bor diesteri <b>Na[B(arg)<sub>2</sub>].6H<sub>2</sub>O</b>	122	38.91(38.11)	6.80(6.40)	29.51(29.63)

### 2.4.2. Borik asit-arjinin komplekslerinin FTIR spektrumları

Şekil 3.22'de arjinin amino asidi sodyum bor monoesteri ve bor diesterine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumlara ait bilgiler Tablo 3.11'de özetlenmiştir.



**Şekil 3.22.** Sodyum arjinin bor esterleri FTIR spektrumu

Şekil 3.22'de verilmiş olan arjinin ligandının bor merkezine şelat bağlandığı monoester bileşiğinin infrared spektrumunda 3500-2600  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen kuvvetli ve geniş bant, yapıdaki bor atomuna bağlı -OH gruplarından kaynaklanmaktadır. 3354  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen şiddetli pikin N-H grubunun titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Monoester bor-arjinin kompleksinde karboksilik asit karbonil (C=O) grubu için soğurma bandı 1672  $\text{cm}^{-1}$  civarında gerilme titreşimi vermektedir. Karboksilik asidin COO<sup>-</sup> asimetric ve simetric absorpsiyon bantlarının 1567  $\text{cm}^{-1}$  ve 1408  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Kompleks yapısındaki C-H bantlarına karşılık gelen absorpsiyon bantlarının ise 2932  $\text{cm}^{-1}$  ile 2550  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gerilme titreşimleri verdikleri tespit edilmiştir. Borik asidin esterifikasyonu sonucunda sistemde B-O-C bağlarının oluşması beklenmektedir. Bu bağlanma ester yapılarının karakteristik infrared gerilmesi olarak yorumlanabilir ki, 1002 ve 1162  $\text{cm}^{-1}$  de görülen pikler, B-O-C bağlarının oluşumuna atfedilebilir. Yapıda esterleşmeye uğramadan kalan borik asit varlığını belirten B-O-H bağına ait 1188  $\text{cm}^{-1}$  noktasında görülmesi beklenen şiddetli pikin oluşmaması, serbest borik asit kalmadığı ve tüm borik asidin arjinin ligandı ile esterleştiğini desteklemektedir. 834  $\text{cm}^{-1}$  ve 815  $\text{cm}^{-1}$  'deki simetric (B-O) dubleti tetrahedral borat anyonu için tanısaldır (Böeseke, 1949). Bunun yerine, bileşikler tipik olarak birincisi daha şiddetli olmak üzere 826  $\text{cm}^{-1}$  ve 748  $\text{cm}^{-1}$  'de iki pik vermiştir.

Diester bor-arjinin bileşiğinin yapısında da benzer infrared titreşimleri tespit edilmiş olup, B-O-C bağlanmasını işaret eden karakteristik pikler monoesterle uyum göstermektedir. Serbest arjinin ligandında bu bağlanmalara ait pikler gözlenmedikleri tespit edilmiştir (Tablo 3.11).

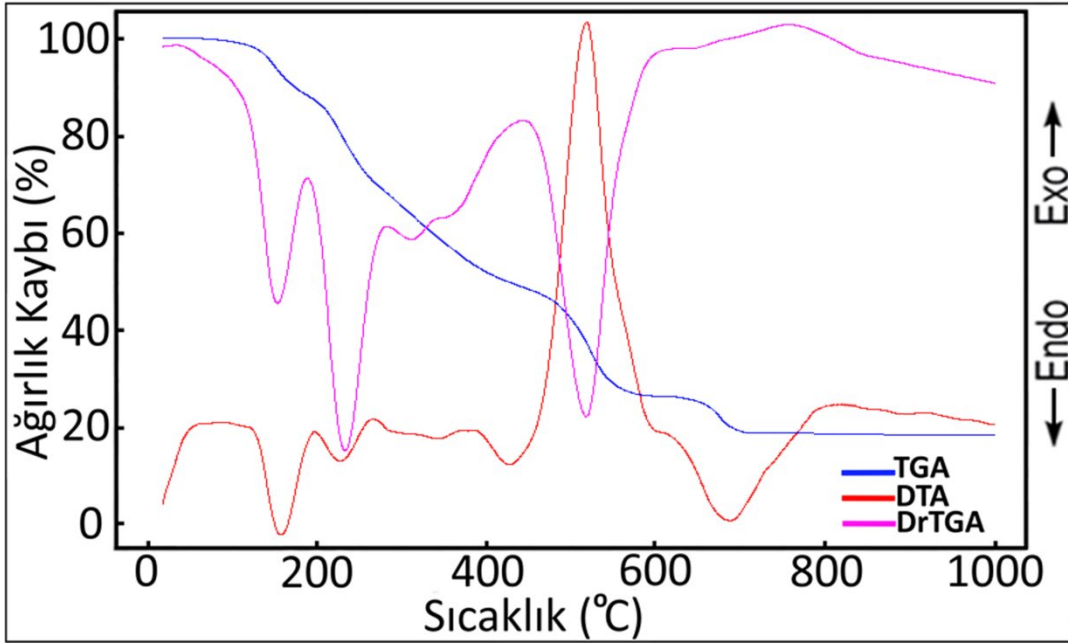
**Tablo 3.11.** Arjinin amino asit -borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti

Bileşikler	$\nu(\text{O-H})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CN})\&\nu_a(\text{C=C})$	$\nu_a(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu_a(\text{BO})/\text{BO}_4$ & $\nu(\text{C-O})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu_s(\text{BO})/\text{BO}_4$
<b>Arjinin amino asidi</b>	3496-3293	1739-1686	-	-	1252	-
<b>Borik asit</b>	~3300	-	-	-	1220	834+815
<b>Sodyum Arjinin asit bor monoesteri</b>	3354-2932	1672	1567	1408	1008-1162	826+748
<b>Sodyum Arjinin asit bor diesteri</b>	3354-2982	1678	1563	1406	1002-1167	826+756

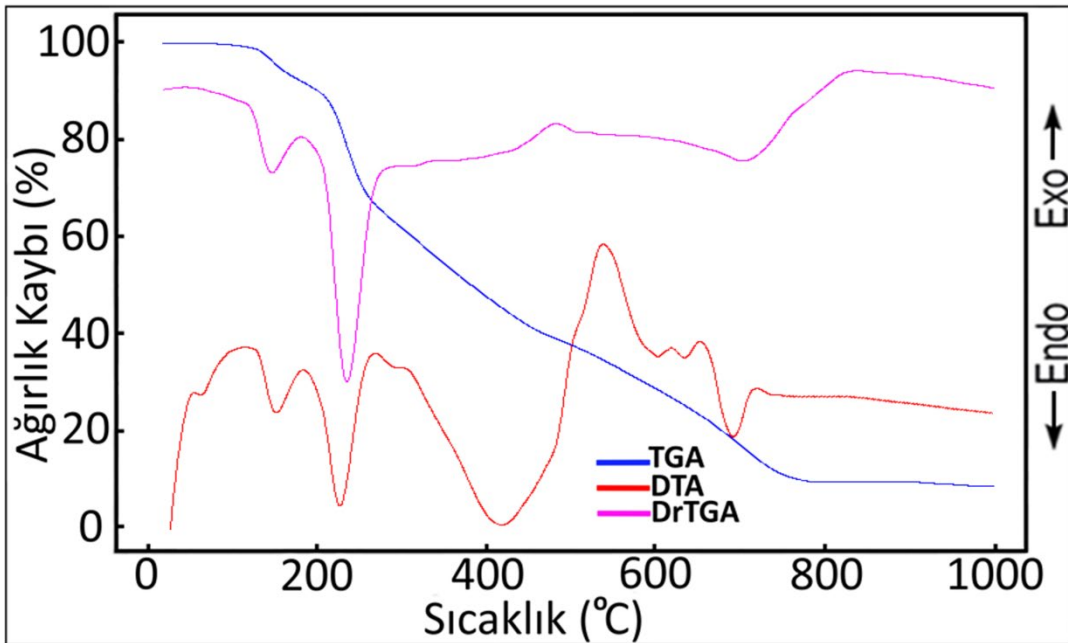


### 3.4.3. Borik asit-arjinin amino asidi komplekslerinin termal analizi

Sodyum bor-arjinin ester bileşikleri için kaydedilen termal analiz eğrileri Şekil 3.23 ve 3.24 verilmiş olup, bu eğrilerden elde edilen bozunma basamaklarına ve bozunma ürünlerine ait veriler Tablo 3.12’de özetlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre monoester ve diester bor-arjinin ester bileşiklerinin her ikisinde üç bozunma basamağında parçalandıkları tespit edilmiştir.



Şekil 3.23. Bor-arjininmonoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri



Şekil 3.14. Bor-arjinindiester sodyum tuzu termal analiz eğrileri

Bor-arjininmonoestermülükülündeyapısında bulunan ve ikincil etkileşimlerle yapıya tutunmuş olan bir adet hidrat suyu 76 °C’den başlayarak bozunmaya başlamıştır. Birinci bozunma basamağı

platonda hidrat suyuyla beraber bor atomuna koordine olmuş iki adet -OH gruplarında parçalandığı ve bir adet H<sub>2</sub>O molekülü oluşturduğu düşünülmektedir. Her iki suyun bozunması bütünleşik basamakta olup, 204 °C civarlarında tamamlanmıştır. İki adet su molekülünün uzaklaştığının desteği olarak deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının uyumlu olması dikkat çekicidir (den. 13.12% ve teo. 13.95%). Dehidrate olan ester bileşiğinin ikinci bozunma basamağında organik ligand yapıdan 3 adet NH<sub>3</sub> molekülünün uzaklaşmasıyla bozunmaya başlamıştır (den. 19.57% ve teo. 19.80%). Üçüncü ve son bozunma basamağında kalan organik kısım parçalanmıştır ve C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NO kalıntısının yanarak yapıdan uzaklaşmıştır. Deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının uyumu da bu iddiayı desteklemektedir (den. 40.92% ve teo. 40.34%). Tüm bozunma basamaklarından son bozunma ürünü olarak reaksiyon kabında 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitlerinin kaldığı düşünülmektedir (den. 26.39% ve teo. 25.57%).

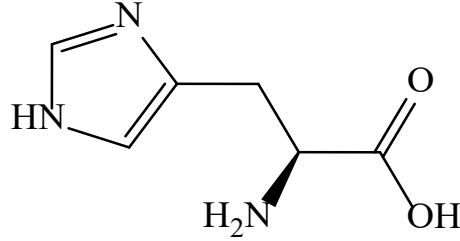
Diester bor-arjinin yapısının termal bozunma eğrisinde de üç temel bozunma basamağına ait platolar gözlemlenmiştir. Bunlardan bunlardan ilki 112-190 °C sıcaklık aralığında yapıdaki organik moleküllerin bozunmaya başlamasıdır ve öncelikle ilk plato iki adet NH<sub>3</sub> molekülün ayrışmasına ait edilebilir (den. 8.48% ve teo. 8.90%). Sonraki basamakta ise yine yapıda kalan azot atomlarının dört adet NH<sub>3</sub> molekülü şeklinde yapıdan uzaklaşmasında ibaret olduğu düşünülmektedir (den. 18.11% ve teo. 17.98%). Amaonyak moleküllerinin yapıdan tamamının uzaklaşmasından sonra geriye kalan iki adet C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NO hidrokarbon kalıntısının 247-801 °C aralığında yanarak uzaklaştığı tespit edilmiştir. Bu bozunma basamağına ait ağırlık kayıplarının da uyumlu olması tespiti desteklemektedir (den. 40.92% ve teo. 40.34%). Son olarak geriye kalıntı ürünü olarak 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit bileşiklerinin kaldığı yine deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının uyumuyla desteklenmiştir (den. 26.39% ve teo. 25.57%).

**Tablo 3.12.** Borik asit-arjinin komplekslerinin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Den.	Teo.	Den.	Teo.		
Na[B(OH) <sub>2</sub> (arg)]·H <sub>2</sub> O									Beyaz
C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> BN <sub>4</sub> NaO <sub>5</sub>	1 76-204	153	2H <sub>2</sub> O	13.12	13.95				
<b>258.02g/mol</b>	2 205-290	228	3NH <sub>3</sub>	19.57	19.80				
	3 292-855	341,426,-518,688	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> NO	40.92	40.34	26.39	25.57	1/2Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah
Na[B(arg) <sub>2</sub> ]									Beyaz
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> BN <sub>8</sub> NaO <sub>4</sub>	1 112-190	145	2NH <sub>3</sub>	8.48	8.90				
<b>378.18g/mol</b>	2 192-246	225	4NH <sub>3</sub>	18.11	17.98				
	3 247-801	418,-537,696,637	2C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO	55.02	55.58	18.39	17.40	1/2Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah

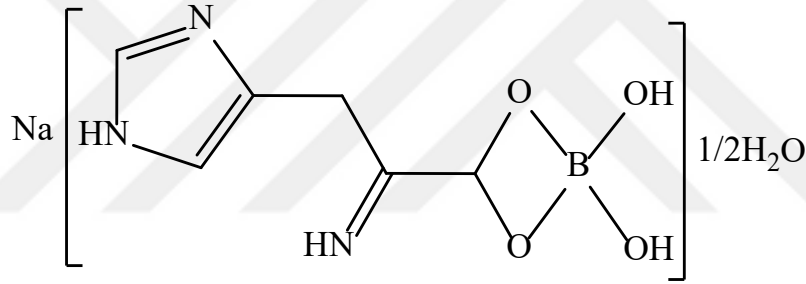
### 3.5. Histidin Bor Esterleri

Histidin, böbrek fonksiyonu, mide sekresyonu, bağışıklık sistemi ve nörotransmisyon için önemli olan çeşitli hormon ve metabolitlerin öncüsüdür. Kırmızı kan hücreleri ve hemoglobin üretmeye yardımcı olur. Ek olarak, histidin çok sayıda enzimin etkisini katalize eder ve anti-enflamatuar ve antioksidan süreçlere yardımcı olur. Histidin eksikliği anemiye, böbrek fonksiyon bozukluğuna, oksidatif strese ve inflamatuvar bozukluklara yol açar(Biologydictionary,2021).

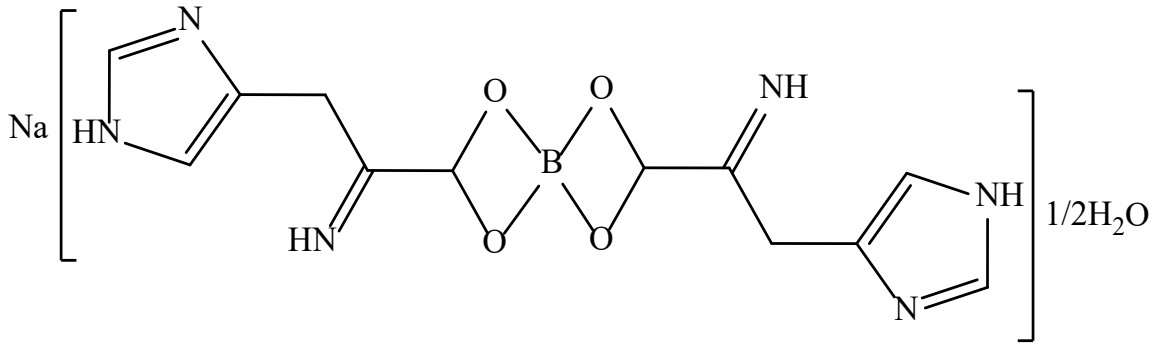


Şekil 3.25.Histidin amino asiti

Çalışmada sodyum histidin bor monoesteri ve sodyum histidin bor diesteri sentezlenmiştir. Sentezlenen maddeler için önerilen yapıları şekil 3.26ve şekil 3.27'de gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Sodyum histidin bor monoesteri



Şekil 3.27. Sodyum histidin bor diesteri

### 3.5.1. Borik asit-histidin komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi

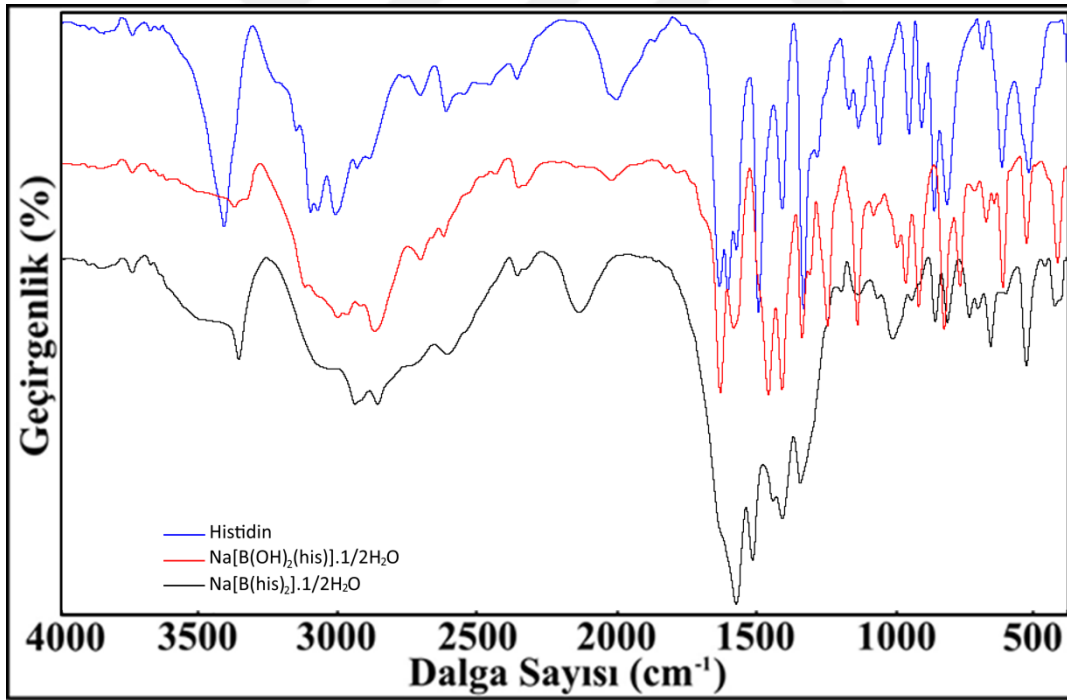
Sodyum katyonlu bor-histidin mono ve diester yapılarının kimyasal bileşim analaiz verileri ve erime noktaları tablo 3.13’deözetlenmiştir.

**Tablo 3.13.**Histidin bor esterleri erime noktası tayini ve elemental analizi

Bileşik	M.p.(°C)	C(%)	H(%)	N(%)
Sodyum histidin bor monoesteri $\text{Na}[\text{B}(\text{hstd})(\text{OH})_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	217	31.11(31.31)	4.97(4.39)	18.39(18.26)
Sodyum histidin bor diesteri $\text{Na}[\text{B}(\text{hstd})_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	246	40.91(41.25)	4.80(4.34)	24.01(24.06)

### 3.5.2. Borik asit-histidin komplekslerinin FTIR spektrumları

Şekil 3.28’da histidin amino asidi sodyum bor monoesteri ve bor diesterine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumlara ait bilgiler Tablo 3.14’da özetlenmiştir



**Şekil 3.28.** Sodyum histidin bor esterleri FTIR spektrumu

Histidin ligandlı bor merkezli monoester bileşiğinin infrared spektrumunda 3500-2500 cm⁻¹ civarında gözlenen kuvvetli ve geniş bant (Şekil 3.28), yapıdaki bor atomuna bağlı -OH gruplarından kaynaklanmaktadır. 3377 cm⁻¹ civarında gözlenen şiddetli pikin N-H grubunun titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Monoester bor-histidin kompleksinde karboksilik asit karbonil (C=O) grubu için soğurma bandı 1635 cm⁻¹civarında gerilme titreşimi vermektedir.

Karboksilik asidin COO<sup>-</sup> asimetric ve simetric absorpsiyon bantlarinin 1590 cm<sup>-1</sup> ve 1341 cm<sup>-1</sup> bölgelerinde gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Kompleks yapısındaki C-H bantlarına karşılık gelen absorpsiyon bantlarının ise 2872 cm<sup>-1</sup> ile 2622 cm<sup>-1</sup> aralığında gerilme titreşimleri verdikleri tespit edilmiştir. Borik asidin esterifikasyonu sonucunda sistemde B-O-C bağlarının oluşması beklenmektedir. Bu bağlanma ester yapılarının karakteristik infrared gerilmesi olarak yorumlanabilir ki, 971 ve 1145 cm<sup>-1</sup> de görülen pikler, B-O-C bağlarının oluşumuna atfedilebilir. Yapıda esterleşmeye uğramadan kalan borik asit varlığını belirten B-O-H bağına ait 1188 cm<sup>-1</sup> noktasında görülmesi beklenen şiddetli pikin oluşmaması, serbest borik asit kalmadığı ve tüm borik asidin histidin ligandı ile esterleştiğini desteklemektedir. 834 cm<sup>-1</sup> ve 815 cm<sup>-1</sup> 'deki simetric (B-O) dubleti tetrahedral borat anyonu için tanısaldır (Böeseke, 1949). Bunun yerine, bileşikler tipik olarak birincisi daha şiddetli olmak üzere 833 cm<sup>-1</sup> ve 777 cm<sup>-1</sup> 'de iki pik vermiştir.

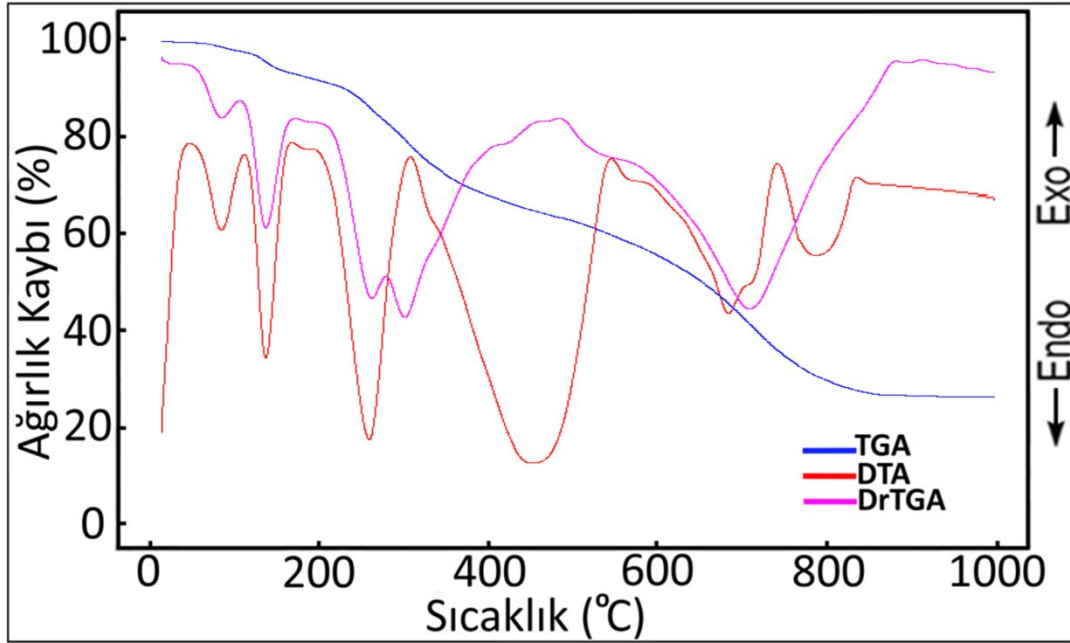
Diester bor-histidin bileşiminin yapısında da benzer infrared titreşimleri tespit edilmiş olup, B-O-C bağlanmasını işaret eden karakteristik pikler monoesterle uyum göstermektedir. Serbest histidin ligandında bu bağlanmalara ait pikler gözlenmedikleri tespit edilmiştir (Tablo 3.14).

**Tablo 3.14.**Histidin-borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti

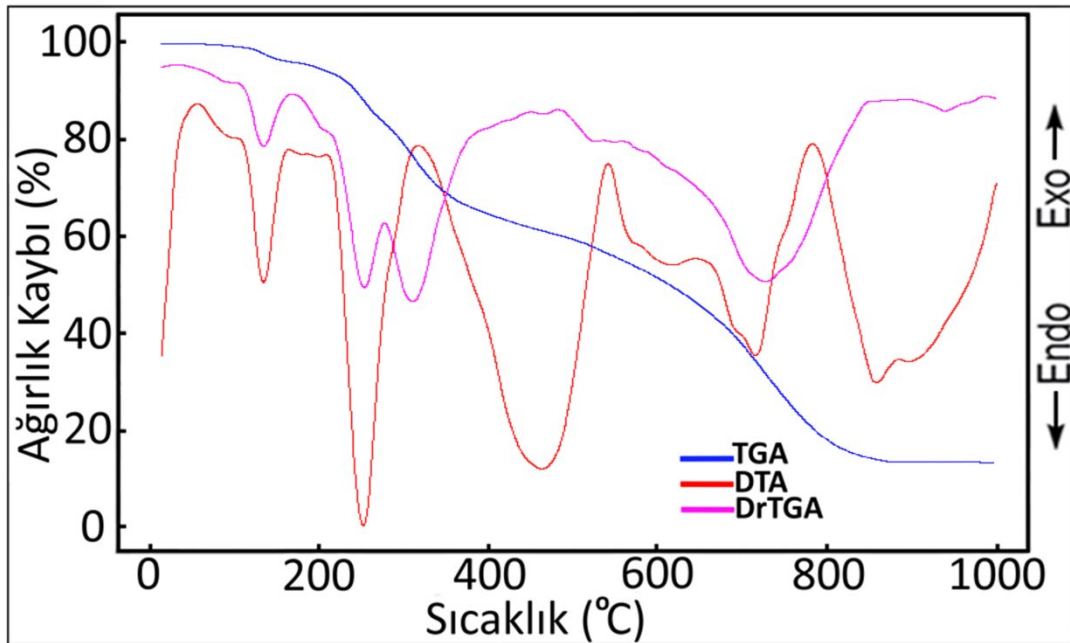
Bileşikler	$\nu(\text{O-H})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CN})\&\nu_a(\text{C=C})$	$\nu_a(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu_a(\text{BO})/\text{BO}_4$ & $\nu(\text{C-O})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu_s(\text{BO})/\text{BO}_4$
<b>Histidin amino asidi</b>	3496-3293	1739-1686	-	-	1252	-
<b>Borik asit</b>	~3300	-	-	-	1220	834+815
<b>Sodyum Histidin asit bor monoesteri</b>	3377-2872	1635	1590	1341	971-1145	833+777
<b>Sodyum Histidin asit bor diesteri</b>	3359-2945	1579	1521	1348	1015-1144	864+821

### 3.5.3. Borik asit-histidin amino asidi komplekslerinin termal analizi

Histidin ligandı içeren bor ester bileşiklerinin termal analiz eğrileri Şekil 3.29 ve 3.30 gösterilmiştir. Elde edilen eğrilere göre monoester bileşiğinin dört farklı ağırlık kaybı platosu gösterirken, diester bileşiğinin üç farklı platoya sahip olduğu belirlenmiştir. Bu eğrilerden elde edilen bozunma basamaklarına ve bozunma ürünlerine ait veriler ise Tablo 3.15’de özetlenmiştir.



Şekil 3.29. Bor-histidinmonoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri



Şekil 3.30. Bor-histidindiester sodyum tuzu termal analiz eğrileri

Bir adet histidinligandının bor atomuna koordinasyon gerçekleştirdiği monoester bileşiğinin ilk bozunma platosunun yapıya ikincil etkileşimlerle tutunmuş olan ve ağırlık kaybı hesaplarından



da ½ adet olduğu düşünölen H<sub>2</sub>O molekülünün uzaklaşmasına ait denilebilir (den. 3.06% ve teo. 3.91%). Sonraki bozunma basamağında 133-237 °C aralığında bor atomuna bağı iki adet -OH grubunun bir adet H<sub>2</sub>O molekülü oluşturarak yapıdan uzaklaşmasına ait olan adım olup, 143 °C DTA<sub>maks</sub> sıcaklığına sahip endotermik bir basamaktır (den. 7.94% ve teo. 7.83%). Dehidrate olan molekülün organik kısmının bozunması 238 °C de başlayıp 891 °C'ye kadar devam etmektedir. Bu iki basamakta yapının tüm organik kalıntısının yanarak bozunduğı düşünölmektedir. Bu iki basamaktan ilkinde C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub> kalıntısının (den. 35.82% ve teo. 35.27%) molekül ağırlığıyla uyumlu bir kayıp gözlenirken, ikinci adımda C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NO kalıntısının (den. 23.97% ve teo. 24.37%) molekül ağırlığı ile uyumlu bir ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Organik kalıntısı tamamen uzaklaşan bileşiğın son kalıntı ürünü olarak ilgili katyonların oksit türevlerinin (1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kaldığı yine ağırlık kayıplarının hesaplanması ile öne sürölmüştür (den. 29.21% ve teo. 28.61%)..

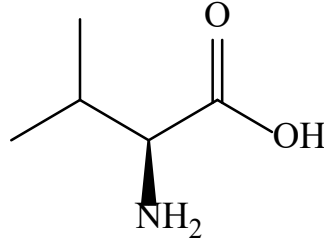
İki adet histidinligandının bor atomuna koordine olduğı ve sodyum katyonu ile yük denkliğinin sağlandığı bileşiğın termal bozunmasına göre ilk bozunma adımı yapıda koordinasyon küresinin dışında yerleşik olarak bulunan ½ adet H<sub>2</sub>O hidrat suyunun uzaklaşmasına ait olduğı düşünölmektedir (den. 2.25% ve teo. 2.58%). Sonraki adımda organik kısım iki adet amonyak gazı çıkışı ile bozunmaya başladığı iddia edilmektedir (den. 10.17% ve teo. 9.74%). Üçüncü basamakta kalan organik kalıntının (2 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) tamamen yanmasıyla (den. 68.17% ve teo. 68.82%) yaklaşık olarak 882 °C civarlarında molekülün bozunması tamamlanmış olup, geriye son kalıntı ürünü olarak reaksiyon kabında 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit bileşiklerinin kaldığı deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının uyumuyla desteklenmiştir (den. 19.41% ve teo. 18.85%).

**Tablo 3.15.** Borik asit-histidin komplekslerinin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Den.	Teo.	Den.	Teo.		
Na[B(OH) <sub>2</sub> (hst)]·1/2H <sub>2</sub> O C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> BN <sub>3</sub> NaO <sub>4,5</sub> <b>229.97g/mol</b>	1	54-131	91	1/2H <sub>2</sub> O	3.06	3.91			Beyaz
	2	133-237	143	H <sub>2</sub> O	7.94	7.83			
	3	238-530	264,457	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	35.82	35.27			
	4	532-891	688,828	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO	23.97	24.37	29.21	28.61	
Na[B(hst) <sub>2</sub> ]·1/2H <sub>2</sub> O C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> BN <sub>6</sub> NaO <sub>4,5</sub> <b>349.08g/mol</b>	1	100-172	142	1/2H <sub>2</sub> O	2.25	2.58			Beyaz
	2	173-271	252	2NH <sub>3</sub>	10.17	9.74			
	3	273-882	465,621,718	2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	68.17	68.82	19.41	18.85	

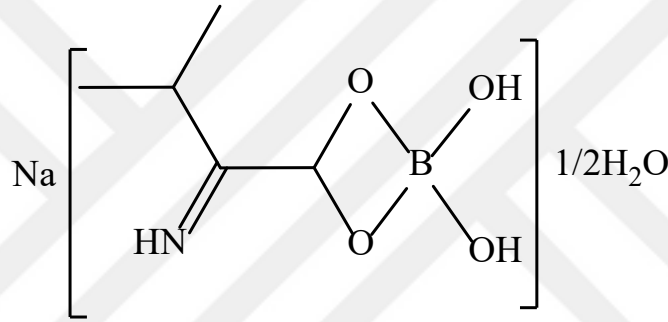
### 3.6. Valin Bor Esterleri

Valin, üç dallı zincirli amino asitten biridir. Valin, kas büyümesini ve yenilenmesini uyarmaya yardımcı olur ve enerji üretiminde rol oynar (Biologydictionary,2021).

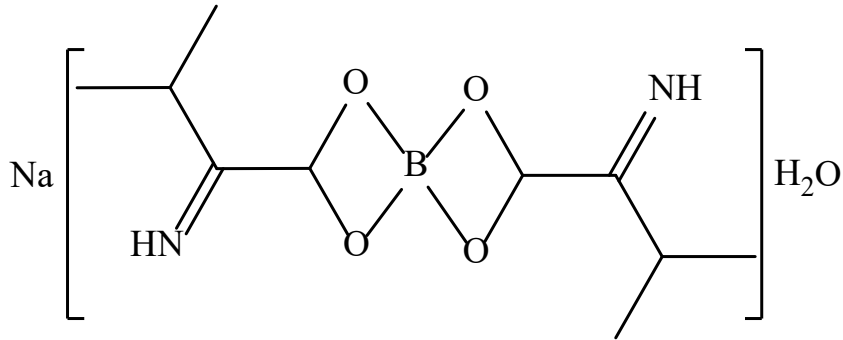


Şekil3.31. Valin aminoasiti

Çalışmada sodyum valin bor monoesteri ve sodyum valin bor diesteri sentezlenmiştir. Sentezlenen maddeler için önerilen yapılar şekil 3.32 ve şekil 3.33’de gösterilmiştir.



Şekil 3.32. Sodyum valin bor monoester



Şekil 3.33. Sodyum valin bor diester

#### 3.6.1. Borik asit-valin komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi

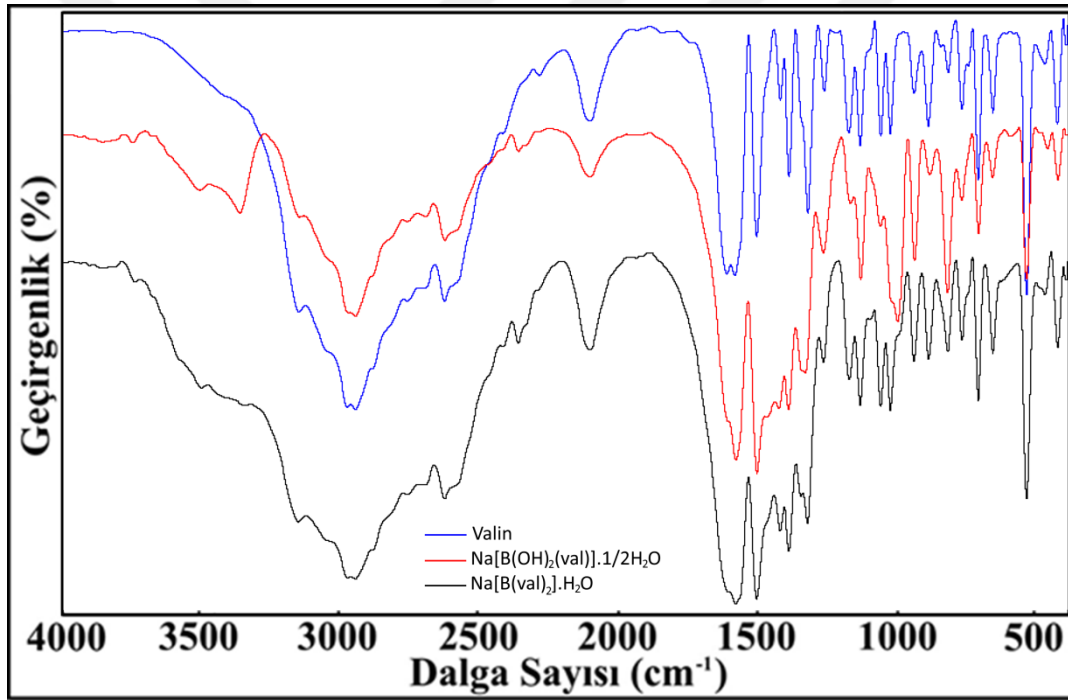
Sodyum valin bor monoesteri ve diester moleküllerinin kimyasal içerik bileşimlerini veren elemental analiz ve erime noktası verileri tablo 3.16’de özetlenmiştir.

**Tablo 3.16.** Valin bor esterlerine ait erime noktası ve elemental analizi

Bileşik	M.p.(°C)	C(%)	H(%)	N(%)
Sodyum valin bor monoesteri <b>Na[B(val)(OH)<sub>2</sub>].1/2H<sub>2</sub>O</b>	210	31.02(31.26)	6.77(6.25)	7.14(7.29)
Sodyum valin bor diesteri <b>Na[B(val)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O</b>	215	41.97(42.58)	7.62(7.15)	9.85(9.93)

### 3.6.2. Borik asit-valin komplekslerinin FTIR spektrumları

Şekil 3.34'de valin amino asidi sodyum valin bor monoesteri ve diesterine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumlara ait bilgiler Tablo 3.17'de özetlenmiştir.



**Şekil 3.34.** Sodyum valin bor esterleri FTIR spektrumu

Valin ligandlı bor merkezli monoester bileşiğinin infrared spektrumunda 3500-2500 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen kuvvetli ve geniş bant, yapıdaki bor atomuna bağlı -OH gruplarından kaynaklanmaktadır. 3360 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen şiddetli pikin N-H grubunun titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Monoester bor-valin kompleksinde karboksilik asit karbonil (C=O) grubu için soğurma bandı 1615 cm<sup>-1</sup> civarında gerilme titreşimi vermektedir. Karboksilik asidin COO<sup>-</sup> asimetrik ve simetrik absorpsiyon bantlarının 1509 cm<sup>-1</sup> ve 1395 cm<sup>-1</sup> bölgelerinde gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Kompleks yapısındaki C-H bantlarına karşılık gelen absorpsiyon bantlarının ise 2947 cm<sup>-1</sup> ile 2620 cm<sup>-1</sup> aralığında gerilme titreşimleri verdikleri tespit edilmiştir. Borik asidin esterifikasyonu sonucunda sistemde B-O-C bağlarının

oluşması beklenmektedir. Bu bağlanma ester yapılarının karakteristik infrared gerilmesi olarak yorumlanabilir ki, 1003 ve 1135  $\text{cm}^{-1}$  de görülen pikler, B-O-C bağlarının oluşumuna atfedilebilir. Yapıda esterleşmeye uğramadan kalan borik asit varlığını belirten B-O-H bağına ait 1188  $\text{cm}^{-1}$  noktasında görülmesi beklenen şiddetli pikin oluşmaması, serbest borik asit kalmadığı ve tüm borik asidin valin ligandı ile esterleştiğini desteklemektedir. 834  $\text{cm}^{-1}$  ve 815  $\text{cm}^{-1}$  'deki simetrik (B-O) dubleti tetrahedral borat anyonu için tamsaldır (Bösekem, 1949). Bunun yerine, bileşikler tipik olarak birincisi daha şiddetli olmak üzere 826  $\text{cm}^{-1}$  ve 775  $\text{cm}^{-1}$  'de iki pik vermiştir.

Diester bor-valin bileşiğinin yapısında da benzer infrared titreşimleri tespit edilmiş olup, B-O-C bağlanmasını işaret eden karakteristik pikler monoesterle uyum göstermektedir. Serbest valin ligandında bu bağlanmalara ait pikler gözlenmedikleri tespit edilmiştir (Tablo 3.17).

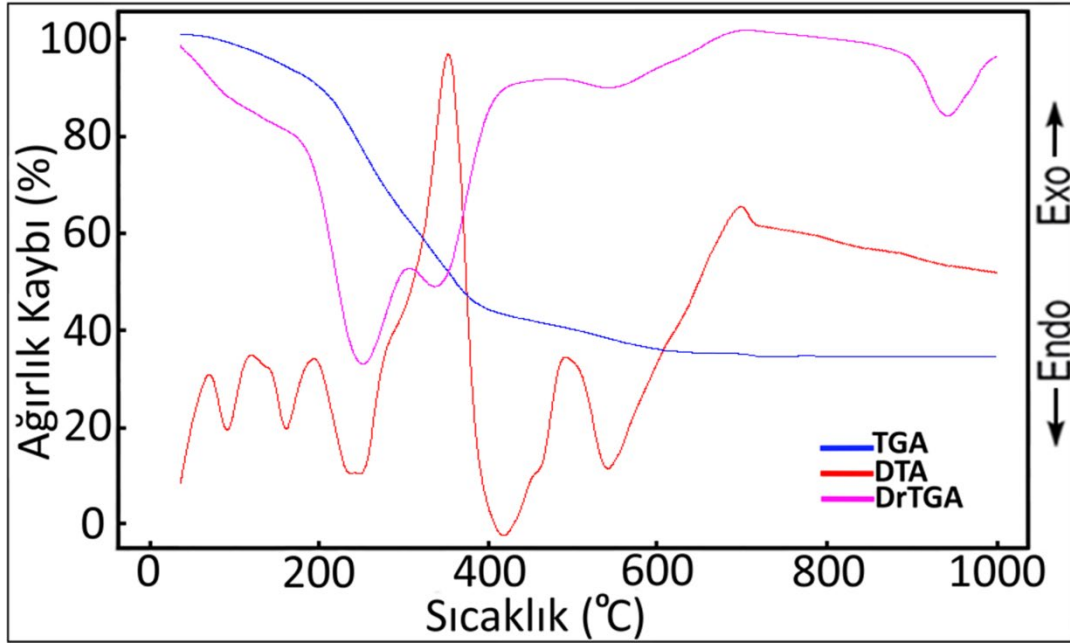


**Tablo 3.17.** Valin amino asit -borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti

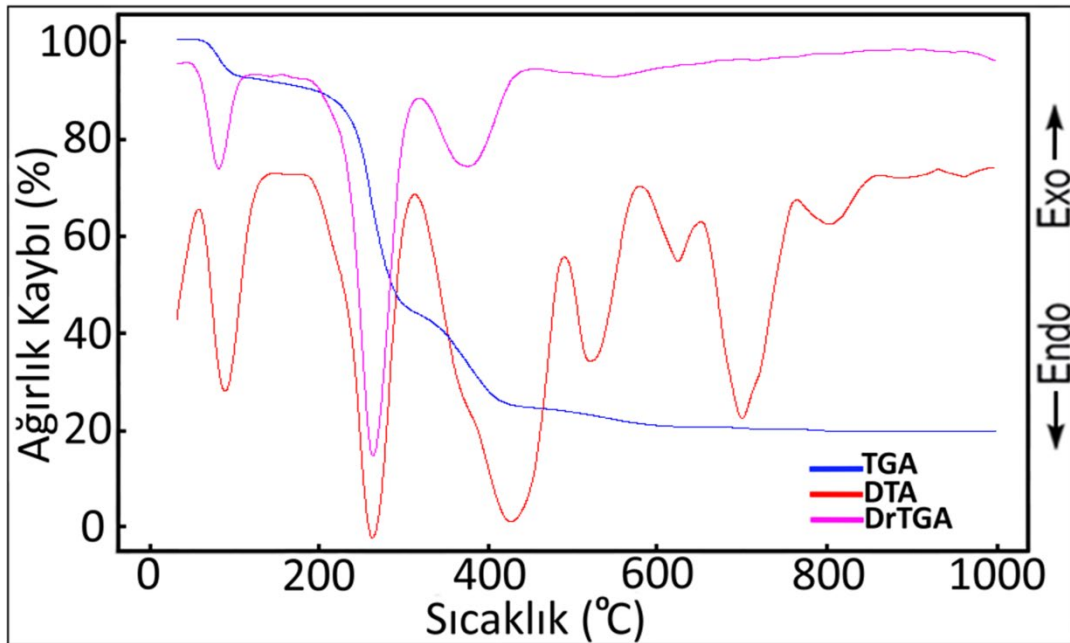
Bileşikler	$\nu(\text{O-H})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CN})\&\nu_a(\text{C=C})$	$\nu_a(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu_a(\text{BO})/\text{BO}_4$ & $\nu(\text{C-O})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu_s(\text{BO})/\text{BO}_4$
<b>Valin amino asidi</b>	3496-3293	1739-1686	-	-	1252	-
<b>Borik asit</b>	~3300	-	-	-	1220	834+815
<b>Sodyum Valin asit bor monoesteri</b>	3360-2947	1615-1586	1509	1395	1003-1135	826+775
<b>Sodyum Valin asit bor diesteri</b>	3360-2950	1611-1586	1519	1393	1030-1140	825+774

### 3.6.3. Borik asit-valin amino asidi komplekslerinin termal analizi

Sodyum katyonlu bor-valin ester kompleks bileşiklerinin termal analiz eğrileri Şekil 3.35 ve 3.36 verilmiştir. Termal analiz eğrileri incelendiğinde hem monoester hemde diester bileşiklerinin her ikisinde de üç basamaklı bir termal bozunma davranışı sergiledikleri respite edilmiş. Bozunma basamaklarının detaylı verileri Tablo 3.18’de özetlenmiştir.



Şekil 3.35. Bor-valin monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri



Şekil 3.36. Bor-valin diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri

Bor-valin monoester kompleksinin inert azot atmosferi altında 30-1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen termal bozunmasının üç adımda gerçekleştiği ve ilk adımın yapıda bulunan hidrat

suyunun uzaklaşmasına atfedilebilecek bir adım olduğu düşünülmektedir (den. 4.51% ve teo. 4.69%). Sonraki adım yine dehidartasyon adımı olup, yapıda bor merkezine bağlı iki adet -OH grubunun bir adet H<sub>2</sub>O eliminasyonu ile yapıdan uzaklaştığı adımdır (den. 8.27% ve teo. 9.98%). Monoester bor-valin bileşğindehidratasyonu tamamlandıktan sonra organik kalıntının bütünleşik bir bozunma basamağında 190-796 °C sıcaklık aralığında, biri ekzotermik (-341 °C), diğer dördü endotermik (229 °C, 408 °C, 622 °C ve 718 °C) olan beş farklı DTA<sub>maks</sub> sıcaklığında bozunduğu gözlemlenmiştir. Bu bozunmanın deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının da uyumlu olması bu öneriyi güçlendirmektedir (den. 52.39% ve teo. 51.64%). Molekülün tüm bozunmabasamakalarının tamamlanmasından sonra son kalıntı ürünü olarak reaksiyon kabında 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit bileşğinin kaldığı ağırlık kayıplarının hesaplanmasıyla önerilmiştir (den. 33.47% ve teo. 33.15%).

Diester bor-valin kompleksinin termal bozunmasının da yine üç adımda gerçekleştiği ve ilk basamak olarak yapıda mevcut olan bir adet hidrat suyunun 52-99 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak uzaklaştığı olarak düşünülmektedir (den. 7.40% ve teo. 6.38%). Hidarat suyu uzaklaştıktan sonra devam eden termal bozundurma ile organik kalıntının iki adımda bozunduğu ve ilk adımda iki adet C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N organik kalıntının 101-327 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak yandığı gözlemlenmiştir (den. 49.62% ve teo. 49.72%). Son olarak kalan organik kısmın da (2 CHO) 329-628 °C sıcaklık aralığında üç farklı endotermik bozunmayı işaret eden DTA<sub>maks</sub> sıcaklık piki (418 °C, 516 °C ve 622 °C) ile parçalandığı ve deneysel-teorik ağırlık kayıplarının önerilen organik kalıntıyı desteklediği tespit edilmiştir (den. 20.74% ve teo. 20.58%). Termal bozunmanın tamamlanmasıyla geriye son kalıntı ürünü olarak reaksiyon kabında 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit bileşiklerinin kaldığı deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının uyumuyla desteklenmiştir (den. 22.57% ve teo. 23.33%).

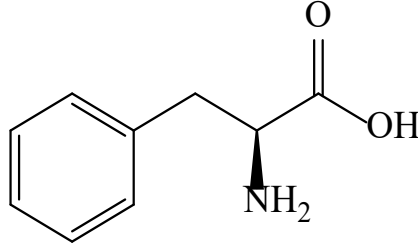


**Tablo 3.18.** Borik asit-valin komplekslerinin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Den.	Teo.	Den.	Teo.		
Na[B(OH) <sub>2</sub> (val)].1/2H <sub>2</sub> O									
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> BNNaO <sub>4,5</sub>	1 46-126	73	1/2H <sub>2</sub> O	4.51	4.69				Beyaz
<b>191.96g/mol</b>	2 127-189	145	H <sub>2</sub> O	8.27	9.38				
	3 190-796	229,-341,408,622,718	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	52.39	51.64	33.47	33.15	1/2Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah
Na[B(val) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O									
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> BN <sub>2</sub> NaO <sub>5</sub>	1 52-99	75	H <sub>2</sub> O	7.40	6.38				Beyaz
<b>282.08g/mol</b>	2 101-327	254	2C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N	49.62	49.72				
	3 329-628	418,516,622	2CHO	20.74	20.58	22.57	23.33	1/2Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah

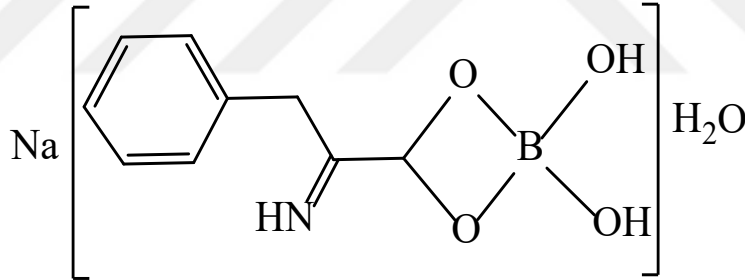
### 3.7. Fenilalanin Bor Esterleri

Fenilalanin, katekolamin sentezini hızlandıran ve böylece ruh halini etkileyen bir aminoasitir. Glikoz mevcudiyeti ile glukagon ve insülin işlevi için gereklidir. Yağ oksidasyonunda da rol oynar. Fenilalanin eksikliği, kafa karışıklığı, enerji eksikliği, hafıza kaybı ve depresyon ile ilişkilidir. Günde 5.000 mg'ın üzerindeki dozlar toksiktir ve sinir sisteminde hasara neden olabilir (Biologydictionary,2021).

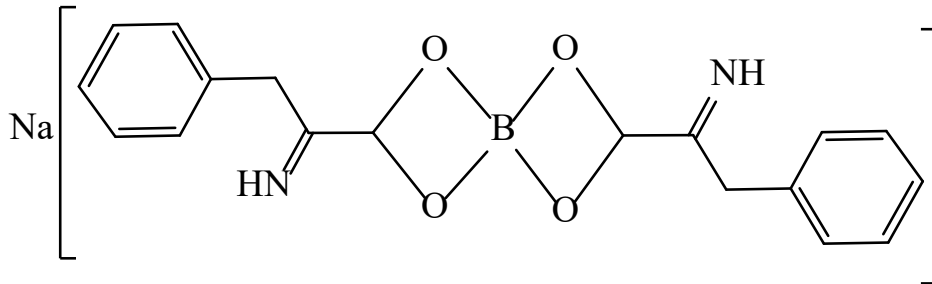


Şekil 3.37.Fenilalanin

Fenilalanin ile borik asit arasındaki reaksiyon, basitçe Lewis asit-baz etkileşimine dayanır. Monoester oluşumu kısmi esterifikasyon diester oluşumu tam esterifikasyon olarak düşünülebilir. Monoesterde 1 adet hidrat suyu mevcut iken, diester yapısında hidrat suyu tespit edilememiştir. Sentezlenen maddeler için önerilen yapılar şekil 3.38 ve şekil 3.39'da gösterilmiştir.



Şekil 3.38. Sodyum fenilalanin bor monoesteri



Şekil 3.19. Sodyum fenilalanin bor diesteri

#### 3.7.1. Borik asit- fenilalanin komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi

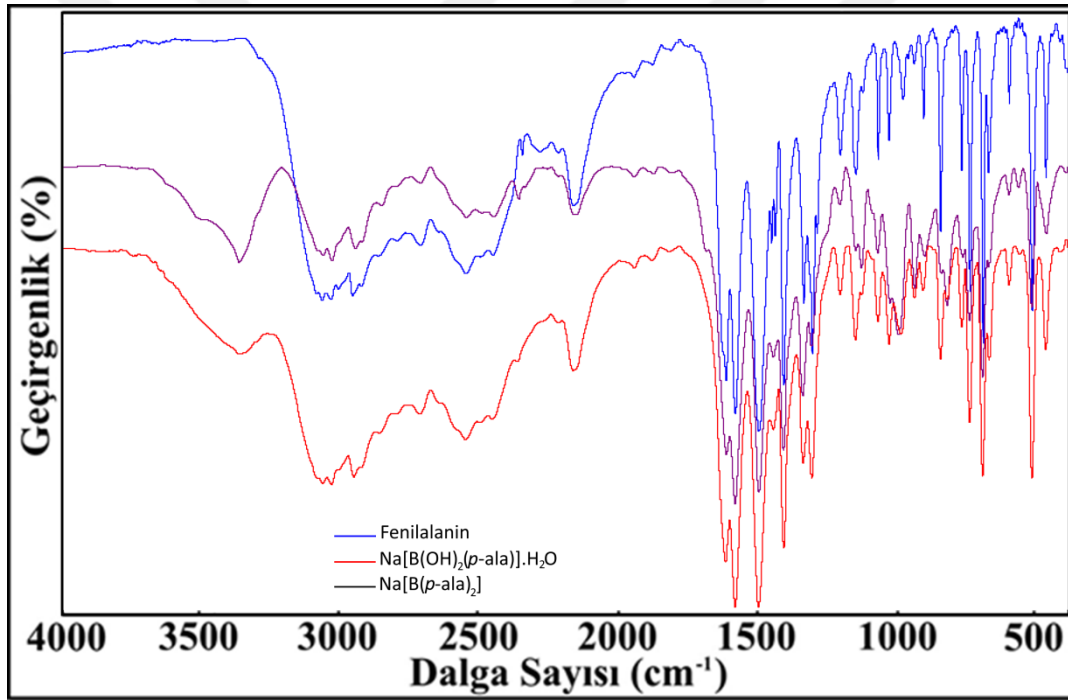
Sodyum fenilalanin bor monoesteri ve diester moleküllerinin kimyasal içerik bileşimlerini veren elemental analiz ve erime noktası verileri tablo 3.19'de özetlenmiştir.

**Tablo 3.19.** Borik asit- fenilalanin komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi

Bileşik	M.p.(°C)	C(%)	H(%)	N(%)
Sodyum fenilalanin bor monoesteri <b>Na[B(phen)(OH)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O</b>	190	43.48(43.41)	5.40(5.26)	5.75(5.63)
Sodyum fenilalanin bor diesteri <b>Na[B(phen)<sub>2</sub>]</b>	232	52.50(60.03)	5.45(5.04)	7.69(7.78)

### 3.7.2. Borik asit- fenilalanin komplekslerinin FTIR spektrumları

Şekil 3.40'da sodyum fenilalanin bor monoesteri ve diesterine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumlara ait bilgiler Tablo 3.20'de özetlenmiştir.



**Şekil 3.20.** Sodyum fenilalanin bor esterleri FTIR spektrumu

Fenilalanin ligandlı bor merkezli monoester bileşiğinin Şekil 3.40'da gösterilen infrared spektrumunda 3500-2600 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen kuvvetli ve geniş bant, yapıdaki bor atomuna bağlı -OH gruplarından kaynaklanmaktadır. 3361 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen şiddetli pikin N-H grubunun titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Monoester bor-fenilalanin kompleksinde karboksilik asit karbonil (C=O) grubu için soğurma bandı 1618 cm<sup>-1</sup>civarında gerilme titreşimi vermektedir. Karboksilik asidin COO<sup>-</sup> asimetric ve simetric absorpsiyon bantlarının 1587 cm<sup>-1</sup> ve 1414 cm<sup>-1</sup>bölgelerinde gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Kompleks yapısındaki C-H bantlarına karşılık gelen absorpsiyon bantlarının ise 2945 cm<sup>-1</sup> ile 2550 cm<sup>-1</sup> aralığında gerilme titreşimleri verdikleri tespit edilmiştir. Borik asidin

esterifikasyonu sonucunda sistemde B-O-C bağlarının oluşması beklenmektedir. Bu bağlanma ester yapılarının karakteristik infrared gerilmesi olarak yorumlanabilir ki,  $1001\text{cm}^{-1}$  ve  $1132\text{cm}^{-1}$  de görülen pikler, B-O-C bağlarının oluşumuna atfedilebilir. Yapıda esterleşmeye uğramadan kalan borik asit varlığını belirten B-O-H bağına ait  $1188\text{cm}^{-1}$  noktasında görülmesi beklenen şiddetli pikin oluşmaması, serbest borik asit kalmadığı ve tüm borik asidin fenilalanin ligandı ile esterleştiğini desteklemektedir.  $834\text{cm}^{-1}$  ve  $815\text{cm}^{-1}$  'deki simetrik (B-O) dubleti tetrahedral borat anyonu için tanısaldır (Böeseke, 1949). Bunun yerine, bileşikler tipik olarak birincisi daha şiddetli olmak üzere  $827\text{cm}^{-1}$  ve  $746\text{cm}^{-1}$  'de iki pik vermiştir.

Diester bor-fenilalanin bileşiğinin yapısında da benzer infrared titreşimleri (Şekil 3.40) tespit edilmiş olup, B-O-C bağlanmasını işaret eden karakteristik pikler monoesterle uyum göstermektedir. Serbest fenilalanin ligandında bu bağlanmalara ait pikler gözlenmedikleri tespit edilmiştir (Tablo 3.20).

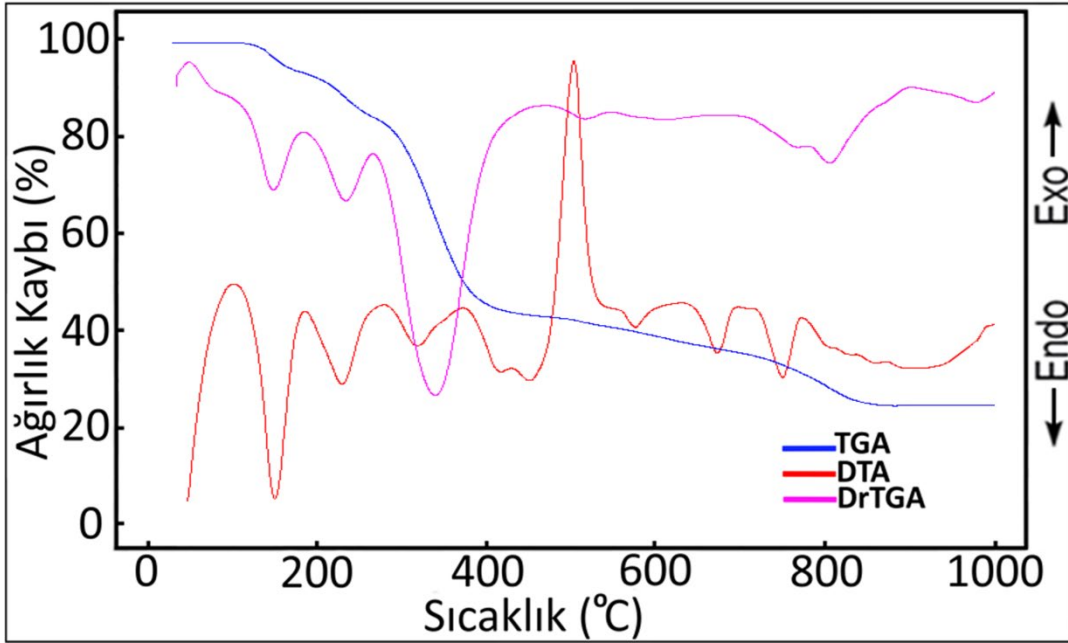


**Tablo 3.20.**Fenilalanin-borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti

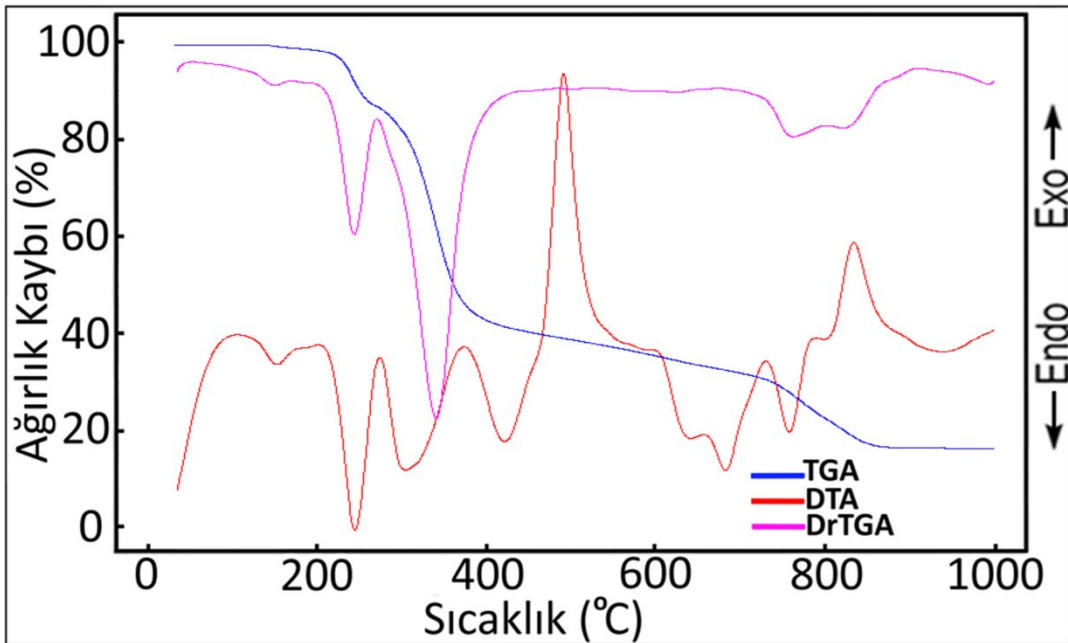
Bileşikler	$\nu(\text{O-H})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CN})\&\nu_a(\text{C=C})$	$\nu_a(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu_a(\text{BO})/\text{BO}_4$ & $\nu(\text{C-O})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu_s(\text{BO})/\text{BO}_4$
<b>Fenilalanin amino asidi</b>	3496-3293	1739-1686	-	-	1252	-
<b>Borik asit</b>	~3300	-	-	-	1220	834+815
<b>Sodyum Fenilalanin bor monoesteri</b>	3361-2945	1618	1587	1414	1001-1132	827+746
<b>Sodyum Fenilalanin bor diesteri</b>	3362-2952	1621	1586	1413	1034-1156	850+745

### 3.7.3. Borik asit-fenilalanin amino asidi komplekslerinin termal analizi

Bor-fenilalanin ester bileşiklerinin 30-1000 °C sıcaklık aralığında kaydedilmiş termal bozunma eğrileri Şekil 3.41 ve 3.42 verilmiştir. Termal analiz eğrilerine göre monoester bileşiği dört bozunma basamağında oksitlerine dönüşürken, diester bileşiği bu dönüşümü üç bozunma basamağında tamamlamıştır. Bozunma basamaklarının detayları Tablo 3.21’de incelenmiştir.



Şekil 3.41. Bor-fenilalanin monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri



Şekil 3.42. Bor-fenilalanin diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri

Bor-fenilalaninmonoester kompleksinin inert azot atmosferi altında 30-1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen termal bozunması dört adımda gerçekleşmekte ve ilk olarak 101-190 °C sıcaklık aralığında, endotermik ayrışma ile molekülün yapısında ikincil etkileşimlerle koordinasyon küresi dışında yerleşik olan bir adet hidrat suyu uzaklaşmaktadır (den. 6,56% ve teo. 7.23%). İkinci basamak yine yapıdan bir adet H<sub>2</sub>O molekülünün uzaklaşmasına atfedilen bir basamak olmakla beraber, bu su molekülü bor atomuna bağlı iki adet -OH grubunun termal olarak su eliminasyonu ile gerçekleşmektedir (den. 7.38% ve teo. 7.23%). Dehidrate duruma gelen molekülün sonraki bozunma basamağı 255 °C'de organik kalıntının yanmaya başlamasıyla devam etmektedir. Öncelikle C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> kalıntısının uzaklaştığı yorumu deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının uyumuna dayanarak yapılmıştır (den. 37.21% ve teo. 36.60%). Organik kalıntının (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NO)ikinci kısmının bozunması ise hem endotermik hemde ekzotermik bozunma basamakları içermekle beraber 372-879 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir (den. 22.12% ve teo. 22.50%). Termal bozunmanın son ürünü olarak reaksiyon kabında 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit bileşiğinin kaldığı ağırlık kayıplarının hesaplanmasıyla önerilmiştir (den. 26.73% ve teo. 26.43%).

Diester bor-fenilalanin bileşiğinin termal bozunma eğrisinin üç adımda olduğu gözlemlenmiş olup, ilk adımın molekülün organik ligandlarının parçalanması ile başladığı önerilmiştir. 185-248 C sıcaklık aralığında gerçekleştiği görülen endotermik basamakta ligandın amin grubunun amonyak şeklinde yapıdan uzaklaştığı tespit edilmiştir (den. 9.79% ve teo. 9.45%). Sonraki basamakta hidrokarbon kalıntısının bir kısmının (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>) parçalandığı deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının hesabının uyumlu olmasıyla önerilmiştir (den. 50.41% ve teo. 50.05%). Son bozunma basamağı geriye kalan organik kalıntının tamamen bozunmasına atfedilen basamak olup 379-876 C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. İki ekzotermik (-483 °C ve -830 °C), diğer üçü endotermik (415 °C, 677 °C ve 752 °C) DTA<sub>maks</sub> sıcaklık piklerine sahip olan son bozunmadan sonra geriye termal bozunmanın kalıntısı olarak reaksiyon kabında 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit bileşiklerinin kaldığı deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının uyumuyla desteklenmiştir (den. 18.49% ve teo. 18.27%).

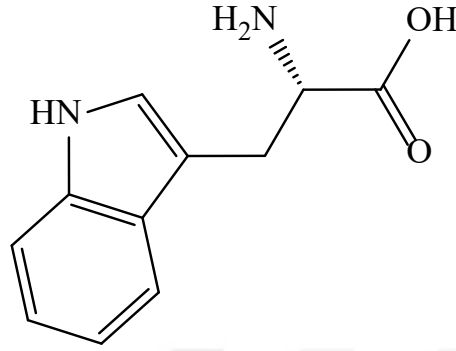
**Tablo 3.21.** Borik asit-fenilalanin komplekslerinin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Den.	Teo.	Den.	Teo.		
Na[B(OH) <sub>2</sub> (p-ala)]·H <sub>2</sub> O									Beyaz
C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> BNaO <sub>5</sub>	1 101-190	151	H <sub>2</sub> O	6.56	7.23				
<b>249.00g/mol</b>	2 192-254	230	H <sub>2</sub> O	7.38	7.23				
	3 255-371	321	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	37.21	36.60				
	4 372-879	453,-508,580,677,758	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO	22.12	22.50	26.73	26.43	1/2Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah
Na[B(p-ala) <sub>2</sub> ]									Beyaz
C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> BN <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub>	1 185-248	234	2NH <sub>3</sub>	9.79	9.45				
<b>360.15g/mol</b>	2 249-378	296	2C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	50.41	50.05				
	3 379-876	415,-483,677,752,-830	2C <sub>2</sub> O	21.31	22.23	18.49	18.27	1/2Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah



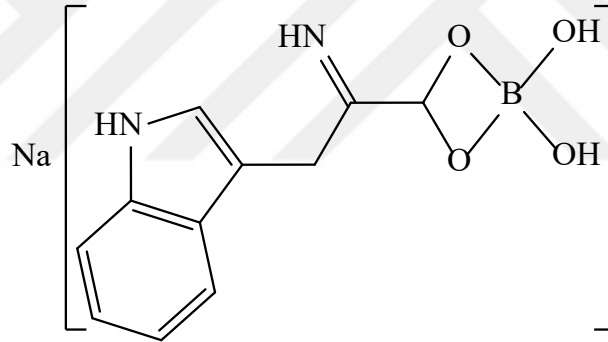
### 3.8. Triptofan Bor Esterleri

Triptofan, niasin (vitamin B3), melatonin ve serotoninin bir öncü molekülüdür ve bu nedenle uyku ve ruh hali için gereklidir. Tüm amino asitlerde olduğu gibi, triptofan kodonu, polipeptit zincirleri ve proteinler için bir yapı bloğudur. Triptofan eksikliği genellikle uyuyamama ve depresif bir ruh hali olarak deneyimlenir (Biologdictionary,2021).

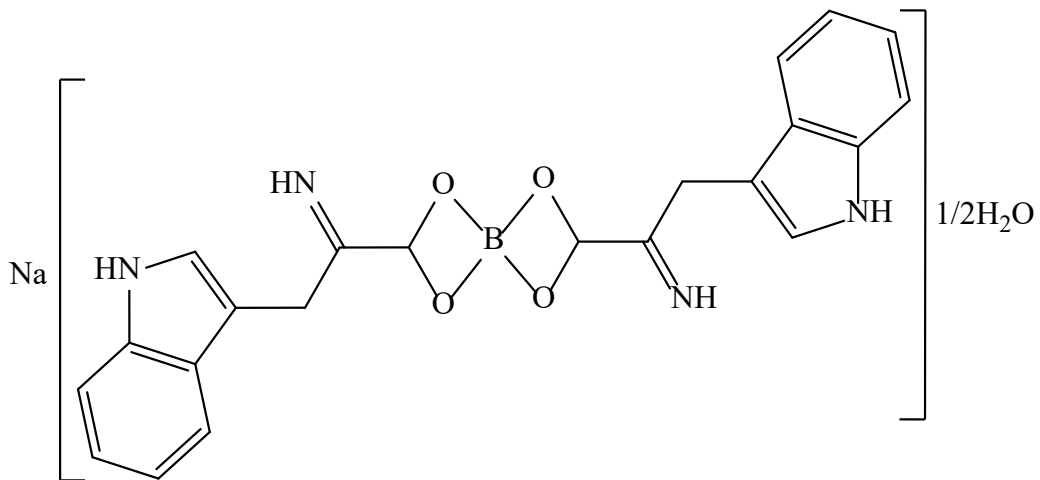


Şekil 3.43. Triptofan

Çalışmada sodyum triptofan bor monoesteri ve sodyum bor diesteri sentezlenmiştir. Sentezlenen maddeler için önerilen yapılar şekil 3.44 ve şekil 3.45’de gösterilmiştir.



Şekil 3.44. Sodyum triptofan bor monoesteri



Şekil 3.45. Sodyum triptofan bor diesteri

### 3.8.1. Borik asit- triptofan komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi

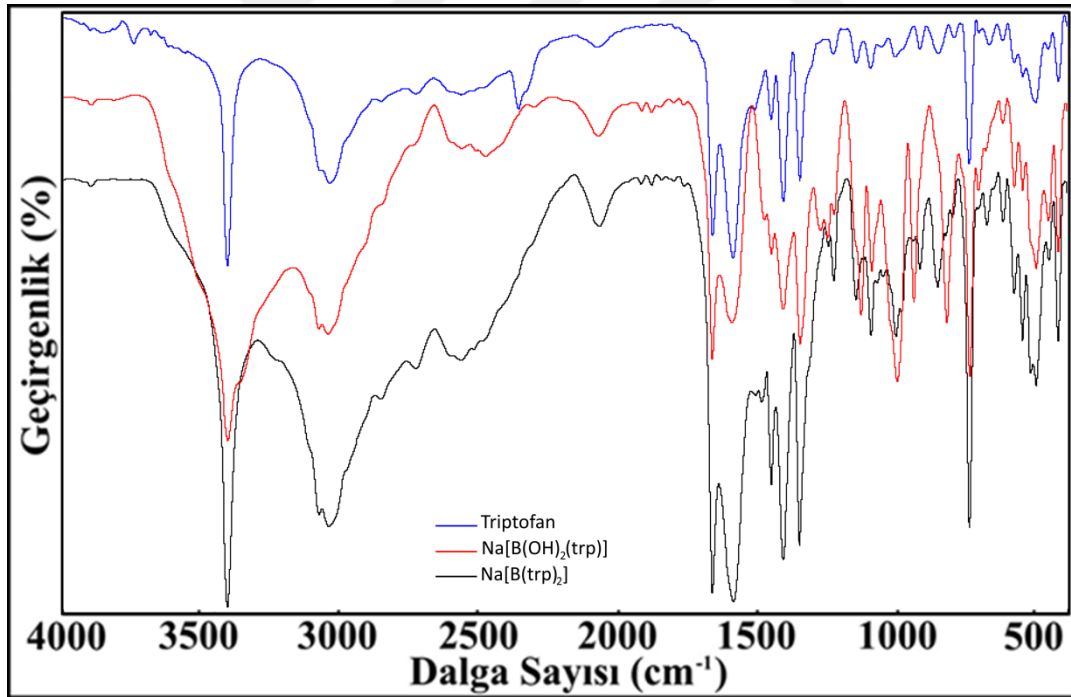
Sodyum triptofan bor monoesteri ve diester moleküllerinin kimyasal içerik bileşimlerini veren elemental analiz ve erime noktası verileri tablo 3.22'de özetlenmiştir.

**Tablo 3.22.** Borik asit- triptofan komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi

Bileşik	M.p.(°C)	C(%)	H(%)	N(%)
Sodyum triptofan bor monoesteri $\text{Na}[\text{B}(\text{trpt})(\text{OH})_2]$	248	48.60(48.93)	5.29(4.48)	10.25(10.37)
Sodyum triptofan bor diesteri $\text{Na}[\text{B}(\text{trpt})_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	244	58.68(59.08)	5.14(4.70)	12.43(12.52)

### 3.8.2. Borik asit- triptofan komplekslerinin FTIR spektrumları

Şekil 3.46'de sodyum triptofan bor monoesteri ve diesterine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumlara ait bilgiler Tablo 3.23'de özetlenmiştir



**Şekil 3.16.** Sodyum triptofan bor kompleksleri FTIR spektrumu

Sodyum katyonlu triptofan bor-monoester bileşiğinin infrared spektrumunda (Şekil 3. 46) 3500-2600  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen kuvvetli ve geniş bant, yapıdaki bor atomuna bağlı -OH gruplarından kaynaklanmaktadır. 3403  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen şiddetli pikin N-H grubunun titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Monoester bor-triptofan kompleksinde karboksilik asit karbonil (C=O) grubu için soğurma bandı 1666  $\text{cm}^{-1}$  civarında gerilme titreşimi

vermektedir. Karboksilik asidin  $\text{COO}^-$  asimetric ve simetric absorpsiyon bantlarının  $1596 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1351 \text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Kompleks yapısındaki C-H bantlarına karşılık gelen absorpsiyon bantlarının ise  $3045 \text{ cm}^{-1}$  ile  $2480 \text{ cm}^{-1}$  aralığında gerilme titreşimleri verdikleri tespit edilmiştir. Borik asidin esterifikasyonu sonucunda sistemde B-O-C bağlarının oluşması beklenmektedir. Bu bağlanma ester yapılarının karakteristik infrared gerilmesi olarak yorumlanabilir ki,  $1003$  ve  $1132 \text{ cm}^{-1}$  de görülen pikler, B-O-C bağlarının oluşumuna atfedilebilir. Yapıda esterleşmeye uğramadan kalan borik asit varlığını belirten B-O-H bağına ait  $1188 \text{ cm}^{-1}$  noktasında görülmesi beklenen şiddetli pikin oluşmaması, serbest borik asit kalmadığı ve tüm borik asidin triptofan ligandı ile esterleştiğini desteklemektedir.  $834 \text{ cm}^{-1}$  ve  $815 \text{ cm}^{-1}$  'deki simetric (B-O) dubleti tetrahedral borat anyonu için tanısaldır (Böesekem, 1949). Bunun yerine, bileşikler tipik olarak birincisi daha şiddetli olmak üzere  $826 \text{ cm}^{-1}$  ve  $743 \text{ cm}^{-1}$  'de iki pik vermiştir.

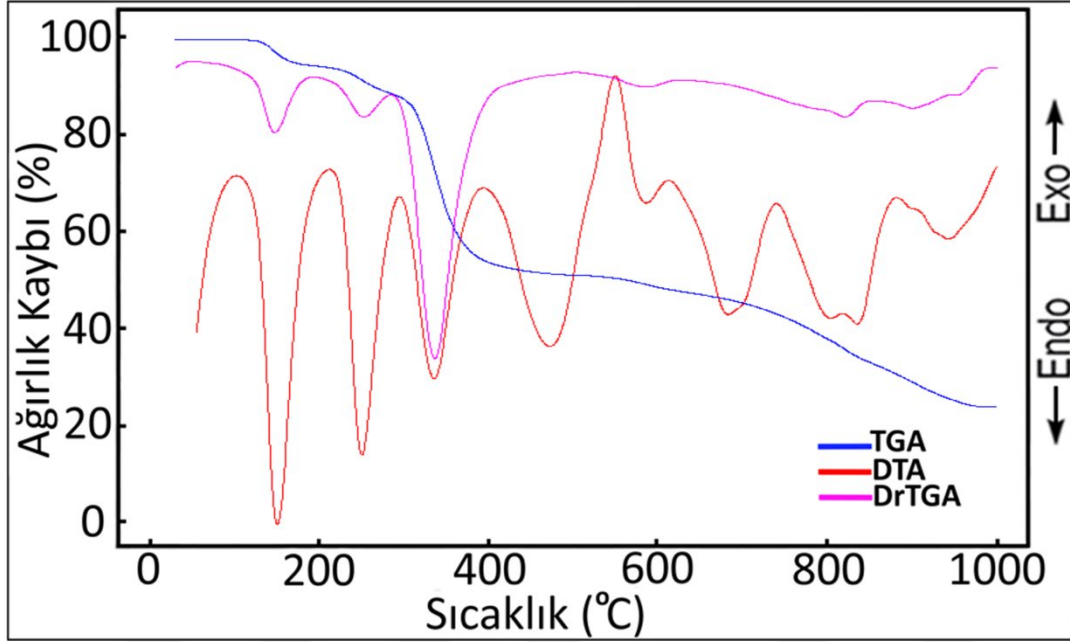
Diester bor-triptofan bileşiminin yapısında da benzer infrared titreşimleri tespit edilmiş olup, B-O-C bağlanmasını işaret eden karakteristik pikler monoesterle uyum göstermektedir. Serbest triptofan ligandında bu bağlanmalara ait pikler gözlenmedikleri tespit edilmiştir (Tablo 3.23).

**Tablo 3.13.**Triptofan-borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti

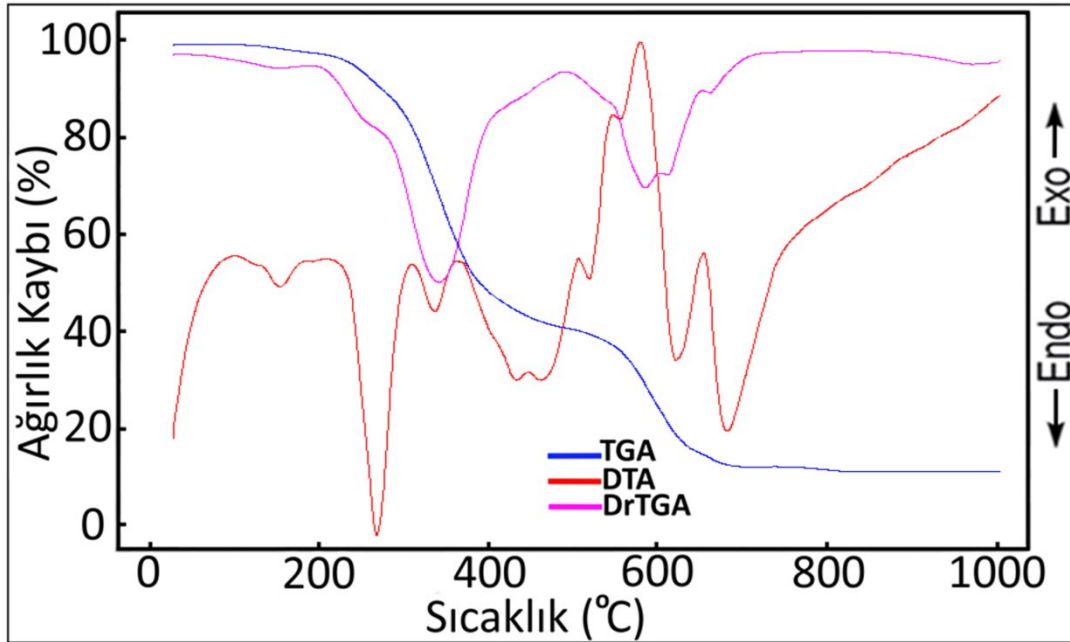
Bileşikler	$\nu(\text{O-H})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CN})\&\nu_a(\text{C=C})$	$\nu_a(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu_a(\text{BO})/\text{BO}_4$ & $\nu(\text{C-O})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu_s(\text{BO})/\text{BO}_4$
<b>Triptofan amino asidi</b>	3496-3293	1739-1686	-	-	1252	-
<b>Borik asit</b>	~3300	-	-	-	1220	834+815
<b>Sodyum Triptofan bor monoesteri</b>	3403-3045	1666	1596	1351	1003-1132	826+743
<b>Sodyum Triptofan bor diesteri</b>	3404-3044	1665	1591	1353	1007-1152	858+744

### 3.8.3. Borik asit-triptofan amino asidi komplekslerinin termal analizi

Triptofan ligandı içeren bor monoester ve diester bileşiklerinin 30-1000 °C sıcaklık aralığında kaydedilmiş termal bozunma eğrileri Şekil 3.47 ve 3.48 verilmiştir. Termal bozunma eğrilerine göre her iki ester bileşiğinin de dört basamakta bozunmasını tamamladığı ve son bozunma ürünleri olarak sodyum oksit ve bor oksit kalıntılarını vererek bozunmalarını tamamladıkları önerilmiştir. Tüm bozunma basamaklarına ait veriler Tablo 3.24’de özetlenmiştir.



Şekil 3.47. Bor- triptofanmonoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri



Şekil 3.48. Bor- triptofandiester sodyum tuzu termal analiz eğrileri

Bir adet triptofan ligandı içeren bor monoester bileşiğinin dört bozunma basamağından 110-216 °C sıcaklık aralığında bor atomuna bağlı iki adet -OH grubunun bir adet H<sub>2</sub>O eliminasyonuna uğraması gerçekleşmiştir. Ağırlık kayıplarının uyumu da bir adet H<sub>2</sub>O uzaklaşmasını doğrulamaktadır (den. 6,66% ve teo. 6.67%). Sonraki bozunma basamağında iki adet amonyak gazı çıkışı ile organik ligandbozunmaya başlamaktadır (den. 10,67% ve teo. 11.11%). 217-315 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen bu bozunma endotermik bir bozunmayı işaret etmektedir. Organik kısmın bozunmasının ikinci adımında hidrokarbon türevinin bir kısmının (C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>) bozunmasını gösteren deneysel ve teorik ağırlık kayıpları hesaplanmıştır (den. 37,78% ve teo. 37.46%). Geriye kalan organik kalıntının tamamının (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O) bozunduğu dördüncü bozunma basamağı 505-880 °C sıcaklık aralığında ve biri ekzotermik (-549 °C) diğer üçü endotermik (586 °C, 682 °C ve 835 °C) olan dört farklı DTA<sub>maks</sub> sıcaklık pikiyle gerçekleşmektedir (den. 21,28% ve teo. 20.39%). Termal bozunmanın son kalıntı ürünü olarak reaksiyon kabında 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit bileşiğinin kaldığı ağırlık kayıplarının hesaplanmasıyla önerilmiştir (den. 23.61% ve teo. 24.37%).

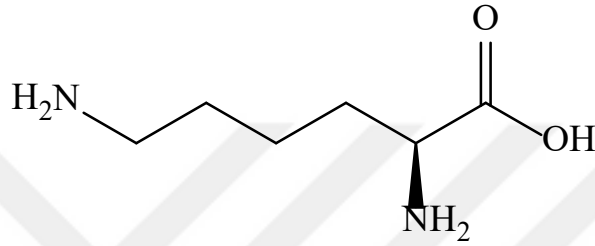
Dört farklı bozunma platosu sergileyen diester bor-triptofan bileşiğinin termal bozunmalarından ilki yapıya ikincil etkileşimlerle bağlı olarak koordinasyon küresinin dışında yerleşik olan 1/2 H<sub>2</sub>O molekülünün uzaklaşmasına yorumlanmıştır (den. 2,10% ve teo. 2.01%). Dehidrate duruma gelen diester bileşiğinin ikinci bozunma basamağında organik kısım dört adet amonyak gazı oluşturarak bozunmaya başlamıştır (den. 13,88% ve teo. 13.43%). Termal bozunmanın üçüncü basamağında triptofanligandının hidrokarbon kısmı yanmaya başladığı düşünülmekte olup iki adet C<sub>8</sub>H<sub>3</sub> kalıntısının bozunmasının gerçekleştiği ağırlık kayıplarının uyumuyla desteklenmiştir (den. 45,86% ve teo. 45.23%). Organik kalıntısının geriye kalan kısmı olan iki adet C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O organik türevi 485-723 C sıcaklık aralığında beş farklı (biri ekzotermik, dördü endotermik) DTAmaks sıcaklık pikiyle parçalanarak yapıdan uzaklaştığı önerilmektedir (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O). Geriye son kalıntı ürünü olarak yine ilgili katyonların oksit türevlerinin (1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aldığı deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının hesaplanmasıyla önerilmiştir (den. 13.44% ve teo. 14.71%).

**Tablo 3.24.** Borik asit-triptopfan komplekslerinin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Den.	Teo.	Den.	Teo.		
Na[B(OH) <sub>2</sub> (tryp)] C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> BN <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> <b>270.03g/mol</b>	1 110-216	150	H <sub>2</sub> O	6.66	6.67				Beyaz
	2 217-315	250	2NH <sub>3</sub>	10.67	11.11				
	3 316-500	335,472	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub>	37.78	37.46				
	4 505-880	-549,586,682,835	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O	21,28	20.39	23.61	24.37	1/2Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah
Na[B(tryp) <sub>2</sub> ].1/2H <sub>2</sub> O C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> BN <sub>4</sub> NaO <sub>4,5</sub> <b>447.23g/mol</b>	1 111-194	146	1/2H <sub>2</sub> O	2.10	2.01				Beyaz
	2 196-295	262	4NH <sub>3</sub>	13.88	13.43				
	3 298-482	329,426,456	2C <sub>8</sub> H <sub>3</sub>	45.86	45.23				
	4 485-723	513,549,-575,618,679	2C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O	24.72	24.63	13.44	14.71	1/2Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah

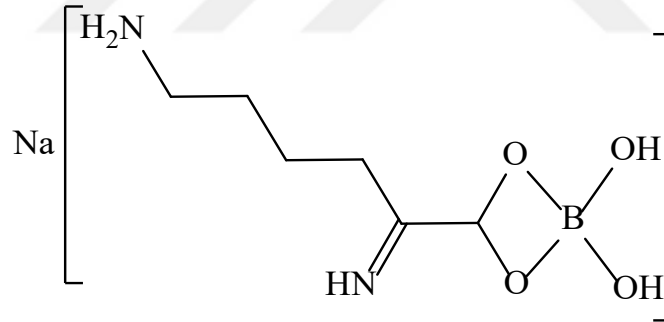
### 3.9. Lizin Bor Esterleri

Lizin, hücre bölünmesinde ve büyümesinde önemli bir role sahiptir. Lizin bazlı çözücüler kullanılarak hızlandırılmış yara iyileşmesine yardımcı olur. Lizin, yağ metabolizmasına katkıda bulunur. Lizin eksikliği anemiye, bozulmuş yağ asidi metabolizmasına, yavaş yara iyileşmesine, kas kütesinin azalmasına ve kusurlu bağ dokularının üretimine yol açabilir; ancak, yüksek seviyeler nörolojik rahatsızlıklar yaratabilir. Düzenli lizin kullanmak uçuk çıkmasını önlemeye yardımcı olmaktadır. Lizin aynı zamanda kalsiyum emilimini, kolajen üretimini ve diğer bir amino asit olan karnitin üretimini destekler. Karnitin, kolesterol seviyesini düşürmeye yardım eder. Lizin esansiyel bir amino asit olduğu için, günlük tüketim miktarı tavsiye edilmektedir. 1 gr. protein başına 51 mg. lizin tüketmek gerekir(Biologydictionary,2021).

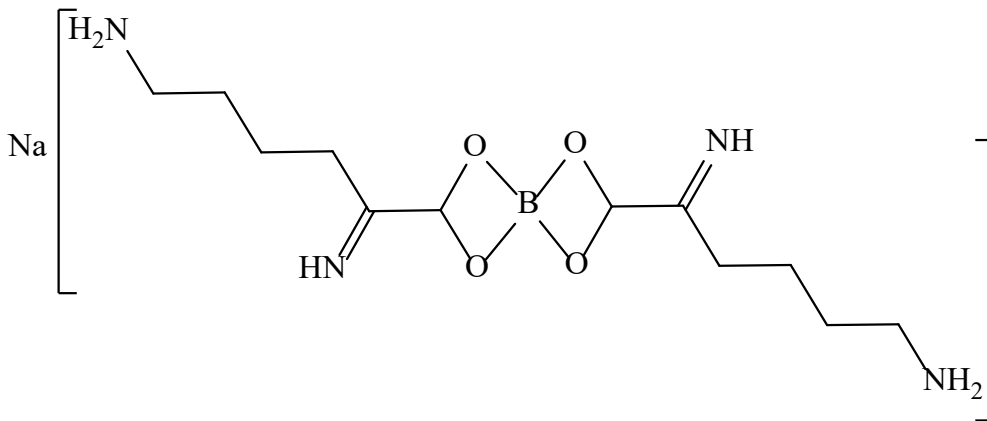


Şekil 3.49.Lizin

Çalışmada sodyum lizin bor monoesteri ve sodyum bor diesteri sentezlenmiştir. Sentezlenen maddeler için önerilen yapılar şekil 3.50 ve şekil 3.51’de gösterilmiştir.



Şekil 3.50. Sodyum lizin bor monoesteri



Şekil 3.51. Sodyum lizin bor diesteri



### 3.9.1. Borik asit-lizin komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi

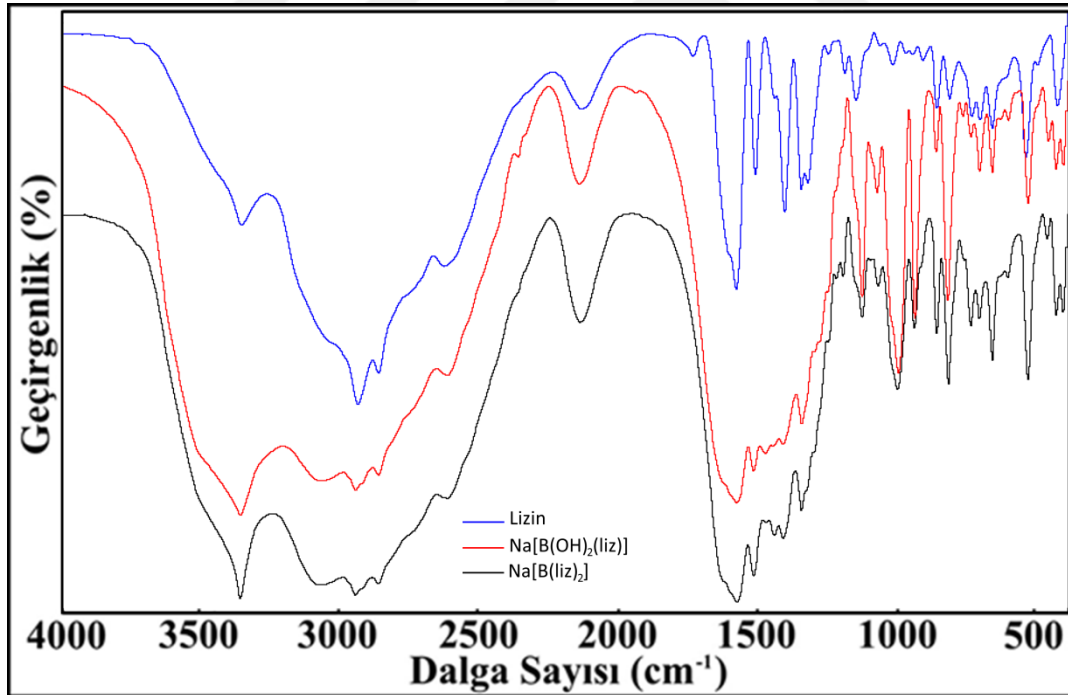
Sodyum lizin bor monoesteri ve diester moleküllerinin kimyasal içerik bileşimlerini veren elemental analiz ve erime noktası verileri tablo 3.25'de özetlenmiştir.

**Tablo 3.25.** Borik asit-lizin komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi

Bileşik	M.p.(°C)	C(%)	H(%)	N(%)
Sodyum Lizin bor monoesteri <b>Na[B(liz)(OH)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O</b>	150	34.28(34.00)	6.89(6.66)	13.32(13.21)
Sodyum Lizin bor diesteri <b>Na[B(liz)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O</b>	165	44.34(44.74)	7.88(7.51)	17.31(17.39)

### 3.9.2. Borik asit-lizin komplekslerinin FTIR spektrumları

Şekil3.52'de sodyum lizin bor monoesteri ve diesterine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumlara ait bilgiler Tablo 3.26'da özetlenmiştir.



**Şekil 3.52.** Sodyum lizin bor esterleri FTIR spektrumu

Şekil 3.52'de infrared spektrumu verilmiş olan lizin bor-monoester bileşiğinin 3500-2600 cm<sup>-1</sup> civarında gözlemlenen kuvvetli ve geniş bant, yapıdaki bor atomuna bağlı -OH gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. 3359 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen şiddetli pikin N-H grubunun titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Monoester bor-lizin kompleksinde karboksilik asit karbonil (C=O) grubu için soğurma bandı 1582 cm<sup>-1</sup>civarında gerilme titreşimi vermektedir.

Karboksilik asidin COO<sup>-</sup> asimetric ve simetric absorpsiyon bantlarinin 1522 cm<sup>-1</sup> ve 1318 cm<sup>-1</sup> bölgelerinde gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Kompleks yapısındaki C-H bantlarına karşılık gelen absorpsiyon bantlarının ise 2947 cm<sup>-1</sup> ile 2400 cm<sup>-1</sup> aralığında gerilme titreşimleri verdikleri tespit edilmiştir. Borik asidin esterifikasyonu sonucunda sistemde B-O-C bağlarının oluşması beklenmektedir. Bu bağlanma ester yapılarının karakteristik infrared gerilmesi olarak yorumlanabilir ki, 1002ve 1132 cm<sup>-1</sup> de görülen pikler, B-O-C bağlarının oluşumunaatfedilebilir. Yapıda esterleşmeye uğramadan kalan borik asit varlığını belirten B-O-H bağına ait 1188 cm<sup>-1</sup> noktasında görülmesi beklenen şiddetli pikin oluşmaması, serbest borik asit kalmadığı ve tüm borik asidin lizin ligandı ile esterleştiğini desteklemektedir.834 cm<sup>-1</sup> ve 815 cm<sup>-1</sup> 'deki simetric (B-O) dubleti tetrahedral borat anyonu için tanısaldır (Böesekem, 1949). Bunun yerine, bileşikler tipik olarak birincisi daha şiddetli olmak üzere 826 cm<sup>-1</sup> ve 711 cm<sup>-1</sup> 'de iki pik vermiştir.

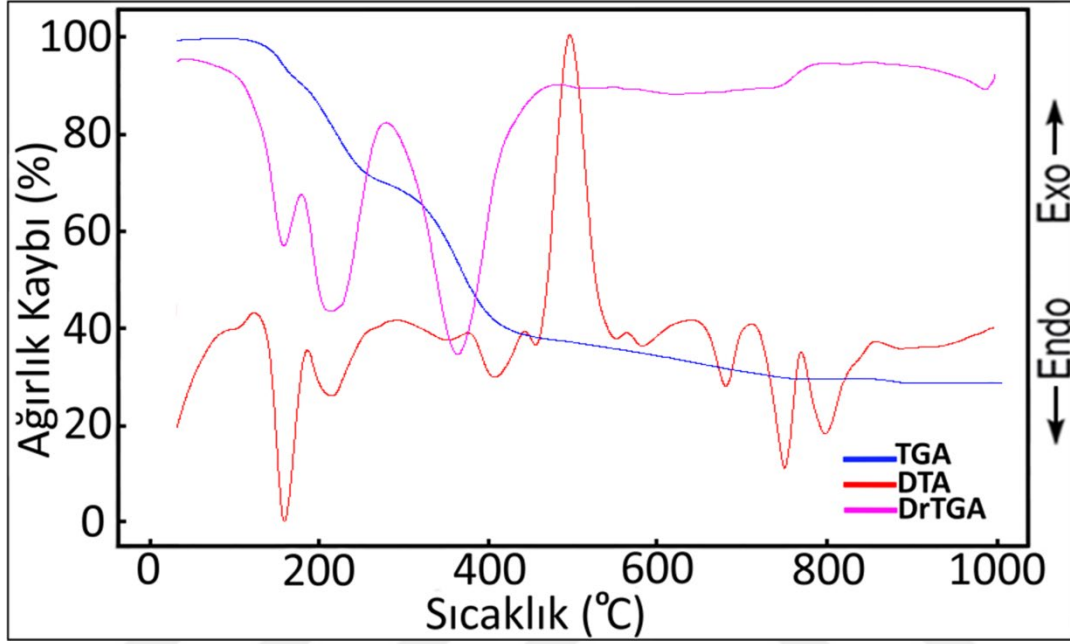
Diester bor-lizin bileşğinin yapısında da benzer infrared titreşimleri tespit edilmiş olup, B-O-C bağlanmasını işaret eden karakteristik pikler monoesterle uyum göstermektedir. Serbest lizin ligandında bu bağlanmalara ait pikler gözlenmedikleri tespit edilmiştir (Tablo 3.26).

**Tablo 3.16.**Lizin amino asit -borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti

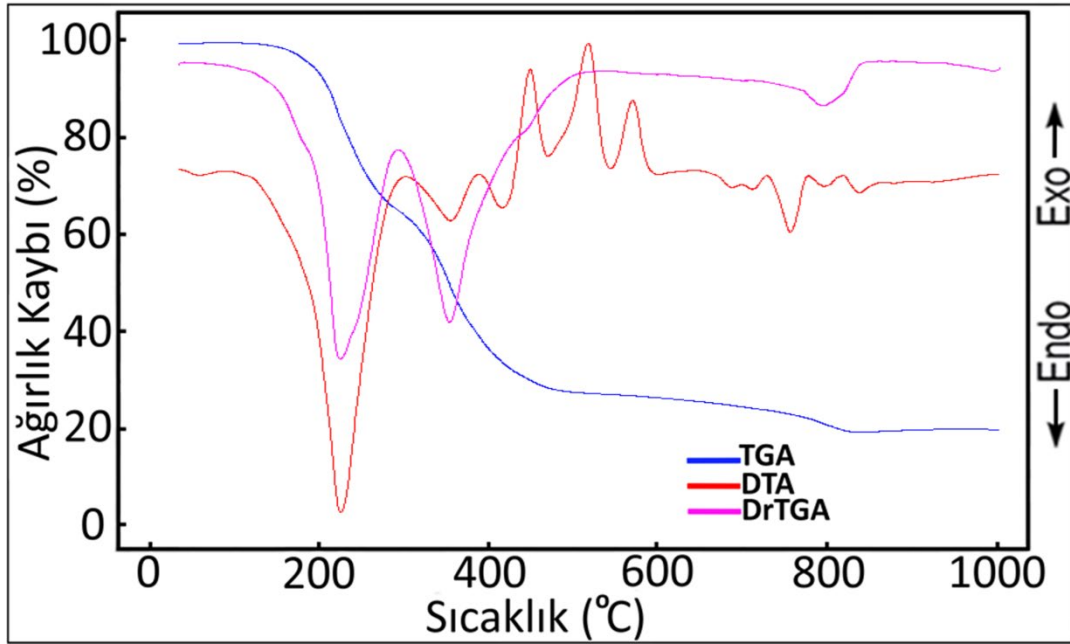
Bileşikler	$\nu(\text{O-H})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CN})\&\nu_a(\text{C=C})$	$\nu_a(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu_a(\text{BO})/\text{BO}_4$ & $\nu(\text{C-O})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu_s(\text{BO})/\text{BO}_4$
Lizin amino asidi	3496-3293	1739-1686	-	-	1252	-
Borik asit	~3300	-	-	-	1220	834+815
Sodyum Lizin bor monoesteri	3359-2947	1759	1568	1445	1034-1286	820+715
Sodyum Lizin bor diesteri	3358-2947	1723	1597	1351	1080-1175	811+781

### 3.9.3. Borik asit-lizin amino asidi komplekslerinin termal analizi

Lizin aminoasit molekülünü ligand olarak içeren bor monoester ve diester bileşiklerinin 30-1000 °C sıcaklık aralığında kaydedilmiş termal bozunma eğrileri Şekil 3.53 ve 3.54 verilmiştir. Termal bozunma eğrilerine göre monoester bileşiğinin dört bozunma basamağı sergiledi ve diester bileşiğininde iki basamakta bozunduğu gözlemlenmiştir. Tüm bozunma basamaklarına ait veriler de Tablo 3.27'de özetlenmiştir.



Şekil 3.13. Bor- lizinmonoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri



Şekil 3.54. Bor-lizindiester sodyum tuzu termal analiz eğrileri

Bir adet lizinligandının bor merkez atomuna koordinasyon gerçekleştirdiği monoester kompleks bileşiğinin termal bozunma eğrilerine göre ilk bozunma basamağında bor ligandına bağlı iki adet -OH grubunun H<sub>2</sub>O eliminasyonunun gerçekleştiği önerilmektedir (den. 8.66% ve teo. 8.50%). 110-170 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen endotermik bozunmanın ağırlık kayıpları da bu iddiaları desteklemektedir. Ligand pozisyonundaki aminoasit molekülünün bozunması ikinci basamakta 172-235 °C sıcaklık aralığında iki adet amonyak uzaklaşması ile meydana geldiği düşünülmektedir (den. 16.49% ve teo. 16.04%). Üçüncü basamağının lizin aminoasidinin hidrokarbon kısmı C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> kalıntısının parçalanmasıyla devam ettiği düşünülmektedir (den. 29,97% ve teo. 30.68%). Son bozunma basamağı ise 386 °C'de başlayıp 767 °C civarlarında sonlanmıştır. Biri ekzotermik ikisi endotermik olan üç DTA<sub>maks</sub> piki ile gerçekleşen adımda bozunma ürünü olarak CO gazının çıktığı düşünülmektedir (den. 14,04% ve teo. 13.69%). Termal bozunmanın son kalıntı ürünü olarak reaksiyon kabında 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit bileşiklerinin kaldığı öngörülmüştür (den. 30.84% ve teo. 31.39%).

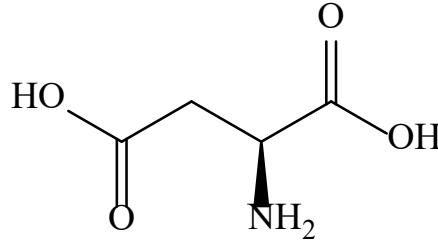
İki farklı bozunma basamağına sahip lizin bor-diester bileşiğinin yapısında herhangi bir hidrat kalıntısı veya türevi bulunmadığından bozunmanın doğrudan organik molekülün parçalanması başladığı düşünülmektedir. 129-286 C sıcaklık aralığına denk gelen birinci bozunma platosu iki adet C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N kalıntısının uzaklaşmasını işaret etmektedir (den. 36.24% ve teo. 36.07%). İkinci bozunma basamağında da geriye kalan organik kısmın (2C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>NO) yanarak parçalanmasını atfedilmektedir (den. 44.12% ve teo. 43.50%). 844 °C civarlarında tamamen gerçekleştiği düşünülen termal bozunmanın son kalıntı ürünü olarak 1/2Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit bileşiklerinin kaldığı deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının hesaplanmasıyla önerilmiştir (den. 19.64% ve teo. 20.43%).

**Tablo 3.27.** Borik asit-lizin komplekslerinin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Den.	Teo.	Den.	Teo.		
Na[B(OH) <sub>2</sub> (liz)] C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> BN <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> <b>211.99g/mol</b>	1 110-170 2 172-235 3 240-385 4 386-767	152 208 346 403,-493,676	H <sub>2</sub> O 2NH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> CO	8.66 16.49 29.97 14.04	8.50 16.04 30.68 13.69			1/2Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Beyaz    Siyah
Na[B(liz) <sub>2</sub> ] C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> BN <sub>4</sub> NaO <sub>4</sub> <b>322.15g/mol</b>	1 129-286 2 287-844	214 344,403,461,536,752	2C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N 2C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO	36.24 44.12	36.07 43.50			19.64 20.43 1/2Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Beyaz  Siyah

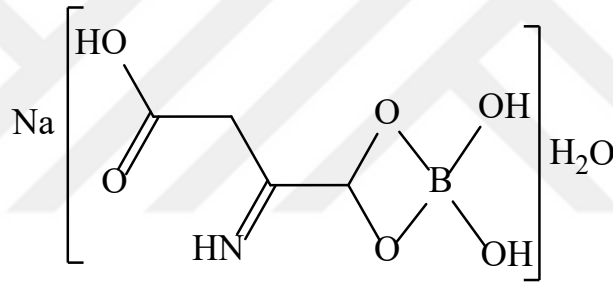
### 3.10. Aspartik Asit Bor Esterleri

Aspartik asit, sitrik asit döngüsünde rol oynar. Aspartik asit, sağlıklı RNA ve DNA oluşturmak için gerekli minerallerin hücrelere taşınmasına yardımcı olur ve artan immünoglobulin ve antikor (bağışıklık sistemi proteinleri) üretimini teşvik ederek bağışıklık sistemini güçlendirir. Aspartik asit beyindeki NADH'yi artırır ve fazla toksinleri hücrelerden uzaklaştırır (Nutriscienceusa, 2020).

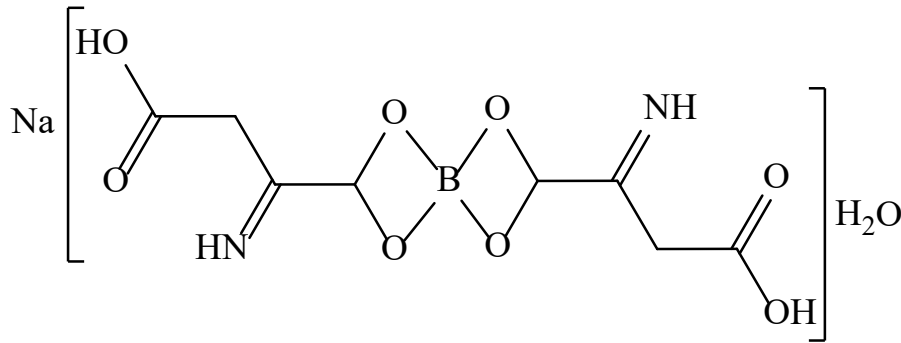


Şekil 3.55. Aspartik asit

Çalışmada sodyum aspartik asit bor monoesteri ve sodyum bor diesteri sentezlenmiştir. Sentezlenen maddeler için önerilen yapılar şekil 3.56 ve şekil 3.57'de gösterilmiştir.



Şekil 3.56. Sodyum aspartik asit bor monoesteri



Şekil 3.57. Sodyum aspartik asit bor diesteri

#### 3.10.1. Borik asit- aspartik asit komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi

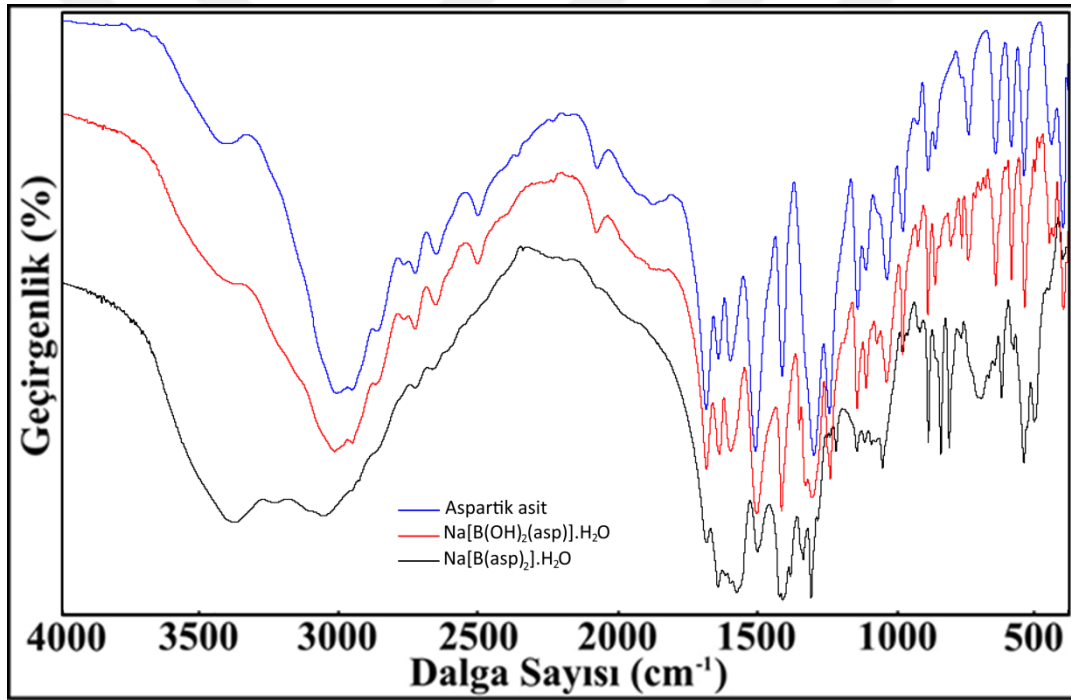
Sodyum aspartat bor monoesteri ve diester moleküllerinin kimyasal içerik bileşimlerini veren elemental analiz ve erime noktası verileri tablo 3.28'de özetlenmiştir.

**Tablo 3.28.** Borik asit- aspartik asit komplekslerinin erime noktası ve elemental analizi

Bileşik	M.p.(°C)	C(%)	H(%)	N(%)
Sodyum Lizin bor monoesteri <b>Na[B(asp)(OH)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O</b>	129	22.74(22.15)	4.76(4.18)	6.52(6.46)
Sodyum Lizin bor diesteri <b>Na[B(asp)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O</b>	217	30.38(30.60)	4.15(3.85)	8.87(8.92)

### 3.10.2. Borik asit-aspartik asit komplekslerinin FTIR spektrumları

Şekil 3.58'de sodyum aspartat bor monoesteri ve diesterine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumlara ait bilgiler Tablo 3.29'de özetlenmiştir.



**Şekil 3.58.** Sodyum aspartik asit bor esterleri FTIR spektrumu

Şekil 3.58'de infrared spektrumu verilmiş olan aspartat bor-monoester bileşiğinin 3500-2600 cm<sup>-1</sup> civarında gözlemlenen kuvvetli ve geniş bant, yapıdaki bor atomuna bağlı -OH gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. 3370 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen şiddetli pikin N-H grubunun titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Monoester bor-aspartat kompleksinde karboksilik asit karbonil (C=O) grubu için soğurma bandı 1649 cm<sup>-1</sup> civarında gerilme titreşimi vermektedir. Karboksilik asidin COO<sup>-</sup> asimetrik ve simetrik absorpsiyon bantlarının 1607 cm<sup>-1</sup> ve 1314 cm<sup>-1</sup> bölgelerinde gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Kompleks yapısındaki C-H bantlarına karşılık gelen absorpsiyon bantlarının ise 2705 cm<sup>-1</sup> ile 2390 cm<sup>-1</sup> aralığında gerilme titreşimleri verdikleri tespit edilmiştir. Borik asidin esterifikasyonu sonucunda sistemde B-O-C



bağlarının oluşması beklenmektedir. Bu bağlanma ester yapılarının karakteristik infrared gerilmesi olarak yorumlanabilir ki, 1060 ve 1227  $\text{cm}^{-1}$  de görülen pikler, B-O-C bağlarının oluşumuna atfedilebilir. Yapıda esterleşmeye uğramadan kalan borik asit varlığını belirten B-O-H bağına ait 1188  $\text{cm}^{-1}$  noktasında görülmesi beklenen şiddetli pikin oluşmaması, serbest borik asit kalmadığı ve tüm borik asidin aspartik asit ligandı ile esterleştiğini desteklemektedir. 834  $\text{cm}^{-1}$  ve 815  $\text{cm}^{-1}$  'deki simetrik (B-O) dubleti tetrahedral borat anyonu için tanısaldır (Bösekem, 1949). Bunun yerine, bileşikler tipik olarak birincisi daha şiddetli olmak üzere 853  $\text{cm}^{-1}$  ve 715  $\text{cm}^{-1}$  'de iki pik vermiştir.

Diester bor-aspartat bileşiğinin yapısında da benzer infrared titreşimleri tespit edilmiş olup, B-O-C bağlanmasını işaret eden karakteristik pikler monoesterle uyum göstermektedir. Serbest aspartat ligandında bu bağlanmalara ait pikler gözlenmedikleri tespit edilmiştir (Tablo 3.29).

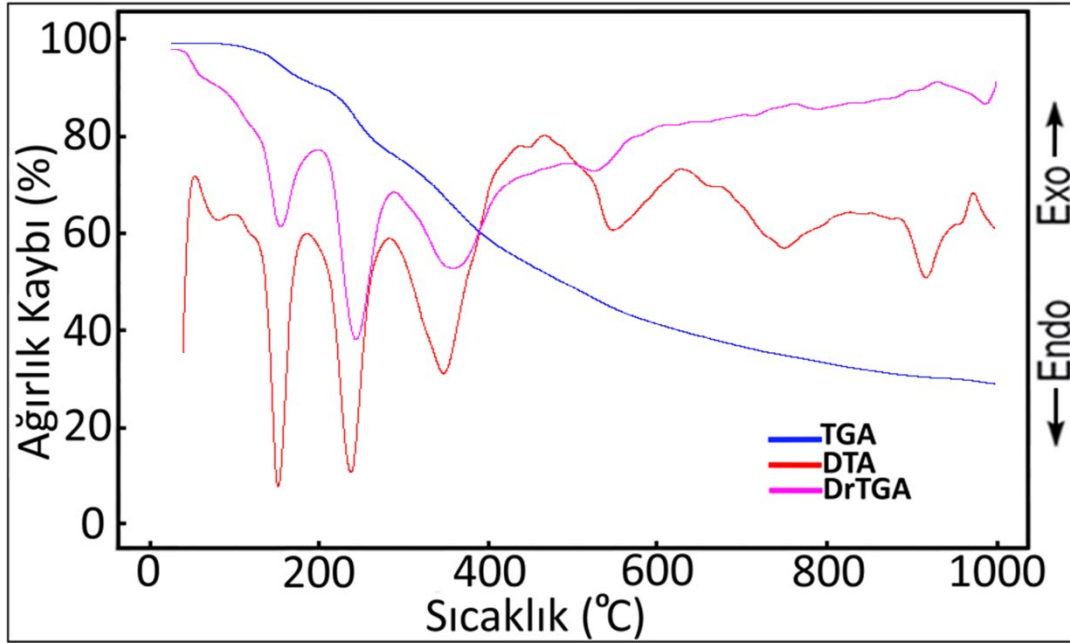


**Tablo 3.19.** Aspartik asit-borat komplekslerinin FTIR spektrum verilerinin bir özeti

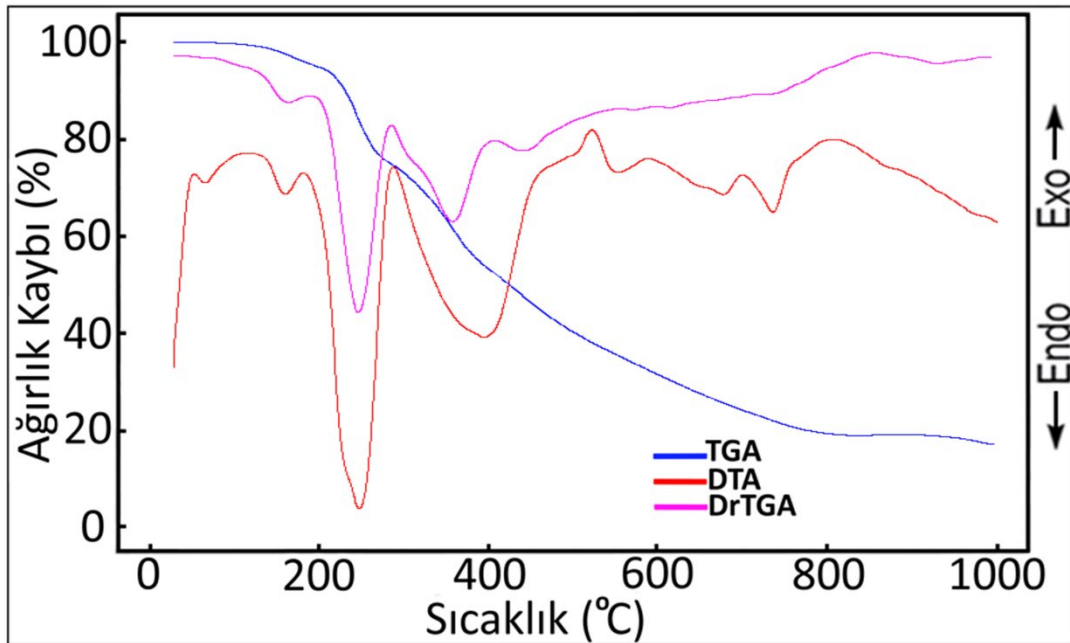
Bileşikler	$\nu(\text{O-H})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CN})\&\nu_a(\text{C=C})$	$\nu_a(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu_a(\text{BO})/\text{BO}_4$ & $\nu(\text{C-O})\&\nu(\text{N-H})$	$\nu_s(\text{BO})/\text{BO}_4$
<b>Aspartik asit amino asidi</b>	3496-3293	1739-1686	-	-	1252	-
<b>Borik asit</b>	~3300	-	-	-	1220	834+815
<b>Sodyum aspartat bor monoesteri</b>	3370-2705	1649	1607	1314	1060,1227	853+715
<b>Sodyum aspartat bor diesteri</b>	3362-2660	1647	1614	1308	1047,1149	869+751

### 3.10.3. Borik asit-aspartik asit amino asidi komplekslerinin termal analizi

Sodyum katyonlu bor-aspartat ester bileşiklerinin inert azot atmosferi ve 30-1000 °C sıcaklık şartlarında kaydedilen termal analiz eğrileri Şekil 3.59 ve 3.60 verilmiştir. Heri iki bor-aspartat ester molekülünün bozunmalarının dört basamakta gerçekleştiği öngörülmekte olup, tüm bozunma basamaklarına ait veriler Tablo 3.30'de özetlenmiştir.



Şekil 3.19. Bor- aspartik asit monoester sodyum tuzu termal analiz eğrileri



Şekil 3.20. Bor- aspartik asit diester sodyum tuzu termal analiz eğrileri

Monoester bor-aspartat molekülünün dört bozunma basamağı 86 °C'de başlayıp 950 °C civarlarında sonlanmaktadır. İlk bozunma platosu, yapıda koordine olmadan hidrajen bağları ile

yapıya tutunmuş bir adet hidrat suyunun uzaklaşmasının gerçekleştiği adım olup endotermik bir pik vermiştir (den. 7.69% ve teo. 8.30%). İkinci bozunma basamağı yine bir su uzaklaşmasına işaret eden basamak olup, uzaklaşan grup bor atomuna bağlı iki adet -OH grubunun termal olarak parçalanması sonucu olduğu önerilmiştir (den. 8.44% ve teo. 8.30%). Su moleküllerinin uzaklaşmasından sonra üçüncü adımdan itibaren bozunmaya başlayan aspartat amino asit ligandının önce  $C_3H_3O_2$  organik kalıntısı parçalandığı ağırlık kayıplarının hesaplanması ile önerilmiştir (den. 26.91% ve teo. 27.22%). Geriye kalan  $C_2H_2NO$  hidrokarbon kalıntısı 408-950 °C sıcaklık aralığında üç farklı endotermik  $DTA_{maks}$  piki ile uzaklaşmaktadır. Bu bozunmaya ait hesaplanan ağırlık kayıpları da iddiayı desteklemektedir (den. 26.12% ve teo. 27.22%). Termal bozunmanın geriye kalan son bozunma ürünün önceki termal analizlerde olduğu gibi  $1/2Na_2O.B_2O_3$  oksit bileşikleri olduğu önerilmiştir (den. 30.84% ve teo. 30.33%).

Yine dört termal bozunma basamağı gösteren bor-aspartatdiesterbileşğinin ilk bozunması 85-196 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak gerçekleşen hidrat suyu parçalanmasıdır (den. 5.53% ve teo. 5.73%). Bozunmanın ikinci adımında organik kalıntılar yapıda bulunan iki adet -NH grubunun iki adet  $NH_3$  gazı ve iki adet -OH grubunun da bir adet  $H_2O$  buharı şeklinde uzaklaşmasıyla parçalanmaya başlamaktadır (den. 15.01% ve teo. 15.28%). Organik kısmın sonraki bozunma basamağı hidrokarbon kalıntısının yanmasıyla devam ettiği düşünülmektedir ki ağırlık kayıplarının hesaplanmasıyla iki adet  $C_2H_2O_2$  grubunun uzaklaştığı önerilmiştir (den. 36.59% ve teo. 36.93%). Kalan organik kısmın ( $C_2H$  ve  $C_2HO$ ) yanarak uzaklaşması 447-915 °C sıcaklık aralığında yine üç farklı endotermik bozunma ile gerçekleştiği önerilmektedir (den. 20.88% ve teo. 21.03%). Tam bozunmanın sonlandığı düşünülen 915 C'den sonra reaksiyon kabında yanma ürünü olarak  $1/2Na_2O.B_2O_3$  oksit bileşiklerinin kaldığı deneysel ve teorik ağırlık kayıplarının hesaplanmasıyla önerilmiştir (den. 21.99% ve teo. 20.95%).

**Tablo 3.20.** Borik asit- aspartik asit komplekslerinin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Den.	Teo.	Den.	Teo.		
Na[B(OH) <sub>2</sub> (asp)]·H <sub>2</sub> O C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> BNNaO <sub>7</sub> <b>216.92g/mol</b>	1 86-173	142	H <sub>2</sub> O	7.69	8.30				Beyaz
	2 174-238	220	H <sub>2</sub> O	8.44	8.30				
	3 239-406	341	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	26.91	27.22				
	4 408-950	546,747,919	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO	26.12	25.84	30.84	30.33	1/2Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah
Na[B(asp) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> BN <sub>2</sub> NaO <sub>9</sub> <b>313.99g/mol</b>	1 85-196	148	H <sub>2</sub> O	5.53	5.73				Beyaz
	2 197-254	239	H <sub>2</sub> O, 2NH <sub>3</sub>	15.01	15.28				
	3 256-446	389	2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36.59	36.93				
	3 447-915	549,734,834	C <sub>2</sub> H, C <sub>2</sub> HO	20.88	21.03	21.99	20.95	1/2Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siyah

## SONUÇ

Sodyum metal katyonunu dengeleyici katyon olarak kullanan bor merkezli aminoasit ester (kompleks) bileşiklerinin sentezleri sulu ortamda gerçekleştirildi. Aminoasit ligandı olarak alanin, lösin, izölösin, arjinin, histidine, valin, fenilalanin, triptofan, lizin ve aspartik asit olmak üzere on farklı molekül seçilmiştir. *cis-diol* pozisyonunda -OH gruplarına ilgi duyan ve iki adet H<sub>2</sub>O eliminasyonu (esterleşme) şelat halkası oluşturarak kompleks yapıları oluşturmayı tercih eden borik asit amino asitlerinde karboksilik asidin -OH oksijenini ve karbonil (C=O) oksijenini kullanarak şelat bağlanmayı gerçekleştirmektedir. Soğuk asetonla çöken komplekslerin kimyasal bileşim analiz sonuçlarına göre önerilen formülleri aşağıdaki gibidir.

Na[B(OH) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )]	(I)
Na[B(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	(II)
Na[B(OH) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> )].H <sub>2</sub> O	(III)
Na[B(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].1/2H <sub>2</sub> O	(IV)
Na[B(OH) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> )].H <sub>2</sub> O	(V)
Na[B(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].1/2H <sub>2</sub> O	(VI)
Na[B(OH) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )].H <sub>2</sub> O	(VII)
Na[B(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	(VIII)
Na[B(OH) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )].1/2H <sub>2</sub> O	(IX)
Na[B(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].1/2H <sub>2</sub> O	(X)
Na[B(OH) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> )].1/2H <sub>2</sub> O	(XI)
Na[B(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	(XII)
Na[B(OH) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> )].H <sub>2</sub> O	(XIII)
Na[B(C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	(XIV)
Na[B(OH) <sub>2</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )]	(XV)
Na[B(C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].1/2H <sub>2</sub> O	(XVI)
Na[B(OH) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )]	(XVII)
Na[B(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	(XVIII)
Na[B(OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub> )].H <sub>2</sub> O	(XIX)
Na[B(C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	(XX)

Ligand pozisyonunda bor merkez atomuna bağlanan aminoasitlere ait organik grupların karakteristik infrared gerilmeleri spektrumlarında beklenildiği gibi gözlemlenmiş olup, önerilen yapılarıdaki organik ligandların varlığına işaret etmektedir. Bor-aminoasit ester yapılarının oluşumunu en belirgin olarak destekleyen infrared bandları olarak 1102 ve 1116  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler B-O-C bağlarının oluşumuna atfedilebilir. Serbest tetrahedral borat yapısında görülen karakteristik 834  $\text{cm}^{-1}$  ve 815  $\text{cm}^{-1}$ 'deki simetrik (B-O) sinyalleri bor monoester yapıları için 789  $\text{cm}^{-1}$ (şiddetli pik) ve 760  $\text{cm}^{-1}$  'e bölgelerine kaydıkları gözlemlenmiştir. Bor diester moleküllerinde ise bu pikler spektrumda biraz daha yukarı bölgelere (797  $\text{cm}^{-1}$ ve 766  $\text{cm}^{-1}$ ) kaydıkları görülmektedir.

Hidrat suyu içeren veya monoester yapılarında mevcut olan -OH gruplarının karakteristik pik gerilmeleri yaklaşık olarak 3500-2900  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde gözlemlenirken, amino asitlerin karakteristik N-H bağına ait gerilme bandının 3200  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde ortaya çıkmıştır.

Bileşiklerin termal davranışları incelendiğinde TGA/DTA/DrTG eğrilerinde bozunmaların birbirlerine benzer olduğu görülmektedir. Hidrat suyu içeren termal bozunmaların görüldüğü yapılarda su ligandlarının öncelikle uzaklaşmaktadır. Daha sonar monoester yapıları için bor merkez atomuna bağlı iki adet -OH grubunun bir adet  $\text{H}_2\text{O}$  grubu şeklinde uzaklaşmasıyla devam ettiği; ve yine sonrasında organik yapının termal olarak parçalandığı görülmüştür. Diester yapılarında merkez bor atomuna bağlı herhangi bir -OH grubu yerleşik olmadığından, dehidrate olmuş moleküllerde bozunma organik grupların parçalanmasıyla devam etmiştir. Tüm yapıların termal bozunma ürünü olarak reaksiyonda geriye kalanların aynı oksit bileşiklere ait olduğu deneysel hesaplanan kütle kayıpları bu öngörüü doğrulamaktadır.

## KAYNAKÇA

Akputat, F. (2007). *Elektrofilik bor bileşiklerinin sentezi*. (Yüksek Lisans Tezi), Aydın: Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Biologydictionary, amino-acids. <https://biologydictionary.net/amino-acids/> Erişim tarihi: 15 Ekim 2021.

Böeseken, J. (1949). The Use of Boric Acid for the Determination of the Configuration of Carbohydrates. *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 4(C), 189–210. doi: 10.1016/S0096-5332(08)60049-1.

Chapelle, S. ve Verchere, J.F. (1988). A <sup>11</sup>B and <sup>13</sup>C NMR Determination of the Structures of Borate Complexes of Pentoses and Related Sugars. *Tetrahedron*, 44(14) 4469-4482. doi:10.1016/S0040-4020(01)86149-4

Chukanov, N. V. ve Marina, F. V. (2020). *Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Mineral and Related Compounds*. Springer Nature, Switzerland.

Constantin, M. Donoiu, I. Craciun, A. Scorei, I. D. Bulearca, A. M. ve Scorei, R. (2013). Oral Resveratrol and Calcium Fructoborate Supplementation in Subjects with Stable Angina Pectoris: Effects on Lipid Profiles, Inflammation Markers, and Quality of Life. *Nutrition*, 29(1), 178–83. doi: 10.1016/j.nut.(2012).07.006.

Curtiss, H. (2004). *Boron: Encyclopedia of Dietary Supplements*, Ed: Coates, Paul M., Marc R. Blackman, Gordon M. Cragg, Mark Levine, Joel Moss, and Jeffrey D. White, (ss. 82-90), New York: CRC Press,

Devirian, T.A. ve Stella L. V. (2003). The Physiological Effects of Dietary Boron, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43(2), 219–31. doi: 10.1080/10408690390826491.

Dodd, J.W. ve Tonge, K.H. (2003). *Termal Yöntemler*. (Çev. Baki Erdoğan). Ankara

Etimaden, Bor Elementi. <https://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi> Erişim tarihi: 15 Ekim 2021

Harper, H. Granner, D. Martin, D.W. ve Mayes, P. (1985). *Harper's Review of Biochemistry*, UK: Medical Publications, 18th edition.

Healthline, Essential Amino Acids: Definition, Benefits and Food Sources. Erişim tarihi: 27 Eylül 2021. [www.healthline.com/nutrition/essential-amino-acids](http://www.healthline.com/nutrition/essential-amino-acids)

Hunt, C.D. (2012). Dietary Boron: Progress in Establishing Essential Roles in Human Physiology. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 26(2–3), 157–60. doi: 10.1016/j.jtemb.2012.03.014.

Icbudak H, Heren Z, Kose D.A. Necefoğlu H. Bis(Nicotinamide) and Bis(N,N-DiethylNicotinamide) P-Hydroxybenzoate Complexes of Ni(II), Cu(II) And Zn(II)– Spectrothermal Studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76(3) (2004) 837-851. doi.org/10.1023/B:JTAN.0000032269.12381.42

Kaneko, S., Ishii, T., Matsunaga, T. (1997). A Boron-Rhamnogalacturonan-II Complex from Bamboo Shoot Cell Walls. *Phytochemistry*, 44(2), 243-248. doi.org/10.1016/S0031-9422(96)00539-0

Kliengel, W. (1980). *Bor in Biologie, Medizin und Pharmazie*, Springer-Verlag: New York..



- Korkmaz, M. Uzgören, E. Bakirdere, S. Aydin, F. Ataman, O.Y. (2007). Effects of Dietary Boron on Cervical Cytopathology and on Micronucleus Frequency in Exfoliated Buccal Cells. *Environmental Toxicology* 22(1), 17-25. doi: 10.1002/tox.20229.
- Köse, D.A. Zümreoglu-Karan, B. (2012). Mixed-Ligand Complexes of Boric Acid with Organic Biomolecules. *Chemical Papers* 66(1), 54-60. doi: 10.2478/s11696-011-0108-0.
- Köse, D.A. Zümreoglu-Karan, B. Hökelek, T. Şahin, E. (2010). Boric Acid Complexes with Organic Biomolecules: Mono-Chelate Complexes with Salicylic and Glucuronic Acids. *Inorganica Chimica Acta* 363(14), 4031-37. doi: 10.1016/j.ica.2010.08.001.
- Köse, D. A. Zümreoglu-Karan, B. (2009). Complexation of Boric Acid with Vitamin C. *New Journal of Chemistry*, 33(9), 1874-1881. doi: 10.1039/b902812a.
- Kuru, R ve Yarat, A. (2017). Boron and a Current Overview of Its Effects on Health. *Clinical and Experimental Health Sciences*, 7(3), 8107-14. doi: 10.5152/clinexphealthsci.2017.314.
- Lee J. D. (1991). Concise Inorganic Chemistry. Wiley-Blackwell. 4th Edition. ISBN: 0632052937.
- Meacham, S. Karakas, S. Wallace, A. ve Altun, F. (2014). Boron in Human Health: Evidence for Dietary Recommendations and Public Policies. *The Open Mineral Processing Journal*, 3(1), 36-53. doi: 10.2174/1874841401003010036.
- MTA Genel Müdürlüğü. Bilgi merkezi. Maden kullanım alanları. Erişim tarihi: 27 Eylül 2021. <https://www.mta.gov.tr/>
- Noguchi, K. Tadashi I. Toshiro M. Koichi K. Hiroaki H. ve Fujiwara, T. (2003). Biochemical Properties of the Cell Wall in the Arabidopsis Mutant Bor1-1 in Relation to Boron Nutrition. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(2), 175-789. doi: 10.1002/JPLN.200390025.
- Nutriscienceusa, amino-acids. <https://www.nutriscienceusa.com/l-aspartic>. Erişim tarihi: 9 Kasım 2020.
- O'Neil, M.A. Warrenfeltz, D. Kates, K. Pellerin, P. (1996). Rhamnogalacturonan-II, a Pectic Polysaccharide in the Walls of Growing Plant Cell, Forms a Dimer That Is Covalently Cross-Linked by a Borate Ester. *Journal of Biological. Hal. Inrae. Fr.* (37), 271. doi: 10.1074/jbc.271.37.22923i.
- Pamuk, F. (2010). *Biyokimya*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Scorei, R. Ciubar, R. Ciofrangeanu, C.M. Mitran, V. Cimpean, A. ve Iordachescu, D. (2008). Comparative Effects of Boric Acid and Calcium Fructoborate on Breast Cancer Cells. *Biological Trace Element Research* 122(3), 197-205. doi: 10.1007/s12011-007-8081-8.
- Scorei, R.I. Ciubar, R. Cristina Iancu, V. M. Cimpean, A. ve Iordachescu, D. (2007). In Vitro Effects of Calcium Fructoborate on FMLP-Stimulated Human Neutrophil Granulocytes. *Biological Trace Element Research* 118(1), 27-37. doi: 10.1007/s12011-007-0019-7.
- Scorei, R.I. ve Radu, P. (2013). Sugar-Borate Esters-Potential Chemical Agents in Prostate Cancer Chemoprevention. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry* 13(6), 901-9. doi: 10.2174/18715206113139990124.

Scorei, R.I., Radu, P. (2010). Boron-Containing Compounds as Preventive and Chemotherapeutic Agents for Cancer, *Anticancer Agents Med Chem*, 10(4), 346-351.

Shao, C. Matsuoka, S. Miyazaki ve Y. Yoshimura, K. (2001). Studies on the Complexation of Boric Acid with Polyhydroxy Compounds. *Analytical Sciences*. 17, 1475-78.

doi:10.14891/analscisp.17icas.0.i1475.0.

Shimokawa, T. Ishii, T. Matsunaga, T. (1999). Isolation and structural characterization of rhamnogalacturonan II-borate complex from *Pinus densiflora*. Japan, *Journal of Wood Science* 45, 435-439.

Sobay, B. (2019). *Borolat esterler ve nhc-bağlanmış borolat esterlerin sentezi ve spektroskopik zelliklerinin incelenmesi*, (Yüksek lisans Tezi), şanlıurfa: Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

n, R. (1984). *Organik Kimya*. (II). Basım. İstanbul.

Van Duin, M. Peters, J.A. Kieboom, A.P.G. ve Van Bekkum, H. (1984). Studies on Borate Esters 1. The pH Dependence of the Stability of Esters of Boric Acid and Borate in Aqueous Medium as Studied by <sup>11</sup>B NMR. *Tetrahedron* 40(15), 2901-11. doi: 10.1016/S0040-4020(01)91300-6.

Voet, D. Voet, J.G ve Pratt, C.W. (2016). *Fundamentals of Biochemistry: Life at the Molecular Level*, 5th Edition, Wiley. ISBN: 9781118918401

