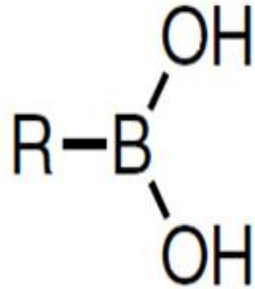
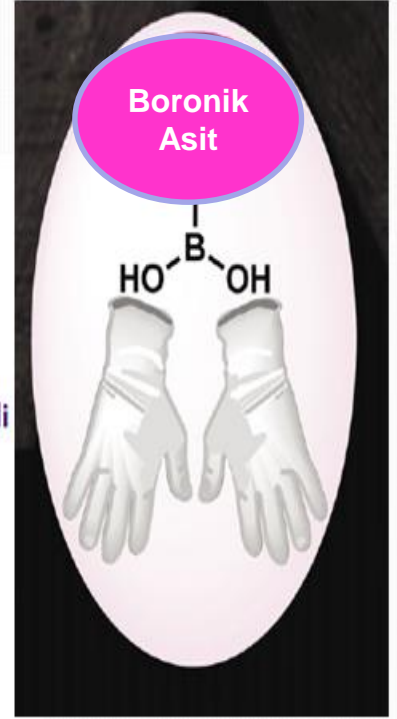
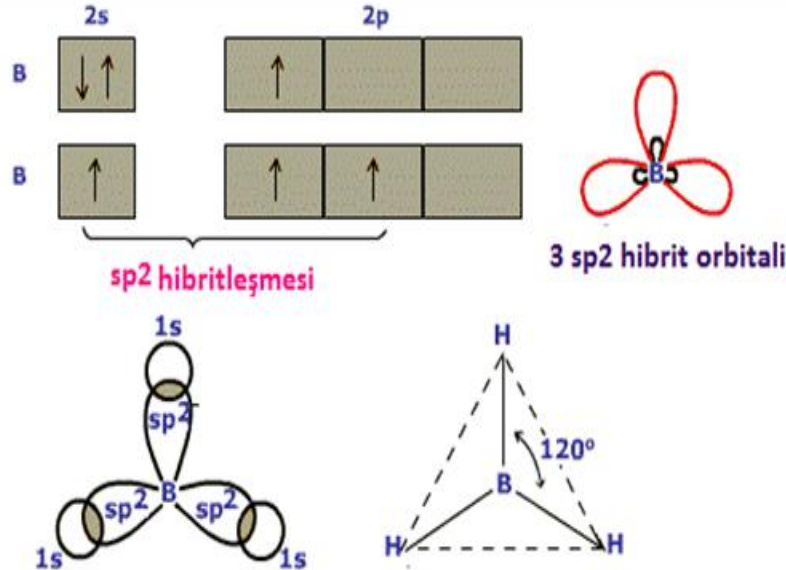


2.1.3. Boronik Asitler

Boronik asitler $[RB(OH)_2]$, B-C bağına sahip ve bor atomuna iki hidroksil grubunun bağlı olduğu bileşiklerdir.



R: Alkil, aril, alkenil
Boronik Asit

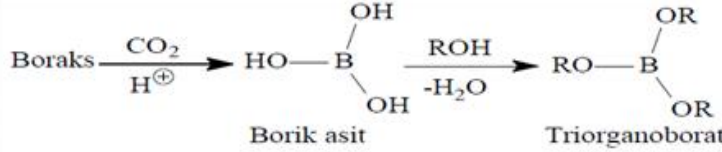
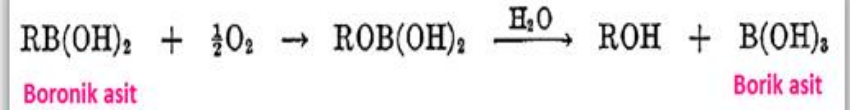


Boronik asitler, bor atomunun boş orbitalinden dolayı yumuşak Lewis asidi özelliği göstermektedir. Bu özellik, boronik asitleri reseptör, koruyucu grup ve biyolojik olarak çekici kılmaktadır. Boronik asitlerin tıpta, kimyada, biyolojide ve malzeme biliminde oldukça fazla kullanım alanı vardır. Boronik asitler orto borik aside bozunduğu için çevresel olarak herhangi bir zarar teşkil etmemekte ve toksik olmadığından insan sağlığına zarar vermemektedir. Özellikle suda çözünebilir küçük boronik asitler çok düşük toksisite göstermekte ve böbrekler tarafından deşişime uğramadan atılmaktadır.

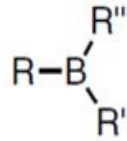


Boranların 1. yükseltgenme ürünü borinik asit, 2. yükseltgenme ürünü boronik asit, 3. yükseltgenme ürünü CO₂ dir. Boraksın asitlendirilmesi sonucu orto borik asit elde edilmektedir. Beyaz kristal halinde bulunan çoğu boronik asit, yüksek sıcaklıkta oldukça karardır ancak yükseltgenmeyi minimuma indirmek için inert atmosferde saklanmalıdır. Boronik asitler suya maruz kaldığında hidroksil kısmından dehidrasyona uğramaktadır. Dehidre olduklarında boronik asitler halkalı veya düz zincirli oligomerik anhidrit yapılarına dönüşmektedir.

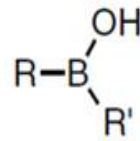
Boronat esterleşmesi



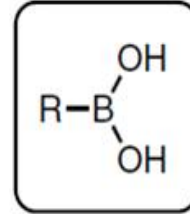
Spiroborata oluşumu



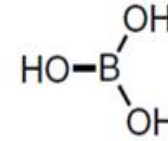
Borata



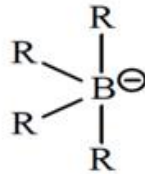
Borinik Asit



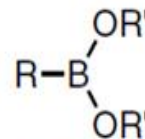
Boronik Asit



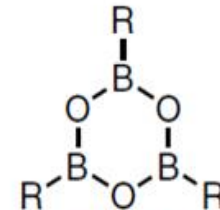
Borik Asit



Tetraborata

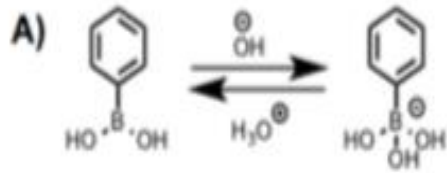


Boronik Ester
(R':alkil veya aril)

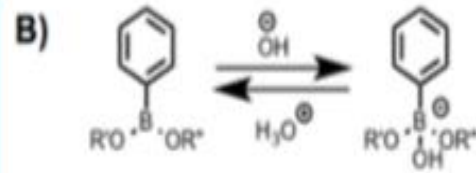


Boroksin
(Siklik Boronik Anhidrit)

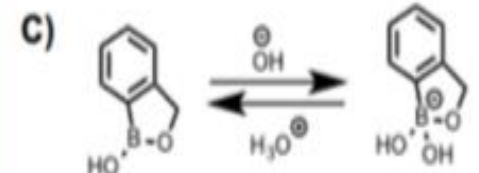
Ancak bu durum Suziki-Miyaura gibi boronik asidin ara ürün olarak kullanıldığı tepkimelerde çok da önemli değildir. Boronik asitlerde bor atomunun Lewis asitliği ve hidroksil gruplarının hidrojen bağ donör yeteneği bu bileşiklerin polar karakterde olmasını sağlamaktadır. Ancak bu polariteyi bor sübstitüentleri gibi hidrofilik yapılar azaltmaktadır. Bu yüzden bazı küçük boronik asitler amfifildir. Boronik asitler iyonize formda yüksek pH' lı sularda daha çok çözünmekte ve düşük pH' lı sulardan organik çözücüler içerisine ekstrakte edilebilmektedir.



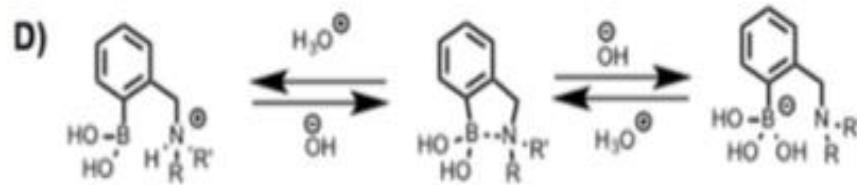
Boronik Asitler



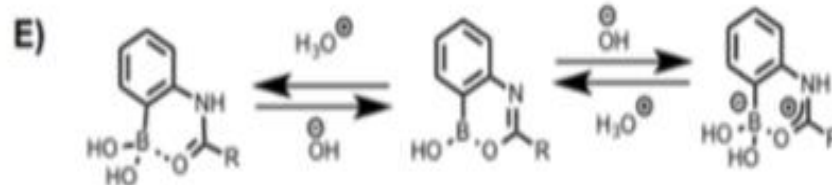
Boronik Esterler



Benzoksaboroller



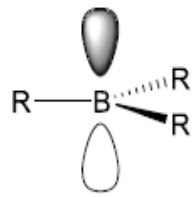
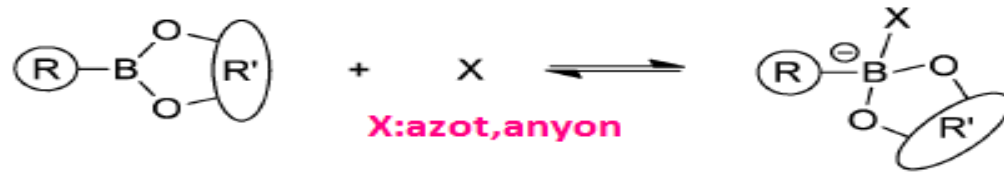
Wulf tipi Boronik Asitler



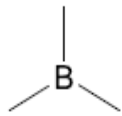
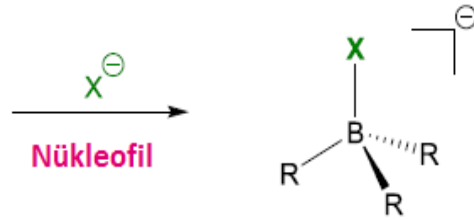
Karbonil Koordine Edici Boronik Asitler

Boronik asitler nükleofilik enzimler ile ve diollerle etkileşebilmektedir.

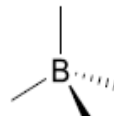
Lewis Bazı Koordinasyonu



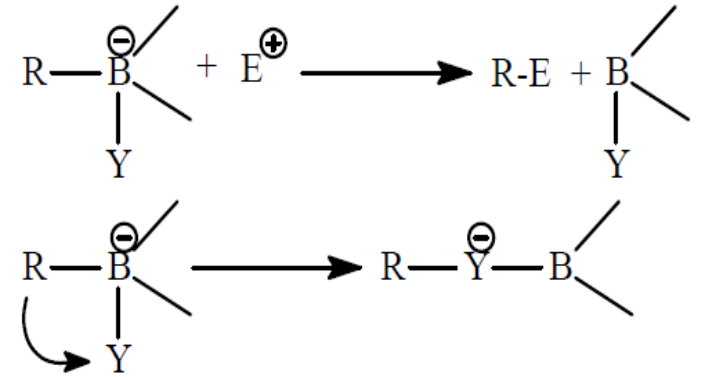
Yumuşak Lewis asidi
Elektrofil



Düzlem üçgen



Tetrahedral



Y:Nükleofilik grup

Boratların nükleofilik grup bağlandığında molekül içi ve moleküller arası katılma ürünleri

Boronik asitlerin nükleofiller ile tepkimesinden sonra geometrisindeki değişiklik

Suzuki-Miyaura tepkimesi, aril/heteroaril boronik asit ile aril/heteroaril halojenürün bir paladyum katalizörü varlığında kenetlenmesidir. Pd katalizörü ile organoboranları kullanarak çapraz kenetlenme tepkimesini gerçekleştiren ilk kişi Akira Suzuki olduğu için bu tepkime "Suzuki Tepkimesi" olarak bilinmektedir. 1981 yılında Miyaura, Yanagi ve Suzuki tetrakis palladyum (0) katalizörlüğünde ve bir baz varlığında fenilboronik asit ve fenilbromürü benzen içerisinde etkileştirerek bifenil sentezi için yeni bir yöntem geliştirmiş ve bu yöntemi kullanarak yüksek verimlerde biaril bileşiklerini sentezlemiştir. C-C bağı oluşumu konusunda yapmış olduğu çalışmalardan dolayı Prof. Dr. Akira Suzuki (Prof. Dr. Ei-ichi Negishi ve Prof. Dr. Richard Heck ile beraber) 2010 yılında Nobel Kimya Ödülüne layık görülmüştür.



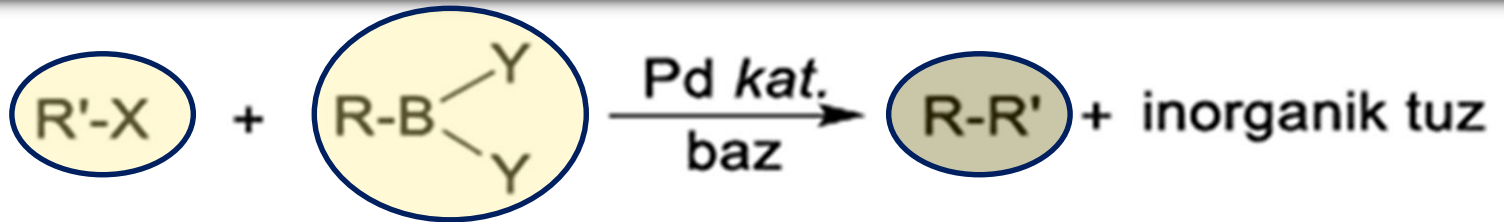
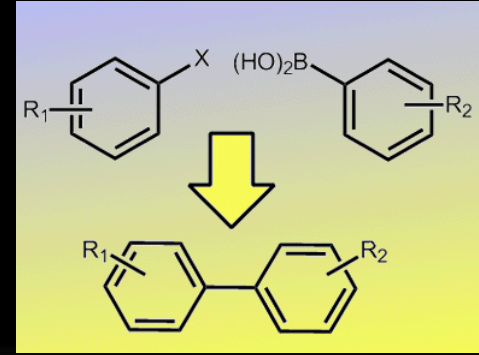
Richard F. Heck



Ei-ichi Negishi



Akira Suzuki



R= aril, vinil, alkil, alkinil

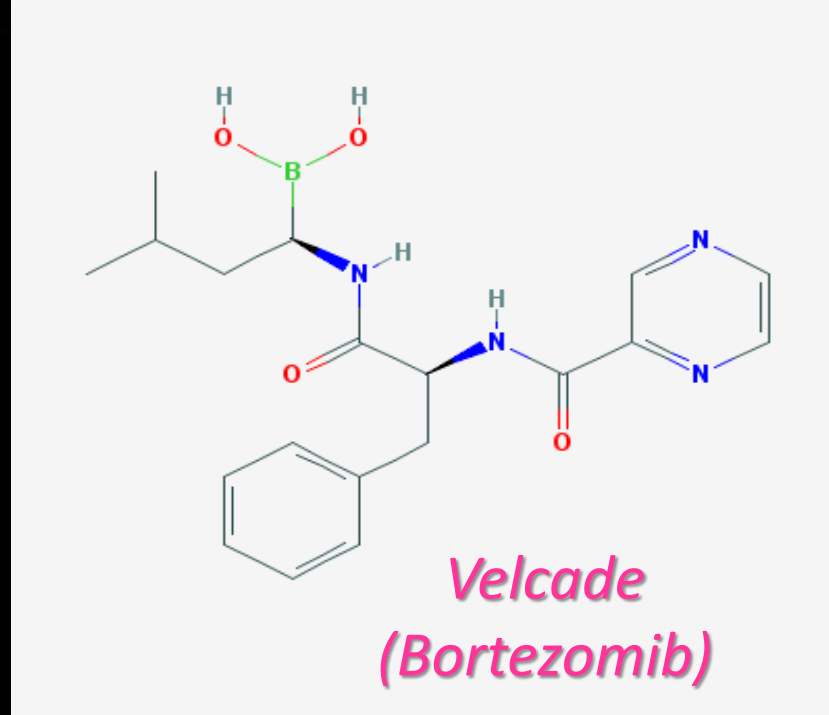
R'= aril, vinil, alkil, alkinil, benzil

X= Cl, Br, I, OTf

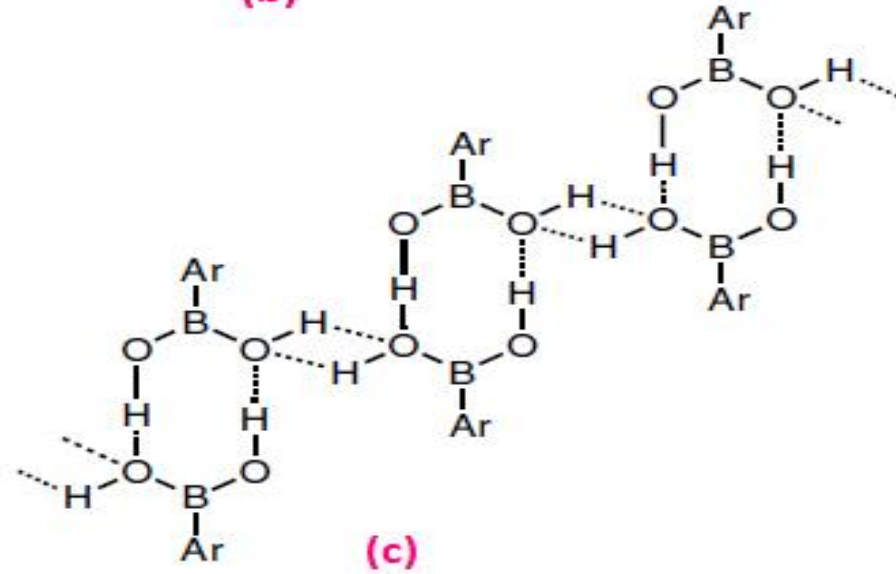
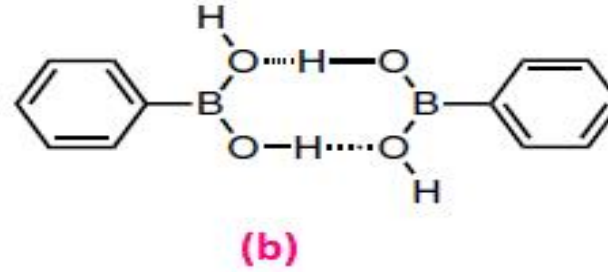
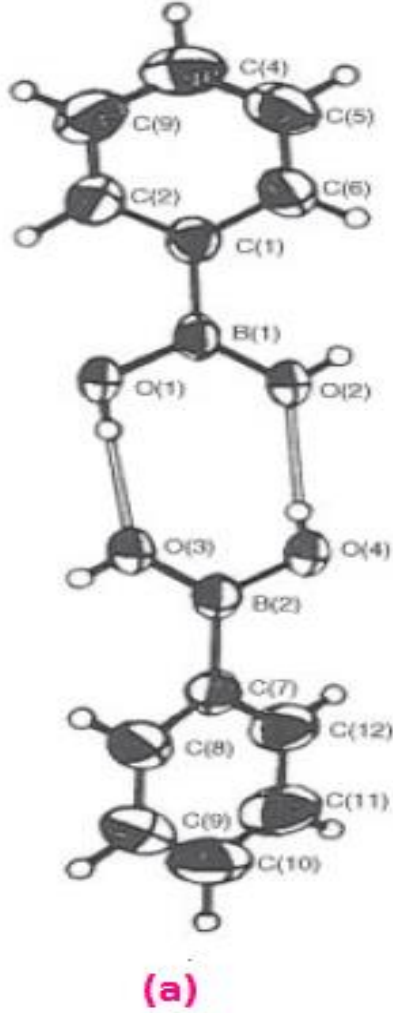
Y= alkil, OH, O-alkil

Baz= Na₂CO₃, NaOH, Et₃N, K₃PO₄

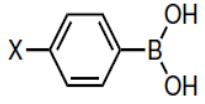
İlk boronik asit içeren antikanser ilaç, *Velcade* ticari ismi ile piyasaya sürülmüştür. Bu gelişme, boronik asitlerin tıpta ve kimyada önemli bir bileşik sınıfı olarak yer almasını sağlamıştır.



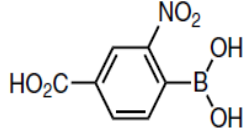
Boronik Asitlerde Bağlanma



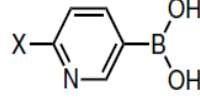
- (a) Fenilboronik asidin X-ışınları kırınım metresi ile belirlenen yapısı
(b) Hidrojen bağlarını gösteren dimerik yapı
(c) Hidrojen bağı ağı örgüsü



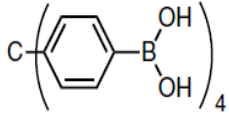
1 X:H
2 X:OMe



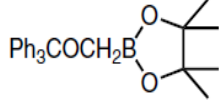
3



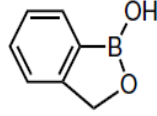
4 X:Br
5 X:Cl



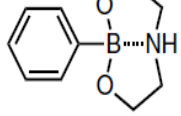
6



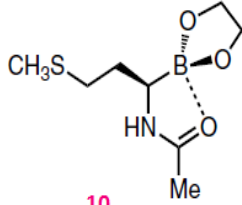
7



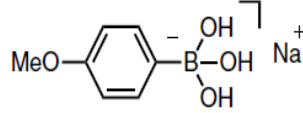
8



9

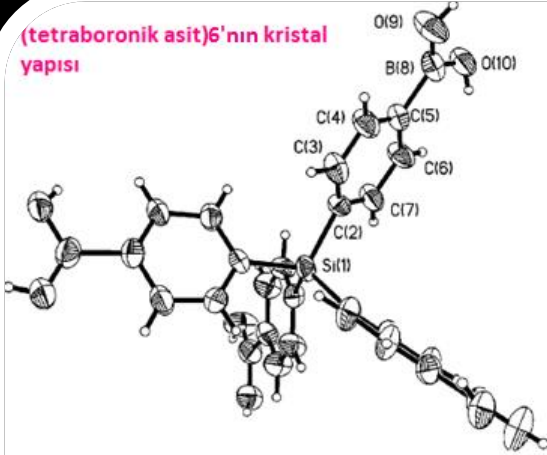


10



11

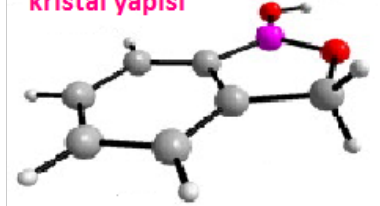
(tetraboronik asit)6'nın kristal yapısı



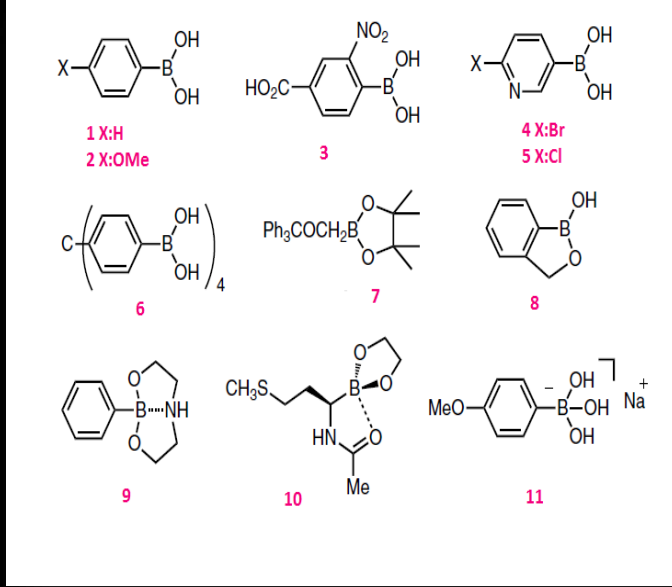
4-bromofenilboronik asidin kristal yapısı



(benzoksoborol)8'in kristal yapısı

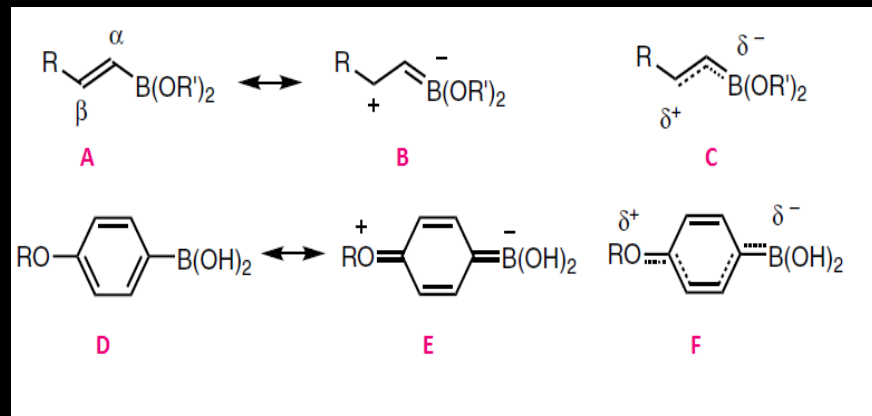


1, 2, 4 ve 5' deki yapılarda boronat grubu düzlem üçgen geometriye sahip olmasına ve benzen halkası ile aynı düzlemde olmasına rağmen 3 yapısında neredeyse halkaya diktir. 8 deki endo halkalı B-O bağı B-OH bağından biraz daha uzundur. Bu durum boş bor orbitali ve endosiklik oksijen arasındaki konjugasyonu engelleyen halka gerginliğine işaret etmektedir. 9 yapıda N-B dipolu aril halka düzleminin biraz uzağındadır. Bu etkiden bir bitki öldürücüsü olan paraquatın diboran reseptörü dizaynında yararlanılmıştır. 10 Numaralı şelatlı boronik ester de 9 ile benzer durum göstermektedir. p-Metoksifenil boronik asidin sodyum tuzu olan 11 in X-ışınları kırınım metresi yapısında su molekülleriyle koordine olan sodyum katyonuyla kapsamlı bir hidrojen bağ yapısına sahip olan borat birimleri gösterilmiştir. B-O bağına 2 kat bağ karakteri sağlayan kuvvetinin boş bor orbitali ve oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti arasındaki konjugasyondan ileri geldiği düşünülmektedir.



Bileşik	B-C (Å)	B-O ¹ (Å)	B-O ² (Å)	B-X (Å)
1	1.568	1.378	1.362	
2	1.556			
3	1.588	1.365	1.346	
4	1.573	1.363	1.357	
5	1.573	1.362	1.352	
6	1.560	1.316	1.314	
7	1.494	1.408	1.372	
8	1.613	1.474	1.460	1.666
9	1.613	1.438	1.431	1.641
10	1.631	1.492	1.487	1.471
11	1.631	1.492	1.487	1.471

Boronik asitlerin ve esterlerinin C-H bağı tipik C-H bağından biraz daha kısadır. Ortalama C-H bağ enerjisi de daha düşüktür. π Bağ konjugasyonu yapamayan elektronca fakir bir boronik asit olan **3** bileşiğindeki B-C bağı, fenil halkasının π sisteme dik olan boş p orbitaline sahip olduğu için ve π konjugasyonu yeteneği az olduğu için fenilboronik asidin B-C bağından daha uzundur. **9** Numaralı dietanolamin katılma ürünü çok daha uzun B-C bağına sahiptir. Bu yapıda da B-C π bağı oluşmamaktadır. **9-11** Numaralı boronik esterlerin B-O bağ uzunluğu boronik asitler ile karşılaştırıldığında daha uzundur. Bunun sebebi, boronik esterlerin tetragonal geometriye sahipken boronik asitlerin trigonal geometriye sahip olması ve tetragonal yapıda borun boş p orbitali ve oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti arasındaki konjugasyondur. Dolayısı ile trigonal yapılarda B-O bağının daha güçlü olduğu söylenebilir.

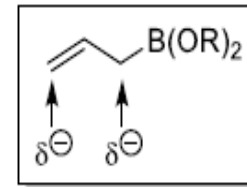
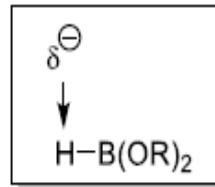
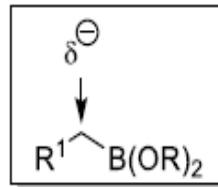


B=C bağ örtüşmesini içeren mezomerik formlar solda görünmektedir. A ve B mezomerik formunun oluşmasının sebebi boronat grubunun zayıf elektron verici indüktif etkiye sahip olmasıdır. 2 numaralı bileşikte de B-C bağı kısadır. Buradan E mezomerik formunun en az oluşturduğu anlaşılabilir.

İndüktif etki

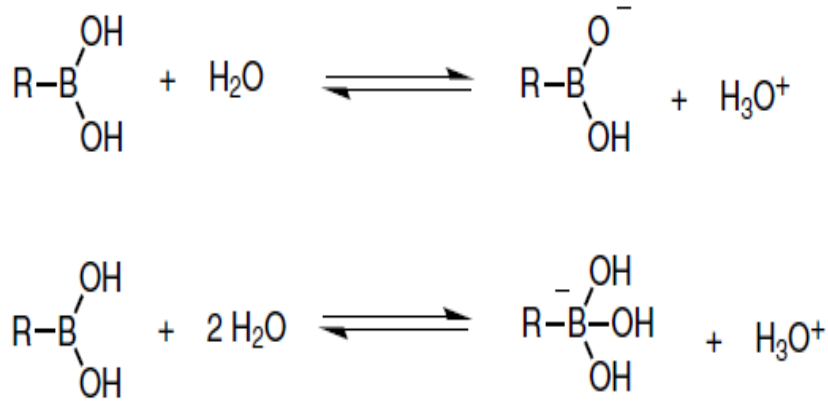
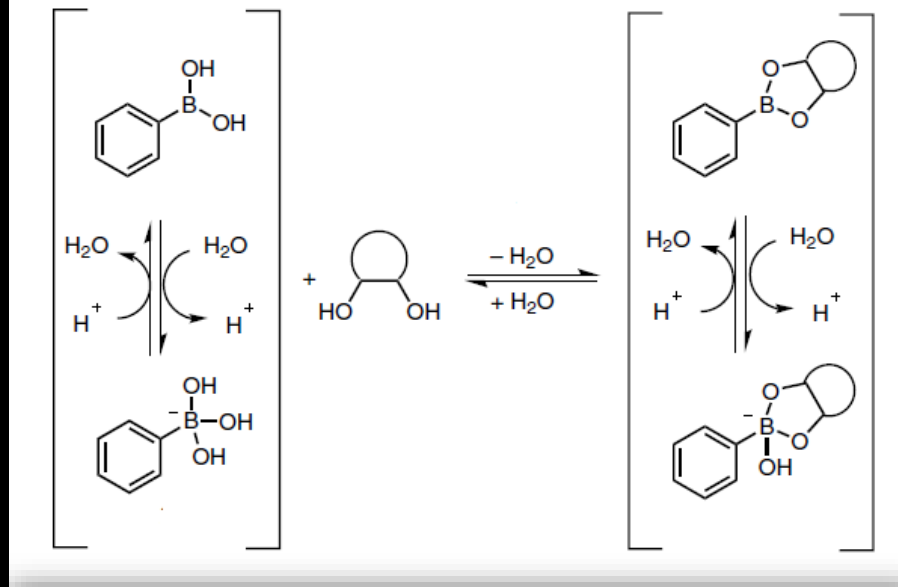


Mezomerik etki



Borolat Anyonunun Yapısı ve Sudaki Kompleks Dengesi

Boronik asitler suda yüksek pH da (pH>8) daha çok çözünmektedir. Susuz ortamda veya bazı şartlarda halkalı boronik esterleri oluşturmak için dioller ile hızlı ve tersine dönebilir şekilde tepkimeye girmektedirler. Birçok boronik asit, hidroksiborolat anyonunu oluşturabilen elektrofilik bor atomuna sahiptir.

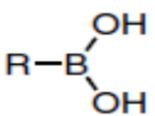


Boronik asidin suda iyonizasyonu

Boronik asitlerin asitliği elektrokimyasal metod, UV ve ^{11}B NMR spektroskopisi ile ölçülmüştür. Fenil boronik asit suda 8.9 pKa değerine sahipken borik asit daha yüksek pKa değerine sahiptir. Aril boronik asitler alkil boronik asitlerden daha yüksek asitliğe sahiptir. Bunun sebebi fenil gruplarının $-I \rightarrow +M$ türü grup yani indüktif olarak elektron çekiciliğinin mezomerik olarak elektron salıcılığından yüksek olmasındandır.

Cl: $-I \rightarrow +M$ -o,-p etkin; OR: $-I \rightarrow +M$ -o,-p etkin; COOH: -I,-M -m etkin

2-metoksifenil boronik asidin asitliği 3-metoksifenilboronik aside göre daha düşüktür. Boronil gruplarına yakın büyüklükteki süstitüentler, tetrahedral boronat iyonu oluşumunda sterik engel yaratması sebebiyle boronik asitlerin asitlik kuvvetinin azaltmaktadır.

	
R	pKa
OH	9.0
Metil	10.4
Fenil	8.9
3,5-Diklorofenil	7.4
3,5-Bis(triflorometil)fenil	7.2
2-Metoksifenil	9.0
3-Metoksifenil	8.7
4-Metoksifenil	9.3
4-Karboksifenil	8.4
2-Nitrofenil	9.2
4-Bromofenil	8.6

	
R	pKa
4-Nitrofenil	7.1
4-Florofenil	9.1
2-Metilfenil	9.7
3-Metilfenil	9.0
4-Metilfenil	9.3
3,5-Dimetilfenil	9.1
3-Metoksikarbonil-5-nitrofenil	6.9
2-Floro-5-nitrofenil	6.0
3-Benzil-3-piridilyum	4.2
2-(R ¹ R ² NCH ₂)fenil	5.2

Boronik asitlerin pKa Değeri