



BOR DERGISİ

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



Bazı ester kompleks sentezlerinde kullanılacak borik asit, monoetilen glikol ve gliserol moleküllerinin kuramsal ve deneysel olarak incelenmesi

Cihat Hilal^{1*}, Müşerref Önal²

¹Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara, 06100, Türkiye, ORCID orcid.org/0000-0002-6966-6711

²Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara, 06100, Türkiye, ORCID orcid.org/0000-0002-1540-8389

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 10 Mart 2021

Kabul 10 Mayıs 2021

Online 30 Haziran 2021

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.894787

Anahtar kelimeler:

Borik asit

Gliserol

Hesaplamalı kimya

Kompleks ester

Monoetilen glikol

ÖZET

Bor kompleksleri üzerine kondenzasyon tepkimeleriyle yapılan deneysel çalışmalar incelendiğinde; borik asitle (H_3BO_3) genellikle polivinil alkolün veya mannitolün kullanıldığı görülmektedir. Yaygın literatür kullanımının aksine bu çalışmada monoetilen glikol ($C_2H_6O_2$) ve gliserol ($C_3H_8O_3$) molekülleri çalışılmıştır. Moleküllerin teorik olarak incelenmesi sonucu elde edilen verilerden yararlanılarak bor kompleksi sentezi için en ideal molekülün seçilmesi, ayrıca teorik sonuçlara deneysel katkı sağlaması amacıyla borik asit ve diğer iki molekül arasında 1:1 mol oranı göz önüne alınarak deneysel bir çalışmanın yürütülmesi amaçlanmıştır. Teorik çalışmalarda Spartan 14 ve Gaussian 03W paket programları kullanılmıştır. Metod olarak B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu kuramı ve 6-31+G** dağılık çift polarize olmuş split valans baz seti tercih edilmiştir. İncelenen moleküllere ilişkin toplam molekül enerjisi (E_T), E_{HOMO} , E_{LUMO} , elektron ilgisi (A), iyonlaşma enerjisi (I), sertlik (η), yumuşaklık (σ), elektronegativite (χ), kimyasal potansiyel (CP) ve elektrofilitite (ω) gibi bazı yapı tanımlayıcıları hesaplanmıştır. Yapılan teorik çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, kompleks ester oluşum reaksiyonunda gliserol molekülünün monoetilen glikol molekülünden, yapısında daha fazla hidroksil grubu (üç hidroksil grubu) içermesi, enerji boşluğunun (8,51) daha düşük olması, daha yumuşak (0,23502) ve daha elektronegatif (2,775) molekül olması nedenleriyle kompleks ester oluşumunda daha etkin olacağı öngörülmüştür. Deneysel çalışmalar ise 1 atm basınç, 100°C sıcaklık ve spiralli geri soğutucu altında yürütülmüştür. Yapı aydınlatmaları amaçlanmadığından ürünler üzerinde karakterizasyon çalışmaları yapılmamış, çözeltilerin zamana bağlı pH değişimleri izlenerek kaydedilmiştir. Elde edilen pH değerleri incelendiğinde borik asit-gliserol karışımının daha asidik bir çözelti oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

Theoretical and experimental investigation of boric acid, monoethylene glycol and glycerol molecules to be used in some ester complex synthesis

ARTICLE INFO

Article history:

Received March 10, 2021

Accepted May 10, 2021

Available online June 30, 2021

Research Article

DOI: 10.30728/boron.894787

Keywords:

Boric acid

Glycerol

Computational chemistry

Complex ester

Monoethylene glycol

ABSTRACT

When looking at the experimental research on boron complex condensation reactions, it appears that polyvinyl alcohol or mannitol is often used with boric acid (H_3BO_3). Contrary to the common literature use, monoethylene glycol ($C_2H_6O_2$) and glycerol ($C_3H_8O_3$) molecules were studied in this study. It is intended to choose the ideal molecule to synthesis the boron complex using the data obtained from the theoretical analysis of molecules. In addition, it was aimed to conduct an experimental study considering the 1:1 molar ratio between boric acid and the other two molecules in order to make an experimental contribution to the theoretical results. Spartan 14 and Gaussian 03W package programs were used in theoretical studies. As methods, the B3LYP mixed density function theory and the 6-31+G ** diffuse bipolar split valence base set were chosen. Investigation on the molecules, some structure descriptors such as total molecular energy (E_T), E_{HOMO} , E_{LUMO} , electron affinity (A), ionization energy (I), hardness (η), softness (σ), electronegativity (χ), chemical potential (CP) and electrophilicity (ω) have been calculated. According to the results obtained from the theoretical studies, in the complex ester formation reaction, the glycerol molecule contains more hydroxyl groups (three hydroxyl groups), the energy gap (8.51) is lower, the softer (0.23502) molecule and it is more electronegative (2.775) in its structure than the monoethylene glycol molecule, was predicted to be more effective. Experiments were carried out at a pressure of 1 atm, at a temperature of 100°C, and with a Graham condenser. Since the products were not intended for use in a structure, no characterization tests were conducted on them, but pH changes over time were observed and reported. The obtained pH values revealed that the boric acid-glycerol solution was more acidic.

*Corresponding author: chilal@ankara.edu.tr

1. Giriş (Introduction)

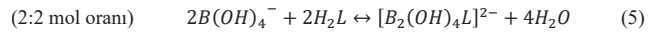
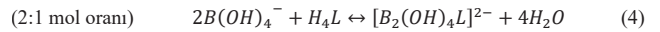
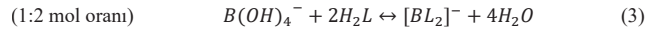
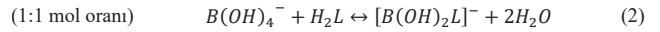
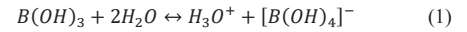
Bor ve türevlerine ilişkin literatürde çok sayıda bilimsel çalışma bulunmaktadır. Bor atomları azot atomları ile koordine kovalent bağlar, oksijen atomları ile ise kovalent bağlar oluşturmaktadır. Bu durum bor atomlarının farklı kompleks bileşikler oluşturmaya yol açmaktadır. Borik asit çok hidroksilli organik bileşiklerin (poliollerin) sulu çözeltileri ile karıştırıldığında kondenzasyon tepkimeleri ile değişik kompleks esterler oluşmaktadır [1-4]. Poliollerden bazıları glikol, gliserol, poli(vinil) alkol, sorbitol, mannitol ve ksilitol olarak sıralanabilir. Günümüzde bor bileşiklerinin/komplekslerinin kullanım alanları çok genişdir. Bor komplekslerinin bazılarının asitliği borik asidin zayıf asitliğinden daha yüksektir. Bu nedenle, borik asit yerine borik asidin poliollerle ile yaptığı kompleksin sulu çözeltisi kuvvetli bir baz olan sodyum hidroksidin sulu çözeltisi ile titre edilerek borik asit miktarı belirlenir [5]. Tuzlu sular, sulu çözeltiler, atık sular ve ters ozmoz membranlarında yer alan bor bileşikleri ester oluşturularak uzaklaştırılmaktadır [6-14]. Diğer taraftan, bu türden bileşikler makrosiklik kimyada [15,16], supramoleküler kimyada [17], floresanslı materyallerde [18], optik materyallerde [19,20], radyasyona karşı önleyici olarak nükleer reaktörlerin kontrolünde [21], bor ve nötron yakalama terapisinde ve tıpta biyoaktif materyallerde [22], tarım, biyokimya, ilaç sanayii ve malzeme bilimi gibi çok çeşitli alanlarda [23,24] kullanılmaktadır. Bor komplekslerinin 400°C civarında ısıtılmasıyla elde edilen önceller 1000-1400°C sıcaklık aralığında ve argon atmosferinde piroliz edilerek bor karbür tozları elde edilebilmektedir [25-28]. Elmas ve kübik bor nitürden sonra en sert malzeme olarak bilinen bor karbürde savunma sanayi ve nükleer santraller başta olmak üzere diğer bor bileşikleri gibi endüstride birçok alanda kullanılmaktadır.

Yukarıda sunulan detaylı literatür göz önüne alındığında bor karbür üretiminde öncel, atık sulardan bor uzaklaştırmak için bileşik ve borik asidin asitliğini artırarak kuvvetli bazlarla titrasyona imkan sağlayacak bileşik elde etmek için daha çok mannitol ve polivinil alkolün tercih edildiği görülmektedir. Bor kompleksleri sentezinde mannitol veya polivinil alkol yanı sıra diğer bazı hidroksilli bileşiklerin kullanılmasının araştırılarak en uygun olanının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için, daha küçük molekülü ve daha az sayıda hidroksil grubuna sahip monoetilen glikol ve gliserol ile borik asit arasındaki mümkün esterleşme tepkimeleri hesaplamalı kimya yöntemleri ile belirlenecektir. Spartan ve Gaussian gibi programlarla yürütülen hesaplamalı kimya yöntemleriyle kimyasal moleküllerinin yapı incelemeleri [29], yapısal özelliklerin aydınlatılması [30] ve moleküler modelleme çalışmaları yapılmaktadır [31]. Bor-poliol kompleks sentezi için kullanılan bileşiklerden en ideal molekülün belirlenmesine yönelik olan bu çalışmada; Spartan ve Gaussian programları kullanılarak hesaplamalı kimya yöntemleriyle borik asidin molekül yapısı teorik olarak incelenecek ve bazı literatür değerleriyle

karşılaştırılıp seçilen hesaplamalı kimya yönteminin geçerliliği test edilecektir. Tepkimeye giren bileşenlerin yapılarından yola çıkılarak oluşacak esterlerin mümkün teorik yapıları belirlenerek, molekül enerjileri hesaplanacaktır. Deneysel çalışmada ise borik asit-monoetilen glikol, borik asit-gliserol çözeltilerinin pH değişimleri izlenecektir.

1.1. Borik Asit, Monoetilen Glikol ve Gliserol Moleküllerinin Bazı Özellikleri ve Kompleks Oluşum Mekanizmaları (Some Properties and Complex Formation Mechanisms of Boric Acid, Monoethylene Glycol and Glycerol Molecules)

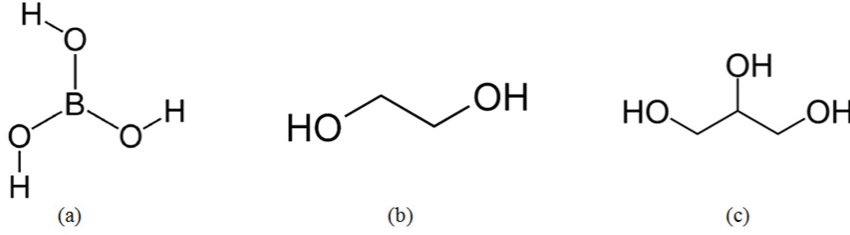
Kimyasal bileşiminin %56,3 B₂O₃ ve %43,7 H₂O molekülü olan borik asit; boranik asit (H₃BO₃), ortoborik asit ve hidrojen borat olarak da isimlendirilmektedir. Parlak ve beyaz kristalleri suda çözünebilir bir asittir [32]. Boraks, kernit, tinkal, üleksit ve kolamanit gibi bor minerallerinin sülfürik asitle reaksiyonundan elde edilmektedir [33]. Borik asit sulu çözeltilerde (pH=5,1) diol, triol veya polioli gibi hidroksil gruplarına sahip moleküllerle kondenzasyon reaksiyonları verir [4,34-38]. Sulu çözeltilerde elektron ilgisi yüksek ve Bronsted asidi [39] olarak davranan borik asit; elektron eksikliği bulunması nedeniyle suyun iyonlaşması ile oluşan OH⁻ iyonunu yapısına alır ve Eş. 1'deki reaksiyon üzerinden borat anyonunu oluşturur. Bu sırada, borat anyonu ve hidroksilli moleküller arasında kondenzasyon reaksiyonu ile kompleks ester molekülleri oluşur [40,41]. Kompleks oluşumunda farklı stokiometrik oranlarda gerçekleşebilecek muhtemel reaksiyonlar Eş. 2, Eş. 3, Eş. 4 ve Eş. 5'deki gibi sembolize edilebilir. "L" simgesi hidroksilli molekülleri ifade etmektedir.



1,2 etandiol olarak da bilinen monoetilen glikol (MEG) renksiz, kokusuz, tatlı ve su ile her oranda karışabilen bir sıvıdır. Dietilen glikol (DEG) ve trietilen glikol (TEG) gibi diğer türevleri içinde en küçük molekül yapısına sahip glikoldür. Polietilen tereftalat (PET) gibi polimerlerin öncüsü olarak yaygın kullanıma sahip olan MEG; antifrizin bileşenlerinden biridir [42]. Gliserol (1,2,3-propantriol) ise oda sıcaklığında viskoz, saydam, suda çözünen ve polar bir sıvıdır [43]. Biyogaz ve polimer üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [44]. Borik asit, monoetilen glikol ve gliserol moleküllerinin yapıları Şekil 1' de verilmiştir.

1.2. Hesaplamalı Kimya, Moleküler Geometri ve Bazı Yapı Tanımlayıcıları (Computational Chemistry, Molecular Geometry and Some Structure Descriptors)

Hesaplamalı kimya yöntemleri aracılığıyla matematiksel veriler kullanılarak teorik ve deneysel veriler arasında bağlantı kurulmaya çalışılır [47-53]. Moleküllerin



Şekil 1. Borik asit (a) [45], monoetilen glikol (b) ve gliserol (c) [46] moleküllerinin molekül yapısı (Molecular structure of boric acid (a), monoethylene glycol (b) and glycerol (c) molecules).

fiziksel ve kimyasal özelliklerinin geometrileri ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Teorik çalışmalarla elde edilen optimize yapılar ve optimize yapılara ait elektronik yapı tanımlayıcıları moleküllerin kimyasal aktivitesi hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Teorik olarak elde edilebilecek olan bazı yapı tanımlayıcılarına; molekülün toplam enerjisi (E_T), homo enerjisi (E_{HOMO}), lumo enerjisi (E_{LUMO}), enerji boşluğu (ΔE), elektron ilgisi (A), iyonlaşma enerjisi (I), elektrofilitite indeksi (ω), elektroaktiflik (χ), sertlik (η) ve yumuşaklık (σ), kimyasal potansiyel (CP), dipol moment (μ) ve polarizibilite örnek olarak verilebilir [54-56].

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

Hesaplamalı kimya çalışmalarında kuantum mekaniksel yöntemlerden olan Ab-initio yöntemleri tercih edilmiştir. Ab-initio yönteminde ise molekül içi elektron-elektron etkileşimlerinin göz önüne alındığı yoğunluk fonksiyonu teorisi kullanılmıştır. Ayrıca sistemlerin enerjilerinin hesaplanmasında yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) ve Hartree-Fock (HF) teorilerini birlikte kapsayan Becke tipi 3 parametrelili Lee-Yang-Parr (B3LYP) [57] karma yoğunluk fonksiyonu kuramı tercih edilmiştir. Temel set olarak ise daha çok uyarılmış durum ve anyonlar için tercih edilen ağır atomlara d, hidrojene p ve ayrıca her iki atom çeşidine birden dağınık fonksiyonların ilave edildiği 6-31+G** dağınık çift polarize olmuş split valans baz seti kullanılmıştır. Tercih edilen yöntem kullanılarak tüm teorik hesaplamalar marka/model bilgisi HP/ Pro 3400 Series MT olan bilgisayara kurulumları yapılan Gaussian 03W [58] ve Spartan 14 paket programları aracılığıyla, 298,15 K sıcaklık, 1 atm basınç ve vakum ortamı şartları seçilerek iki bölümde gerçekleştirilmiştir.

Deneyisel çalışmalar ise atmosfer basıncı altında 100°C sıcaklıkta üç boyunlu cam balonda ve spiralli geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Borik asit (H_3BO_3 ; Merck, Cas-No 10043-35-3), monoetilen glikol ($C_2H_6O_2$; Merck, Cas-No 107-21-1) ve gliserolün ($C_3H_8O_3$; Merck, Cas-No 56-81-5) 2.5 M stok çözeltileri ultra saf su (New Human Power I) ile 80°C sıcaklıkta hazırlanmıştır. Stok çözeltiler hazırlanırken sıvı halde bulunan monoetilen glikolün (1,11 g/mol) ve gliserolün (1,26 g/mol) yoğunlukları göz önüne alınmıştır. Sıcaklığı 100°C' de bulunan borik asit çözeltisine 1/1 mol oranına göre hazırlanan monoetilen glikol çözeltisi damla damla ilave edilmiş ve karışım yarım saat

süreyle manyetik karıştırıcı ısıtıcıda (Heidolph MR Hei-Tec) sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Sonrasında elde edilen çözelti yarım saat süreyle 250 rpm' de çalkalanmıştır (GFL-3017 Shaker). Isıtma işlemine son verildiği andan itibaren 15. dk, 30. dk, 45. dk, 60. dk ve 120. dakikalarda çözeltinin pH ölçümleri (Adwa AD12) yapılmış ve not edilmiştir. Aynı işlemler gliserol içinde tekrar edilmiştir.

Yapılan bu çalışmada; öncelikle borik asit molekülüne ilişkin teorik çalışmalar yürütülmüş, elde edilen bazı sonuçlar literatür verileriyle kıyaslanarak yöntemin güvenilirliği sınanmıştır. Aynı çalışmalar monoetilen glikol ve gliserol molekülleri için yapılmış ve toplam enerjileri, optimize geometri yapıları, homo ve lumo enerjileri, enerji boşlukları, elektrostatik yüzey haritaları, elektron ilgileri, iyonlaşma enerjileri, yumuşaklık, sertlik, elektronegativite, elektrofilitite ve kimyasal potansiyelleri hesaplanmış ve Tablo 2'de verilmiştir. Ulaşılan verilerden yola çıkılarak bor komplekslerinin sentezlenebilmesi için kullanılan moleküllerden hangi molekülün daha uygun olacağı tartışılmıştır. Eş. 2, Eş. 3 ve Eş. 5 göz önüne alınarak borik asit ve diğer iki molekül arasında oluşabilecek olası esterlere ilişkin optimize molekül yapıları belirlenerek üç boyutlu yapıları çizilmiştir.

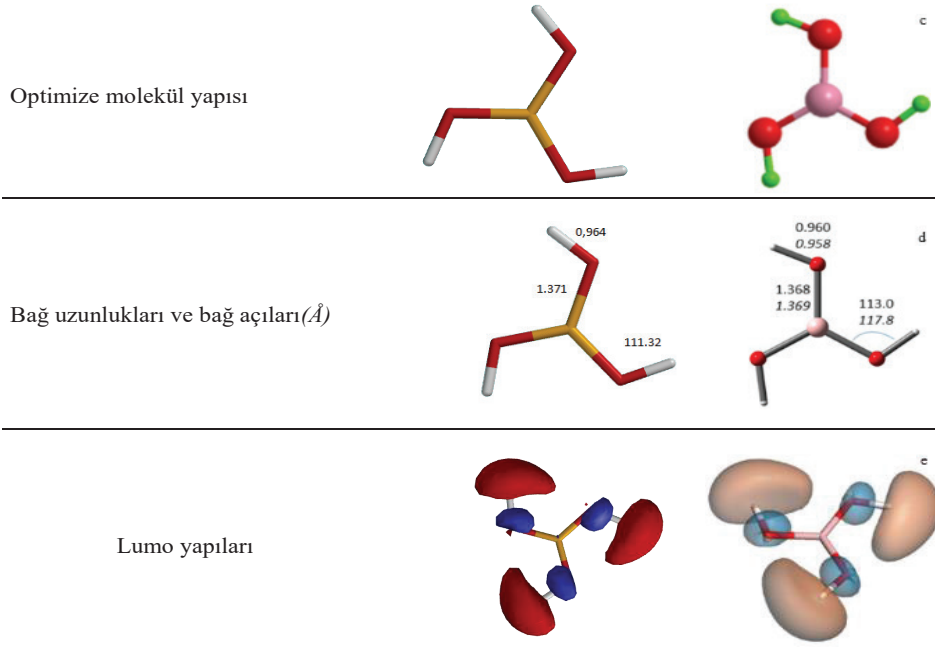
3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. Borik Asit İçin Elde Edilen Teorik Veriler ve Bazı Literatür Verileriyle Kıyaslanması (Comparison of Theoretical Data with Some Literature Data Obtained for Boric Acid)

Borik asit molekülü üzerine yapılan teorik çalışma sonucu elde edilen verilerin bazıları bulunabilen literatür verileriyle karşılaştırılmıştır. Tablo 1'de teorik veriler sütununda verilen yapılarda sarı renk bor atomunu, kırmızı renk oksijen atomunu ve beyaz renk ise hidrojen atomunu temsil etmektedir. Sunulan veriler incelendiğinde hesaplanan toplam molekül enerjisi başta olmak üzere; molekülün optimize yapısının, oksijen-bor, oksijen-hidrojen bağ uzunluklarının, oksijen-bor-hidrojen bağ açılarının ve molekülün lumo yapılarının literatür verileriyle uyduğu belirlenmiştir. Bu tespitlerle seçilen teorik yöntem literatür verileriyle doğrulanmış ve diğer moleküller üzerinde hesaplamalı çalışmalara geçilmiştir.

Tablo 1. Borik asit molekülünün bazı teorik ve literatür verileri (Some theoretical and literature data of the boric acid molecule)

	Hesaplanan Teorik Veriler	Literatür verileri
E_T , Toplam Molekül Enerjisi(<i>au</i>)	-252,49	-249,8094 ^a -252,5602 ^b
ZPE, Sıfır Noktası Enerjisi(<i>kJ/mol</i>)	129,25	133,52 ^a
S, Entropi(<i>J/mol.K</i>)	270,35	268,99 ^a
V, Hacim(<i>Å</i> ³)	55,39	55,76 ^a
A, Alan(<i>Å</i> ²)	78,56	79,37 ^a
Polarizasyon	43,46	41,25 ^a
C_v , Sabit hacimdeki özgül ısı(<i>J/mol</i>)	56,59	61,26 ^a

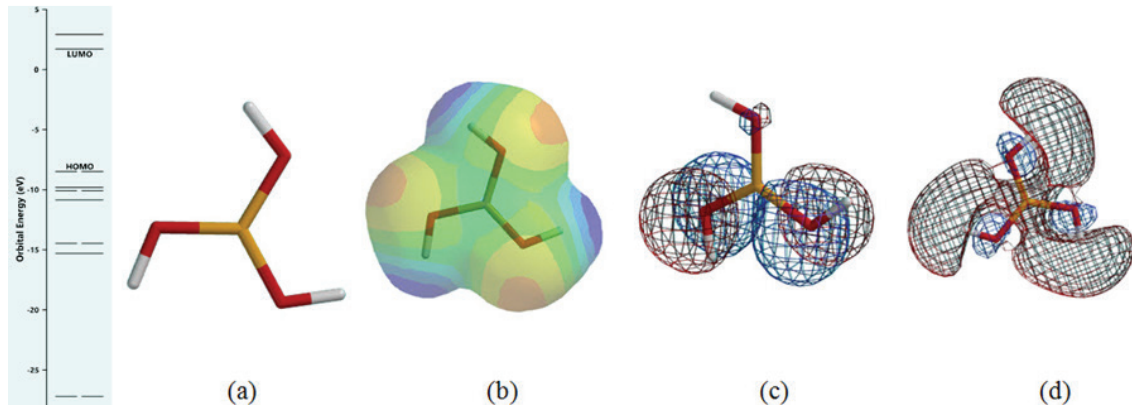


a: [59], b: [60], c: [61], d: [62], e: [63]

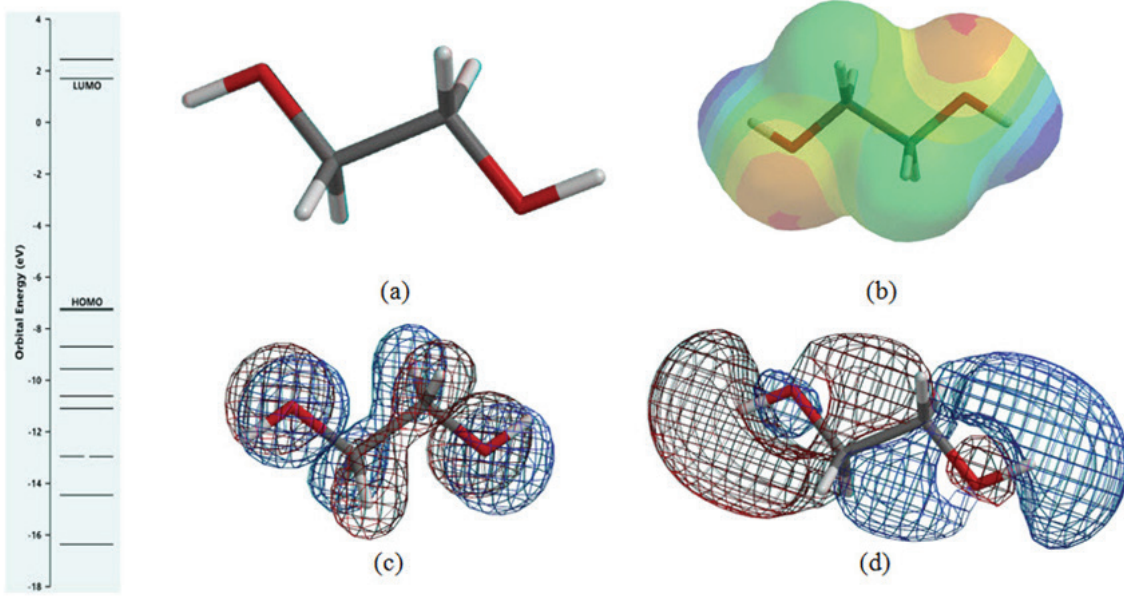
3.2. Gliserol İçin Elde Edilen Teorik Veriler (Theoretical Data Obtained for Glycerol)

Moleküllerin yük yoğunlukları, dipol momentleri, reaktivlikleri, bazı makroskopik özellikleri ve moleküller arası etkileşim yerleri elektrostatik potansiyel haritaları hesaplanarak öngörülebilir. Farklı renklemelerin görüldüğü bu haritalarda kırmızı renk negatif (elektrofilik), mavi renk pozitif (nükleofilik), yeşil renk ise sıfır potan-

siyelli bölgeleri temsil eder. Kırmızı renkten mavi renge doğru gidilirken elektron yoğunluğu da azalır. Şekil 2(b), Şekil 3(b) ve Şekil 4(b) incelendiğinde üzerinde çalışılan tüm moleküller için elektron yoğunluklarının oksijen atomları üzerinde kümelendiği görülmektedir. Tespit edilen bu bölgelerin moleküllerin kimyasal aktifliklerinde önemli bir rol oynayacağı bilinmektedir. Bu doğrultuda; Şekil 3(b) ve Şekil 4(b) ayrıntılı incelendiğinde üç hidroksil grubuna sahip gliserolün monoetilen



Şekil 2. Borik asit molekülünün hesaplanan optimize molekül yapısı (a), transparent elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002) (Computed optimized molecular structure of boric acid molecule (a), transparent electrostatic surface map (b), mesh homo (c) and mesh lumo (d) plots (IsoVal 0.002)).

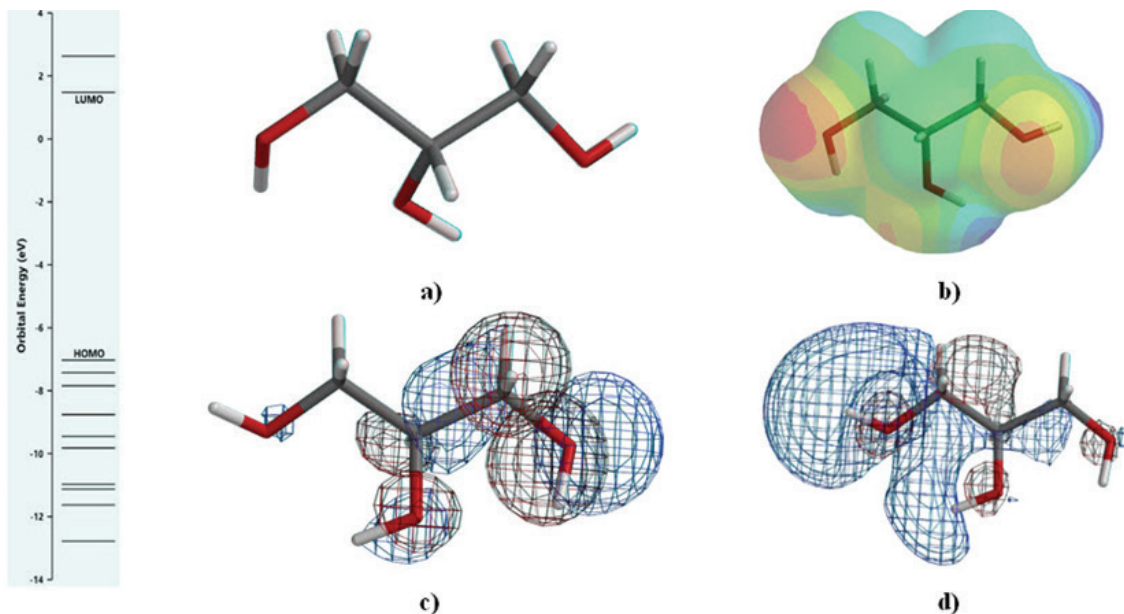


Şekil 3. Mono etilen glikol molekülünün hesaplanan optimize molekül yapısı (a), transparent elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002) (Calculated optimized molecular structure of mono ethylene glycol molecule (a), transparent electrostatic surface map (b), mesh homo (c) and mesh lumo (d) plots (IsoVal 0.002)).

glikole göre daha elektrofilik olduğu değerlendirilmektedir.

Elektron vericisi olarak davranan " E_{HOMO} " elektronlarla dolu en dış orbitali ifade ederken, elektron alıcısı olarak davranan " E_{LUMO} " elektronlarla dolu olmayan en iç orbitali ifade eder. Molekülün E_{HOMO} değeri yüksekse bu molekül düşük enerjili boş moleküler orbitali bulunan moleküle kolayca elektron transfer edebilir. Düşük E_{LUMO} değeri ise yüksek enerjili dolu moleküler orbitale sahip olan molekülden kolayca elektron alabilir. Tablo 2'de yer alan E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri göz önüne alındığında gliserolün monoetilen glikol molekülüne göre daha aktif olduğu sonucuna ulaşılabilir.

E_{HOMO} ve E_{LUMO} arasındaki enerji boşluğu (ΔE) moleküllerin kimyasal kararlılığa işaret eder. Yani enerji boşluğu yüksek olan molekül daha karardır, daha az aktiftir. ΔE enerji farkı küçüldükçe etkileşim artacak, reaksiyon daha kolay olacaktır [64]. Eğer, ΔE büyük ise sert moleküller, küçük ise yumuşak moleküller olarak adlandırılır. Moleküllerin aktiflikleri sertlik değerinin azalmasıyla veya yumuşaklık değerinin artmasıyla artar. Tablo 2'de yer alan ΔE değerleri incelendiğinde monoetilen glikol gliserol molekülüne göre daha sert bir moleküldür. Başka bir deyişle, gliserol daha yumuşak karakterli bir moleküldür. Aynı tablodan, moleküllere ait sertlik (η) ve yumuşaklık (σ) değerlerinin de bu öngörüü doğruladığı görülmektedir.



Şekil 4. Gliserol molekülünün hesaplanan transparent optimize molekül yapısı (a), elektrostatik yüzey haritası (b), mesh homo (c) ve mesh lumo (d) çizimleri (IsoVal 0.002) (Calculated transparent optimized molecular structure (a), electrostatic surface map (b), mesh homo (c) and mesh lumo (d) plots of the glycerol molecule (IsoVal 0.002)).

Tablo 2. Borik asit, monoetilen glikol ve gliserol moleküllerine ait hesaplanan bazı yapı tanımlayıcıları (Some calculated structure descriptors of boric acid, monoethylene glycol and glycerol molecules).

	Borik Asit	MEG	Gliserol
E_T , Toplam Molekül Enerjisi (au)	-252,49	-230,25	-344,79
E HOMO (ev)	-8,49	-7,22	-7,03
E LUMO (ev)	1,71	1,69	1,48
ΔE (ev)	10,2	8,91	8,51
ZPE, Sıfır Noktası Enerjisi (kJ/mol)	129,25	222,77	312,68
H, Entalpi (kJ/mol)	143,21	238,83	332,79
S, Entropi (J/mol.K)	270,35	291,99	334,29
G, Serbest Enerji (kJ/mol)	62,605	151,773	233,121
A, Elektron ilgisi (ev)	-1,71	-1,69	-1,48
I, İyonlaşma enerjisi (ev)	8,49	7,22	7,03
η , Sertlik (ev)	5,1	4,455	4,255
σ , Yumuşaklık (ev ⁻¹)	0,19608	0,22447	0,23502
χ , Elektronegativite (ev)	3,39	2,765	2,775
CP, Kimyasal Potansiyel (ev)	-3,39	-2,765	-2,775
ω , Elektrofilitite (ev)	1,12668	0,85805	0,90489

Moleküllerin elektronegativite (χ) değerinin azalmasıyla, kimyasal potansiyel (CP) değerinin ise artmasıyla aktiflikleri artar. Tablo 2 incelendiğinde monoetilen glikolün gliserole göre daha aktif bir molekül olduğu bilgisi edinilebilir. Ancak, monoetilen glikol ve gliserolün elektronegativite ve kimyasal potansiyel değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Yukarıda belirtilen ve Tablo 2'de yer alan sonuçların tamamı birlikte değerlendirildiğinde; gliserolün monoetilen glikole göre daha reaktif bir molekül olduğu söylenebilir.

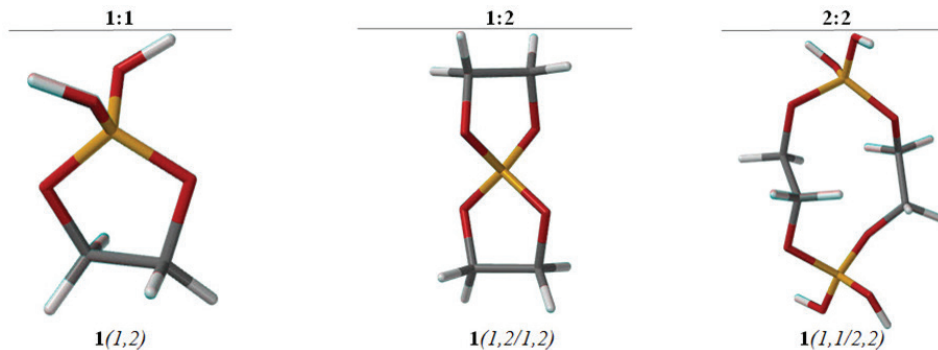
3.3. Borik Asit-Monoetilen Glikol Kompleksleri Üzerine Yapılan Teorik Hesaplamalar (Theoretical Calculations on Boric Acid-Monoethylene Glycol Complexes)

Şekil 5 ve Şekil 6'da molekül yapılarının üstlerinde bulunan sayılar borik asit/hidroksil grubuna sahip moleküllerin stokiometrik oranlarını, altlarında bulunan sayılar molekül numaralarını, parantez içerisinde bulunan sayılar ise bağ atomlarını ifade etmektedir. Moleküller yapılarıdaki sarı renkli atomlar "bor" atomlarını, kırmızı renkli atomlar "oksijen" atomlarını, gri renkli

atomlar "karbon" atomlarını, beyaz renkli atomlar ise "hidrojen" atomlarını simgelemektedir.

Borik asit ve monoetilen glikol molekülleri arasında Eş. 1, Eş. 2 ve Eş. 4'e göre farklı stokiometrik oranlarda muhtemel kompleksleşme reaksiyonları sonucu elde edilebilecek ürünlerin molekül yapıları Şekil 5'de, bu yapılara ait toplam enerji değerleri ise Tablo 3'de sunulmuştur.

Şekil 5 ve Tablo 3 birlikte değerlendirildiğinde borik asit ve monoetilen glikol arasında farklı stokiometrik oranlarda üç farklı kompleks yapının oluşabileceği değerlendirilebilir. Matematiksel olarak en küçük enerji değerine sahip yapı en stabil yapıdır [65,66]. Bu yapılardan en düşük enerjili (toplam molekül enerjisi = -813,3788) ve dolayısıyla en stabil/kararlı olması sebebiyle 2:2 mol oranında teorik olarak "1(1,1/2,2)" şeklinde ifade edilen yapının sentezlenme ihtimalinin diğerlerine nazaran daha yüksek olduğu sonucuna varılabilir. Molekül yapıları göz önüne alındığında atom sayısı arttıkça matematiksel ifadeyle moleküllerin toplam enerjilerinin azaldığı tespit edilmiştir. Uygun analiz

**Şekil 5.** Borik asit-monoetilen glikol komplekslerinin optimize molekül yapıları (Optimized molecular structures of boric acid-monoethylene glycol complexes).

Tablo 3. Borik asit-monoetilen glikol komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri (Calculated total energy values of boric acid-monoethylene glycol complexes).

Borik Asit-monoetilen glikol					
Borik asit/MEG oranı(mol)	Numara	Bağ atomları	Anyon yükü	Toplam molekül enerjisi (hartree/au)	Enerji ortalaması (hartree/au)
1:1	1	1,2	1	-405,5953	-405,5953
1:2	1	1,2/1,2	1	-483,0527	-483,0527
2:2	1	1,1/2,2	2	-813,3788	-813,3788

koşullarında gerçekleştirilecek deneysel çalışmalarda sentezlenecek ürün, tespit edilen üç farklı yapının karışımını da içerebilir. Bu aşamada hangi molekül yapısının elde edildiğinin tespiti için ürün üzerinde detaylı enstrümantal analiz metotları uygulanması gerekecektir. Çalışmamızın amacı dışında kaldığından bu husus bu çalışmada irdelenmemiştir.

3.4. Borik Asit-GliseroL Kompleksleri Üzerine Yapılan Teorik Hesaplamalar (Theoretical Calculations on Boric Acid-Glycerol Complexes)

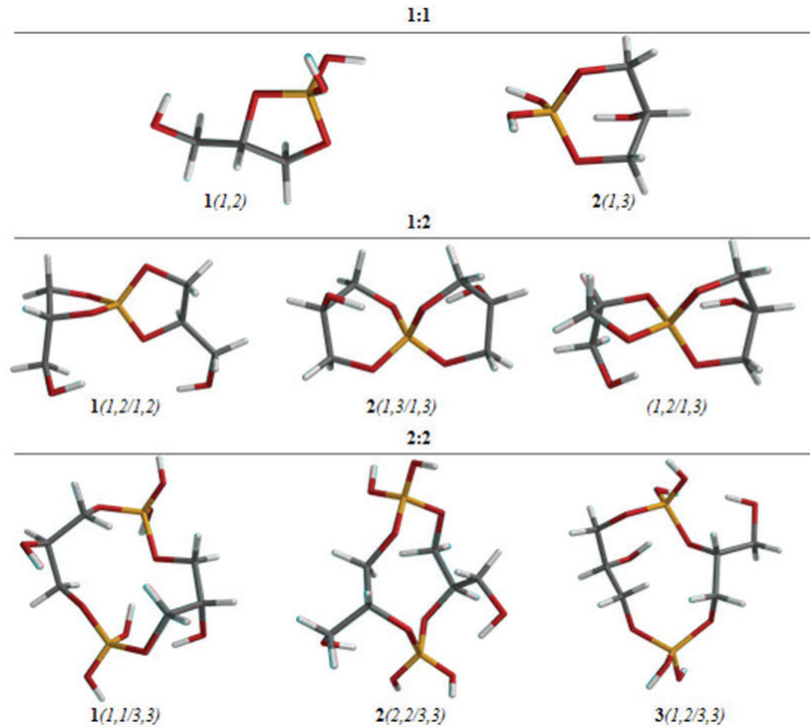
Borik asit ve gliserol molekülleri arasında farklı stokiyo-metrik oranlarda kompleksleşme reaksiyonları sonucu elde edilebilecek muhtemel ürünlerin molekül yapıları Şekil 6'da, bu yapılara ait toplam enerji değerleri ise Tablo 4'de sunulmuştur.

Şekil 6 ve Tablo 4 birlikte değerlendirildiğinde borik asit ve gliserol molekülleri arasında farklı stokiyo-metrik oranlarda toplam sekiz farklı kompleks yapının oluşabileceği değerlendirilebilir. Bu yapılardan matematiksel

olarak en küçük enerji değerine sahip olması (toplam molekül enerjisi = -1042,4638) ve dolayısıyla en kararlı yapı olması sebebiyle 2:2 mol oranında üç numaralı, teorik olarak "3(1,2/3,3)" şeklinde ifade edilen yapının sentezlenme ihtimalinin diğerlerine nazaran daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

3.5. Ürünler Üzerine Elde Edilen Deneysel Veriler (Experimental Data on Products)

Saf haldeki borik asidin sulu çözeltisinin pH değeri 5,1'dir. Şekil 7'den pH değerinin iki çözeltilde de düştüğü, 120. dk sonunda iki çözelti arasında yaklaşık 1 birim pH farkı olduğu görülmektedir. Sonuç olarak; borik asit+monoetilen glikol çözeltilisine göre, borik asit+gliserol çözeltilisinin pH değerinin daha düşük dolayısıyla asitliğinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, zayıf borik asitin titrasyonu için monoetilen glikol yerine gliserolün kullanımının daha elverişli olacağı sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan, bu veriler kompleks oluşumu için teorik olarak gliserolün önerilmesini destekler niteliktedir.

**Şekil 6.** Borik asit-gliseroL komplekslerinin optimize molekül yapıları (Optimized molecular structures of boric acid-glycerol complexes).

Tablo 4. Borik asit-gliserol komplekslerinin hesaplanan toplam enerji değerleri (Calculated total energy values of boric acid-glycerol complexes).

Borik Asit-Gliserol					
Borik asit/Gliserol oranı (mol)	Numara	Bağ atomları	Anyon yükü	Toplam molekül enerjisi (hartree/au)	Enerji Ortalaması (hartree/au)
1:1	1	1,2	1	-520,1405	-520,1411
	2	1,3	1	-520,1417	
1:2	1	1,2/1,2	1	-712,1311	-712,1108
	2	1,3/1,3	1	-712,0951	
	3	1,2/1,3	1	-712,1061	
2:2	1	1,1/3,3	2	-1040,6762	-1041,7666
	2	2,2/3,3	2	-1042,1597	
	3	1,2/3,3	2	-1042,4638	

4. Sonuçlar (Conclusions)

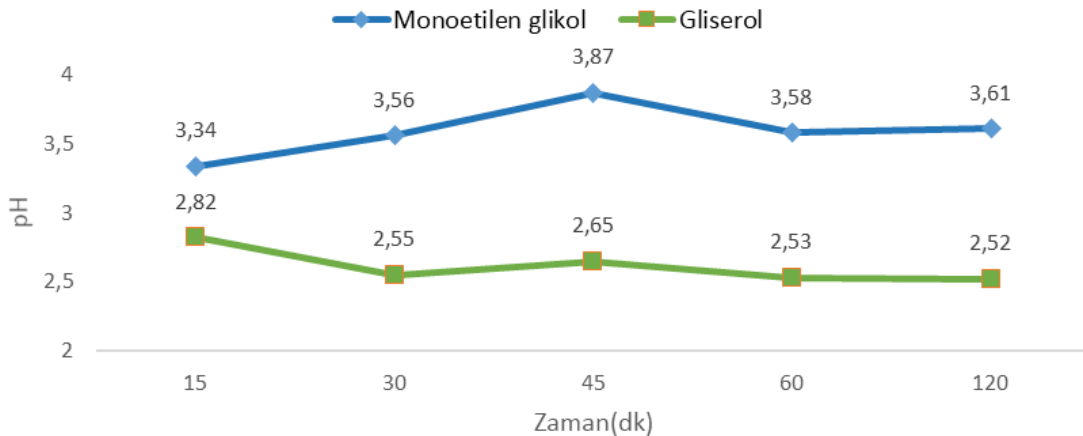
Çalışmanın ilk basamağında borik aside ilişkin bazı teorik veriler elde edilmiştir. Tablo 1'de görüldüğü gibi elde edilen bu teorik sonuçlardan bazıları literatür verileriyle kıyaslanmıştır. Ulaşılan değerler literatür verileriyle uyduğundan yöntemin güvenilirliği sağlanmıştır. Aynı yöntemle incelenen borik asit, monoetilen glikol ve gliserol moleküllerine ilişkin sonuçlar Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4'de verilmiştir. Bu moleküllerin kimyasal aktivitelerine ilişkin bazı yapı tanımlayıcıları Koopmans teoremi [67] ile hesaplanarak Tablo 2'de verilmiştir. Farklı mol oranlarında borik asit ve polioller arasındaki kondenzasyon tepkimeleri ile oluşan kompleks esterlere ilişkin optimize edilen molekül geometrileri ve bu geometrilere ilişkin hesaplanan toplam enerjiler sırayla Şekil 5, Şekil 6, Tablo 3 ve Tablo 4'de verilmiştir. Monoetilen glikol ve gliserolün molekül yapısında yeteri kadar hidroksil grubu bulunmadığından verilen şekil ve tablolarda Eş. 4'e göre (2 mol borik asit: 1 mol polioller) ürün tahmini yapılmamıştır.

Elde edilen teorik ve deneysel veriler bir arada değerlendirildiğinde; borik asit ile bor kompleksi sentezlenmesi amacıyla yapılacak çalışmalarda gliserolün

monoetilen glikole göre daha elverişli olacağı değerlendirilmektedir. Ancak sıcaklık, basınç, değişken kütleli bileşimler gibi farklı etkenlerin değiştirilmesiyle alternatif ve daha verimli sentez koşulları geliştirilebilir. Bu doğrultuda elde edilecek komplekslerin uygun enstrümantal analiz yöntemlerle (NMR, SEM, XRD, FTIR vb.) karakterizasyonu ürünler üzerine şüphesiz daha sağlıklı yorumlar yapılmasını sağlayacaktır

References

1. Springsteen, G., & Wang, B. (2002). A detailed examination of boronic acid-diol complexation. *Tetrahedron*, 58(26), 5291-5300.
2. Shvarts, E., Ignash, R., & Belousova, R. (2005). Reactions of polyols with boric acid and sodium monoborate. *Russian Journal of General Chemistry*, 75(11), 1687-1692.
3. Fujita, N., Shinkai, S., & James, T. D. (2008). Boronic acids in molecular self-assembly. *Chemistry-An Asian Journal*, 3(7), 1076-1091.
4. Peters, J.A. (2012). Interactions between boric acid derivatives and saccharides in aqueous media: Structures and stabilities of resulting esters. *Coordination Chemistry Reviews*, 268, 1-22.
5. Azevedo, M. C. C., & Cavaleiro, A. M. (2012). The

**Şekil 7.** Borik asit + monoetilen glikol ve borik asit + gliserol çözeltilerinin zamana bağlı pH değerleri (Time-dependent pH values of boric acid + monoethylene glycol and boric acid + glycerol solutions).

- acid–base titration of a very weak acid: boric acid. *Journal of Chemical Education*, 89(6), 767-770.
6. Hilal, N., Kim, G., & Somerfield, C. (2011). Boron removal from saline water: A comprehensive review. *Desalination*, 273(1), 23-35.
 7. Dydo, P. (2013). The influence of d-mannitol on the effectiveness of boric acid transport during electro-dialytic desalination of aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*, 429, 130-138.
 8. Dydo, P., Turek, M., & Milewski, A. (2014). Removal of boric acid, monoborate and boron complexes with polyols by reverse osmosis membranes. *Desalination*, 334(1), 39-45.
 9. Bai, C., Guo, M., Liu, Z., Wu, Z., & Li, Q. (2018). A novel method for removal of boron from aqueous solution using sodium dodecyl benzene sulfonate and d-mannitol as the collector. *Desalination*, 431, 47-55.
 10. Geffen, N., Semiat, R., Eisen, M. S., Balazs, Y., Katz, I., & Dosoretz, C. G. (2006). Boron removal from water by complexation to polyol compounds. *Journal of Membrane Science*, 286(1-2), 45-51.
 11. Dydo, P., Nems, I., & Turek, M. (2012). Boron removal and its concentration by reverse osmosis in the presence of polyol compounds. *Separation and Purification Technology*, 89, 171-180.
 12. Zhou, R., Di, L., Wang, C., Fang, Y., Wu, J., & Xu, Z. (2014). Surface functionalization of microporous polypropylene membrane with polyols for removal of boron acid from aqueous solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(1), 11-18.
 13. Du, X., Meng, J., Xu, R., Shi, Q., & Zhang, Y. (2015). Polyol-grafted polysulfone membranes for boron removal: Effects of the ligand structure. *Journal of Membrane Science*, 476, 205-215.
 14. Wang, Z., Wu, Z., Zhang, Z., & Meng, J. (2017). Hyper-branched-polyol-tethered poly (amic acid) electrospun nanofiber membrane with ultrahigh adsorption capacity for boron removal. *Applied Surface Science*, 402, 21-30.
 15. Christinat, N., Scopelliti, R., & Severin, K. (2004). A new method for the synthesis of boronate macrocycles. *Chemical Communications*, 10, 1158-1159.
 16. Barba, V., Höpfl, H., Farfan, N., Santillan, R., Beltran, H. I., & Zamudio, L.S. (2004). Boron–nitrogen macrocycles: A new generation of calix [3] arenes. *Chemical Communications*, 24, 2834-2835.
 17. D'Souza, F., Smith, P. M., Zangler, M. E., McCarty, A. L., Itou, M., Araki, Y., & Ito, O. (2004). Energy transfer followed by electron transfer in a supramolecular triad composed of boron dipyrin, zinc porphyrin, and fullerene: A model for the photosynthetic antenna-reaction center complex. *Journal of the American Chemical Society*, 126(25), 7898-7907.
 18. Liu, Z. Q., Fang, Q., Cao, D. X., Wang, D., & Xu, G. B. (2004). Triaryl boron-based A- π -A vs triaryl nitrogen-based D- π -D quadrupolar compounds for single-and two-photon excited fluorescence. *Organic Letters*, 6(17), 2933-2936.
 19. Reyes, H., Munoz, B., Farfan, N., Santillan, R., Lima, S. R., Lacroix, P. G., & Nakatani, K. (2002). Synthesis, crystal structures, and quadratic nonlinear optical properties in a series of push–pull boronate derivatives. *Journal of Materials Chemistry*, 12(10), 2898-2903.
 20. Entwistle, C. D., & Marder, T. B. (2002). Boron chemistry lights the way: Optical properties of molecular and polymeric systems. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(16), 2927-2931.
 21. Rivera, J.M., Rincon, S., Farfan, N., & Santillan, R. (2011). Synthesis, characterization and X-ray studies of new chiral five-six-membered ring, [4.3.0] heterobicyclic system of monomeric boronates. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696(11-12), 2420-2428.
 22. Hawthorne, M. F., & Lee, M. W. (2003). A critical assessment of boron target compounds for boron neutron capture therapy. *Journal of Neuro-Oncology*, 62(1), 33-45.
 23. Yumatov, V. D., Il'inchik, E. A., & Volkov, V. V. (2003). X-Ray spectra and electronic structure of boron compounds. *Russian Chemical Reviews*, 72(12), 1011-1034.
 24. Marco-Dufort, B., & Tibbitt, M. (2019). Design of moldable hydrogels for biomedical applications using dynamic covalent boronic esters. *Materials Today Chemistry*, 12, 16-33.
 25. Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K., & Murthy, C. (2010). Synthesis and consolidation of boron carbide: A review. *International Materials Reviews*, 55(1), 4.
 26. Pekdemir, A. D. (2018). *Preparation and characterization of boron carbide at low-temperature from boric acid and polyols* [Ph. D. Thesis, Ankara University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 507934).
 27. Gao, S., Li, X., Wang, S., Xing, P., Kong, J., & Yang, G. (2019). A low cost, low energy, environmentally friendly process for producing high-purity boron carbide. *Ceramics International*, 45(3), 3101-3110.
 28. Sivkov, A., Rakhmatullin, I., Shanenkov, I., & Shanenkova, Y. (2019). Boron carbide B₄C ceramics with enhanced physico-mechanical properties sintered from multimodal powder of plasma dynamic synthesis. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 78, 85-91.
 29. Öztürk, F., & Aycan, T. (2021). Çinko (II)–sulfatiazol-di-etilentriamin kompleksinin hesaplamalı kimya yöntemi ile spektroskopik özelliklerinin incelenmesi: Moleküler modelleme çalışması. [Investigation of spectroscopic properties of Zinc (II)- sulfathiazole-diethylenetriamine complex by computational chemistry method: molecular modeling study]. *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 21(1), 65-83.
 30. Kızak, H. (2021). *Investigation of structural and spectroscopic properties of newly synthesized disazo dyes materials by theoretical calculations* [M. Sc. Thesis, Pamukkale University]. Graduate School of Natural and Applied Sciences (Thesis Number 1006).
 31. Direm, A., El Bali, B., Sayın, K., Abdelbaky, M. S. M., & Granda, S. G. (2021). Experimental and in silico studies of dichloro-tetrakis (1H-pyrazole)-cobalt (II): Structural description, photoluminescent behavior and molecular docking. *Journal of Molecular Structure*, 1235,130266.
 32. Elbeyli, İ. Y. (2000). *Evaluation of solid wastes that are formed during the borax and boric acid production in*

- cement industry [M. Sc. Thesis, Yıldız Technical University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 95086).
33. Uyar, T., & Aksoy, S. (2008). *Genel Kimya İlkeler ve Modern Uygulamalar*. [General Chemistry Principles and Modern Applications] (Volume 2).
 34. Bai, C., Wu, Z., Ye, X., Liu, H., Liu, Z., Zhang, H., Liu, Q & et al. (2019). Influence of the pH in reactions of boric acid/borax with simple hydroxyl compounds: investigation by raman spectroscopy and DFT calculations. *ChemistrySelect*, 4(48), 14132-14139.
 35. Wolska, J., & Bryjak, M. (2013). Methods for boron removal from aqueous solutions-A review. *Desalination*, 310, 18-24.
 36. Pappin, B., Kiefel M. J., & Houston T.A. (2012). *Boroncarbohydrate interactions, Carbohydrates-comprehensive studies on glycobiology and glycotecnology*. Chang C. F. (Ed.) IntechOpen. ISBN: 978-953-51-4264-5.
 37. Ståhlberg, T., Rodriguez, S., Fristrup, P., & Riisager, A. (2011). Metal-free dehydration of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural in ionic liquids with boric acid as a promoter. *Chemistry - A European Journal*, 17(5), 1456-1464.
 38. Hansen, T. S., Mielby, J., & Riisager, A. (2011). Synergy of boric acid and added salts in the catalytic dehydration of hexoses to 5-hydroxymethylfurfural in water. *Green Chemistry*, 13(1), 109-114.
 39. Tunali, N. K., & Özkar, S. (2011). *Anorganik Kimya. [Inorganic Chemistry]* (9th Ed.). Gazi Bookstore. ISBN-10 6053445347
 40. Schmidt, M.P., Siciliano, S.D., & Peak, D. (2021). The role of monodentate tetrahedral borate complexes in boric acid binding to a soil organic matter analogue. *Chemosphere*, 276, 130150.
 41. Xu, X., Fei, J., Xu, Y., Li, G., Dong, W., Xue, H., & Li, J. (2021). Boric acid-fueled ATP synthesis by FoF1 ATP synthase reconstituted in a supramolecular architecture. *Angewandte Chemie*, 133(14), 7695-7698.
 42. Van Hal, J. W., Ledford, J. S., & Zhang, X. (2007). Investigation of three types of catalysts for the hydration of ethylene oxide (EO) to monoethylene glycol (MEG). *Catalysis Today*, 123(1-4), 310-315.
 43. Pagliaro, M., & Rossi M. (2008). *The future of glycerol*. (2nd Edition). RSC Publishing. ISBN 978-1-84973-046-4.
 44. Yalçınsoy, Ö. (2020), *Hydrogen-rich gas production by the catalytic thermochemical conversion of glycerol* [M. Sc. Thesis, Eskişehir Technical University]. Graduate School of Natural and Applied Sciences (Thesis Number 697693).
 45. Pizzorno, L. (2015). Nothing boring about boron. *Integrative Medicine: A Clinician's Journal*, 14(4), 35.
 46. Pagliaro, M., Criminna, R., Kimura, H., Rossi, M., & Pina, C. D. (2007). From glycerol to value-added products. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(24), 4434-4440.
 47. Sayın, K. (2014). *The investigation of structural and molecular properties of some platin(II) oxime complexes with computational chemistry methods* [M. Sc. Thesis, Sivas Cumhuriyet University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 363971).
 48. Sayın, K. (2017). *Investigations of structures and electronic properties of some boron complexes with computational chemistry methods* [Ph. D. Thesis, Sivas Cumhuriyet University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 465242).
 49. Aysakar, E. (2019). *Investigation of cranberry, turmeric and strawberry fruits with calculative chemistry method* [M. Sc. Thesis, Sakarya University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 611714).
 50. Örnek, M. (2019). *Illimination of the crystal structures including tetrazole, thiazole, triazine and cyclobutyl by experimental and computational chemistry methods* [M. Sc. Thesis, Çankırı Karatekin University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 553918).
 51. Tutar, N. N. (2019). *Investigation of corrosion inhibition efficiencies Of 6,7-Dihydroxy- 4-Methyl-8-(Arylazo) coumarin derivatives by computational chemistry methods* [M. Sc. Thesis, Sivas Cumhuriyet University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 580673).
 52. Zaim, Z. (2019). *Investigation of [Tp(CO)2Mo≡C-Ph]2+ and [L(CO)2Mo≡C-Ph]+ alkylidyne complexes with computational chemistry* [M. Sc. Thesis, Sivas Cumhuriyet University] Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 547732).
 53. Ölüç, İ.B. (2020). *Antioxidant activity of the hazelnut plant determination by computational chemistry methods* [M. Sc. Thesis, Üsküdar University] Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 625461).
 54. Erdem, S.S. (2006). *Hesapsal Organik Kimya Ders Notları* [Computational Organic Chemistry Lecture Notes, PDF]. Retrieved from https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjfsL2s6eTwAhWOGf0HHcXiDzMQFjABegQlAxAD&url=https%3A%2F%2Fmimoza.marmara.edu.tr%2F~erdem%2Fpdf%2FHesapsal_Organik_Kimya.pdf&usq=AOvVaw0CO9uupWQbGJL9PAQBGuum.
 55. Sayın, K., & Karakaş, D. (2017). Theoretical study on the antitumor properties of Ru (II) complexes containing 2-pyridyl, 2-pyridine-4-carboxylic acid ligands. *Journal of Molecular Structure*, 1149, 473-486.
 56. Sayın, K., Karakaş, D., Kariper, S. E., & Sayın T. A. (2018). Computational study of some fluoroquinolones: Structural, spectral and docking investigations. *Journal of Molecular Structure*, 1156, 172-181.
 57. Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction. *The Journal of Chemical Physics*, 97(12), 9173-9177.
 58. Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Pople, A. J. (2004). Gaussian 03, revision C. 02.
 59. Heydari, Z. (2018). The study of dissolution boric acid in different temperatures: A DFT study. *International Journal of New Chemistry*, 5(4), 140-147.
 60. Tian, S. X., Xu K. Z., Huang M. B., Chen X. J., Yang J. L., & Jia C. C. (1999). Theoretical study on infrared vibrational spectra of boric-acid in gas-phase using density functional methods. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 469(1-3), 223-227.
 61. Zhou, Y., Fang C., Fang Y., & Zhu F. (2011). Polybo-

- rates in aqueous borate solution: A Raman and DFT theory investigation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 83(1), 82-87.
62. Pichierri, F. (2017). Molecular triskelions: structure and bonding in the perhalogenated analogues of boric acid, X_3BO_3 (X=F, Cl, Br, I). *Structural Chemistry*, 28(1), 213-223.
 63. Da Silva, M.B., dos Santos R. C. R., Cunha A. M., Valentini A., Pessoa O. D. L., Caetano E. W. S., & Freire V. N. (2016). Structural, electronic, and optical properties of bulk boric acid 2A and 3T polymorphs: experiment and density functional theory calculations. *Crystal Growth&Design*, 16(11), 6631-6640.
 64. Günay, N., Pir, H., & Atalay, Y. (2011). L-asparaginyum pikrat molekülünün spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. [Theoretical investigation of spectroscopic properties of L-asparaginium picrate molecule]. *Sakarya University Journal of Science*, 1, 15-32.
 65. Türker, L., & Varış, S. (2014). A possible complex between TNT and epinephrine-A DFT study. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 640(2), 334-338.
 66. Türker, L., Varış, S., & Bayar, Ç.Ç. (2013). A theoretical study of JP-10 hydroperoxidation. *Fuel*, 104, 128-132.
 67. Koopmans, T. (1934). Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms [About the assignment of wave functions and eigenvalues to the individual electrons of an atom]. *Physica*, 1(1-6), 104-113.