

BOR

DERGİSİ
JOURNAL OF

BORON

CILT/VOL

08

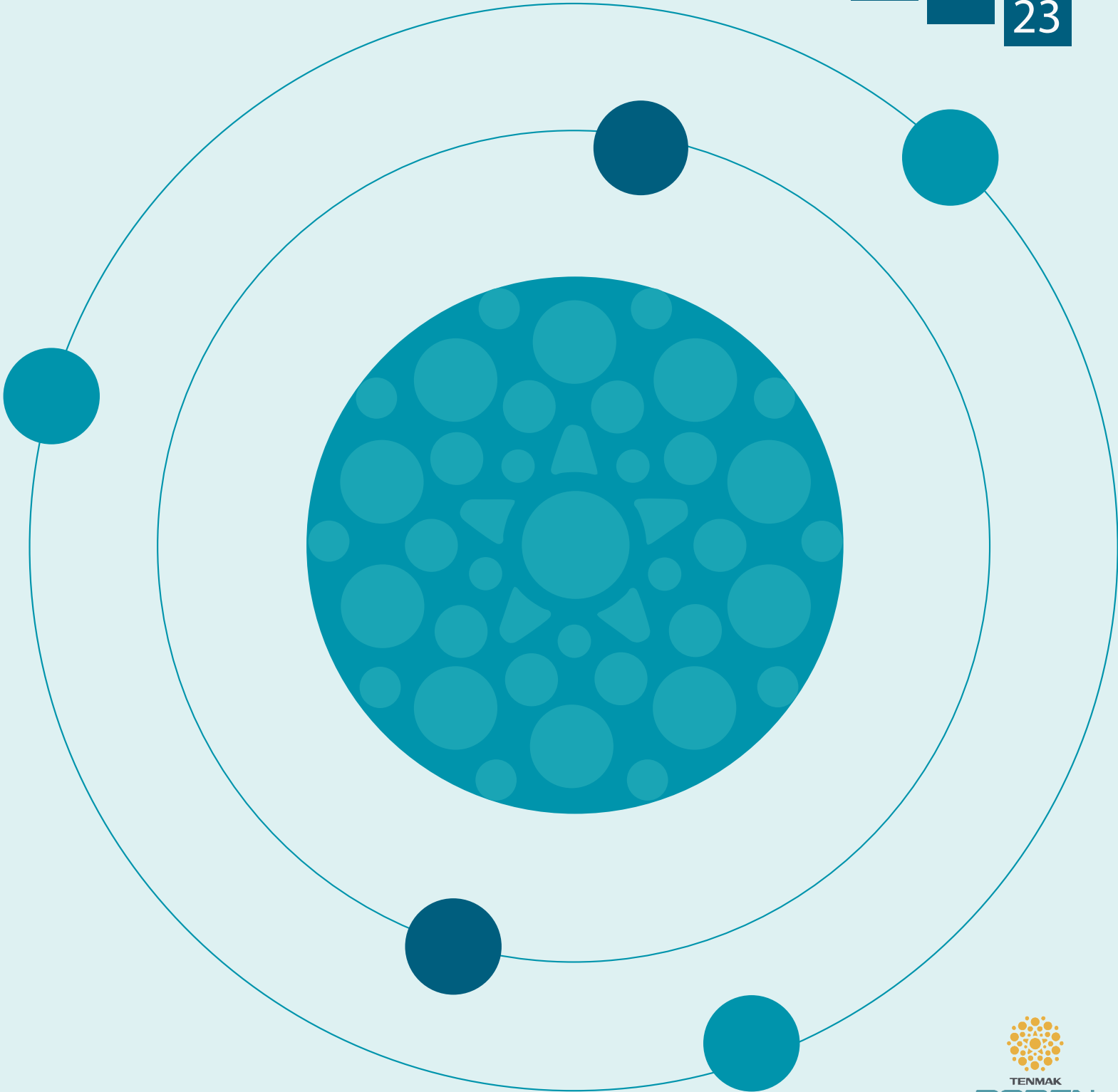
SAYI/ISSUE

03

YIL/YEAR

20

23



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

CİLT VOL 08 SAYI ISSUE 03 YIL YEAR 2023

**Türkiye Enerji Nükleer Maden Araştırma Kurumu (TENMAK) Adına İmtiyaz Sahibi
Owner on Behalf of Turkish Energy, Nuclear and Mining Research Authority (TENMAK)
Başkan/President**

Dr. Abdulkadir Balıkçı (Ankara, Türkiye)

Baş Editör/Editor in Chief

Dr. Zafer Evis (Ankara, Türkiye)

Editörler/Editors

Dr. Abdulkerim Yörükoğlu (Ankara, Türkiye)

Dr. Bengi Yılmaz (İstanbul, Türkiye)

DANIŞMA KURULU

ADVISORY BOARD

Dr. Ali Çırpan (Ankara, Türkiye)

Dr. Ammar Alshemary (Wenzhou, Çin)

Dr. Arun Chattopadhyay (Pittsburgh, ABD)

Dr. Atakan Peker (Washington, ABD)

Dr. Ayşen Tezcaner (Ankara, Türkiye)

Dr. Çetin Çakanyıldırım (Çorum, Türkiye)

Dr. Dursun Ali Köse (Çorum, Türkiye)

Dr. Duygu Ağaoğulları (İstanbul, Türkiye)

Dr. Emin Bayraktar (Paris, Fransa)

Dr. Erol Pehlivan (Konya, Türkiye)

Dr. Fatih Akkurt (Ankara, Türkiye)

Dr. Gülay Özkan (Ankara, Türkiye)

Dr. Hatem Akbulut (Sakarya, Türkiye)

Dr. Hüseyin Çelikkın (Ankara, Türkiye)

Dr. İhsan Efeoğlu (Erzurum, Türkiye)

Dr. İsmail Çakmak (İstanbul, Türkiye)

Dr. Jamal Y. Sheikh-Ahmad (Boston, ABD)

Dr. Juri Grin (Dresden, Almanya)

Dr. Mehmet Suat Somer (İstanbul, Türkiye)

Dr. Metin Gürü (Ankara, Türkiye)

Dr. Nalan Kabay (İzmir, Türkiye)

Dr. Nuran Ay (Eskişehir, Türkiye)

Dr. Olcay Şendil (Ankara, Türkiye)

Dr. Onuralp Yücel (İstanbul, Türkiye)

Dr. Osman Okur (Kocaeli, Türkiye)

Dr. Razaqat Hussain (Islamabad, Pakistan)

Dr. Rasim Yarım (Friedrichshafen, Almanya)

Dr. Raşit Koç (Illinois, ABD)

Dr. Sait Gezgin (Konya, Türkiye)

Dr. Şafak Gökhan Özkan (İstanbul, Türkiye)

Dr. Taner Yıldırım (Maryland, ABD)

Derya Maraşlıoğlu (Ankara, Türkiye)

Sorumlu Yazı İşleri Müdürü

Manager of Publication

Dr. Serap Topsoy Kolkısa

Yayıncı/Publisher

TENMAK BOREN Bor Araştırma Enstitüsü

Yayın İdare Adresi/Address of Publication Manager

Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166, D Blok,

Ankara, 06530, Türkiye

Tel: (0312) 201 36 00

Fax: (0312) 219 80 55

E-posta: journalofboron@tenmak.gov.tr

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

Editöryal Teknik Personel

Editorial Technical Staff

Dr. Abdulkadir Solak

Ayça Karamustafaoğlu

Sema Akbaba

Sinem Erdemir Guran

Yayın Türü/Type of Publication: Yaygın süreli yayın

Yayın Aralığı/Range of Publication: 3 Aylık

Yayın Tarihi/Publication Date: 30/09/2023

Bor Dergisi uluslararası hakemli bir dergidir. Dergi, ULAKBİM TR Dizin, EBSCO ve Google Scholar tarafından indekslenmekte olup yılda dört defa yayımlanmaktadır. Derginin yazım kılavuzuna, telif hakkı devir formuna ve yayınlanan makalelere <https://dergipark.org.tr/boron> adresinden ulaşılabilir.
/ Journal of Boron is International refereed journal. Journal of Boron is indexed by ULAKBİM TR, EBSCO Indexed and Google Scholar, published quarterly a year. Please visit the Journal website <https://dergipark.org.tr/boron> for writing rules, copyright form and published articles.

ANKARA

EYLÜL 2023 / SEPTEMBER 2023

İÇİNDEKİLER/CONTENTS

Parkinson modelinde borik asit ve kuersetin kombinasyonunun oksidatif stres/bilişsel fonksiyon üzerine etkisi	85
Elif Yavuz, Güven Çevik, Burcu Çevreli, Emel Serdaroğlu Kaşıkçı	
Toz metalurjisi yöntemi ile hazırlanan AlCu-B₄C kompozitlerin yoğunluğuna imalat değişkenlerinin etkisinin incelenmesi	92
Demet Zalaoglu, Mehmet Eker	
Antimicrobial, antifibrinolytic, enzyme inhibitory and wound healing properties of zinc borate ...	99
Rukiye Boran Gulen, Tuba Baygar, Nurdan Saraç, Semih Ayrıkçıl, Derviş Yılmaz, Aysel Uğur	
Synthesis and characterization of transition metal complex cationed heptaborate structures	105
Ahmet Genç, Dursun Ali Köse, Onur Şahin	
Lantan hekzaborür kaplanan W/Mo/Ta tellerin termiyonik emisyon davranışları	114
Bahadır Tunaboylu, H. Mert Atıla, Yalçın Boztoprak, Tarık Özdemir	



Parkinson modelinde borik asit ve kuersetin kombinasyonunun oksidatif stres/bilişsel fonksiyon üzerine etkisi

Elif Yavuz¹, Güven Çevik¹, Burcu Çevreli², Emel Serdaroğlu Kaşıkçı^{1,2,*}

¹Üsküdar Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, İstanbul, 34662, Türkiye

²Üsküdar Üniversitesi, Nöropsikofarmakoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, İstanbul, 34662, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 9 Aralık 2023

Kabul 17 Temmuz 2023

Online 30 Eylül 2023

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1215949

Anahtar kelimeler:

Borik asit
Kuersetin
Oksidatif stres
Parkinson
Rotenon

ÖZET

Parkinson hastalığı, beyinde dopaminerjik nöronlara etki eden önemli bir nörodejeneratif bozukluktur. Kuersetin, doğrudan radikal temizleme aktiviteleri ve antioksidatif enzimlerin indüksiyonu ile tüm flavonoidler arasında en güçlü antioksidanlardan biridir. Yapılan çalışmalarda Borik asidin kalsiyum, vitamin D ve magnezyum ile etkileşime girerek organlar için yararlı etkilere sahip olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmada 3 aylık Wistar-albino erkek sıçandan oluşan deney grupları 8 gruba (n=7) ayrılmış ve beyin doku örneklerinde glutasyon ve malondialdehit seviyeleri manuel olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda total antioksidan durumu (TAS), ticari kit kullanılarak tayin edilmiştir. Sıçanların bilişsel işlevlerini değerlendirmek için lokomotor aktivite ve nesne tanıma testleri uygulanmıştır. İstatistiksel analizlerde GraphPad Prism 9 versiyonu kullanılmıştır. Değerler, tek yönlü ANOVA ile istatistiksel olarak analiz edilmiş, gruplar arasındaki farklılıklar Uncorrected Fisher's LSD testleri kullanılarak belirlenmiştir. $p < 0,05$ istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmiştir. Buna göre bu çalışmanın sonucunda Kuersetin ve Borik asidin antioksidan kapasite üzerine olumlu etkiler yaparak TAS seviyelerinde etkili olduğu gösterilmiştir. Elde edilen veriler, borik asidin Parkinson hastalığı patogenezini önleyerek oksidan-antioksidan dengeyi olumlu yönde etkilediğini göstermiştir.

Effect of boric acid and quercetin combination on oxidative stress/cognitive function in parkinson model

ARTICLE INFO

Article History:

Received December 9, 2023

Accepted July 17, 2023

Available online September 30, 2023

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1215949

Keywords:

Boric acid
Quercetin
Oxidative stress
Parkinson
Rotenone

ABSTRACT

Parkinson's disease is an important neurodegenerative disorder that affects dopaminergic neurons in the brain. Quercetin is one of the most potent antioxidants among all flavonoids, with direct radical scavenging activities and induction of antioxidative enzymes. Studies have shown that boric acid interacts with calcium, vitamin D and magnesium to have beneficial effects for organs. In this study, experimental groups consisting of 3-month-old Wistar-albino male rats were divided into 8 groups (n=7) and glutathione and malondialdehyde levels were determined manually in brain tissue samples. Also, total antioxidant status (TAS) was determined using a commercial kit. Locomotor activity and object recognition tests were applied to evaluate the cognitive functions of the rats. GraphPad Prism 9 version was used for statistical analysis. Values were statistically analyzed with one-way ANOVA, and differences between groups were determined using Uncorrected Fisher's LSD tests. $p < 0.05$ was considered statistically significant. Accordingly, as a result of this study, it has been shown that Quercetin and Boric acid have positive effects on antioxidant capacity and are effective in TAS levels. Obtained data has shown that boric acid would positively effect the oxidant-antioxidant balance by preventing the pathogenesis of Parkinson's disease.

1. Giriş (Introduction)

Parkinson hastalığı (PH), beyindeki substantia nigra pars compacta'daki dopaminerjik nöronların yıkımı ile karakterize bir tür nörodejeneratif hastalıktır [1]. PH patogenezinin mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır ancak artan kanıtlar, oligomerler

olarak bilinen çözünür α -sinüklein (α -syn) kümelerinin, hücrel mekanizmaları bozarak PH oluşumu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir [2,3]. α -syn kümeleri, mitokondriyal disfonksiyon, proteostaz kaybı, sinaptik yapıların bozulması, hücrel apoptoz süreçleri ve nöroinflamasyon dâhil olmak üzere çeşitli şekillerde sitotoksositeye neden olabilir [4].

*Corresponding author: emel.serdaroglukasikci@uskudar.edu.tr

PH genellikle hastalarda motor semptomların gözlemlenmesiyle teşhis edilir. Ortaya çıkan nöron dejenerasyonu, striatumda dopamin seviyesinin düşmesine neden olarak anormal motor kontrolüne yol açar. Dopaminerjik nörotransmitter eksikliği sonucu Parkinson hastalığında limbik sistemle ilişkili olan substantia nigra pars compacta'da hem dopamin üretimi hem de hastalığın seyri boyunca dopamin üreten hücrelerin sayısı azalır [5]. Bu durum istirahat tremoru, bradikinezi, rijidite ve postural instabilite gibi primer motor semptomlara neden olur. PH'nin ayrıca anosmi, uyku bozuklukları ve kabızlık gibi motor olmayan semptomların yanı sıra bilişsel ve psikiyatrik semptomlara da neden olduğu kabul edilmektedir [6].

Oksidatif stres, reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretiminde artış ve antioksidan savunma sisteminde eksiklik ile karakterize bir süreçtir [1,7]. Oksidatif stres Parkinson hastalığı, Alzheimer hastalığı, amiotrofik lateral skleroz, multipl skleroz, depresyon ve hafıza kaybı dahil olmak üzere çeşitli nörolojik hastalıklarla ilişkilendirilmiştir [8,9]. Serbest oksijen radikalleri, lipid peroksidasyonunda güçlü başlatıcılar olarak rol oynar ve hastalık oluşum mekanizması üzerinde doğrudan etkilere sahiptir [10-12].

Dünyada yaygın olarak kullanılan bir pestisit olan Rotenon (ROT), insan Parkinson hastalığının deneysel modellerinde yaygın olarak kullanılan ve PH mekanizmalarını yansıtabilen kimyasal bir nörotoksindir [13]. Etkili bir mitokondriyal kompleks I inhibitörü olan ROT, merkezi sinir sisteminde bozukluklara neden olur ve lipofilik yapısı nedeniyle kan-beyin bariyerini kolayca geçen bir hidrofobik bileşik türüdür [14]. ROT'un oksidatif strese, nöroinflamasyona, dopaminerjik nöronların apoptozisine, davranışsal eksikliklere ve α -syn agregasyonuna neden olduğu çeşitli çalışmalar ışığında bildirilmiştir [15].

Bor, periyodik cetvelde 3A grubunda yer alan bir ametaldir [16-18]. Diyet bor kaynakları bitki bazlıdır (sebzeler, meyveler ve badem ve fındık gibi sert kabuklu yemişler) [20,36]. Borik asit (BA), organik bileşiklerin hidroksil gruplarıyla ester kompleksleri oluşturur. Ancak bor ve borik asidin biyokimyasal mekanizması tam olarak bilinmemektedir [10,19,20]. BA'nın kalsiyum, magnezyum, D vitamini, aldehit dehidrojenaz, ksantin oksidaz, sitokrom b redüktaz, insülin, östrojen, testosteron, T3, T4, trigliserit ve glukoz metabolizmasını etkiler ve ayrıca antioksidan aktiviteye sahiptir [21,22].

Kuersetin (KUE), elma, çay, soğan, fındık ve ceviz gibi meyve ve sebzelerde bol miktarda bulunan bir flavonoiddir [23]. Doğrudan radikal süpürücü aktiviteleri ve antioksidan enzimlerin indüklenmesi nedeniyle tüm flavonoidler arasında en güçlü antioksidanlardan biridir [24,25]. Deneysel çalışmalarda, sıçanlarda PH tedavisinde ve rotenon kaynaklı çalışmalarda KUE'nin motor defisitleri ve biyokimyasal ve nörotransmitter değişikliklerini hafiflettiği gözlemlenmiştir [26,27]. KUE'nin ayrıca serbest radikalleri baskılayarak ve

glutatyon peroksidaz, süperoksit dismutaz (SOD) ve katalaz dahil olmak üzere antioksidan enzimlerin seviyelerini artırarak farelerde karaciğer hasarını hafiflettiği gözlemlenmiştir [28,29].

Bu çalışmanın amacı, ülkemizin önemli doğal kaynaklarından biri olan ve nöro-koruyucu etkiye sahip olabileceğini düşündüğümüz BA ve özellikle bitkisel besinlerde bol miktarda bulunan güçlü bir antioksidan olan KUE'in birlikte uygulanmasının bu hastalığın oluşum ve gelişimi üzerine önleyici etkisini araştırmak ve tedaviye yönelik katkı sağlamak olacaktır.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Hayvanlar (Animals)

Bu çalışmada 200-250 g ağırlığında 56 adet 3 aylık erkek Wistar-Albino sıçan kullanılmıştır. Sıçanlar ad libitum olarak beslenerek 12 saatlik aydınlık-karanlık periyodunda, uygun laboratuvar koşullarında muhafaza edilmiştir. İlgili etik kurul onayı, Üsküdar Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu'ndan alınmıştır (ÜÜ-HAYDEK 2021-07).

2.2. Deneysel Protokolü (Experimental Protocol)

Deneysel gruplar (n=7) Tablo 1'de verilmiştir. Kontrol grubuna deney süresince 35 gün ayçiçek yağı (1mL/kg deri altı (sc)) ve Grup 2'ye 35 gün süreyle ROT 2 mg/kg/gün tek doz sc olarak verilmiştir [4]. Hayvan deneyleri sonunda bir gecelik açlıktan sonra anestezik ajan olarak ketamin ve ksilazin uygulanmıştır. Beyin doku örneklerindeki Glutatyon (GSH) ve Malondialdehit (MDA) seviyeleri manuel yöntemle ve bu örneklerdeki Total Antioksidan Durum (TAS) seviyeleri ticari kit kullanılarak belirlenmiştir. Sıçanların bilişsel işlevlerini değerlendirmek için Parkinson modelinde sıklıkla kullanılan davranış testleri olan Lokomotor Aktivite (LMA) ve Nesne Tanıma Test (ORT)'leri uygulanmıştır.

Tablo 1. Experimental groups (n=7).

Grup Adı	ROT (mg/kg/gün)	BA (mg/kg/gün)	KUE (mg/kg/gün)
Grup 1	-	-	-
Grup 2	2	-	-
Grup 3	-	50	-
Grup 4	-	-	30
Grup 5	-	50	30
Grup 6	2	50	-
Grup 7	2	-	30
Grup 8	2	50	30

2.3. Biyokimyasal Parametreler (Biochemical Parameters)

2.3.1. TAS Ölçümü (Measurement of TAS)

Beyin dokusu örneklerinde TAS'ın belirlenmesi: TAS Assay Kiti (Rel-Assay, Gaziantep, Türkiye) vit. E analogu olan Trolox standart olarak kullanılarak

ölçülmüştür.

2.3.2. GSH ölçümü (Measurement of GSH)

Beyin dokusu örneklerinde GSH tayini: Ellman reaktifi ile elde edilen renkli bileşik spektrofotometrik olarak değerlendirilmiştir [30].

2.3.3. MDA ölçümü (Measurement of MDA)

Beyin doku örneklerinde MDA tayini: Lipid peroksidasyonunun (LPO) sonucu oluşan MDA pembe-kırmızı renk reaksiyonu sonucu spektrofotometrik olarak ölçülmüştür [10].

2.4. Davranış Deneyleri (Behavioral Assessment)

2.4.1. Lokomotor aktivite testi (Locomotor activity test)

Lokomotor aktivite testinde deney düzeneğindeki deney ve kontrol gruplarındaki sıçanların lokomotor aktiviteleri Üsküdar Üniversitesi Deneysel Araştırma Birimi (ÜSKUDAB) lokomotor aktivite, açık alan hareket görüntüleme sistemi ile ölçülmüştür. LMA testi; 40×40×30 cm (MAY 9908, Commat Ltd., Ankara, Türkiye) ölçülerinde ses geçirmez dokuz odalı açık alan aktivite izleme sisteminde gerçekleştirilmiştir [31]. LMA, 30 dakikalık uzun test süresi için "hareket edilen toplam mesafe" miktarı belirlenerek ölçülmüştür [31]. Sistem kızılötesi fotosellere sahiptir. Hesaplamalar bilgisayara 0,1 doğrulukla aktarılır. Test sonucunda her bir hayvanın kat ettiği toplam mesafe, hareketsiz kaldığı süre ve yetiştirme sayısı kaydedilir. Deneklerin aktivitesi, otomatik bir video izleme cihazı ve yazılımı (Noldus, Ethovision v3.1, Hollanda) tarafından izlenmiş ve analiz edilmiştir [32].

2.4.2. Nesne tanıma testi (Object recognition test)

Yeni nesne tanıma testi olarak da bilinen ORT; farelerde farklı öğrenme ve hafıza aşamalarını test etmek için nispeten hızlı ve etkili bir araçtır. ORT'nin diğer kemirgen hafıza testlerine göre ana avantajı, kemirgenlerin yeniliği keşfetme konusundaki doğal eğilimlerine dayanmasıdır [33]. Testin temel mantığı, teste maruz kalan hayvanların ilk karşılaştıkları nesneyle değil, yeni karşılaştıkları nesneyle vakit geçirmelerine dayanmaktadır. Aralıklı olarak gerçekleştirilen bu testin ilk aşamasında hayvanın (40×40×40) ilk nesil ile tarlada 5 dakika vakit geçirmesi ve onu tanıması sağlanacaktır. Bir saat sonra aynı cisim ve farklı bir cisim birbirinden eşit uzaklıkta olacak şekilde alana eklenecektir. Deneyde ölçülecek parametreler, denegin ilk temas ettiği nesne ve her iki nesneyle geçirdiği toplam süre olacaktır. Deneyde kullanılan her iki nesne de yükseklik ve hacim bakımından tutarlıdır, ancak renk ve şekil bakımından farklılık gösterir [23].

2.5. İstatistiksel Analiz (Statistical Analysis)

İstatistiksel analizlerde GraphPad Prism 9 versiyonu

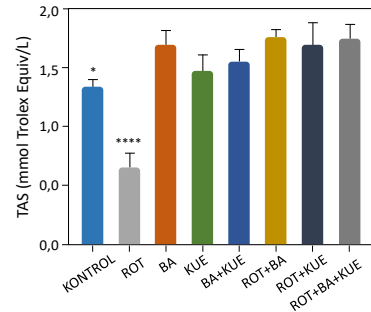
kullanılmıştır. Değerler, tek yönlü ANOVA ile istatistiksel olarak analiz edildi, gruplar arasındaki farklılıklar Uncorrected Fisher's LSD testleri kullanılarak belirlendi. $p < 0,05$ istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. Sonuçlar (Results)

3.1.1. Biyokimyasal değerlendirme (Biochemical assesment)

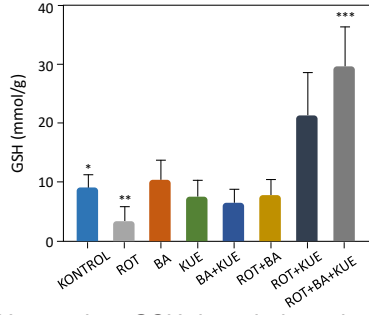
Şekil 1'de görüldüğü gibi TAS düzeyleri gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermiştir ($p = 0,0007$). Anlamlı farklılığın hangi gruplar arasında olduğunun belirlenmesi amacı ile yapılan Uncorrected Fisher's LSD test sonuçlarına göre TAS düzeyleri ROT grubu ile BA ($p < 0,0001$), KUE ($p < 0,0001$), BA+KUE ($p < 0,0001$), ROT+BA ($p < 0,0001$), ROT+KUE ($p < 0,0001$), ROT+BA+KUE ($p < 0,0001$) grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermiştir. KONTROL grubu ile ROT ($p = 0,0002$), BA ($p = 0,0341$), ROT+BA ($p = 0,0138$), ROT+KUE ($p = 0,0315$), ROT+BA+KUE ($p = 0,0124$) grupları arasında ise istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermiştir. Sonuç olarak BA ve KUE'nin antioksidan kapasite üzerine olumlu etkiler yaparak TAS seviyelerinde etkili olduğu gösterilmiştir (**** $p < 0,0001$, * $p < 0,05$).



Şekil 1. TAS sonuçları. TAS düzeyleri gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermiştir. (**** $p < 0,0001$, * $p < 0,05$). (Results of TAS. TAS levels showed a statistically significant difference between the groups (**** $p < 0,0001$, * $p < 0,05$)).

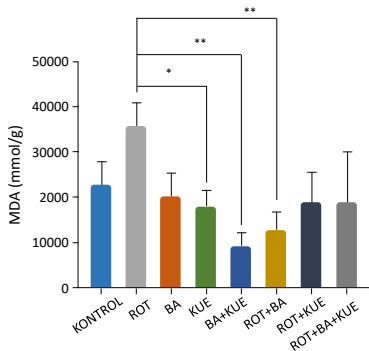
Şekil 2'de görüldüğü gibi GSH ortalamaları gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermiştir ($p = 0,0016$). Buna göre GSH düzeyleri ROT+BA+KUE grubu ile KONTROL ($p = 0,0018$), ROT ($p = 0,0001$), BA ($p = 0,0032$), KUE ($p = 0,0011$), BA+KUE ($p = 0,0005$), ROT+BA ($p = 0,0011$), ROT+KUE ($p = 0,1810$) grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermiştir. ROT+KUE grubu ile ROT ($p = 0,0062$), KUE ($p = 0,0397$), BA+KUE ($p = 0,0224$), ROT+BA ($p = 0,0384$) grupları arasında da anlamlı bir farklılık göstermiştir. Aynı zamanda ROT grubunda KONTROL grubuna kıyasla GSH düzeylerinde bir azalma gözlenmiş ancak bu azalmanın istatistiksel olarak anlamlı olmadığı saptanmıştır ($p = 0,3667$). Bu çalışmada ROT grubuna kıyasla ROT+KUE ve

ROT+BA+KUE gruplarında GSH düzeylerinde artış olduğu tespit edilmiştir (** $p < 0,001$, ** $p < 0,01$, * $p < 0,05$).



Şekil 2. GSH sonuçları. GSH düzeyleri gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermiştir (** $p < 0,001$, ** $p < 0,01$, * $p < 0,05$). (Results of GSH. GSH levels showed a statistically significant difference between the groups (** $p < 0.001$, ** $p < 0.01$, * $p < 0.05$)).

Şekil 3'te görüldüğü gibi MDA düzeyleri gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermiştir. Buna göre MDA düzeyleri ROT grubu ile KUE ($p = 0,0704$), BA+KUE ($p = 0,0031$), ROT+BA ($p = 0,089$) grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermiştir. KONTROL grubu ile kıyaslandığında ROT grubunda MDA düzeylerinde bir artış gözlenmiş ancak bu artışın istatistiksel olarak anlamlı olmadığı saptanmıştır ($p = 0,1326$). Tüm sonuçlar incelendiğinde ROT grubuna kıyasla BA ve KUE'nin MDA düzeylerini anlamlı derecede azalttığı görülmektedir (** $p < 0,01$, * $p < 0,05$).



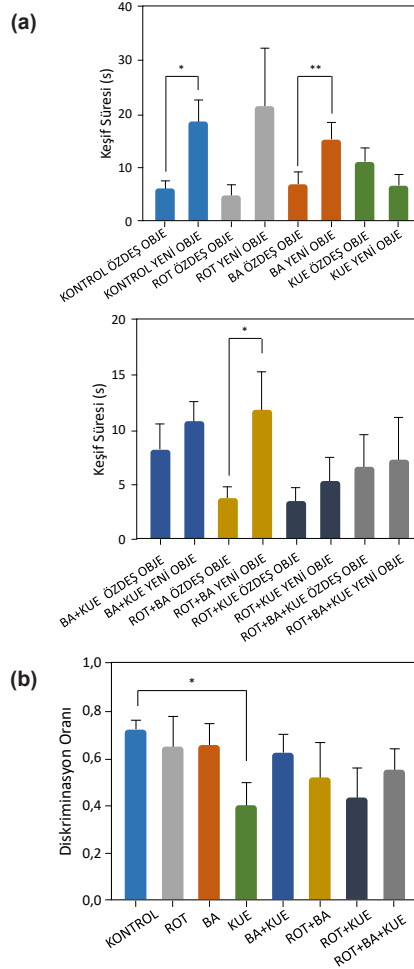
Şekil 3. MDA sonuçları. MDA düzeyleri gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermiştir (** $p < 0,01$, * $p < 0,05$). (Results of MDA. MDA levels showed a statistically significant difference between the groups (** $p < 0.01$, * $p < 0.05$)).

3.1.2. Davranış deneyleri (Behavioral assessment)

3.1.2.1. Nesne tanıma testi (Object recognition test)

Şekil 4'te görüldüğü gibi obje tanıma testinin keşif süreleri ortalamaları KONTROL Özdeş Objeye ile KONTROL Yeni Objeye ($p = 0,0239$), BA Özdeş Objeye ile BA Yeni Objeye ($p = 0,0096$), arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermiştir. ROT grubunun yeni nesneyi tanıma belleğindeki artışa bakıldığı zaman ROT'un beyinde oksidatif hasara yol açtığını

fakat öğrenme belleğinde kalıcı zararlara yol açamayabileceği şeklinde yorumlayabiliriz (** $p < 0,01$, * $p < 0,05$). Buna göre obje tanıma testinin keşif süreleri ortalamaları ROT+BA Özdeş Objeye ile ROT+BA Yeni Objeye ($p = 0,0367$) arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermiştir (** $p < 0,01$, * $p < 0,05$).

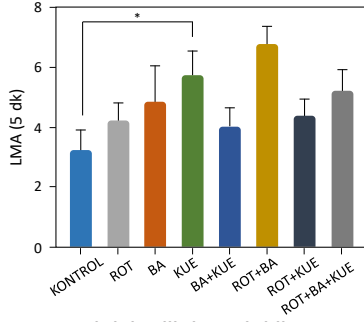


Şekil 4. a) Objeye tanıma testi keşif süreleri, b) Objeye tanıma testi diskriminasyon oranı. İstatistiksel olarak objeye tanıma testi diskriminasyon oranı KONTROL grubu ile KUE ($p = 0,0310$) grubu arasında anlamlı bir farklılık göstermiştir (* $p < 0,05$). (a) Object recognition test discovery times, b) Object recognition test discrimination rate. Statistically, object definition discrimination rate showed a significant difference between KONTROL group and CUE ($p = 0.0310$) group (* $p < 0.05$)).

3.1.2.2. Lokomotor aktivite testi (Locomotor activity test)

Şekil 5'de 5 dakikalık lokomotor aktivite ortalamaları incelendiğinde ROT+KUE sırasıyla;

KONTROL ($p = 0,0039$), ROT ($p = 0,0176$), KUE ($p = 0,0187$), BA+KUE ($p = 0,0010$), ROT+BA ($p = 0,0105$), ROT+BA+KUE ($p = 0,0221$) grupları arasında ve de BA grubu ile BA+KUE ($p = 0,0401$) grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık gözlenmiştir (* $p < 0,01$).



Şekil 5. Lokomotor aktivite ilk beş dakika sonuçları. ROT grubunun sonucunun KONTROL grubuna yakın çıkması ROT maddesinin hayvanlarda keşif duygularını köreltmediğini düşündürmektedir (* $p < 0,01$). (Locomotor activity first five minutes results. The result of the ROT group being close to the CONTROL group suggests that the ROT substance does not blunt the sense of discovery in animals (* $p < 0.01$)).

3.2. Tartışma (Viscosity Measurements)

Fernandes ve ark. (2012) [34] yaptığı çalışmaya benzer şekilde bu çalışmada davranış testleri incelendiğinde obje tanıma testinde özdeş obje süresi göz önüne alındığında ROT grubunda hareket ve keşif duygularının körelendiği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda lokomotor aktivite testi deneysel çalışmalarda uygulanan kimyasal ajanların motor hareketlilik üzerine etkilerini tespit etmede tercih edilen bir testtir. Bu aşamada motor hareketliliği artıran bir sıçanda keşif duygusunun da arttığı bilinmektedir. Bu çalışmada lokomotor aktivite testinin KONTROL grubuna kıyasla ROT grubunda artışı ile obje tanıma testinde de ROT grubunda özellikle yeni obje tanıma keşif süresinde artış gözlenmiştir. Ancak keşif duygusundaki artış deney hayvanının her zaman sunulan objeyi tanıyacağı anlamına da gelmemektedir. Bu bilgiler doğrultusunda özdeş obje süresi yönünden değerlendirildiğinde, bu çalışmada deneysel Parkinson modelinin oluşumunun sağlandığı değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada uygulanan BA dozu Ayhancı ve ark.'nın çalışmasında belirtildiği gibi herhangi bir toksik etki göstermemektedir. BA'nın LD50 değerinin yaklaşık 1700-3450 mg/kg olduğu bildirilmiştir [35]. Benzer şekilde yapılan bir çalışmada sıçan pellet yemine 100 mg/kg BA ilavesinin hayvanlarda toksik olmadığı ifade edilmiştir [21,36-38]. Kar F ve ark. yaptıkları bir başka çalışmada iskemi-reperfüzyon modeli oluşturulan böbrek dokusunda BA'nın farklı dozlarının etkileri değerlendirilmiştir. 50, 100 ve 200 mg/kg BA üç farklı doz uygulaması (intraperitoneal) sonucu böbrek dokusunda 200 mg/kg yüksek doz BA uygulamasının MDA düzeylerini azaltırken, GSH, Süperoksit dismutaz ve Katalaz düzeylerini arttırdığı belirlenmiştir [36]. Yapılan literatür taraması sonucu çalışmalarda genellikle kısa süreli (7 gün) doz uygulaması yapılmışken, bu çalışmada düşük doz BA'i (50 mg/kg) 35 gün süre ile kronik olarak uygulama uygun görülmüştür.

Bununla birlikte Serdaroglu- Kasikci E çalışmasında

yaşlanma modeli oluşturulan sıçanlarda KUE'nin oksidatif stres üzerine etkilerini değerlendirmiş ve yaşlanma sürecinde 30 mg/kg/gün KUE uygulamasının beyin doku örneklerinde GSH düzeylerini ve SOD aktivitesini artırdığı, MDA ve Nitrik oksit düzeylerini azalttığı belirtilmiştir [7]. Yapılan çalışmalarda rotenonla oluşturulan Parkinson modelinde GSH, SOD, Katalaz ve serum demir düzeylerinin azaldığı, hidrojen peroksit ve LPO aktivitesinin arttığı ifade edilmiştir. Aynı zamanda benzer bir çalışmada KUE'nin tedavi amaçlı kullanılan levodopanin yan etkilerini de azalttığı gösterilmiştir [39,40]. Joseph ve ark. 2015 yılında yaptığı bir çalışmada 21 gün süre ile ROT uygulanan Parkinson modelinde beyinde MDA düzeylerinde artış olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte GSH beyinde en fazla bulunan antioksidan tioldür ve Parkinsonlu hastaların dopaminerjik nöronlarında GSH düzeylerinin azaldığı ve bu azalmanın artmış oksidatif stresle ilişkili olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada balık yağı ve KUE kombine tedavisinin ROT ile uyarılmış oksidatif markerları onardığı gösterilmiştir [41].

Yapılan çalışmalara benzer şekilde bu çalışmada ROT uygulanan gruplarda KONTROL'e kıyasla GSH ve TAS düzeylerinin azaldığı, aksine MDA düzeylerinin arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar bu çalışmada oluşturulmuş olan Parkinson modelinde oksidatif stres sürecinin olumsuz etkilerini göstermektedir. Aynı zamanda ROT ile birlikte BA, KUE ve BA+KUE kombine uygulanan grupların ROT grubuna kıyasla MDA düzeylerindeki azalmanın bu sürece olumlu katkılar sağladığı görülmektedir.

4. Sonuçlar (Discussion)

Bu çalışmada BA'nın ve KUE'nin oksidatif stres belirteçleri ve davranış testleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda BA ve KUE'nin kombine uygulanmasının lipid peroksidasyonu üzerine olumlu etkiler sergilediği gözlenmiştir. Bu sonuç BA'nın takviye gıda olarak kullanılabilceğini de anlamlı kılmaktadır. Ayrıca KUE'nin antioksidan etkileri birçok metabolik ve nörodejeneratif hastalık modellerinde gösterilmiştir. Fakat BA'nın özellikle nörodejeneratif bozukluklar üzerine etkilerini gösteren çok az çalışma bulunmaktadır. Dolayısı ile elde ettiğimiz verilerin kronik BA uygulamasının olumlu etkilerinin altında yatan metabolik mekanizmaların daha iyi anlaşılmasına katkı sağlayacağı değerlendirilmiştir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Üsküdar Üniversitesi Nöropsikofarmakoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine katkılarından dolayı teşekkür ederim. Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2209-A programı kapsamında (Proje No:1919B01210044) desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

[1] Sankhla, C. S. (2017). Oxidative stress and parkinson's

- disease. *Neurology India*, 65(2), 269-270. <https://doi.org/10.4103/0028-3886.201842>.
- [2] Radhakrishnan, D. M., & Goyal, V., (2018). Parkinson's disease: A review. *All India Institute of Medical Sciences*, 66(7), 26-35. <https://doi.org/10.4103/0028-3886.226451>.
- [3] Rocha, E. M., De Miranda, B., & Sanders, L. H. (2018). Alpha-synuclein: Pathology, mitochondrial dysfunction and neuroinflammation in parkinson's disease. *Neurobiology of Disease*, 109(Pt B), 249-257. <https://doi.org/10.1016/j.nbd.2017.04.004>.
- [4] Alikatte, K., Palle, S., Rajendra Kumar, J., & Pathakala, N. (2021). Fisetin improved rotenone-induced behavioral deficits, oxidative changes, and mitochondrial dysfunctions in rat model of parkinson's disease. *Journal of Dietary Supplements*, 18(1), 57-71. <https://doi.org/10.1080/19390211.2019.1710646>.
- [5] Xu, Q., Yang, S., Wu, F., Lin, Y., Zhong, J., Tang, L., ... & Cai, J. (2020). Congrong shujing granule-induced GRP78 expression reduced endoplasmic reticulum stress and neuronal apoptosis in the midbrain in a parkinson's disease rat model. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine: eCAM*, 4796236, 1-12. <https://doi.org/10.1155/2020/4796236>.
- [6] Pajares, M. I Rojo, A., Manda, G., Boscá, L., & Cuadrado, A. (2020). Inflammation in parkinson's disease: Mechanisms and therapeutic implications. *Cells*, 9(7), 1687. <https://doi.org/10.3390/cells9071687>.
- [7] Serdaroglu Kasikci, E., (2018). Evaluation of longterm quercetin administration on age related oxidative stress induced by D-galactose in rats. *Fresenius Environmental Bulletin*, 27(11), 7781-7786. <https://doi.org/11/2018 pages 7781-7786>.
- [8] Pizzino, G., Irrera, N., Cucinotta, M., Pallio, G., Mannino, F., Arcoraci, ... & Bitto, A. (2017). Oxidative Stress: Harms and benefits for human health. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 8416763, 1-13. <https://doi.org/10.1155/2017/8416763>.
- [9] Smeyne, M., & Smeyne, R. J., (2013). Glutathione metabolism and parkinson's disease. *Free Radical of Biological Medicine*, 62, 13-25. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2013.05.001>.
- [10] Coban, F. K., Ince, S., Kucukkurt, I., Demirel, H. H., & Hazman, O. (2015). Boron attenuates malathion-induced oxidative stress and acetylcholinesterase inhibition in rats. *Drug and Chemical Toxicology*, 38, 391-399. <https://doi.org/10.3109/01480545.2014.974109>.
- [11] Sinha, N., & Dabla, P. K. (2015). Oxidative stress and antioxidants in the hypertension-a current review. *Current Hypertension Reviews*, 11(2), 132-142. <https://doi.org/10.2174/1573402111666150529130922>.
- [12] Tan, B. L., Norhaizan, M. E., & Liew, W. P. (2018). Nutrients and Oxidative Stress: Friend or Foe? *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 9719584, 1-24. <https://doi.org/10.1155/2018/9719584>.
- [13] Radad, K., Al-Shraim, M., Al-Emam, A., Wang, F., Kranner, B., Rausch, W. D., & Moldzio, R. (2019). Rotenone: from modeling to implication in Parkinson's disease. *Folia Neuropathologica*, 57(4), 317-326. <https://doi.org/10.5114/fn.2019.89857>.
- [14] Bisbal, M., & Sanchez, M. (2019). Neurotoxicity of the pesticiderotenone on neuronal polarization: a mechanistic approach. *Neural Regeneration Research*, 14(5), 762-766. <https://doi.org/10.4103/1673-5374.249847>.
- [15] Jayaraj, R. L., Beiram, R., Azimullah, S., Meeran M. F. N., Ojha, S. K., Âdem, A., & Jalal, F. Y. (2021). Noscapine prevents rotenone-induced neurotoxicity: Involvement of oxidative stress, neuroinflammation and autophagy pathways. *Molecules*, 26(15), 4627. <https://doi.org/10.3390/molecules26154627>.
- [16] Clarke, W. B., Webber, C. E., & Koekebakker, M. (1987). Lithium and boron in human blood. *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 109(2), 155-158.
- [17] Jones, J. G., (2016). Hepatic glucose and lipid metabolism. *Diabetologia*, 59, 1098-1103. <https://doi.org/10.1007/s00125-016-3940-5>.
- [18] Penland, J. G., (1998). The importance of boron nutrition for brain and psychological function. *Biological Trace Element Research*, 66, 299-317. <https://doi.org/10.1007/BF02783144>.
- [19] Hegsted, M., Keenan, M. J., Siver, F., & Wozniak, P., (1991). Effect of boron on vitamin D deficient rats. *Biological Trace Element Research*, 28, 243-255. <https://doi.org/10.1007/BF02990471>.
- [20] Khaliq, H., Juming, Z., & Ke-Mei, P. (2018). The physiological role of boron on health. *Biological Trace Element Research*, 186, 31-51. <https://doi.org/10.1007/s12011-018-1284-3>.
- [21] Ince, S., Kucukkurt, I., Cigerci, I. H., Fidan, A. F., & Eryavuz, A., (2010). The effects of dietary boric acid and borax supplementation on lipid peroxidation, antioxidant activity, and DNA damage in rats. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 24(3), 161-164. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2010.01.003>.
- [22] Nielsen, F. H. (2014). Update on human health effects of boron. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 28, 383-387. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.06.023>.
- [23] Ghaffari, F., Moghaddam, A. H., & Zare, M., (2018). Neuroprotective effect of quercetin nanocrystal in a 6-Hydroxydopamine model of parkinson disease: Biochemical and behavioral evidence. *Basic Clinical Neuroscience*, 9(5), 317-324. <https://doi.org/10.32598/bcn.9.5.317>.
- [24] El-Horany, H. E., Abd El-Atif, R. N., ElBatsh, M. M., & Emam M. N., (2016). Ameliorative effect of quercetin on neurochemical and behavioral deficits in rotenone rat model of parkinson's disease: modulating autophagy (quercetin on experimental parkinson's disease). *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 30(7), 360-369. <https://doi.org/10.1002/jbt.21821>.
- [25] Karuppagounder, S. S., Madathil, S. K., Pandey, M., Haobam, R., Rajamma, U., & Mohanakumar K. P., (2013). Quercetin up-regulates mitochondrial complex-I activity to protect against programmed cell death in rotenone model of parkinson's disease in rats. *Neuroscience*, 236, 136-148. <https://doi.org/10.1016/j.neuroscience.2013.01.032>.

- [26] Bors, W., Heller, W., Michel, C., & Saran, M. (1990). Flavonoid as antioxidants: Determination of radical-scavenging efficiency. *Methods in Enzymology*, 186, 334-355. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(90\)86128-i](https://doi.org/10.1016/0076-6879(90)86128-i).
- [27] Sharma, S., Raj, K., & Singh, S., (2020). Neuroprotective effect of quercetin in combination with piperine against rotenone- and iron supplement-induced parkinson's disease in experimental rats. *Neurotoxicity Research*, 37, 198-209. <https://doi.org/10.1007/s12640-019-00120-z>.
- [28] Ay, M., Luo, J., Langley, M., Jin, H., Anantharam, V., Kanthasamy, A., & Kanthasamy, A. G., (2017). Molecular mechanisms underlying protective effects of quercetin against mitochondrial dysfunction and progressive dopaminergic neurodegeneration in cell culture and mitopark transgenic mouse models of parkinson's disease. *Journal of Neurochemistry*, 141(5), 766-782. <https://doi.org/10.1111/jnc.14033>.
- [29] Shen, P., Lin, W., Deng, X., Ba, X., Han, L., Chen, Z., ... & Tu, S. (2021). Potential implications of quercetin in autoimmune diseases. *Frontiers in Immunology*, 12, 689044. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2021.689044>.
- [30] Beutler, E., Duron, O., Kelly, & B.M. (1963). Improved method for the determination of blood glutathione. *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 61, 882-888. PMID: 13967893.
- [31] Tekin, M., Kaya-Yertutanol, F. D., Çevreli, B., Özdoğru, A. A., Kulaksız, H., & Uzbay, İ. T. (2021). Sodium valproate improves sensorimotor gating deficit induced by sleep deprivation at low doses. *Turkish Journal of Medical Sciences*, 51(3), 1521-1530. Doi: 10.3906/sag-2011-229. <https://doi.org/10.3906/sag-2011-229>.
- [32] Kujawska, M., & Jodynis-Liebert, J., (2018). Polyphenols in parkinson's disease: A systematic review of in vivo studies. *Nutrients*, 10(5), 642. <https://doi.org/10.3390/nu10050642>.
- [33] Lueptow, L. M. (2017). Novel object recognition test for the investigation of learning and memory in mice. *Journal of Visualized Experiments: JoVE*, (126), 55718. <https://doi.org/10.3791/55718>.
- [34] Fernandes, V. S., Santos, J. R., Leão, A. H., Medeiros, A. M., Melo, T. G., Izídio, G. S., ... & Silva, R. H. (2012). Repeated treatment with a low dose of reserpine as a progressive model of Parkinson's disease. *Behavioural Brain Research*, 231(1), 154-163. <https://doi.org/10.1016/j.bbr.2012.03.008>.
- [35] Ayhanci, A., Tanriverdi, D. T., Sahinturk, V., Cengiz, M., Appak-Baskoy, S., & Sahin, I. K. (2020). Protective effects of boron on cyclophosphamide-induced bladder damage and oxidative stress in rats. *Biological Trace Element Research*, 197, 184-191. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01969-z>.
- [36] Kar, F., Hacıoglu, C., Senturk, H., Donmez, D. B., & Kanbak, G. (2020). The role of oxidative stress, renal inflammation, and apoptosis in post ischemic reperfusion injury of kidney tissue: The protective effect of dose-dependent boric acid administration. *Biological Trace Element Research*, 195, 150-158. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01824-1>.
- [37] Nicholas, V. C., & Hunt, R. C. D., (2020). Diadenosine phosphates and S-adenosylmethionine: Novel boron binding biomolecules detected by capillary electrophoresis. *Neurotoxicity Research*, 37, 198-209. [https://doi.org/10.1016/s0304-4165\(01\)00130-1](https://doi.org/10.1016/s0304-4165(01)00130-1).
- [38] Sogut, I., Oglakçı, A., Kartkaya, K., Kusat Ol K., Sogut, M. S., Kanbak, G., & Inal, M. E. (2015). Effect of boric acid on oxidative stress in rats with fetal alcohol syndrome. *Experimental and Therapeutic Medicine*, 9, 1023-1027. <https://doi.org/10.3892/etm.2014.2164>.
- [39] Romuk, E. B., Szczurek, W., Nowak, P. G., Hudziec, E., Chwalińska, E., & Birkner, E. (2016). Effects of propofol on the liver oxidative-antioxidant balance in a rat model of parkinson's disease. *Advances in Clinical and Experimental Medicine: Official Organ Wroclaw Medical University*, 25(5), 815-820. <https://doi.org/10.17219/acem/36459>.
- [40] Boyina, H. K., Geethakrishnan, S. L., Panuganti, S., Gangarapu, K., Devarakonda, K. P., Bakshi, V., & Guggilla, S. R. (2020). In silico and in vitro studies on quercetin as potential anti-parkinson agent. *Advances in Experimental Biology*, 1195, 1-11. https://doi.org/10.1007/978-3-030-32633-3_1.
- [41] Deny Joseph, K. M., & Muralidhara. (2015). Combined oral supplementation of fish oil and quercetin enhances neuroprotection in a chronic rotenone rat model: relevance to parkinson's disease. *Neurochemical Research*, 40(5), 894-905. <https://doi.org/10.1007/s11064-015-1542-0>.



Toz metalurjisi yöntemi ile hazırlanan AlCu-B₄C kompozitlerin yoğunluğuna imalat değişkenlerinin etkisinin incelenmesi

Demet Zalaoglu¹, Mehmet Eker^{2,*}

¹Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Osmaniye, 80000, Türkiye

²Tarsus Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Mersin, 33400, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 11 Mart 2023
Kabul 17 Temmuz 2023
Online 30 Eylül 2023

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1263860

Anahtar kelimeler:

AlCu anayapı
B₄C takviye
Toz metalurjisi
Kompozit malzeme
Sinterleme sonrası yoğunluk

ÖZET

Bu çalışmada, toz metalurjisi yöntemi ile hazırlanan, farklı oranlarda (hacimce % 0, 10 ve 20) B₄C parçacık takviyeli Al-%10Cu ana yapı kompozit malzemenin sinterleme sonrası yoğunluğuna, takviye oranı, sıkıştırma basıncı ve sinterleme sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Kompozit üretimi için yüksek saflıkta alaşım ve seramik tozları kullanılmış, elde edilen homojen karışım soğuk preste sıkıştırılmış ve tüp fırında sinterlenmiştir. Tayin edilen değişkenlerin sinterleme sonrası yoğunluğa etkisi Taguchi deney tasarımı yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bu amaç ile sürece en uygun Taguchi tasarımı olan, L9 ortogonal deney tasarımı seçilmiş ve deneyler bu matrise göre gerçekleştirilmiştir. Bu tasarım ile yapılan analizler sonucunda elde edilen S/N oranı yanıtlarına göre, sıkıştırma basıncının en yüksek etkiye, takviye oranının da görece düşük etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Taguchi deney tasarımı ve yapılan regresyon analizi sonucunda, oluşturulan regresyon modelinin ise %95 güven aralığının içinde olduğu sonucu elde edilmiştir.

Effect of B₂O₃ additive on chemical decomposition behavior, thermal and mechanical performance of PET

ARTICLE INFO

Article History:

Received March 11, 2023
Accepted July 17, 2023
Available online December 30, 2023

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1263860

Keywords:

AlCu matrix
B₄C reinforcement
Powder metallurgy
Composite material
Density after sintering

ABSTRACT

In this study, the effect of reinforcement ratio, compression pressure and sintering temperature on the post-sintering density of Al-10%Cu matrix composite material with B₄C particle reinforcement at different ratios (0, 10 and 20% by volume) prepared by powder metallurgy method was investigated. High purity alloy and ceramic powders were used for composite production, the obtained homogeneous mixture was compressed in a cold press and sintered in a tube furnace. The effect of the variables on the density after sintering was investigated using the Taguchi experimental design method. For this purpose, the L9 orthogonal experimental design, which is the most suitable Taguchi design for the process, was chosen and the experiments were carried out according to this matrix. According to the S/N ratio responses obtained as a result of the analyzes made with this design, it was observed that the compression pressure had the highest effect and the reinforcement ratio had a relatively low effect. As a result of the Taguchi experimental design and the regression analysis, it was concluded that the regression model was within the 95% confidence interval.

1. Giriş (Introduction)

Metal esaslı kompozitler sahip oldukları yüksek tokluk, dayanım ve ısıl kararlılıkları ve üstün yüksek sıcaklık özellikleri ile yeni nesil mühendislik malzemeleri arasında öne çıkmaktadır [1-6]. Metal esaslı kompozitlerde, sürekli/kısa elyaflar, özlef (visker) ve seramik parçacıklar (bor, karbon, silisyum karbür ve alümina) takviye malzemesi olarak kullanılırken, ana yapı malzemesi olarak alüminyum, magnezyum, titanyum alaşımları gibi hafif metaller ya da bazı süper alaşımlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Parçacık

takviyeli metal esaslı kompozitler, sağladıkları iyi aşınma direnci, yüksek yük taşıma kapasitesi ve düşük yoğunluk gibi avantajlarından dolayı özellikle tribolojik uygulamaları olmak üzere havacılık, elektrik-elektronik, otomotiv, savunma gibi birçok farklı alanda da tercih edilmektedir [7-14].

Alüminyum (Al) esaslı kompozitler, Al alaşımlarına kıyasla çok daha düşük ısıl genleşme katsayısına ve yüksek özgül mukavemete, aşınma ve ısıl dirence sahip malzemelerdir [15-18]. Bunun yanında Al esaslı kompozitler hafiflik, montaj dayanımı, süneklik,

*Corresponding author: mehmeteker@tarsus.edu.tr

yüksek young modülü ve iyi ısı iletkenliklerinden dolayı elektronik ve havacılık uygulamalarında da yer bulmaktadır. [19,20]. Al esaslı kompozitlerde, üstün mekanik özelliklere ve son derece yüksek sertliğe sahip alümina (Al_2O_3), bor karbür (B_4C) ve silisyum karbür (SiC) gibi seramik parçacıklar takviye malzemesi olarak tercih edilmektedir [21]. Bunlar arasında B_4C parçacıkları ile elde edilen Al esaslı kompozitler de yüksek sertlik ve mukavemet, düşük yoğunluk, iyi erozyon direnci ve aşınma dayanımı gibi özellikler ile mükemmel yapısal başarıma sahip parçacık takviyeli metal esaslı kompozit malzemelerdir [22-24]. Al esaslı kompozitlerde ana yapı alaşımı olarak kullanılan Al-Cu alaşımları ise düşük ağırlık, yüksek mukavemet ve işlenebilirlikleri ile havacılık ve otomotiv endüstrisinde bazı uygulamalarda kullanılan çeliğin yerini almak için önemli bir aday olarak kabul edilmektedir [25,26]. Ayrıca TiC, TiN, SiC gibi nano parçacık takviyeli ve Al-Cu ana yapı kompozitler, Al-Cu alaşımına göre daha yüksek dayanım ve süneklik özelliklerine sahip malzemelerdir [27-30].

Kompozit malzemelerin üretiminde, istenilen en iyi özelliklerin elde edilmesi için değişkenlerin optimum değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Üretim yöntemi, ana yapı, sinterleme sıcaklığı, takviye türü ve oranı, sıkıştırma basıncı gibi çok sayıda belirlenmesi gereken değişken bulunmaktadır. Bu değişkenlerin birçoğu birbirileri ile etkileşim halinde olduğundan kompozit malzeme özelliklerinin nasıl etkilendiğini analiz etmek gerekmektedir. Bu amaç ile bağımlı değişkenin, bir ya da birden fazla bağımsız değişkenden nasıl etkilendiğini incelememizi sağlayan ve bir süreç tasarımı olan Deney tasarımı (Design of Experiment, DoE) teknikleri kullanılmaktadır. Taguchi yöntemi ise temeli deney tasarımı tekniklerine dayanan, deneylerin gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi ile verimliliği arttıran bir yöntemdir. Ayrıca geleneksel deney tasarımında kontrol edilemeyen ve açıklanamayan değişkenlerin kontrolünü sağlamaktadır. Taguchi yönteminin amacı ise, en az deney ve en düşük maliyetle kaliteli ürün ve süreç geliştirmektir [31]. Taguchi yönteminde sinyal (S) gürültü (N) oranı adı verilen bir katsayı ile yapılan deney sonuçları yorumlanmaktadır. Sinyal/Gürültü (S/N) analizi, sonuçların değişimleri yoluyla işlem koşulları için en sağlıklı grubu belirler. Taguchi, değişkenlerin en uygun seviyelerinin belirlenmesi için uygulamadaki problemleri hedefin türüne göre; en küçük en iyi, en büyük en iyi, hedef değer en iyi olmak üzere üçe ayırmıştır. Bu sayede, S/N oranını üç problemin hepsinde en yüksek değere çıkarırken, bir yandan sinyali arttırmak, diğer yandan ise varyasyonu azaltmak amaçlanmaktadır [32].

Yapılan çalışmada, AlCu- B_4C kompozitlerin sinterleme sonrası deneysel yoğunlukları üzerine, takviye hacim oranı, sıkıştırma basıncı ve sinterleme sıcaklıkları değişkenlerinin etkileri analiz edilmiştir. Analiz işlemleri için Taguchi deney tasarımından faydalanılmış ve analizleri gerçekleştirmek amacıyla tanımlanan hacimce B_4C takviye oranı, sıkıştırma basıncı ve sinterleme

sıcaklığı parametreleri bağımsız değişken, ortalama sinterleme sonrası deneysel yoğunluk ise bağımlı değişken olarak alınarak deneyler planlanmıştır. B_4C parçacık takviyeli AlCu ana yapı kompozitler toz metalürjisi yöntemlerinden biri olan soğuk sıkıştırma ve sinterleme yöntemiyle elde edilmiştir.

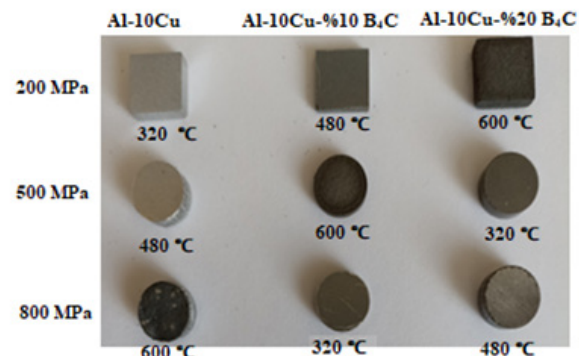
2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Malzemeler (Materials)

Yapılan çalışmada, Al-10Cu (ağırlıkça %10 Cu) ana yapı ve hacimce %0, 10 ve 20 B_4C parçacık takviyeli kompozit malzemeler, toz metalürjisi yöntemi ile hazırlanmıştır. Kompozit numunelerin üretiminde kullanılan, Sigma Aldrich ve Alfa Aesar firmalarından tedarik edilmiş Al (-325 mesh), Cu (<75 μm) ve B_4C (-325 mesh) tozları, %90 üzeri saflığa ve sırası ile 2,7 g/cm³, 8,96 g/cm³ ve 2,52 g/cm³ yoğunluk değerlerine sahiptir. Hazırlanan kompozit numunelerin teorik yoğunlukları hesaplanmıştır. Buna göre, Al-10Cu, Al-10Cu-%10 B_4C ve Al-10Cu-%20 B_4C için teorik yoğunluk değerleri sırası ile 2,903 g/cm³, 2,865 g/cm³ ve 2,826 g/cm³ olarak belirlenmiştir.

2.2. Yöntemler (Methods)

Üretim aşamasında ise ilk olarak, RADWAG marka hassas terazi ile tozların belirlenen oranlarda tartılmış ve hazırlanan tozların homojen hale getirilmesi amacı ile TURBULA T2F karıştırıcıda 3 saat karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında, belirlenen oranlarda hazırlanan toz karışımları, farklı sıkıştırma basınçlarında (200, 500 ve 800 MPa) soğuk pres ile sıkıştırılmıştır. Soğuk pres esnasında Ø1,3 cm'lik yuvarlak ve 1,3x1,3 cm boyutlarında kare olmak üzere iki farklı kalıp kullanılmıştır. Kullanılan masa tipi soğuk preste yuvarlak kalıpta 200 MPa sıkıştırma basıncına düşülemediğinden dolayı bu basınç için daha fazla yüzey alanına sahip kare kalıp tercih edilmiştir. En son aşamada ise sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. İşlemler, argon atmosferinde PROTHERM marka laboratuvar tipi tüp fırın ile yapılmıştır. Sinterleme işlemleri, her sıkıştırma basıncı için 320, 480 ve 600°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen bazı numunelere ait görüntüler ise Şekil 1'de verilmektedir.



Şekil 1. Sinterleme işlemi sonrası elde edilen numuneler (Samples obtained after sintering process).

Taguchi yöntemine göre tasarlanan ve tamamlanan üretim aşamasından sonra sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Yoğunluk ölçümleri, ASTM B962-17 [33] standardına göre hassas teraziye bağlı bir Arşimet kiti yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Al-10Cu ana yapılı B₄C parçacık takviyeli kompozit numuneleri için tanımlanan değişkenlerin sinterleme sonrası deneysel yoğunluk üzerindeki etkilerinin analizi için Taguchi deney tasarımından faydalanılmıştır. Hacimce B₄C takviye oranı, sıkıştırma basıncı ve sinterleme sıcaklığı parametreleri, bağımsız değişken ve sinterleme sonrası ortalama deneysel yoğunluk ise bağımlı değişken alınarak deneyler planlanmıştır. Kompozit üretiminde kullanılan deney parametreleri ve seviyeleri Tablo 1'de listelenmiştir. Bu parametrelerin en uygun değerlerinin seçilmesi ile kompozit yoğunluğunun iyileştirilmesi mümkün olabilecektir.

Tablo 1. Deney parametreleri ve seviyeleri (Experimental parameters and levels).

Parametre	Sem- bol	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Hacimce % B ₄ C Oranı	A	0	10	20
Sıkıştırma Basıncı (MPa)	B	200	500	800
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	C	320	480	600

Tablo 1'de verilen parametre ve seviyelere en uygun Taguchi tasarımı olan L9 ortogonal deney tasarımı seçilmiştir. L9 deney tasarımı ve uygun olarak yapılan deneylere ait sonuçlar, Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Taguchi L9 deney tasarımı ve sonuçları (Taguchi L9 design of experiment and results).

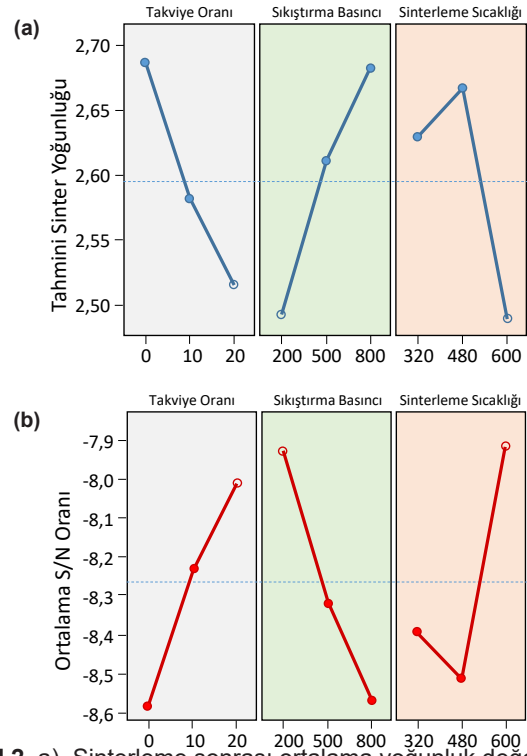
Deneysel Numarası	A	B	C	Sinter Yoğunluğu (g/cm ³)
1	0	200	320	2,5749
2	0	500	480	2,8405
3	0	800	600	2,6479
4	10	200	480	2,5306
5	10	500	600	2,4481
6	10	800	320	2,7695
7	20	200	600	2,3700
8	20	500	320	2,5450
9	20	800	480	2,6308

Tablo 3. Ortalama sinter yoğunluğu ve sinyal/gürültü oranları için yanıtlar (Responses for average sinter density and signal-to-noise ratios).

Ortalama Sinter Yoğunluğu							
Ortalama yoğunluklar için yanıtlar				Sinyal/Gürültü oranları için yanıtlar			
Seviye	Takviye Oranı	Sıkıştırma Basıncı	Sinterleme Sıcaklığı	Seviye	Takviye Oranı	Sıkıştırma Basıncı	Sinterleme Sıcaklığı
1	2,688	2,492	2,630	1	-8,580	-7,925	-8,392
2	2,583	2,611	2,667	2	-8,230	-8,319	-8,511
3	2,515	2,683	2,489	3	-8,004	-8,569	-7,910
Delta	0,172	0,191	0,179	Delta	0,577	0,644	0,602
Rank	3	1	2	Rank	3	1	2

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Taguchi yöntemi ile önerilen matrise uygun deneyler gerçekleştirilmiş ve sinterleme işlemi sonrası deneysel yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Değişkenlerin sonuçlar üzerindeki etkinliğini belirlemek için S/N oranlarından faydalanılmıştır. Buna göre sinterleme sonrası ortalama deneysel yoğunluk değerleri ve sinterleme işlemi sonrası ortalama deneysel yoğunlukların S/N oranları için ana etki grafikleri sırası ile Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. a). Sinterleme sonrası ortalama yoğunluk değeri için ana etki grafiği, (a).Main effect plot for average density value after sintering, b).Sinterleme sonrası ortalama yoğunlukların S/N oranları için ana etki grafiği (b). Main effect plot for S/N ratios of average densities after sintering).

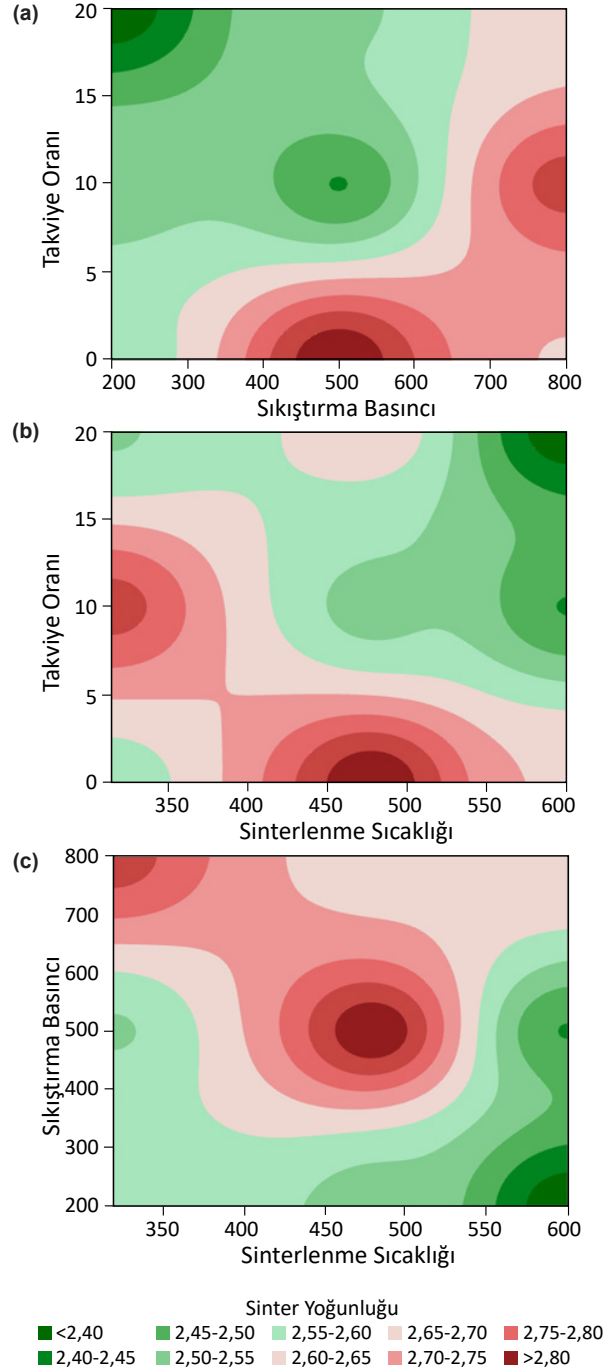
Ayrıca, sinterleme işlemi sonrası deneysel yoğunluk değerleri ve sinyal/gürültü oranları için elde edilen yanıtlar Tablo 3'te verilmektedir. Taguchi yöntemi ile tasarlanan deneyler sonucu elde edilen kompozitler için sinterleme sonrası ortalama deneysel

yoğunluklar Arşimet yöntemi ile ölçülmüştür. Tüm istatistiksel analizler Minitab 19 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Etki önceliği sıralamaları (rank) delta değerlerine göre verilmiştir. Delta değerleri, kontrol faktörünün değerindeki genel değişikliği temsil eder. Ortalama sinterleme sonrası deneysel yoğunluk ve S/N oranı yanıtları bakımından sıkıştırma basıncının delta değeri en büyük olduğu süreçte en fazla etkiye sahip olduğu söylenebilir. Elde edilen kompozitin sinterleme sonrası deneysel yoğunluğu üzerinde sıkıştırma basıncının en yüksek etkiye, takviye oranının da diğer değişkenlere göre daha düşük etkiye sahip olduğu gözlenmektedir. Her bir faktör için elde edilen en iyi sonuçlar koyu renkle belirtilmiştir. Buna göre, A3B1C3 denklemi (eşleşme) optimum şartların sağlandığı değerlerdir. Dolayısıyla, takviye oranının 3. seviyesi olan hacimce %20, sıkıştırma basıncının 1. seviyesi olan 200 MPa ve sinterleme sıcaklığının 3. seviyesi olan 600°C seçilmesi halinde optimum seviyeye ulaşılmaktadır. En önemli faktör olan B faktörünün (sıkıştırma basıncı) seviyesi değiştiğinde yanıtta da önemli bir değişim meydana gelecektir. Ortalama yoğunluk ve S/N oranı yanıtlarına bakıldığında Delta değeri (maksimum ve minimum değerler arasındaki fark) en düşük olan faktör göreceli olarak daha az etkiye sahip faktördür. Başka bir deyişle, bu faktörün seviye değerleri arasındaki değişim, yanıtları en az seviyede etkilemektedir. Yapılan deneylere göre en az etkiye sahip faktör 0,172 ve 0,577 değerleri ile A faktörü (hacimce %B₄C oranı) olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, Şekil 2'de sinterleme sonrası ortalama deneysel yoğunluk değeri için ana etki grafiğinde en düşük yoğunluk değerlerini işaret etmektedir. Benzer şekilde, değişken için hesaplanan S/N oranlarının en yüksek olduğu durumları gösteren seviyeler Şekil 2'de verilmektedir. Her bir faktör için en düşük deneysel yoğunluğu ve en yüksek S/N oranını veren seviyeler (ortalama deneysel yoğunluğun en düşük olduğu deney sonucu) içi boş daireler ile gösterilmiştir.

Faktörler arasındaki etkileşimin sinterleme sonrası deneysel yoğunluk üzerindeki etkisinin görülebilmesi için Şekil 3'te verilen iki boyutlu (2D) kontur grafikleri çizdirilmiştir. Takviye oranı-sıkıştırma basıncı etkileşim grafiğine (Şekil 3a) göre %20'lik takviye oranı ve 200 MPa sıkıştırma basıncında, takviye oranı sinterleme sıcaklığı etkileşim grafiğine (Şekil 3b) göre %20'lik takviye oranı ve 600°C sinterleme sıcaklığında ve sıkıştırma basıncı ve sinterleme sıcaklığı etkileşim grafiğine (Şekil 3c) göre de 200 MPa ve 600°C sıcaklıkta en düşük sinterleme sonrası deneysel yoğunluk elde edildiği gözlenmektedir. Ayrıca kontur grafiklerindeki dağılımlar incelendiğinde, sıkıştırma basıncı-sinterleme sıcaklığı faktörlerinin en çok etkileşimde, takviye oranı-sıkıştırma basıncı faktörlerinin ise en az etkileşimde olduğu sonucu elde edilmiştir.

İncelenen literatür çalışmalarında da parçacık takviyeli kompozit numunelerin toz metalurjisi üretiminde değişkenlerin yoğunluk, sertlik ve başka mekanik



Şekil 3. Faktörlerin sinterleme işlemi sonrası ortalama yoğunluk üzerine etkisi (Effect of factors on average density after sintering) of average densities after sintering).

özellikler üzerindeki etkisi Taguchi yöntemi ile araştırılmıştır. Özellikle Taguchi ve Varyans Analizinin birlikte kullanımı ile en iyi yoğunluk ve sertlik gibi mekanik özelliklere sahip kompozit malzemelerin elde edilebileceği ifade edilmiştir [34-37]. Hussain ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında Al₂O₃/Cu kompozitinin sinterleme sonrası deneysel yoğunluğu ve sertliği üzerine toz metalurjisi parametrelerinin etkisini araştırmışlardır. Öğütme süresi, sıkıştırma basıncı, sinterleme süresi ve zamanını değişken olarak belirledikleri çalışmalarında, Gri ilişkiler analizi ile birleştirilmiş Taguchi yöntemini kullanmışlardır. Taguchi'nin L18 ortogonal dizisine dayalı olarak

gerçekleştirdikleri analizlerinde, sıkıştırma basıncının % katkısının diğer ana etkilere kıyasla daha anlamlı (%80,22) olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Al_2O_3/Cu kompozitinin yoğunluğunun ve sertlik değerinin Gri tabanlı Taguchi yöntemi kullanılarak iyileştirildiğini ifade etmişlerdir [36]. Benzer şekilde Kaya ve arkadaşları da SiC takviyeli Al-Mg alaşım ana yapıli kompozitlerin sinter işlemi sonrası yoğunluğu üzerine; takviye oranı, sıkıştırma basıncı, sinterleme sıcaklığı ve süresinin etkisini Taguchi yöntemi ve Varyans Analizi (ANOVA) ile incelemişlerdir. Taguchi'nin L16 dikey dizisini kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmaları sonucunda, ağırlıkça SiC oranının sinterleme işlemi sonrası deneysel yoğunluk üzerine en fazla etkiye sahip değişken olduğunu belirtmişlerdir [37].

3.1. Taguchi Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar için Regresyon Analizi (Regression Analysis for Results from Taguchi Experiments)

Regresyon analizi, amaca en uygun değerlerin tespitinde kullanılan bir analiz tekniğidir. Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi, tahminler yapabilmek için matematiksel bir denklem olarak sunar. Deney verilerini temsil eden en iyi eğriyi bulma işleminde genellikle en küçük kareler yöntemi kullanılır. En küçük kareler yöntemi, hataların kareleri toplamı minimum olacak şekilde bir eğri denklemini bulma esasına dayanmaktadır [38].

Yapılan çalışmada $AlCu-B_4C$ kompozitlerin sinterleme işlemi sonrası yoğunluklarının tahminini gerçekleştirmek amacıyla bir denklem modellenmiştir. Regresyon analizi kullanılarak modellenen denkleme ait değişkenler ise takviye hacim oranı, sıkıştırma basıncı ve sinterleme sıcaklığı olarak ifade edilebilir. Yoğunluk tahmini için elde edilen lineer regresyon denklemi, Eş. 1'de verilmiştir. Buna göre; ρ ham yoğunluk, V hacimce $%B_4C$ oranını, P sıkıştırma basıncı ve T ise sinterleme sıcaklığıdır.

$$\rho = 2,739 - 0,00862V + 000318P - 0,000464T \quad (1)$$

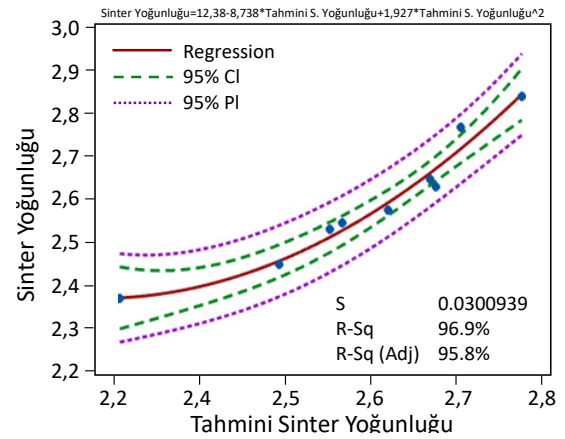
R-sq = 71,70%, R-sq(adj) = 54,73%

Eş. 1 kullanılarak, faktörlerin sayısal değerleri için deney yapmadan tahmini bir yoğunluk değeri elde edilebilir. R-squared (R-sq), veri noktalarının bir regresyon modeline ne kadar iyi uyduğunu gösteren istatistiksel bir ölçüdür. Düzeltilmiş R-squared (R-sq(adj))'de R-squared'e benzer bir ölçüt olmakla birlikte modeldeki bağımsız değişkenlerin sayısını dikkate alır. Çalışmadan bağımsız değişkenlerin sayısı görece düşük belirlendiği için R-sq değeri verilerin uyumunu daha iyi temsil edecektir. Bu açıdan değerlendirildiğinde, R-sq değerlerine göre faktörler arasında orta düzeyde bir ilişki olduğu görülmektedir.

Taguchi deneylerinden alınan sonuçlar ve regresyon analizi kullanılarak, yoğunluk kestirimi yapabilmek için edilen regresyon modeli oluşturulmuştur. Buna göre, sinterleme işlemi sonucu yoğunluk için ikinci dereceden bir ilişki (Eş. 2) elde edilmiştir.

$$12,38 - 8,783 * (\text{tahmini sinter yoğunluğu}) + 1,927 * (\text{tahmini sinteryoğunluğu})^2 \quad (2)$$

Deney sonuçlarından elde edilen ve Şekil 4'te verilen regresyon modeli, deney sonuçlarına ait sinterleme sonrası deneysel yoğunluklarının, %95 güven aralığı içinde olduğunu göstermektedir. Modele göre, mor kesikli çizgiler tahmini değerlerin sınırlarını, yeşil kesikli çizgiler güven aralığını ve kırmızı düz çizgi ise deney sonuçlarının regresyon modelini temsil etmektedir [39]. Modele göre tahmini yoğunluk için R-sq değeri 96,88% olarak elde edilmiştir.



Şekil 4. Deney sonuçlarından tahmini yoğunluk belirlenebilmesi için ikinci dereceden regresyon modeli (Second-order regression model to determine the estimated density from the test results).

4. Sonuçlar (Conclusions)

$Al-10Cu$ ana yapı ve hacimce $%0, 10$ ve $20 B_4C$ parçacık takviyeli kompozit numunelerin, sinterleme sonrası deneysel yoğunluğuna; takviye oranı, sıkıştırma basıncı ve sinterleme sıcaklığının etkisi Taguchi deney tasarımı kullanılarak incelenmiştir. Toz metalürjisi ile hazırlanan kompozit numunelerin deneysel tasarımı için verilen parametre ve seviyelere göre en uygun Taguchi tasarımı olan L9 ortogonal deney tasarımı seçilmiştir. Seçilen deney tasarımına göre analizler yapılmış ve analizler sonucunda, S/N oranı yanıtları incelendiğinde, sıkıştırma basıncının en yüksek etkiye, takviye oranının da görece olarak daha düşük etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. En yüksek etkiye sahip olan sıkıştırma basıncının değişimi ile sonuçlarda belirgin bir şekilde değişimin olduğu gözlemlenmiştir. Deney tasarımına göre ise optimum değere $%20$ parçacık takviye oranı, 200 MPa sıkıştırma basıncı ve $600^\circ C$ sinterleme sıcaklığında ulaşıldığı belirlenmiştir. Taguchi deney tasarımı ve buna uygun yapılan regresyon analizi sonucunda, oluşturulan regresyon modelinin ise $%95$ güven aralığının içinde olduğu sonucu elde edilmiştir.

Kaynaklar (References)

- [1] Chang, Y., Yao, X., Chen, Y., Huang, L., & Zou, D. (2023). Review on ceramic-based composite phase change

- materials: Preparation, characterization and application. *Composites Part B: Engineering*, 254, 110584. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110584>.
- [2] Shabani, M. O., & Mazahery, A. (2012). The GA optimization performance in the microstructure and mechanical properties of MMNCs. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 65(1), 77-83. <https://doi.org/10.1007/s12666-011-0110-9>.
- [3] Mazahery, A., & Shabani, M. O. (2012). Tribological behaviour of semisolid-semisolid compocast Al-Si matrix composites reinforced with TiB₂ coated B₄C particulates. *Ceramics International*, 38(3), 1887-1895. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.016>.
- [4] Shabani, M. O., Mazahery, A., Rahimpour, M. R., & Razavi, M. (2012). FEM and ANN investigation of A356 composites reinforced with B₄C particulates. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 24(2), 107-113. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2011.05.001>.
- [5] Mazahery, A., & Shabani, M. O. (2012). Nano-sized silicon carbide reinforced commercial casting aluminum alloy matrix: Experimental and novel modeling evaluation. *Powder Technology*, 217, 558-565. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.11.020>.
- [6] Yang, Q. S., He, X. Q., Liu, X., Leng, F. F., & Mai, Y. W. (2012). The effective properties and local aggregation effect of CNT/SMP composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(1), 33-38. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.04.027>.
- [7] Kumar, S., & Ghosh, S. K. (2023). Comparative study of airborne particles on new developed metal matrix composite and commercial brake pad materials with ANN and finite element analysis. *Computational Particle Mechanics*, 10(2), 273-287. <https://doi.org/10.1007/s40571-022-00491-9>.
- [8] Chatterjee, A., Sen, S., Paul, S., Roy, P., Seikh, A. H., Alnaser, I. A., ... & Ghosh, M. (2023). Fabrication and characterization of SiC-reinforced aluminium matrix composite for brake pad applications. *Metals*, 13(3), 584. <https://doi.org/10.3390/met13030584>.
- [9] Biyik S. (2019). Investigation of the effect of different process control agents on the production of Cu25W composite powder via ball milling technique. *Gümüşhane University Journal of Science and Technology*, 9(2), 222-228. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.426995>.
- [10] Biyik, S., Arslan, F., & Aydin, M. (2015). Arc-erosion behavior of boric oxide-reinforced silver-based electrical contact materials produced by mechanical alloying. *Journal of Electronic Materials*, 44(1), 457-466. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3399-4>.
- [11] Guler, O., Varol, T., Alver, U., & Biyik, S. (2021). The wear and arc erosion behavior of novel copper based functionally graded electrical contact materials fabricated by hot pressing assisted electroless plating. *Advanced Powder Technology*, 32(8), 2873-2890. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.05.053>.
- [12] Übeyli, M., Balci, E., Sarikan, B., Öztaş, M. K., Camuşcu, N., Yıldırım, R. O., & Keleş, Ö. (2014). The ballistic performance of SiC-AA7075 functionally graded composite produced by powder metallurgy. *Materials & Design*, 56, 31-36. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.092>.
- [13] Ansari, A., Akbari, T., & Pishbijari, M. R. (2023). Investigation on the ballistic performance of the aluminum matrix composite armor with ceramic balls reinforcement under high velocity impact. *Defence Technology*, Article in press. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2023.01.015>.
- [14] Karabulut, Ş., Karakoç, H., Bilgin, M., Canpolat, H., Krolczyk, G. M., & Sarıkaya, M. (2023). A comparative study on mechanical and ballistic performance of functionally graded Al6061 composites reinforced with B₄C, SiC, and Al₂O₃. *Journal of Materials Research and Technology*, 23, 5050-5065. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.116>.
- [15] Saravanan, R., Gnanavel, C., Daniel, S. A. A., Rajesh, S., Kamatchi, T., Anbuhezhiyan, G., & Sreekanth, S. (2023). Analysis of mechanical properties enhancement on composites of AA7175 by multi walled carbon nano tube (MWCNT). *Materials Today: Proceedings*. Article in press. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.788>.
- [16] Ibrahim, T. K., Yawas, D. S., Dan-Asabe, B., & Adebisi, A. A. (2023). Taguchi optimization and modelling of stir casting process parameters on the percentage elongation of aluminium, pumice and carbonated coal composite. *Scientific Reports*, 13(1), 2915. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-29839-8>.
- [17] Mazahery, A., Abdizadeh, H., & Baharvandi, H. R. (2009). Development of high-performance A356/nano-Al₂O₃ composites. *Materials Science and Engineering: A*, 518(1-2), 61-64. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.04.014>.
- [18] Shabani, M. O., & Mazahery, A. (2011). Prediction of wear properties in A356 matrix composite reinforced with B₄C particulates. *Synthetic Metals*, 161(13-14), 1226-1231. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.04.009>.
- [19] Abbasipour, B., Niroumand, B. & Vaghefi, S. M. (2010). Compocasting of A356-CNT composite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(9), 1561-1566. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60339-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60339-3).
- [20] Pérez-Bustamante, R., Pérez-Bustamante, F., Estrada-Guel, I., Licea-Jiménez, L., Miki-Yoshida, M., & Martínez-Sánchez, R. (2013). Effect of milling time and CNT concentration on hardness of CNT/Al₂O₃ composites produced by mechanical alloying. *Materials Characterization*, 75, 13-19. (<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.09.005>).
- [21] Uzun, A., Karakoc, H., Gökmen, U., Cinici, H., & Türker, M. (2016). Investigation of mechanical properties of tubular aluminum foams. *International Journal of Materials Research*, 107(11), 996-1004. <https://doi.org/10.3139/146.111430>.
- [22] Chen, H. S., Wang, W. X., Nie, H. H., Zhou, J., Li, Y. L., Liu, R. F., & Zhang, P. (2018). Microstructure evolution and mechanical properties of B₄C/6061Al neutron absorber composite sheets fabricated by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds*, 730, 342-351. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.312>).
- [23] Gökmen, U. (2016). Fabrication and Characterization of Hot Extruded Hybrid Composites Al 2024 Matrix Reinforced With B₄C/Al₂O₃. *Journal of Polytechnic*,

- 19(4), 445-453. <https://dergipark.org.tr/en/pub/politeknik/issue/33093/368268>.
- [24] Şimşek, İ., Şimşek, D., & Özyürek, D. (2019). The corrosion behaviours in different solutions of B4C reinforcement aluminium matrix composites. *Journal of Boron*, 5(1), 23-28. <https://doi.org/10.30728/boron.659969>.
- [25] Polmear, I. J. (2006). *Light alloys: From traditional alloys to nanocrystals*. Elsevier. ISBN 9780750663717.
- [26] Zolotarevskii, V., Belov, N., Glazoff, M., & Davis, J. (2007). *Casting aluminum alloys*. Elsevier. ISBN 9780080550237.
- [27] Zhou, D., Qiu, F., & Jiang, Q. (2015). The nano-sized TiC particle reinforced Al-Cu matrix composite with superior tensile ductility. *Materials Science and Engineering: A*, 622, 189-193. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.11.006>.
- [28] Zhou, D., Qiu, F., & Jiang, Q. (2014). Simultaneously increasing the strength and ductility of nano-sized TiN particle reinforced Al-Cu matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 596, 98-102. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.12.049>.
- [29] Tian, W. S., Zhao, Q. L., Zhang, Q. Q., Qiu, F., & Jiang, Q. C. (2018). Simultaneously increasing the high-temperature tensile strength and ductility of nano-sized TiCp reinforced Al-Cu matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 717, 105-112. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.069>.
- [30] Zhang, L. J., Qiu, F., Wang, J. G., & Jiang, Q. C. (2015). High strength and good ductility at elevated temperature of nano-SiCp/Al2014 composites fabricated by semi-solid stir casting combined with hot extrusion. *Materials Science and Engineering: A*, 626, 338-341. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.089>.
- [31] Özdemir, İ. (2018). *Fractional factorial design and Taguchi method application on the production of composite material*. (M. Sc. Thesis, Ondokuz Mayıs University) Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 494867).
- [32] Şirvancı, M. (1997). *Kalite için deney tasarımı "Taguchi yaklaşımı"* [Experimental design for quality "Taguchi approach"]. Literatür. ISBN:9789757860877.
- [33] ASTM B962-17. (2017). Standard test methods for density of compacted or sintered powder metallurgy (PM) products using Archimedes' principle. *ASTM International*.
- [34] Vairamuthu, J., Senthil Kumar, A., Stalin, B., & Ravichandran, M. (2020). Optimization of powder metallurgy parameters of TiC-and B4C-reinforced aluminium composites by Taguchi method. *Transactions of the Canadian Society for Mechanical Engineering*, 45(2), 249-261. (<https://doi.org/10.1139/tcsme-2020-0091>).
- [35] Usca, Ü. A., Uzun, M., Kuntoğlu, M., Şap, S., Giasin, K., & Pimenov, D. Y. (2021). Tribological aspects, optimization and analysis of Cu-B-CrC composites fabricated by powder metallurgy. *Materials*, 14(15), 4217. <https://doi.org/10.3390/ma14154217>.
- [36] Hussain, M. Z., Khan, S., & Sarmah, P. (2020). Optimization of powder metallurgy processing parameters of Al2O3/Cu composite through Taguchi method with Grey relational analysis. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 32(4), 274-286. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2019.01.003>.
- [37] Kaya, A., Aslan, M., Yilmaz, N. F., & Kurt, H. (2020). Taguchi Analysis of Apparent Densities of Al-Mg-SiC Composites. *El-Cezeri*, 7(2), 773-780. (<https://doi.org/10.31202/ecjse.695249>).
- [38] Çetin, M. H. (2010). *Investigation of vegetable-based cutting fluids performance in turning*. (M.Sc. Thesis, Gebze Institute of Technology) Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 271585).
- [39] Nas, E., Altan Özbek, N. (2020). Optimization of the machining parameters in turning of hardened hot work tool steel using cryogenically treated tools. *Surface Review and Letters*, 27(5), 1950177. <https://doi.org/10.1142/S0218625X19501774>.



Antimicrobial, antifibrinolytic, enzyme inhibitory and wound healing properties of zinc borate

Rukiye Boran Gulen^{1,*}, Tuba Baygar², Nurdan Saraç³, Semih Ayrikçil⁴, Derviş Yılmaz⁵, Aysel Uğur⁶

¹Aksaray University, Department of Medical Services and Techniques, Medical Laboratory Program, Vocational School of Health Service, Aksaray, 68100, Türkiye

²Muğla Sıtkı Koçman University, Material Research Laboratory, Research Laboratories Center, Muğla, 48000, Türkiye

³Muğla Sıtkı Koçman University, Department of Biology, Faculty of Science, Muğla, 48000, Türkiye

⁴Nuh Naci Yazgan University, Faculty of Dentistry, Department of Oral and Maxillofacial Surgery, Kayseri, 38040, Türkiye

⁵Gazi University, Faculty of Dentistry, Department of Oral and Maxillofacial Surgery, Ankara, 06500, Türkiye

⁶Gazi University, Faculty of Dentistry, Department of Basic Sciences, Section of Medical Microbiology, Ankara, 06500, Türkiye

ARTICLE INFO

Article history:

Received September 28, 2022

Accepted July 28, 2023

Available online December 30, 2023

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1180847

Keywords:

Antifibrinolytic

Antimicrobial

Enzyme inhibition

Wound healing

Zinc borate

ABSTRACT

Boron containing compounds (BCCs) have recently been used for pharmaceutical applications. Zinc, an essential element, is known to be one of the most promising biodegradable metals. The present study was conducted to determine the wound healing properties of zinc borate with its antimicrobial, antifibrinolytic and enzyme inhibitory characteristics. *In vitro* scratch wound healing assay revealed that zinc borate at 0.01 µg/mL concentration stimulated the proliferation of 3T3 fibroblast cells after 24 h of scar formation. The highest enzyme inhibition was observed against collagenase at 1 mg/mL (81.5%). Minimum inhibition concentration (MIC) values were determined as 1 mg/mL and 0.5 mg/mL against *Candida albicans* and *Staphylococcus aureus*, respectively. Zinc borate did not have antifibrinolytic activity at 1, 0.5 and 0.1 mg/mL concentrations. It can be suggested that zinc borate can be used effectively to improve the wound healing process and to prevent the possible wound infections.

1. Introduction

Loss of the integrity of the skin tissue can lead to uncontrolled bleeding, lesions or diseases that can lead to death [1]. While wound is one of the biggest health burdens [2], the delay in wound healing is one of the important therapeutic and economic issues in medicine. Therefore, an effective treatment is needed to reduce costs and mortality.

While healing occurs in four phases in acute wounds, normal progress is impaired in chronic wounds and wound healing may be slow or absent [3]. In addition to the damage and loss of tissue, many internal and external factors affect the success and duration of this repair process [4].

Infection is one of the most important factors that negatively affect the wound healing process. Bacteria of endogenous or exogenous origin can be found in all wounds. However, wound infection occurs with a bacterial localization that exceeds the increase in colonization and immunological reactions, which also develops due to the risk of contamination. As a result, wound healing is also interrupted [5].

Every open wound must be considered contaminated with microorganisms. There is an acute, subacute, or

chronic infection in the open wound. In any case, the infection increases protease, collagenase, esterase, proteins are broken down in the infection medium, cell growth and collagen synthesis are inhibited. Bacteria secrete enzymes that inhibit the healing of the wound. As a result of the overgrowth of bacteria on the wound area, oxygen and nutritonal substances in the environment are depleted; so the wound healing process is seriously impaired.

The biological roles of boron, an essential element, in the human and animal body have not been fully elucidated. However, it is known that boron plays a very important role in calcium metabolism, bone growth, hormone metabolism, immune system, antioxidant defense systems and wound healing [6,7]. It has been reported that boron affects the synthesis and transformation of the extracellular matrix (ECM), which plays a significant role in wound repair by increasing the secretion of collagen, proteoglycans, proteins and TNFα [8]. In addition, boron has antimicrobial activity [9] and low toxicity to mammalian cells [10].

Zinc (Zn) ions, which are found as a trace element in the body, have positive effects in stimulating collagen deposition to accelerate wound healing [11]. In addition to its properties to produce fibroblasts,

*Corresponding author: rukiyeboran_@hotmail.com

stimulate epithelial formation and increased migration of keratinocytes, it also has extraordinary antibacterial and anti-inflammatory abilities [12,13]. Zn can prevent bacterial growth by destroying the cell membrane and disrupting the bacterial biofilm [14].

BCCs (boron containing compounds) can be found in soil and in the plant cell wall in trace amounts [15]. BCCs have been recently used to produce useful products, such as pharmaceuticals [16]. Lately, anticancer products that contain BCCs have also been introduced to the market [17].

The use of BCCs provides new opportunities for discovering new wound healing agents and antimicrobials. To the best of our knowledge, there is no study about the biological characteristics of zinc borate. The aim of the study was to research the wound healing properties of zinc borate with its enzyme inhibition capacity and antifibrinolytic and antimicrobial activities.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Bovine hyaluronidase, *Clostridium histolyticum* collagenase, N-(3-[2-Furyl]-acryloyl)-Leu-Gly-Pro-Ala (FALGPA), porcine pancreatic elastase, sodium hyaluronate, epigallocatechin gallate (EGCG) and N-Succinyl-Ala-Ala-Ala-p-nitroanilide, tricine buffer, acetate buffer, Tris HCl buffer, trypsin inhibitor from soybean, sodium borate, tannic acid, fibrinogen and zinc borate were purchased from Sigma-Aldrich, USA. Sodium hydroxide, calcium chloride, other chemicals and solvents were purchased from Merck Chemical Co., Germany. Dulbecco's modified Eagle's Medium (DMEM), fetal bovine serum, antibiotic-antimycotic solution and Dulbecco's phosphate buffer saline (dPBS) were purchased from PAN BIOTECH, Germany. Culture mediums were purchased from Merck, Germany and Difco, USA.

2.2. Cell Line

NIH-3T3 is a fibroblast cell line that was provided by American Type Culture Collection (ATCC) were delivered in DMEM (Dulbecco's modified Eagle's Medium) supplemented with fetal bovine serum and antibiotic-antimycotic solution at 37°C and in a moistened atmosphere containing 5% CO₂.

2.3. In Vitro Scratch Wound Assay

Fibroblasts were seeded into cell culture dishes to a final density of 75x10⁴ cells/dish and cultured for approximately 48 hours before a wound was created on the cell layer with a micropipette tip. To remove the cellular debris, dishes were washed with Dulbecco's phosphate buffer saline (dPBS). Then, fibroblasts were treated with fresh medium containing zinc borate at final concentrations of 0.01 µg/mL. Control group

was prepared with basal medium. The scratched areas from each cell culture dish were photographed to evaluate the distance between adjacent layers of cells.

2.4. Enzyme Inhibitory Activity

Enzyme inhibitory activity of zinc borate was evaluated using three enzymes; elastase, collagenase and hyaluronidase.

Elastase inhibitory activity was detected in accordance with Lee et al. [18]. Briefly, 25 µL of porcine pancreatic elastase enzyme, 50 µL of Tris-HCl buffer and 50 µL of zinc borate (at 1 mg/mL and 500 µg/mL concentrations, w/v dH₂O) were mixed and incubated at 25°C for 20 min. Thereafter, 125 µL of elastase substrate N-Succinyl-Ala-Ala-Ala-p-nitroanilide was delivered to the mix and again maintained at 25°C for 20 min. After, soybean trypsin inhibitor was added to the mixture and the amount of released p-nitroanilide was determined at 410 nm. Epigallocatechin gallate was used as a reference.

For collagenase inhibitory activity, *Clostridium histolyticum* collagenase was mixed with 25 µL of tricine buffer and 25 µL of zinc borate (at 1 mg/mL and 500 µg/mL concentrations, w/v dH₂O). The mix was pre-incubated for 20 min. Then, N-(3-[2-Furyl]-acryloyl)-Leu-Gly-Pro-Ala was delivered to the reaction, the absorbance was measured immediately at 335 nm for 20 min. The measurement was continued at every minute interval [19]. Epigallocatechin gallate was used as a reference in the study.

In hyaluronidase inhibition, 100 µL of zinc borate at different concentrations (at 1 mg/mL and 500 µg/mL concentrations, w/v dH₂O) was added to bovine hyaluronidase dissolved in acetate buffer and maintained at 37°C for 20 min. After, 100 µL of CaCl₂ was inoculated and incubated for 20 min. Then, sodium hyaluronate was added and incubated for 40 min at 37°C. The mixture was treated with NaOH and sodium borate and, maintained in a hot water bath for 3 min. Thereafter, the mix had cooled to room temperature, 1.5 mL of p-dimethyl aminobenzaldehyde was inoculated and incubated for another 20 min at 37°C. Tannic acid was used as a reference and absorbance was taken at 585 nm [18].

Elastase, collagenase and hyaluronidase enzyme inhibitory experiments were as mean ± Standard Deviation (S.D.) of three parallel measurements (n=3). The data was entered into a Microsoft Excel database.

2.5. Antimicrobial Efficacy

2.5.1. Microorganisms

Staphylococcus aureus ATCC25923 and *Candida albicans* ATCC1023 strains were used to determine the antimicrobial properties of the zinc borate. Nutrient

Broth (NB) and Sabouraud Dextrose Broth (SDB) were used as cultivation mediums for *S. aureus* and *C. albicans*, respectively.

2.5.2. Tube dilution method

Two-fold serial dilutions (20 mg/mL-0.125 µg/mL) of zinc borate (in 1% acetic acid) were added to glass tubes containing Mueller-Hinton Broth (MHB). Then, freshly prepared inoculums were delivered to glass tubes and incubated at 37°C for 24-48 h for *S. aureus*, and 24-48 h at 30°C for *C. albicans*. The minimum inhibition concentration (MIC) was defined as the lowest concentration of zinc borate where no visible growth was observed after 24 h. 1% acetic acid was used as negative control.

For evaluating the minimum lethal concentrations (MLC), 100 µl from each negative test tube were sub-cultured onto Mueller-Hinton Agar (MHA) plate and Sabouraud Dextrose Agar (SDA) plate for *S. aureus* and *C. albicans*, respectively. All experiments were performed in triplicates.

2.6. Antifibrinolytic Activity

The antifibrinolytic activity of the zinc borate was detected using a plasma clot lysis test. A fibrinogen solution was prepared by adding 2 mL of water to 0.04 g fibrinogen. Then, 10 µL of calcium chloride (1 M), 0.5 mL of commercial plasma and 25 µL of fibrinogen solution were transferred to the test tubes. The mixture in the tubes was incubated for 90 min at 37°C and the liquid part was discarded. The clot was washed 3 times with dH₂O and 100 µL of zinc borate (0.1, 0.5 and 1 mg/mL, in 1% acetic acid) was added into the tubes. Streptokinase (30.000 and 15.000 U) and 1% acetic acid were used as positive and negative controls, respectively. After incubation at 37°C for 90 min, the liquid part in the tubes was discarded and the clots were weighed to calculate the percentage of lysis. All experiments were performed in triplicates.

3. Results and Discussion

In vitro scratch assay is a well-developed method to evaluate the migration potential of cells across an artificial wound. Therefore, it is also a tool to assess the cytotoxicity of the compounds [20,21]. The wound healing activity of the zinc borate was determined for changing the migration rate of 3T3 cells and compared with the control group which was only treated with basal medium. The scratched area formed on 3T3 cells was examined using an inverted microscope at 0, 24, 36 and 48 hours (Figure 1). It was observed that zinc borate at 0.01 µg/mL concentration enhanced the wound closure rate after 24h. Similar to the control group, the scratched area was completely healed after 48 hours. The results indicated that zinc borate can be safely used to improve the wound healing and had a marked effect on cell proliferation and migration.

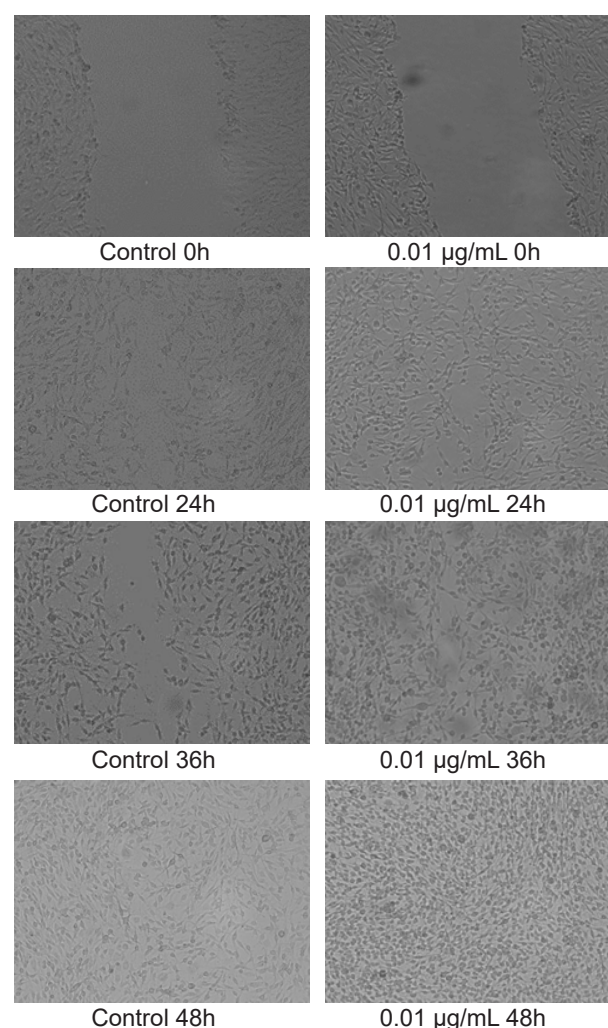


Figure 1. Images of *in vitro* scratch assay for 0-48 hours.

Demirci et al. [6] who studied the effect of sodium pentaborate pentahydrate (NaB) on migratory behavior of mouse embryonic fibroblast cells (NIH-3T3) concluded that the scratches closed remarkably faster in the presence of NaB than in control or gel combination medium (NaB+pluronic). In another study of Demirci et al. [22], they revealed that NaB significantly increased the migration capacity in primary human dermal fibroblasts. Gündoğdu et al. [23] evaluated the effects of boronophenylalanine (BFA) and zinc (Zn) on *in vitro* wound healing model using human dermal fibroblast cells. Similar to the present study, they reported that BFA, Zn, and their combinations increased the proliferation of the fibroblasts after 24 hours of incubation and showed no cytotoxic effect.

Zinc borate showed good elastase and collagenase inhibition at 1 mg/mL concentration. Zinc borate showed elastase inhibition of 43.4±7.09% at 1 mg/mL concentration and 38.6±2.98% at 500 µg/mL concentration, while epigallocatechin gallate used as control showed 47±7.94% enzyme inhibition at 100 µg/mL concentration. Again, zinc borate showed 81.5±4.82% collagenase inhibition at 1 mg/mL concentration, while this inhibition was 16.9±5.51% at 500 µg/mL concentration. In the study, hyaluronidase

Table 1. Inhibitions of elastase, collagenase and hyaluronidase of zinc borate and positive controls.

Test samples	Concentration	Elastase inhibitions %	Collagenase inhibitions %	Hyaluronidase inhibitions %
Zinc borate	1 mg/mL	43.4±7.09	81.5±4.82	17.6±8.49
	500 µg/mL	38.6±2.98	16.9±5.51	11.3±4.16
Epigallocatechin gallate	100 µg/mL	47±7.94	20.4±3.09	NT*
Tannic acid	100 µg/mL	NT*	NT*	30.8±1.39

*NT: Not Tested.

inhibition of zinc borate was determined as 17.6±8.49% for 1 mg/mL and 11.3±4.16% for 500 µg/mL (Table 1).

Zn is an essential element in humans and an essential nutrient required for numerous biological activities. Its deficiency can cause many system dysfunctions, as well as delay wound healing. It has been determined that many biochemical and molecular events in wound repair can be accelerated by the addition of zinc ions [24]. Similarly, boron is an element that is effective in the wound healing process [25]. Boron compounds are known to remarkably enhance proliferation, migration, gene expression levels and growth factor in dermal cells [25,26].

It is important to maintain a balance between decomposition and ECM synthesis in wound healing. Extreme degradation of the newly formed ECM has been found to be associated with non-healing wounds. Components with anti-hyaluronidase, anti-collagenase and anti-elastase properties can increase the amount of hyaluronan, elastin and collagen in the extracellular matrix (ECM) by preventing matrix degradation [27]. Although the effect of zinc borate on these enzymes has not been determined before, peptidic boric acid compounds from tetrahedral borates are known to bind covalently to the active sites of serine proteases such as elastase [28]. In a study of Nzietchueng et al. [8], it was reported that boron directly inhibited elastase and alkaline phosphatase activities of human fibroblasts but did not have a direct effect on trypsin-like and collagenase activities. They concluded that, part of the boron effect on wound healing may be via synthesis of cytokines involved in wound healing, or via generation of free radicals (or other compounds) and activation of transcription factors.

Table 2. Minimal inhibitory concentration (MIC) and minimal lethal concentration (MLC) of zinc borate.

	<i>S. aureus</i> ATCC25923	<i>C. albicans</i> ATCC1023
MIC	0.5 mg/mL	1 mg/mL
MLC	10 mg/mL	>10 mg/mL

MIC values of zinc borate were determined by tube dilution method. MIC value of zinc borate against *C. albicans* was determined as 1 mg/mL, it was determined as 0.5 mg/mL against *S. aureus* (Table 2). MLC of zinc borate against *S. aureus* was determined as 10 mg/mL while this value was >10 mg/mL against

C. albicans (Table 2). There are some studies about the antimicrobial potential of boron compounds in the literature [29-31]. Yılmaz [29] reported the MICs of boric acid as 7.60 mg/mL, 7.60 mg/mL and 3.80 mg/mL; against *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *S. aureus*, respectively. Argın et al. [32] indicated that biodegradable gelatin films incorporated with disodium octaborate can be used as an antimicrobial packaging material. Dembitsky and Srebnik [33] reported that carboxyboranes have hypolipidemic, anticancer and antifungal activities. Jabbour et al. [34] who investigated the antibacterial activities of oxazaborolidines resulted that these compounds have remarkable antibacterial activity against *Streptococcus mutans*. Ugur et al. [35] who studied the antioxidative and mutagenic properties of zinc borate reported that zinc borate had moderate total antioxidant and hydroxyl (H₂O₂) scavenging activities besides having moderate antimutagenic potential.

It was determined that zinc borate did not have any antifibrinolytic activity at 1, 0.5 and 0.1 mg/mL concentrations (Table 3). The antifibrinolytic agents prevent the breakdown of fibrin, the main protein in blood clots. They can be used to help prevent or control bleeding during or after surgery or after a traumatic injury. They are also useful for preventing clot disruption in areas rich in fibrinolytic activity, including the nasal cavity, oral cavity, and female reproductive system.

Table 3. Antifibrinolytic activity of of zinc borate.

Test samples	Concentration	Antifibrinolytic activity
Streptokinase	15000 U	52.8
	30000 U	84.3
Zinc borate	0.1 mg/mL	
	0.5 mg/mL	NT
	1 mg/mL	
Acetic acid (1%)	-	NT

NT: Not Tested.

4. Conclusions

The present study was conducted to evaluate the antimicrobial, antifibrinolytic, enzyme inhibitory and wound healing properties of zinc borate. Similar to most of the boron containing compounds, it was revealed that zinc borate has antimicrobial properties

against pathogenic microorganisms. Among the tested concentrations, the highest enzyme inhibition capacity of zinc borate was determined against collagenase, an enzyme which plays a significant role in the wound repair process. Besides, zinc borate has the ability to stimulate the normal fibroblast at low doses. On the other hand, zinc borate did not have antifibrinolytic activity. The results of the study indicated that zinc borate can promote the wound healing process by accelerating the migration and proliferation of fibroblasts, inhibiting the enzymes related to wound healing and prevent wound infections.

Acknowledgement

This study is a part of PhD thesis of Semih Ayırkıl and was presented at the "The 4th International Symposium on Euroasian Biodiversity, July 03-06, 2016, Kiev, UKRAINE" as a poster presentation titled "A new strategy for alveolitis treatment: zinc borate and its antimicrobial and wound healing potential".

References

- [1] Balbino, C. A., Pereira, L. M., & Curi, R. (2005). Mechanisms involved in wound healing: A revision. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 41, 27-51. <https://doi.org/10.1590/S1516-93322005000100004>.
- [2] Chen, H. L., Chen, X. Y., & Wu, J. (2012). The incidence of pressure ulcers in surgical patients of the last 5 years: A systematic review. *Wounds*, 24(9), 234-41. PMID: 25874704.
- [3] Williamson, D., & Harding, K. (2010). Wound healing. *Medicine*, 32(12), 4-7. <https://doi.org/10.1383/medc.32.12.4.55399>.
- [4] Guo, S., & Di Pietro, L. A. (2010). Factors affecting wound healing. *Journal of Dental Research*, 89(3), 219-229. <https://doi.org/10.1177/0022034509359>.
- [5] Edwards, R., & Harding, K. G. (2004). Bacteria and wound healing. *Current Opinion in Infectious Diseases*, 17(2), 91-96.
- [6] Demirci S., Doğan, A., Karakuş, E., Halıcı, Z., Topçu A., Demirci, E., & Sahin, F. (2015). Boron and poloxamer (F68 and F127) containing hydrogel formulation for burn wound healing. *Biological Trace Element Research*, 168, 169-180. <https://doi.org/10.1007/s12011-015-0338-z>.
- [7] Kuru, R., Kurt Mutlu, E., Cempel, E., Belentepe Celik, S., & Yarat, A. (2018). Evaluation of dietary boron in terms of health: A retrospective study. *Clinical and Experimental Health Sciences*, 8(4), 296-300. <https://doi.org/10.5152/clinexphealthsci.2018.955>.
- [8] Nzietchueng, R. M., Dousset, B., Franck, P., Benderdour, M., Nabet, P., & Hess, K. (2002). Mechanisms implicated in the effects of boron on wound healing. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 16(4), 239-244. [https://doi.org/10.1016/S0946-672X\(02\)80051-7](https://doi.org/10.1016/S0946-672X(02)80051-7).
- [9] Borokhov, O., & Schubert, D. (2007). New Biocides Development. In P. C. Zhu (Ed.), *Antimicrobial Properties of Boron Derivatives* (pp. 412-435). ACS Symposium Series, 967. <https://doi.org/10.1021/bk-2007-0967>.
- [10] Sezen, Y., Aylin, U., Cemiloglu Ulker, O., & Duydu, Y. (2016). Protective effect of boric acid on oxidative DNA damage in Chinese hamster lung fibroblast V79 cell lines. *Cell Journal*, 17(4), 748-754. <https://doi.org/10.22074/CELLJ.2016.3847>.
- [11] Cao J., Zhu, W., Shen, A. G., & Hu, J. M. (2022). Rational synthesis of three-layered plasmonic nanocomposites of copper sulfide/gold/zinc-doped Prussian blue analogues for improved photothermal disinfection and wound healing. *Journal of Colloid and Interface Science*, 610(15), 621-633. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.108>.
- [12] Thompson, C. B., Wiemken, T. L., & Brown, T. S. (2017). Effect of postoperative dressing on excisions performed on the leg: A comparison between zinc oxide compression dressing versus standard wound care. *Dermatologic Surgery*, 43, 1379-1384. <https://doi.org/10.1097/DSS.0000000000001209>.
- [13] Wang, Y., Ying, T., Li, J., Xu, Y., Wang, R., Ke, Q., & Lin, K. (2020). Hierarchical micro/nanofibrous scaffolds incorporated with curcumin and zinc ion eutectic metal organic frameworks for enhanced diabetic wound healing via antioxidant and anti-inflammatory activities. *Chemical Engineering Journal*, 402, 126273-126286. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126273>.
- [14] Malini, M., Thirumavalavan, M., Yang, W. Y., Lee, J. F., & Annadurai G. (2015). A versatile chitosan/ZnO nanocomposite with enhanced antimicrobial properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 80, 121-129. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.06.036>.
- [15] Pizzorno, L. (2015). Nothing boring about boron. *Integrative Medicine*, 14(4), 35-48. PMID: PMC4712861.
- [16] Farfán-García, E. D., Castillo-Mendieta, N. T., Ciprés-Flores, F. J., Padilla-Martínez, I. I., Trujillo-Ferrara, J. G., & Soriano-Ursúa, M. A. (2016). Current data regarding the structure-toxicity relationship of boron-containing compounds. *Toxicology Letters*, 258, 115-125. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2016.06.018>.
- [17] Das, B. C., Thapa, P., Karki, R., Schinke, C., Das, S., Kambhampati, S., & Evans, T. (2013). Boron chemicals in diagnosis and therapeutics. *Future Medicinal Chemistry*, 5(6), 653-676. <https://doi.org/10.4155/fmc.13.38>.
- [18] Lee, K. K., Kim, J. H., Cho, J. J., & Choi, J. D. (1999). Inhibitory effects of 150 plant extracts on elastase activity, and their anti-inflammatory effects. *International Journal of Cosmetic Science*, 21, 71-82. <https://doi.org/10.1046/j.1467-2494.1999.181638.x>.
- [19] Barrantes, E., & Guinea, M. (2003). Inhibition of collagenase and metalloproteinases by aloins and aloe gel. *Life Sciences*, 72, 843-850. [https://doi.org/10.1016/S0024-3205\(02\)02308-1](https://doi.org/10.1016/S0024-3205(02)02308-1).
- [20] Liang, C. C., Park, A. Y., & Guan, J. L. (2007). In vitro scratch assay: a convenient and inexpensive method for analysis of cell migration in vitro. *Nature Protocols*, 2(2), 329-333. <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.30>.
- [21] Babu, M., Jerard, C., Michael, B. P., Suresh, S.,

- & Ramachandran, R. (2018). Mesoporous silica loaded caffeine inhibits inflammatory markers in lipopolysaccharide-activated rat macrophage cells. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 8(12), 124-131. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2018.81214>.
- [22] Doğan, A., Demirci, S., Çağlayan, A. B., Kılıç, E., Günal, M. Y., Uslu, Ü., & Şahin, F. (2014). Sodium pentaborate pentahydrate and pluronic containing hydrogel increases cutaneous wound healing in vitro and in vivo. *Biological Trace Element Research*, 162, 72-79. <https://doi.org/10.1007/s12011-014-0104-7>.
- [23] Gundogdu, G., Nalci, K. A., Ugur Kaplan, A. B., Gundogdu, K., Demirci, T., Demirkaya Miloglu, F., & Cetin, M. (2022). The evaluation of the effects of nanoemulsion formulations containing boron and/or zinc on the wound healing in diabetic rats. *The International Journal of Lower Extremity Wounds*, 21(4), 492-501. <https://doi.org/10.1177/1534734620961892>.
- [24] Lansdown, A. B. G., Mirastschijski, U., Stubbs, N., Scanlon, E., & Agren, M. S., (2007). Zinc in wound healing: Theoretical, experimental, and clinical aspects. *Wound Repair Regen*, 15(1), 2-16. <https://doi.org/10.1111/j.1524-475X.2006.00179.x>.
- [25] Demirci, S., Doğan, A., Aydın, S., Dülger, E. Ç., & Şahin F. (2016). Boron promotes streptozotocin-induced diabetic wound healing: roles in cell proliferation and migration, growth factor expression, and inflammation. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 417(1-2), 119-133. <https://doi.org/10.1007/s11010-016-2719-9>.
- [26] Doğan, A., Demirci, S., Bayir Y., Halici, Z., Karakus E., Aydın A., ... & Sahin F. (2014). Boron containing poly-(lactide-co-glycolide) (PLGA) scaffolds for bone tissue engineering. *Materials Science & Engineering. C, Materials For Biological Applications*, 44, 246-53. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.08.035>.
- [27] Ghimeray, A. K., Jung, U. S., Lee, H. Y., Kim, Y. H., Ryu, E. K., & Chang, M. S. (2015). In vitro antioxidant, collagenase inhibition, and in vivo anti-wrinkle effects of combined formulation containing Punica granatum, Ginkgo biloba, Ficus carica, and Morus alba fruits extract. *Clinical, Cosmetic and Investigational Dermatology*, 8, 389-396. <https://doi.org/10.2147/CCID.S80906>.
- [28] Snow, R. J., & Bachovchin, W. W. (1995). Boronic acid inhibitors of dipeptidyl [peptidase IV: a new class of immunosuppressive agents. *Advanced Medicinal Chemistry*, 3, 149-177. [https://doi.org/10.1016/S1067-5698\(06\)80006-4](https://doi.org/10.1016/S1067-5698(06)80006-4)
- [29] Yilmaz, M. T. (2012). Minimum inhibitory and minimum bactericidal concentrations of boron compounds against several bacterial strains. *Turkish Journal of Medical Sciences*, 42(Sup. 2), 1423-1429. <https://doi.org/10.3906/sag-1205-83>.
- [30] Soares, M. M. S. R., & Cury, A. E. (2001). In vitro activity of antifungal and antiseptic agents against dermatophyte isolates from patients with tinea pedis. *Brazilian Journal of Microbiology*, 32(2), 130-134. <https://doi.org/10.1590/S1517-83822001000200012>.
- [31] Benkovic, S. J., Baker, S. J., Alley, M. R. K., Woo, Y. H., Zhang, Y. K., Akama, T., & Shapiro, L. (2005). Identification of borinic esters as inhibitors of bacterial cell growth and bacterial methyltransferases, CcrM and MenH. *Journal of Medicinal Chemistry*, 48(23), 7468-7476. <https://doi.org/10.1021/jm050676a>.
- [32] Argin, S., Gülerim, M., and Şahin, F. (2019). Development of antimicrobial gelatin films with boron derivatives. *Turkish Journal of Biology*, 43(1), 47-57. <https://doi.org/10.3906/biy-1807-181>.
- [33] Dembitsky, V. M., & Srebnik, M. (2003). Synthesis and biological activity of α -aminoboronic acids, amine-carboxyboranes and their derivatives. *Tetrahedron*, 59(5), 579-593. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(02\)01618-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(02)01618-6).
- [34] Jabbour, A., Steinberg, D., Dembitsky, V. M., Moussaieff, A., Zaks, B., & Srebnik, M. (2004). Synthesis and evaluation of oxazaborolidines for antibacterial activity against Streptococcus mutans. *Journal of Medicinal Chemistry*, 47(10), 2409-2410. <https://doi.org/10.1021/jm049899b>.
- [35] Ugur, A., Ceylan, O., Boran, R., Ayrikcil, S., Saraç, N., & Yilmaz, D. (2019). A new approach for prevention the oxidations and mutations: Zinc borate. *Journal of Boron*, 4(4), 196-202. <https://doi.org/10.30728/boron.573718>.



Synthesis and characterization of transition metal complex cationed heptaborate structures

Ahmet Genç¹, Dursun Ali Köse^{1,*}, Onur Şahin²

¹Hitit University, Department of Chemistry, Ulukavak, Çorum, 19100, Türkiye

²Sinop University, Faculty of Health Sciences, Occupational Health And Safety Department, Sinop, 57000, Türkiye

ARTICLE INFO

Article history:

Received May 2, 2023

Accepted July 25, 2023

Available online December 30, 2023

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1291141

Keywords:

Borates

Borates with metal cations

Boron chemistry

Cyclic borates

Heptaborate

ABSTRACT

In recent years, interest in the study of cyclic borate structures (hexaborate, heptaborate, etc.), which draws attention due to their piezoelectric properties, has increased. In the scope of our study, heptaborate rings using the transition metal cation coordination compound as cation were synthesized and tried to be structurally characterized by elemental analysis, melting point determination, FT-IR, TGA/DTA analysis, UV analysis, powder x-ray diffraction (P-XRD) analysis methods. The presence of the cationic coordination sphere in the structures was determined by the stretching vibrations of $\nu(-M-N)_{phen}$ and $\nu(-M-N)_{pyrd}$ observed in the infrared spectra. -OH peaks of characteristic B-OH bonds of heptaborate rings and sharp asymmetric and symmetric stretching vibrations were detected confirming the presence of trigonal borate molecule in the rings. Due to the similar thermal decomposition properties of the molecules, it was determined that the hydrated waters that precipitated out of the coordination sphere in all structures moved away from the structures in a single step. As the second degradation step of heptaborate salt structures, the presence of water in amounts attributable to the removal of -OH groups in borate rings as water vapor in all structures was calculated. It has been observed that this degradation step occurs in a single step in all structures and the relevant experimental theoretical mass losses are compatible with each other. Combustion degradation of organic ligands was observed as the final degradation step of the heptaborate salt structures with metal cation complexes. While peaks belonging to heptaborate rings were observed from the recorded powder x-ray diffraction patterns, electronic transition data also supported that the metal cation complex was in octahedral geometry.

1. Introduction

Borates are mostly classified as hydrated metal borates or solvo mixed metaloxides. The structural features of only about 100 of the 200 borate minerals found are known [1,2]. Some synthesized borate structures reveal dissociated, cleaved borate or polyborate anions. However, most of them release condensed anions that form chains, layers and networks. In studies, it has been determined that the counter metal cations of boroxol (B_3O_3) are a structure that affects Lewis acidity at different levels. However, it has been determined that boric acid in borate structures is in a tetrahedral coordination position with strong Lewis acidic properties [2-6]. Boron-oxygen containing compounds have many uses in the industrial field due to various structural aspects. Polyborate-containing compounds are used in the manufacture of non-linear optical materials as well as luminescent materials and lithium electrode batteries. Due to their thermal properties, interest in studies on polyborate compounds in both industrial and academic fields

has increased [7-15]. Among the borate compounds obtained as a result of laboratory studies, there are also anionic pentaborate and hexaborate salts in the form of non-metallic structures with complementary cations. Structural characterizations of some of these borate structures without metal cations were made and $[B_3O_3(OH)_4]$, $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$, $[B_5O_6(OH)_4]$, $[B_7O_9(OH)_5]^{2-}$, $[B_9O_{12}(OH)_6]^{3-}$, $[B_{14}O_{20}(OH)_6]^{4-}$ and $[B_{15}O_{20}(OH)_8]^{3-}$ [16-19]. The chemical interaction tendencies of compounds with metal cations with borate anions are different from compounds without metal cations. Compared to spherical metal cations, non-spherical metal cation-free cationic compounds behave differently in terms of gaining electrons from the oxygen atom and making H-bonds [20,21]. Steric and electronic factors also significantly affect the structure of metal cation-free borate compounds. For example, while the metal cation-free borate structures, ammoniumboride $\{[NH_4]_3[B_{15}O_{20}(OH)_8] \cdot 4H_2O\}$ and larderite $\{[NH_4][B_5O_7(OH)_2] \cdot H_2O\}$ have anionic borate structures paired with the ammonium cation. Polyborate systems

*Corresponding author: dalikose@hitit.edu.tr

obtained from compounds containing amine groups such as guanidinium and imidazolium are metal cation-free borate compounds containing $[B_9O_{12}(OH)_6]^{3-}$ nonaborate anion [2,13,22].

Two different borate compounds synthesized without metal cation $[(CH_3NH_3)_4][B_{14}O_{20}(OH)_6]$ and with metal cation $[Zn(en)_2[B_7O_{10}(OH)_3]]$ are molecules constructed with different B_7 (heptaborate ring) species [23]. $[Cu(C_{12}H_8N_2)_2(C_2H_3O_2)][B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_3BO_3 \cdot H_2O$ and $[Ni(C_{12}H_8N_2)_2(H_2O)_2] \cdot (B_7O_9(OH))$ synthesized as polyoxoborate and can be examples of pentaborate and heptaborate structures with metal cations formulated structures were characterized in another study [24].

Single crystals of three different oxidopolyborate salts with the formulas $[Co(NH_3)_6]_2[B_4O_5(OH)_4]_3 \cdot 11H_2O$, $[Ni(phen)_3][B_7O_9(OH)_5] \cdot 9H_2O$ and $[Zn(dac)_2(H_2O)_2][B_7O_9(OH)_5] \cdot H_2O$ were formed, yielding anhydrous borate residues such as CoB_6O_{10} , NiB_7O_{11} and ZnB_7O_{11} by thermal decomposition and structural was scrutinized [25].

The properties of crystalline hydrated polyborate salt structures containing co-polyborate anions synthesized with cationic metal complexes or organic cations were investigated. The salt structures described by Clark, Christ, and Burns were studied between 2000 and 2015 and describe the synthesis approaches and physical and spectroscopic properties of polyborate salts with three different methods such as hydrothermal, solvothermal, and flow methods [26]. Metal borate halides containing halogen anions (F, Cl, Br or I) in their structures are also considered as high performance nonlinear optical (NLO) materials. Borate structures containing halogen anions form numerous metal borate halides in anionic structures ranging from 0D clusters, 1D chains, 2D layers and 3D meshes. NLO material properties are considered to be the most prominent features of cyclic borate anions [27].

In the present study, cyclic heptaborate anions were synthesized using their complex structures containing transition metal cations (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) as stabilizing cations. The structures were characterized using elemental analysis, melting point determination, FT-IR, TGA/DTA analysis, Solid-state UV-vis spectroscopy, P-XRD methods.

2. Experimental Studies

2.1. Synthesis of Metal Heptaborate Structure

1 mmol metal acetate (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) salts prepared in 50 mL aqueous solution were first mixed with 9 mmol boric acid solution with the one prepared in 50 mL water. 4 mmol of 1,10-phenanthroline and 4 mmol of pyridine ligands were added to the total solution, which was stirred on a magnetic stirrer for about 30 minutes, and the final solution was refluxed at $80^\circ C$ on a heated magnetic stirrer for 72 hours. The complex solution, which was transferred to a beaker after reflux, was kept for 5 hours by adding distilled water on top of it to maintain the total solution amount, on a heated magnetic stirrer at $60^\circ C$, with continuous stirring to evaporate the acetic acid in the environment. After the sharp smell of acetic acid disappeared, the beaker was closed with parafilm and the final solution was allowed to crystallize. After approximately 30 days, the walls of the beaker and the crystals that precipitated adhered to the bottom of the beaker were filtered off with a vacuum system and stored for analysis (Figure 1).

2.2. Characterization Studies

C, H, N contents were determined by an CHNS-932 LECO model analytical instrument. Water contents were determined thermogravimetrically. Melting points were determined by an Electrothermal 9100 model instrument. Thermal analyses (TGA, DTA) were performed by the Shimadzu DTG-60H system, in dynamic nitrogen atmosphere (100 mL/min) at a heating rate of $10^\circ C/min$, in platinum crucibles as sample vessel, using $-Al_2O_3$ as reference. FTIR spectra were measured in the $450-4000\text{ cm}^{-1}$ range with a Perkin-Elmer Spectrum One instrument by using the KBr pellet technique. Powder x-ray diffraction patterns were recorded with the Rigaku Ultima-IV model device. For solid state UV-vis visible region spectra, solid state UV-Vis studies were carried out in the range of 200-900 nm with Shimadzu brand UV-3600 UV-VIS NIR Spectrophotometer device. Magnetic susceptibility measurements were determined on the Sherwood Scientific MXI model magnetic balance (Gouy Method) using the $Hg[Co(SCN)_4]$ reference at room temperature.

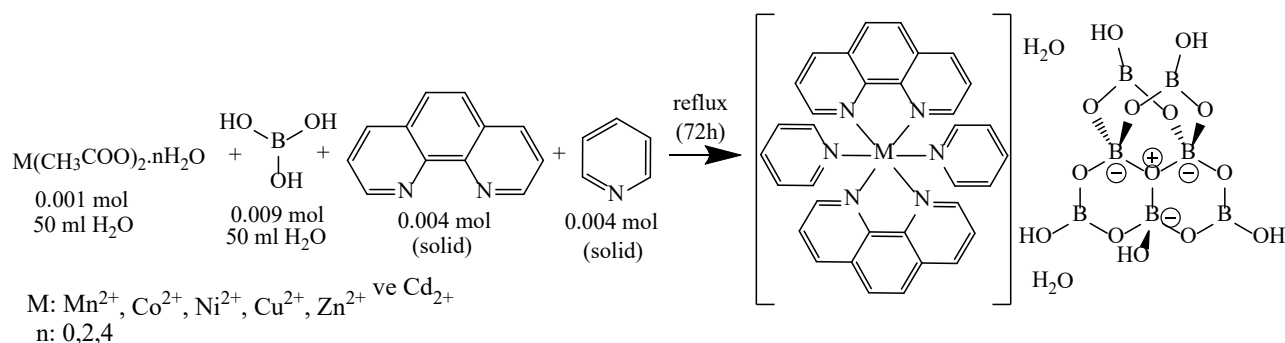


Figure 1. Synthesis reaction of heptaborate structures with metal complex cations.

3. Characterisation

3.1. Elemental Analysis

Chemical composition analyzes of heptaborate salt structures of synthesized transition metal cation complexes were carried out. In addition, magnetic susceptibility and melting point values in Bohr magnetons were determined in order to determine the transition metal-based magnetic properties of metal cation complexes and to determine the number of single-electron orbitals they contain in their final orbits. The suitability of experimental and theoretical results supports the accuracy of the proposed molecular formulas. The results obtained are given in Table 1. It is thought that some deviations in the values are caused by organic and inorganic residues attached to the structure while heptaborate salts are synthesized. According to stoichiometric mole ratios, the maximum amount of substance that can be obtained with the starting materials was accepted as 100% theoretical yield and the % yield calculations were carried out for each synthesis by proportioning it with the actual yield obtained experimentally from the reactions. In addition, according to these values, we can say that while the molecule with the highest efficiency is the heptaborate salt structure containing the zinc complex, compound **V** with 68%, the compound with the lowest efficiency is the heptaborate salt containing the cadmium complex, the molecule **VI** with 52%.

The heptaborate salt with the highest melting point at 229°C is the heptaborate salt with Co(II) metal cation complex, compound no. **II**, while the pentaborate salt with the lowest melting point is the Ni(II) metal cation, compound no. **III**, at 130°C. complex heptaborate salt.

3.2. Infrared Analysis

The FT-IR spectra of heptaborate salt structures

of manganese, cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium cation complexes containing neutral 1,10-phenanthroline and pyridine ligands are given in Figure 2. It is confirmed that the infrared spectra are also very similar due to the similarity of the structural properties of the molecules. Some important bond stress bending vibrations of heptaborate salt molecules are also summarized in Table 2. The -OH stretching vibrations, which are generally thought to originate from the hydrated water in the structures, appear as a broad and wide peak between 3600-3550 cm⁻¹ and 2900 cm⁻¹. It was observed that the -OH stretching vibrations of the B-OH bond in the heptaborate structure appeared as sharp peaks in the

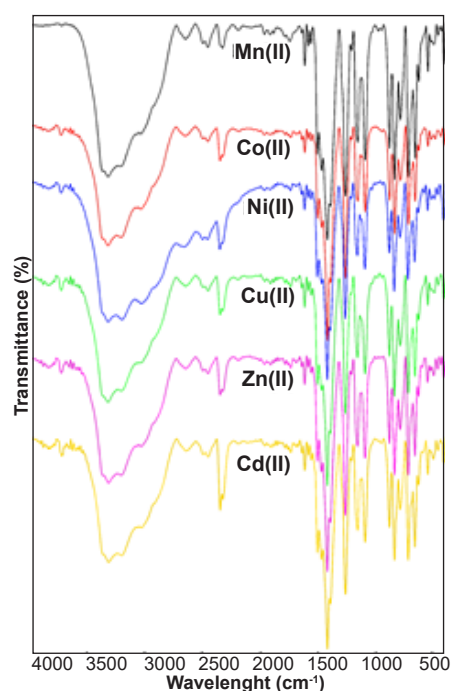


Figure 2. Infrared spectra of heptaborate structures with transition metal complex cations.

Table 1. Significant infrared peaks of heptaborate structures with transition metal complex cations.

Complexes	MW (g/mol)	Yield (%)	Chemical Analysis (%)			Colour	μ_{eff}	Decomp. Temp. (°C)
			Exp.	(Theo.)				
			C	H	N			
$[\text{Mn}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{B}_7\text{MnN}_6\text{O}_{16}$ (I)	914.29	58	44.97 (44.63)	3.45 (3.83)	9.24 (9.19)	Pale white	4.77	218
$[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{B}_7\text{CoN}_6\text{O}_{16}$ (II)	918.28	61	44.72 (44.43)	3.32 (3.81)	9.10 (9.15)	Orange	3.16	229
$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{B}_7\text{NiN}_6\text{O}_{16}$ (III)	918.04	59	44.95 (44.44)	3.27 (3.81)	9.09 (9.15)	Lilac	2.13	130
$[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{B}_7\text{CuN}_6\text{O}_{16}$ (IV)	922.90	62	43.94 (44.21)	4.12 (3.79)	9.03 (9.10)	Light blue	1.39	219
$[\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{B}_7\text{ZnN}_6\text{O}_{16}$ (V)	924.73	68	43.87 (44.12)	4.19 (3.79)	9.16 (9.09)	Light yellow	dia.	221
$[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{B}_7\text{CdN}_6\text{O}_{16}$ (VI)	971.76	52	41.62 (41.99)	3.93 (3.60)	8.71 (8.65)	Pale pink	dia.	217

region of approximately 3334-3331 cm^{-1} .

$\nu(\text{C}=\text{N})$ stretching vibrations, which can be attributed to the 1,10-phenanthroline and pyridine ligands in the structure of metal cation complexes that serve as the stabilizing cations of the molecules, were observed at approximately 2360-2357 cm^{-1} and 2337-2331 cm^{-1} regions for all structures, respectively. In addition, stretching vibrations $\nu(\text{C}=\text{C})$ of aromatic rings of organic ligands were also observed as multiple peaks of moderate and weak intensity in the range of 1753-1745 cm^{-1} and 1478-1453 cm^{-1} . Bending vibrations of $\nu(\text{C}=\text{C})$ and $\nu(\text{C}-\text{C})$ aromatic rings showed themselves in the range of 887-665 cm^{-1} as medium and high intensity sharp peaks. Asymmetric and symmetric stretching vibrations $\nu(-\text{B}-\text{O})_{\text{BO3asym}}$ and $\nu(-\text{B}-\text{O})_{\text{BO3sym}}$, proving the existence of four trigonal borate molecules in the heptaborate ring structure, in the 1427-1426 cm^{-1} and 1403-1402 cm^{-1} regions for all heptaborate structures, respectively, observed as sharp peaks. Asymmetric and symmetrical $\nu(-\text{B}-\text{O})_{\text{BO4asym}}$ ve $\nu(-\text{B}-\text{O})_{\text{BO4sym}}$ stretching vibrations, which can be attributed to the anionic three tetrahedral borate structures in the heptaborate ring structure, were also detected at approximately 1166-1164 cm^{-1} and 1099-1098 cm^{-1} regions. The fact that the stress vibrations attributed to the trigonal and tetragonal $\nu(-\text{B}-\text{O})$ groups in all metal cation complexes are close to each other supports that the polyborate derivative in all structures has the same structure.

In addition, the stretching vibration of the B-O bond is expected to be observed in the range of 1380-1310 cm^{-1} in non-polyborate boroxide compounds [14,17,28,29]. However, in polyborate derivatives (pentaborate, hexaborate or heptaborate) where B-O-B bonding is prominent, the stretching peak of this bonding has been determined to shift up to the range of 1270-1220 cm^{-1} [18,19]. In the synthesized heptaborate molecules, the stretching vibration attributable to this binding was observed to be around 1271-1269 cm^{-1} for all structures. Stretching vibrations indicating the bindings that may indicate the presence of metal-ligand bonding, which forms the structure of

metal cation complexes, were also observed in the $\nu(-\text{M}-\text{N})_{\text{phen}}$ region of approximately 555-552 cm^{-1} for the bidentate ligand 1,10-phenanthroline. For the monodentate coordinated pyridine ligand, $\nu(-\text{M}-\text{N})_{\text{pyrd}}$ appeared at approximately 504-493 cm^{-1} regions.

3.3. Thermal Analysis

The thermal degradation diagrams of heptaborate salt structures are shown in Figure 3, and the data summarizing the degradation steps formed from the thermal analysis curves are summed up in Table 3.

The thermal degradation diagrams of heptaborate structures with cation metal complexes are similar depending on their iso-structure properties. For all structures, thermal decompositions begin with the separation of two hydrated waters, which are outside the coordination ring and related to the main structure by Vander-Wals interactions. After this degradation stage, which takes place in the range of approximately 56-130 $^{\circ}\text{C}$, the second decomposition step, in which the heptaborate ring dehydrates, takes place. For all structures, the -OH groups of heptaborate rings are thought to be removed in the decomposition that takes place in the temperature regions of 126-175 $^{\circ}\text{C}$ and indicates the removal of 5/2 units of H_2O . The compatibility of the experimental and theoretical weight loss calculations in all structures supports the relevant degradation product. As the final degradation step of heptaborate structures, the degradation of organic ligands of the cationic metal complex can be shown. It has been determined that this degradation step generally starts at 150 $^{\circ}\text{C}$ levels and ends at 955 $^{\circ}\text{C}$ levels for all structures. The organic ligands 1,10-phenanthroline and pyridine derivatives burned away from the structures in the respective degradation step, and it was interpreted that the experimental and theoretical weight loss amounts were compatible. It was approved by powder x-ray diffraction analysis that oxides of the respective metal cations and residues of boron oxide remained in the reaction cup as final degradation products of heptaborate salt structures. The fact that the theoretical residue calculations for

Table 2. Significant infrared peaks of heptaborate structures with transition metal complex cations.

Gruplar	Mn(II)	Co(II)	Ni(II)	IV	V	VI
$\nu(\text{-OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3550-2900	3550-2900	3550-2900	3500-2900	3600-2900	3600-2900
$\nu(\text{-OH})_{\text{B-OH}}$	3332	3332	3332	3334	3331	3332
$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{phen,pyrd}}$	2357;2337	2360;2335	2360;2331	2360;2332	2359;2332	2360;2334
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{phen,pyrd}}$	1753-1478	1749-1477	1745-1473	1747-1477	1747-1478	1750-1478
$\nu(\text{-B-O})_{\text{BO3asym}}$	1427	1426	1426	1426	1427	1427
$\nu(\text{-B-O})_{\text{BO3sym}}$	1402	1402	1403	1402	1402	1402
$\nu(\text{-B-O})_{\text{BO4asym}}$	1165	1166	1165	1165	1165	1164
$\nu(\text{-B-O})_{\text{BO4sym}}$	1099	1099	1099	1098	1099	1098
$\nu(\text{-B-O-B})$	1270	1271	1270	1269	1270	1270
$\delta(\text{C}=\text{C}); (\text{C}-\text{C})$	887-665	887-666	886-666	886-664	887-665	886-665
$\nu(\text{-M-N})_{\text{phen}}$	553	555	553	552	554	552
$\nu(\text{-M-N})_{\text{pyrd}}$	504	493	493	496	502	503

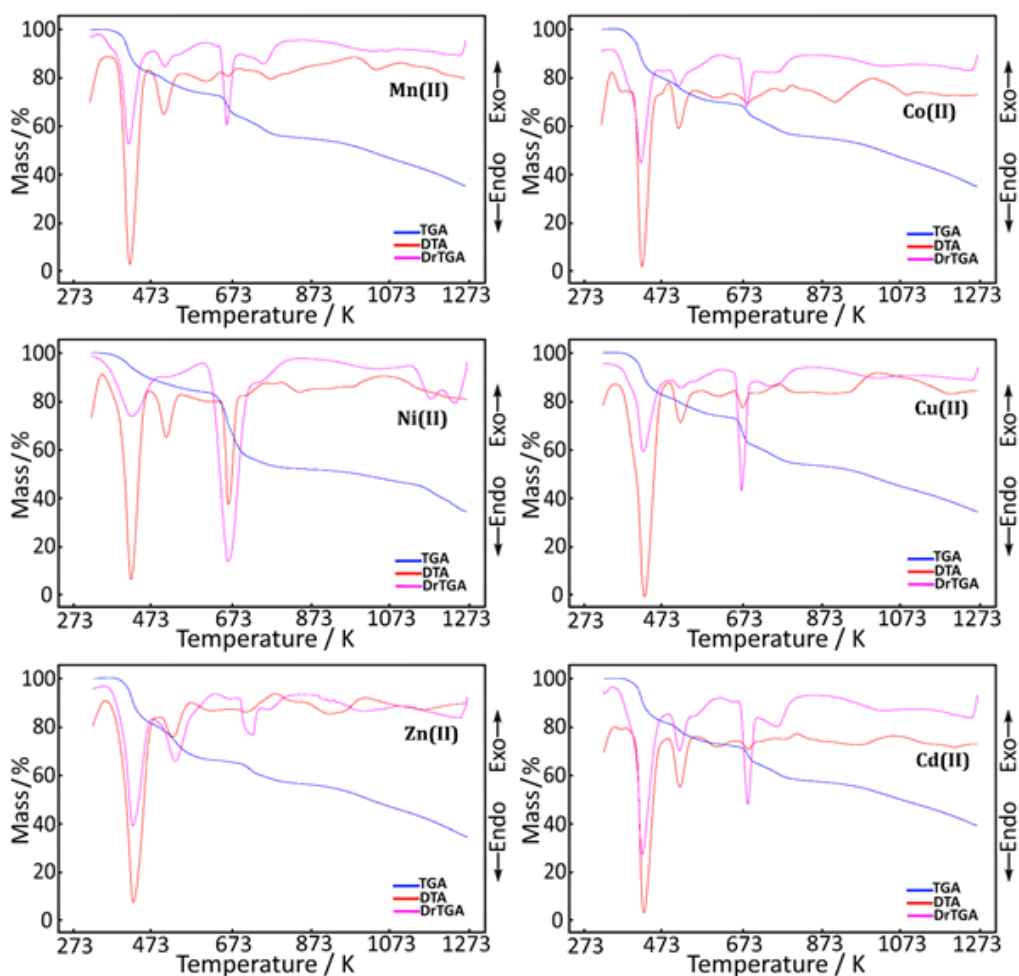


Figure 3. Thermal analysis curves of heptaborate structures with transition metal complex cations..

metal oxides are compatible with the experimental results also supports our claim. It has been determined that the experimental residue amounts are approximately 1% higher than the theoretical amounts. The reason for this is thought to be due to the incomplete combustion of the organic derivatives in the structures due to insufficient oxygen, thermal decomposition curves recorded in the inert nitrogen environment. The carbonized carbon, which could not burn completely and accumulated on the oxide residues, also caused the colors of all oxides to be black.

3.4. X-Ray Analysis

In Figure 4, P-XRD patterns of heptaborate salt structures using transition metal cation (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) complexes as stabilizing ions are given. It was stated that all of the molecules, which were tried to obtain information about their structural characterization by powder x-ray diffraction method, were in crystalline structure, but crystals suitable for single crystal structure analysis studies could not be collected. The peaks marked with an "X" in the patterns indicate the formation of heptaborate rings [30]. According to the recorded P-XRD patterns, it can be said that the heptaborate salt with the Cd(II)

metal cation-centered complex structure has the best crystallinity, while the heptaborate salt with the Zn(II) metal cation-centered complex structure has the weakest crystallinity.

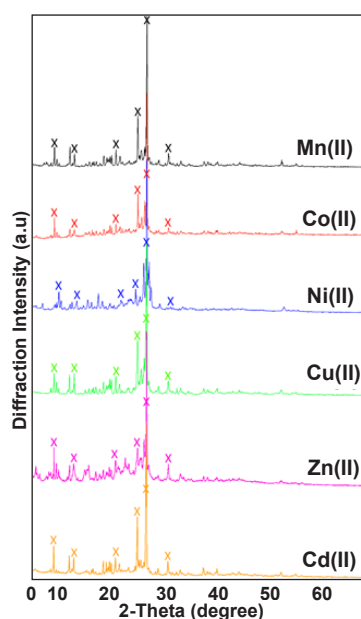


Figure 4. GP-XRD patterns of heptaborate structures with transition metal complex cations.

Table 3. Decomposition steps and degradation product details obtained by calculating from thermal analysis curves of complex structures.

	Temperature Range (K)	DTA _{max}	Removed Group	Mass Loss (%)		Remained Product (%)		Decomp. Product	Colour
				Exp.	Calc.	Exp.	Calc.		
[Mn(C ₁₂ H ₈ N ₂)(C ₅ H ₅ N) ₂](B ₇ O ₉ (OH) ₆) ₂ ·2H ₂ O C ₃₄ H ₃₅ B ₇ Mn ₆ O ₁₆ 914.29 g/mol	1	73-130	94	2H ₂ O	3.71	(3.94)			Pale-yellow
	2	132-160	139	5/2H ₂ O	5.62	(4.92)			
	3	161-955	227;335;389;-468; -721	2C ₁₂ H ₈ N ₂ :2C ₅ H ₅ N	54.75	(56.72)	35.92	(34.56)	MnO ₂ :7/2B ₂ O ₃
[Co(C ₁₂ H ₈ N ₂)(C ₅ H ₅ N) ₂](B ₇ O ₉ (OH) ₆) ₂ ·2H ₂ O C ₃₄ H ₃₅ B ₇ CoN ₆ O ₁₆ 918.28 g/mol	1	61-121	86	2H ₂ O	3.86	(3.92)			Brick-color
	2	123-155	137	5/2H ₂ O	5.78	(4.90)			
	3	156-955	233;330;407;-523; -731	2C ₁₂ H ₈ N ₂ :2C ₅ H ₅ N	54.63	(56.48)	35.73	(34.84)	CoO:7/2B ₂ O ₃
[Ni(C ₁₂ H ₈ N ₂)(C ₅ H ₅ N) ₂](B ₇ O ₉ (OH) ₆) ₂ ·2H ₂ O C ₃₄ H ₃₅ B ₇ NiN ₆ O ₁₆ 918.04 g/mol	1	56-125	85	2H ₂ O	3.92	(3.92)			Light-green
	2	126-175	133	5/2H ₂ O	4.71	(4.90)			
	3	177-955	224;329;386;-523; -790	2C ₁₂ H ₈ N ₂ :2C ₅ H ₅ N	55.39	(56.49)	35.98	(34.82)	NiO:7/2B ₂ O ₃
[Cu(C ₁₂ H ₈ N ₂)(C ₅ H ₅ N) ₂](B ₇ O ₉ (OH) ₆) ₂ ·2H ₂ O C ₃₄ H ₃₅ B ₇ CuN ₆ O ₁₆ 922.90 g/mol	1	63-124	98	2H ₂ O	3.49	(3.90)			Blue
	2	125-154	137	5/2H ₂ O	5.35	(4.88)			
	3	156-955	228;328;391;-485; -743	2C ₁₂ H ₈ N ₂ :2C ₅ H ₅ N	54.75	(56.20)	36.47	(35.17)	CuO:7/2B ₂ O ₃
[Zn(C ₁₂ H ₈ N ₂)(C ₅ H ₅ N) ₂](B ₇ O ₉ (OH) ₆) ₂ ·2H ₂ O C ₃₄ H ₃₅ B ₇ N ₆ O ₁₆ :Zn 924.73 g/mol	1	59-123	94	2H ₂ O	3.60	(3.89)			White
	2	124-151	133	5/2H ₂ O	6.02	(4.87)			
	3	153-955	237;338;426;-504; -733	2C ₁₂ H ₈ N ₂ :2C ₅ H ₅ N	53.76	(56.08)	36.62	(35.30)	ZnO:7/2B ₂ O ₃
[Cd(C ₁₂ H ₈ N ₂)(C ₅ H ₅ N) ₂](B ₇ O ₉ (OH) ₆) ₂ ·2H ₂ O C ₃₄ H ₃₅ B ₇ CdN ₆ O ₁₆ 971.76 g/mol	1	72-124	91	2H ₂ O	3.58	(3.70)			Pale-white
	2	126-164	136	5/2H ₂ O	5.02	(4.63)			
	3	166-955	229;324;405;-533; -781	2C ₁₂ H ₈ N ₂ :2C ₅ H ₅ N	51.28	(53.37)	40.12	(38.43)	CdO:7/2B ₂ O ₃

3.5. Ultraviolet-Visible Spectroscopy

The visible region spectra (UV-vis) recorded in solid phase in the range of 900-200 nm of heptaborate anion salt structures using synthesized transition metal cation (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+}) complexes as stabilizing ions are shown in Figure 5.

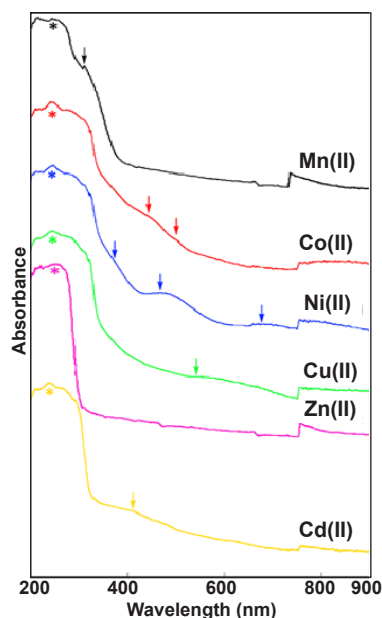


Figure 5. Solid state UV-vis spectra of heptaborate structures with transition metal complex cations.

Significant peak values and electronic transition values are also summarized in Table 4. According to these data, the d-d transitions attributable to the Mn(II) metal cation complex (I) occur at 303 nm (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) (F). For the electronic transitions of the Co(II) metal cation complex (II), two spin-permitted d-d transitions were observed at 493 nm (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) (F) and 426 nm (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) (P). For the complex (III) cation using the Ni(II) metal cation as the central atom, 678 nm for the (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$) (P) transition, 462 nm for the (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$) (F) transition, and 381 nm for the (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$) (F) transition, a total of three spin-permitted electronic transitions at 381 nm wavelengths were detected. For the complex cation (IV) using Ni(II) metal cation as the central

atom, 678 nm for the (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$) (P) transition, 462 nm for the (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$) (F) transition, and 381 nm for the (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$) (F) transition, total of three spin-permitted electronic transitions were detected. These transitions confirm that the “d” orbitals of the Ni(II) metal cation are cleaved, indicating the octahedral geometry. The multi-absorption bands of the Cu(II) metal cation structure (IV) are composed of overlapping peaks and have a broad appearance in a wide range, and it is seen that they coincide with the 730-420 nm range. These spectral data support the view that the Cu^{2+} metal cation may have a “pseudo-octahedral” structure with the effect of Jahn-Teller decomposition. The maximum absorption band of the broad spectrum of the Cu(II) complex also corresponds to a wavelength of approximately 531 nm (${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$). Since the d orbitals in the last orbit of the metal cation in the diamagnetic Zn(II) complex (V) are fully occupied, the “d-d” electronic transition could not be detected in the octahedral cleavage. Magnetic susceptibility values confirm this situation. As it can be understood from the magnetic susceptibility values, no “d-d” electronic transition could be detected in an octahedral cleavage that may occur because the d orbitals in the last orbit of the metal cation in the complex (V) with the diamagnetic Zn(II) metal cation are fully filled. Again, no “d-d” electronic transition is expected in an octahedral cleavage due to the fact that the “d” orbitals in the last orbit are fully occupied in the metal cation in the complex (VI) structure with Cd(II) metal cation, which we can evaluate as diamagnetic according to the magnetic susceptibility values. However, electronic transitions at 401 nm (${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$) have been detected, albeit weakly, in the low region due to the orbital interferences of the Cd(II) metal cation, which is also consistent with the literature [31-33]. It is predicted that the absorption bands seen at low wavelength with high intensity do not belong to “d-d” transitions, but may result from metal \rightarrow ligand charge transfer transitions with stronger energy. These transitions are 242 nm for complex I, 241 nm for complex II, 245 nm for complex III, and 245 nm for complex IV. While the absorption bands at wavelengths belong to metal \rightarrow ligand (M \rightarrow L) transitions, the intense peaks observed at 231 nm for complex IV and 234 nm for complex IV are ligand \rightarrow metal (L \rightarrow M) are considered to belong to the charge transfer bands.

Table 4. UV-Vis spectra of metal-coumarilate mixed ligand complexes.

Transitions	Mn(II) (oktahedral)	Co(II) (oktahedral)	Ni(II) (oktahedral)	Cu(II) (oktahedral)	Zn(II) (oktahedral)	Cd(II) (oktahedral)
	303	493	678	730-420		401
d-d	(${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) (F)	(${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) (F)	(${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$) (P)	531 (${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$)	–	(${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$)
d-d	–	426 (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) (P)	462 (${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$) (F)	–	–	–
	–	–	381 (${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$) (F)	–	–	–
M\rightarrowL	242	241	245	245	–	–
L\rightarrowM	–	–	–	–	231	234

4. Conclusions

Infrared spectra of heptaborate salt structures have confirmed the peaks of $\nu(-M-N)_{phen}$ and $\nu(-M-N)_{pyrd}$ stretching vibrations, which indicate the presence of a transition metal complex. As the characteristic stretching vibrations of the heptaborate structure, the -OH stretching vibrations of the B-OH bonds present in the structures and the asymmetric and symmetrical $\nu(-B-O)BO_{3asym}$ and $\nu(-B-O)BO_{3sym}$ stretching vibrations, which confirm the presence of four trigonal borate molecules in the structures, appear as sharp peaks. have been found out. At the same time, asymmetric and symmetrical $\nu(-B-O)_{BO4asym}$ and $\nu(-B-O)_{BO4sym}$ stretching vibrations, which can be attributed to the anionic three tetrahedral borate structures in the heptaborate rings, are also detected, and the tension vibrations that can be attributed to the trigonal and tetragonal $\nu(-B-O)$ groups are close to each other. supports that the polyborate derivative in all structures is similar in structure. Data on thermal decomposition steps and decomposition products were collected from thermal analysis curves showing similar decomposition properties. It is thought that thermal decompositions begin with the removal of the hydrate waters settled outside the coordination sphere from the structures in a single step and continue with the removal of -OH groups in the heptaborate rings in the form of water vapor. It is claimed that the organic ligands of the metal complex burn away from the structure as the final degradation step. The resulting powder was supported by P-XRD data, in which black colored residues of the corresponding metal oxide / boron oxide remained in all of the reaction vessels as the final degradation product of heptaborate compounds. From the electronic transitions of metal cations, it was determined that they have an octahedral coordination geometry in the 2+ charge order.

Acknowledgements

We would like to thank Hitit University and Sinop University for their support to this work within the scope of the projects numbered FEF19004.19.002 and SGBF-1901-21-002, respectively.

References

- [1] Schubert, D. M. (2003). Borates in Industrial Use. In H. W., Roesky, & D. A., Atwood (Eds.). *Group 13 Chemistry III. Structure and Bonding* (Vol. 105, pp. 1-40). Springer. https://doi.org/10.1007/3-540-46110-8_1.
- [2] Beckett, M. A., Bland, C. C., Horton, P. N., Hursthouse, M. B., & Varma, K. S. (2007). Supramolecular structures containing 'isolated' pentaborate anions and non-metal cations: Crystal structures of [Me3NCH2CH2OH][B5O6(OH)4] and [4-MepyH,4-Mepy][B5O6(OH)4]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 692(13), 2832-2838. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.02.038>.
- [3] Brown, I. D., O'Keeffe, M., & Navrotsky, A. (1981). *Structure and Bonding in Crystals*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-525101-3.X5001-3>.
- [4] Schindler, M., & Hawthorne, F. C. (2001). A bond-valence approach to the structure, chemistry and paragenesis of hydroxy-hydrated oxysalt minerals. I. Theory. *Canadian Mineralogist*, 39(5), 1225-1242. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.39.5.1225>.
- [5] Schindler, M., & Hawthorne, F. C. (2001). A bond-valence approach to the structure, chemistry and paragenesis of hydroxy-hydrated oxysalt minerals. II. Crystal structure and chemical composition of borate minerals. *Canadian Mineralogist*, 39(5), 1243-1256. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.39.5.1243>.
- [6] Schindler, M., & Hawthorne, F. C. (2001). A bond-valence approach to the structure, chemistry and paragenesis of hydroxy-hydrated oxysalt minerals. III. Paragenesis of borate minerals. *Canadian Mineralogist*, 39(5), 1257-1274. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.39.5.1257>.
- [7] Cook Jr., W. R., & Jaffe H. (1957). The crystallographic, elastic and piezoelectric properties of ammonium pentaborate and potassium pentaborate. *Acta Crystallographica*, 10, 705-707. <https://doi.org/10.1107/S0365110X57002431>.
- [8] Touboul, M., & Betourne, E. (1993). LiB2O3(OH)·H2O as precursor of lithium boron oxide LiB2O3.5: Synthesis and dehydration process. *Solid State Ionics*, 63-65, 340-345. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90126-N](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90126-N).
- [9] Akella, A., & Keszler, D. A. (1995). Structure and Eu2+ luminescence of dibarium magnesium orthoborate. *Materials Research Bulletin*, 30(1), 105-111. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)00113-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)00113-8).
- [10] Dotsenko, V. P., Efyushina, N. P., & Berezovskaya, I. V. (1996). Luminescence properties of GaBO3:Bi3+. *Materials Letters*, 28(4-6), 517-520. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(96\)00114-0](https://doi.org/10.1016/0167-577X(96)00114-0).
- [11] Soler-Illia, G. J. D. A., Sanchez, C., Lebeau, B., & Patarin, J. (2002). Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chemical Reviews*, 102(11), 4093-4138. <https://doi.org/10.1021/cr0200062>.
- [12] Yang, S., Li, G., Tian, S., Liao, F., & Lin, J. (2007). Synthesis and structure of [C2H10N2][B5O8(OH)]: A nonmetal pentaborate with nonlinear optical properties. *Crystal Growth & Design*, 7(7), 1246-1250. <https://doi.org/10.1021/cg0606794>.
- [13] Liu, H. X., Liang, Y. X., & Jiang, X. (2008). Synthesis, crystal structure and NLO property of a nonmetal pentaborate [C6H13N2][B5O6(OH)4]. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(12), 3243-3247. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.07.020>.
- [14] Sızır, Ü., Yurdakul, Ö., Köse, D. A., & Akkurt, F. (2019). Novel non-metal cation (NMC) pentaborate salts of some amino acids. *Molecules*, 24(15), 2790. <https://doi.org/10.3390/molecules24152790>.
- [15] Liu, W. F., Su, Z. M., Jia, Z., & Yang, G. Y. (2019). Syntheses, structures and characterizations of two new polyborates containing heptaborate sub-clusters. *Journal of Cluster Science*, 30(4), 1139-1144. <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01577-w>.
- [16] Merlino, S., & Sartori, F. (1971). Ammonioborite: New

- borate polyion and its structure. *Science*, 171(3969), 377-379. <https://doi.org/10.1126/science.171.3969.377>.
- [17] Schubert, D. M., Visi, M. Z., Khan, S., & Knobler, C. B. (2008). Synthesis and structure of a new heptaborate oxoanion isomer: B7O9(OH)5²⁻. *Inorganic Chemistry*, 47(11), 4740-4745. <https://doi.org/10.1021/ic800068t>.
- [18] Beckett, M. A., Horton, P. N., Coles, S. J., Kose, D. A., & Kreuziger, A. M. (2012). Structural and thermal studies of non-metal cation pentaborate salts with cations derived from 1, 5-diazobicyclo [4.3.0]non-5-ene, 1, 8-diazobicyclo [5.4.0]undec-7-ene and 1, 8-bis (dimethylamino) naphthalene. *Polyhedron*, 38(1), 157-161. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.02.031>.
- [19] Sızır, Ü., Yurdakul, Ö., Köse, D. A., & İçten, O. (2020). Zwitterionic amino acids as precursors for nonmetal cation pentaborate salts. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 67(10), 1849-1855. <https://doi.org/10.1002/jccs.202000056>.
- [20] Schubert, D. M., Smith, R. A., Visi, M. Z. (2003). Studies of crystalline nonmetal borates. *Glass Technology*, 44(2), 63-70. Retrieved from <https://www.ingentaconnect.com/content/sgt/gt/2003/00000044/00000002/art00006#trendmd-suggestions>.
- [21] Köse, D. A., Beckett, M. A., Çolak, N. (2012). Synthesis, spectroscopic and thermal characterization of non-metal cation (nmc) pentaborates salts containing cations derived from histidine and arginine. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 40(3), 219-225. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/hjbc/issue/61882/926041>.
- [22] Schubert, D. M., Visi, M. Z., Knobler, C. B. (2000). Guanidinium and imidazolium borates containing the first examples of an isolated nonaborate oxoanion: [B9O12(OH)6]3⁻. *Inorganic Chemistry*, 39(11), 2250-2251. <https://doi.org/10.1021/ic000217u>.
- [23] Yang, S., Li, G., Tian, S., Liao, F., & Lin, J. (2007). Synthesis and structure of [C2H10N2][B5O8(OH)]: a nonmetal pentaborate with nonlinear optical properties. *Crystal Growth & Design*, 7(7), 1246-1250. <https://doi.org/10.1021/cg0606794>.
- [24] Köse, D. A., Yurdakul, Ö., Şahin, O., & Öztürk, Z. (2017). The new metal complex templated polyoxoborate(s) (POB(s)) structures. Synthesis, structural characterization, and hydrogen storage capacities. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 806-813. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.010>.
- [25] Altahan, M. A., Beckett, M. A., Coles, S. J., & Horton, P. N. (2020). Oxidopolyborate anions templated by transition-metal complex cations: Self-assembled syntheses and structural studies (XRD) of [Co(NH3)6]2[B4O5(OH)4]3·11H2O, [Ni(phen)3][B7O9(OH)5]·5H2O and [Zn(dac)2(H2O)2][B7O9(OH)5]·H2O. *Journal of Molecular Structure*, 1200, 127071. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127071>.
- [26] Beckett, M. A. (2016). c. *Coordination Chemistry Reviews*, 323, 2-14.
- [27] Wang, Y., & Pan, S. (2016). Recent development of metal borate halides: Crystal chemistry and application in second-order NLO materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 323, 15-35. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.12.008>.
- [28] Liu, Z. H., & Li, L. Q. (2006). A new hydrated cesium heptaborate Cs2 [B7O9 (OH)5]: Synthesis and crystal structure. *Crystal Growth & Design*, 6(6), 1247-1249. <https://doi.org/10.1021/cg0503200>.
- [29] Altahan, M. A., Beckett, M. A., Coles, S. J., & Horton, P. N. (2015). A new polyborate anion, [B7O9(OH)6]3⁻: Self assembly, XRD and thermal properties of s-fac-[Co(dien)2][B7O9(OH)6]·9H2O. *Inorganic Chemistry Communications*, 59, 95-98. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.07.011>.
- [30] Munirathnam, B., & Madhavan, J. (2009). Investigations on the structural, mechanical and photoconductive studies of pure and lanthanum doped potassium pentaborate single crystals. *Indian Journal of Science and Technology*, 2(2), 44-45. <https://doi.org/10.17485/ijst/2009/v2i2.8>.
- [31] Chen, C. A., Pan, R., & Yang, G. Y. (2020). Syntheses and structures of a new 2D layered borate and a novel 3D porous-layered aluminoborate. *Dalton Transactions*, 49(12), 3750-3757. <https://doi.org/10.1039/C9DT03846A>.
- [32] Huang, J. H., Jin, C. C., Xu, P. L., Gong, P., Lin, Z., Cheng, J. W., & Yang, G. Y. (2019). Li2CsB7O10(OH)4: A deep-ultraviolet nonlinear-optical mixed-alkaline borate constructed by unusual heptaborate anions. *Inorganic Chemistry*, 58(3), 1755-1758. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03495>.
- [33] Xu, C., Hedin, N., Shi, H. T., & Zhang, Q. F. (2014). A semiconducting microporous framework of Cd 6 Ag 4 (Sph) 16 clusters interlinked using rigid and conjugated bipyridines. *Chemical Communications*, 50(28), 3710-3712. <https://doi.org/10.1039/C3CC49660K.z>.



Lantan heksaborür kaplanan W/Mo/Ta tellerin termiyonik emisyon davranışları

Bahadır Tunaboşlu^{1*}, H. Mert Atıla¹, Yalçın Boztoprak¹, Tarık Özdemir²

¹Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 34854, Türkiye

²EMAG Elektronik Makine Ar-Ge San. Tic. Kocaeli, 41480, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 28 Mart 2023
Kabul 11 Ağustos 2023
Online 30 Eylül 2023

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1272582

Anahtar kelimeler:

Elektron emisyonu
Lantan heksaborür filament
Magnetron sıçratma sistemi
Termiyonik kaplamalar

ÖZET

Heksaborürler arasında, düşük iş fonksiyonu (2,4-2,9 eV), yüksek erime sıcaklığı, düşük buharlaşma sıcaklığı ve yüksek kimyasal kararlılığı gibi eşsiz özellikleri ile lantan heksaborür öne çıkmaktadır. Bu çalışmada, elektron kaynağı olarak, LaB₆ katotların magnetron sıçratma sistemi kullanılarak ince film filament olarak üretilmesi amaçlanmıştır. Alttaş olarak kullanılan molibden (Mo), tungsten (W) ve tantal (Ta) tellerin üzerine magnetron sıçratma sistemi kullanılarak lantan heksaborür film kaplama gerçekleştirilmiştir. Fiziksel, kimyasal ve mikroyapı özellikler incelenmiştir. LaB₆ kaplanmadan önce difüzyon bariyeri olarak grafit formunda karbon kaplaması yapılarak alttaş ile hedef malzeme arasında difüzyon bariyeri oluşturulmuştur. Elde edilen filmlerin termiyonik emisyon davranışları analiz edilmiş ve termiyonik emisyon ölçümlerinin iş fonksiyonu değeri 2,4 eV baz değeri olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, tungsten alttaş tel üzerinde yapılan filmler için benzer bir sonuç elde edilmiş ve ortalama iş fonksiyonu değerleri gözlemlenmiştir. Diğer alttaş tellerindeki filmlerde ise iş fonksiyonu değerlerinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Thermionic emission behaviors of lanthanum hexaboride coated W/Mo/Ta wires

ARTICLE INFO

Article History:

Received March 28, 2023
Accepted August 11, 2023
Available online September 30, 2023

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1272582

Keywords:

Electron emission
Lanthanum hexaboride filament
Magnetron sputtering system
Thermionic coatings

ABSTRACT

Among the hexaborides, lanthanum hexaboride stands out with its unique properties, such as a low work function (2.4-2.9 eV), high melting temperature, low evaporation temperature, and high chemical stability. In this study, it was aimed to produce LaB₆ cathodes as thin film filaments by using magnetron sputtering system as electron source. Lanthanum hexaboride film coating was performed on molybdenum (Mo), tungsten (W), and tantalum (Ta) wires used as substrates, using a magnetron sputtering system. The physical, chemical, and microstructural properties were analyzed and examined. Before applying the LaB₆ coating, a diffusion barrier was created between the substrate and the target material by using carbon coating in the form of graphite. The thermionic emission behaviors of the resulting films were analyzed, and the work function value of the thermionic emission measurements was calculated as a base value of 2.4 eV. In this study, similar result for the film made on the tungsten substrate wire was obtained, with average work function values was observed. It was observed that the work function values were high in the films on the other substrate wires.

1. Giriş (Introduction)

Periyodik tablodaki IIIA grubunun en hafif ve tek metalik olmayan elementi olan bor, karbona benzer ilgi çekici özellikler göstermektedir [1]. İnorganik bor bileşiklerinin termiyonik katot malzemesi olarak uygulanması konusunda önemli bir literatür oluşmuştur [1,2]. Düşük iş fonksiyonu, yüksek mekanik dayanım, yüksek elektron emisyonu, yüksek erime noktası, düşük elektrik özdirenci, yüksek sıcaklıkta düşük uçuculuk ve yüksek kimyasal direnç özelliklerine sahip, en iyi elektron yayan malzemeler olarak kabul edilen nadir

toprak heksaborürleri metal katotlara alternatif olarak büyük önem kazanmıştır. [3-9,15]. İki değerliğe sahip toprak alkali heksaborürlerin sıradışı mertebede yüksek elektriksel iletkenliği hem bant boşluklarının örtüşmesi hem de bariyer konsantrasyonu açısından açıklanmış; empüritelerin ve metal boşlukların etkisi, çok düşük seviyelerde iki değerlikli bileşiklerin metalik davranış sergilenmesine neden olabileceği deneysel sonuçlarda oldukça belirgindir [10-12]. Elektriksel olarak iletkenlik değerleri incelendiğinde, termoelektrik malzeme açısından heksaborürlerin kullanım potansiyeline yol açmaktadır [13,14].

*Corresponding author: bahadir.tunaboşlu@marmara.edu.tr

Bir metal ısıtıldığında, yüzeyinden elektronların ayrılmaya başlaması ile termiyonik emisyon meydana gelmektedir. Metal malzemenin fermi seviyesinden bir elektron çıkarmak ve onu o metalin etkisinden kurtarmak için bir enerji gerekmektedir. Bu enerji iş fonksiyonu olarak bilinmekte ve metal malzemeler için ayırt edici bir özelliktir. Bir anlamda, iş fonksiyonu, Fermi seviyesindeki bir elektronun yüzeyden boşluğa yayılmasını önleyen enerji bariyerini temsil eder. Bu bariyer, bir yığın bileşeni ve bir yüzey bileşeni olmak üzere iki bileşenden oluşur. İş fonksiyonu, deneysel olarak ayrılamayan iki bileşenin kombinasyonu olarak ölçülür. Termiyonik emisyon yüksek sıcaklıkta (>1000 K) gerçekleşir. İş fonksiyonu, vakum seviyesi ile Fermi seviyesi arasındaki fark olarak tanımlandığından ve Fermi seviyesindeki enerji (E_F) sıcaklığa bağlı olduğundan, 1000 K üzerindeki sıcaklıklarda (genellikle bu sıcaklığın üzerinde termiyonik emisyon oluşmakta), E_F 'nin T ile değişimi, iş fonksiyonunu T ile değiştirecek ve bu da termiyonik emisyonu etkileyecektir [21]. Termiyonik elektron kaynakları, katot malzemesinin iş fonksiyonunu aşmak ve yeterince yüksek sıcaklıklarda elektronlar oluşturmak için yeterli enerjiyi kazanır [22,23]. Termiyonik yayıcının akım yoğunluğu (J), Richardson-Dushman denklemi (Eş.1) ile ifade edilir: [16].

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (1)$$

A, ϕ ve T, k sırasıyla Richardson sabitini veya emisyon sabitini, iş fonksiyonunu, emisyonun gerçekleştiği sıcaklığı ve Boltzmann sabitini temsil eder. Eş.2'de Richardson-Dushman denkleminin logaritmik olarak dönüştürülmüş hali ile elde edilen grafikte $\log(J/T^2)$ ve $1/T$ noktaları bir eğim oluşturacaktır. Eğim üzerinde oluşan denklem ile ϕ/k ifadesinden iş fonksiyonu hesaplanacaktır.

$$\log\left(\frac{J}{T^2}\right) = \log(A) - \frac{\phi/k}{T} \quad (2)$$

Magnetron sıçratma yöntemiyle bu tür filaman teller üzerinde kaplanan filmlerin emisyon ve diğer parametreleri üzerinde çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmada tungsten, tantal ve molibden filament tellerin üzerine yeni bir yaklaşım olarak magnetron sıçratma yöntemi ile ince film olarak LaB_6 kaplama yapılmıştır. Farklı bir yöntem olan Femtosecond laser deposition metodu ile silisyum, tungsten ve tantal silindir üzeri kaplamalar Belluci ve ark, 2020 tarafından yapılmış, film kalınlığı ve iş fonksiyonu incelenmiştir [25].

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Hedef Malzeme (Target Material)

Hekzaborürler incelendiğinde, 2,4-2,9 eV arasındaki düşük iş fonksiyonu, yüksek erime sıcaklığı, düşük buharlaşma sıcaklığı ve yüksek kimyasal kararlılığı gibi eşsiz özellikleri ile lantan hekzaborür termiyonik emitör kaynağı olarak bu çalışmada kullanılmıştır [2,17-20].

Bu çalışmada, hedef malzeme Beijing Goodwill Metal firması tarafından üretilen çapı 76 mm, 10 mm kalınlığında 99,9% saflıkta LaB_6 disk kullanılmıştır.

2.2. Alttaş Teller (Substrate Wires)

Kaplanılacak alttaş malzeme olarak, 1950°C ve üzeri sıcaklıklarda da kararlılığını koruyabilen tungsten, molibden ve tantal telleri alttaş tel olarak seçilmiştir. Bu çalışmada çapları sırasıyla 0,7 mm, 1,0 mm ve 1,1 mm olmak üzere Beijing Goodwill Metal firmasından temin edilen Mo, Ta ve W alttaş telleri kullanılmıştır. Tel uzunlukları belirlenirken termiyonik emisyon ölçümünde kullanılacak cihazın numune tutucu boyutları göz önüne alınmıştır. Tel uzunlukları 30 mm'dir.

2.3. Yöntemler (Methods)

Fiziksel buhar biriktirme metotlarından biri olan magnetron sıçratma sistemi kullanılarak tantalum, tungsten ve molibden alttaş teller, LaB_6 ile kaplanmıştır. Kaplanan filmlerin sitokiyometrisi üzerindeki kolay kontrol edilebilirliği, düşük sıcaklıklarda yüksek kaliteli filmleri biriktirme açısından magnetron sıçratma yöntemi tercih edilmiştir. Kaplama sonrası hedef malzemelerin alttaş yapışabilirliğinin incelenmesi ve geliştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Alttaş teller aseton ve yüksek saflıkta alkol kullanılarak ultrasonik temizleyicide temizlenmiş ve daha sonra da kurutulmuştur. Temizleme işleminin amacı, alttaş tellerin yüzeyindeki empürilerin giderilmesidir. Sonrasında alttaş teller Marmara Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İleri Teknoloji laboratuvarında SC7620 Mini Sputter Coater cihazı ile ara katman kaplaması yapılmıştır. Ara katman olarak karbon seçilmiş ve grafit formunda kaplama yapılmıştır. Karbon kaplaması gerçekleştirilen numuneler, Marmara Üniversitesi, MEMS/NEMS Laboratuvarı'nda bulunan ince film kaplama sistemi ile LaB_6 kaplaması fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD) ile yapılmıştır. LaB_6 hedef malzemesi radyo frekans (RF) kaynağına yerleştirilerek deney başlatılmıştır. Deney süresince plazma oluşumu gözlenmiş ve plazma stabilizasyonu sağlanmıştır. Deneyde güç değeri başlangıç olarak 20 W değerinde olup 0,5 W/s oranında 80W değerine kadar plazma stabilizasyonu sağlanarak çıkarılmıştır. 240 dakika sonunda kalınlık yaklaşık 214 nm seviyesine ulaştığında sistem kapatılmıştır. Kaplama sonrasında numunelerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerin geliştirilmesi amacıyla 400°C sıcaklıkta Argon gazı altında 10-1 mbar basınç altında 4 saat tavlama işlemi uygulanmıştır. Elde edilen numunelerin karakterizasyon analizleri X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışını kristalografisi (XRD), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve termiyonik emisyon olarak yapılmıştır. Numuneler, analizler sonrasında termiyonik elektron emisyon testine Tablo 1'deki parametreler doğrultusunda teste tabi tutulmuştur. Paul Lulai tarafından yapılan "Determination of Filament Work Function in Vacuum"

adlı çalışmadan faydalanılarak filamentlerin termiyonik emisyon hesaplamaları yapılmıştır. Çalışma UHV koşullarında yapılmıştır ancak bu çalışmada UHV ortamı sağlanamamıştır. Test süresince numuneler görsel olarak gözlemlenmiştir. Test sırasında filament üzerinde emisyon gerçekleştiğine dair renk değişimi gözlemlenmiştir. Testte kullanılan anot olarak bias plakası test sonrasında yüzeyinde renk değişimi gözlemlenmiştir. Plaka üzerinde mor ve mavimsi olmak üzere iki farklı renk gözlemlenmiştir. Mor ve mavimsi renklerin görülmesi emisyon akımı süresince LaB_6 yoğunluğunun 95% ve üzerinde olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. Test parametreleri (Test parameters).

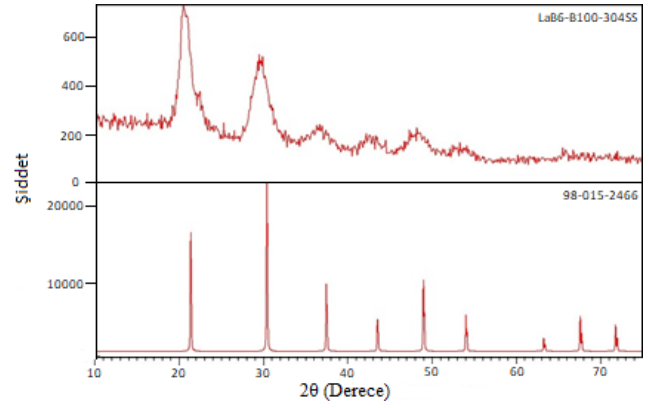
Parametre	Değer
Filamenti ısıtıcı güç	$80 < x < 100$ Watt
Bias gerilimi	>140 V+
Katot-Anot uzaklık	4 mm
Ortam	Ar (gaz)
Basınç (mbar)	$10^{-3} > x > 10^{-2}$

3. Bulgular ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. XRD Analizi (XRD Analysis)

XRD analizi, direkt olarak tel numuneler üzerinden XRD ölçümü alınamamış ve XRD ölçümü alınması için aynı kaplama parametreleri ile LaB_6 kaplanan çelik substrat kullanılmıştır. Giriş açısı Omega 0,5 derece ile ince-film seçeneği ile 2 Theta görüntülenmesi yapılmıştır. Numuneye gönderilen X ışınlarının sadece ince film kaplamadaki atomlardan difrakte olması önem arz ettiğinden giriş açısını omega 0,5 seçilmiştir. GAXRD metodu kullanılarak omega açısı 0,5 derecede sabitlenmiştir. Bu açı değeri büyürse ince film yüzeyinden substrat yüzeyine penetre olma olasılığı artar ve sağlıklı sonuçlar elde edilemeyecektir. Açı daha düşük değerlerde sabitlenirse eğer elde edilecek sonuçların kalitesi düşecektir. Dolayısıyla 0,5 derecelik omega açısı sabitlenerek ölçüm yapılmıştır. Kaynağı grazing açısında sabitlediğimizde yalnızca ince filme ışın verilmiş ve yalnızca filmden kırınım elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre (Şekil 1) LaB_6 fazı görülmüştür; ancak piklerde 0,4-0,6 derece değerleri arasında bir kayma oluşması ile piklerde genişlik oluşmuştur. Bu durumun sebebi; kaplama sonrasında oluşan iç gerilmeler, kompozisyonda değişen bor miktarı veya yapı içerisine sonradan dâhil olan empüriler olabilir.

LaB_6 ile yapılmış farklı kaplamaların kristal boyutu ile ilgili önceden yapılan bir çalışma bulunamamıştır. Bu çalışmada LaB_6 ince film kaplamasına ait ortalama kristal boyutu ise 41,5 Å olarak tespit edilmiştir (Tablo 2). Chen v.d. çalışmasında LaB_6 sinterlenen hedef için kristal boyutunu 88-98 nm aralığında raporlamıştır [24].



Şekil 1. LaB_6 ile kaplanmış numuneye ait XRD deseni (üstte) ve numuneye ait pikler (altta) (The XRD pattern of sample coated with LaB_6 (above) and the corresponding peaks of the sample (below)).

Tablo 2. LaB_6 ile kaplanmış numunenin XRD analizinin pik pozisyonları, MYTG (maksimum yarı tam genişlik) ve kristal boyutu. (The peak positions, FWHM and crystal size of the sample coated with LaB_6 in the XRD analysis).

No.	Poz. [2θ]	FWHM [2θ]	Kristal Boyutu [Å]	h	k	l
1	20,58508	1,44	54	0	1	0
2	29,54234	1,92	39	0	1	1
3	36,55861	2,4	34	1	1	1
4	42,45811	2,88	43	0	2	0
5	48,05585	2,88	34	0	2	1
6	53,39784	2,4	45	1	2	1
Ortalama Kristal Boyutu			41,5			

3.2. XPS Analizi (XPS Analysis)

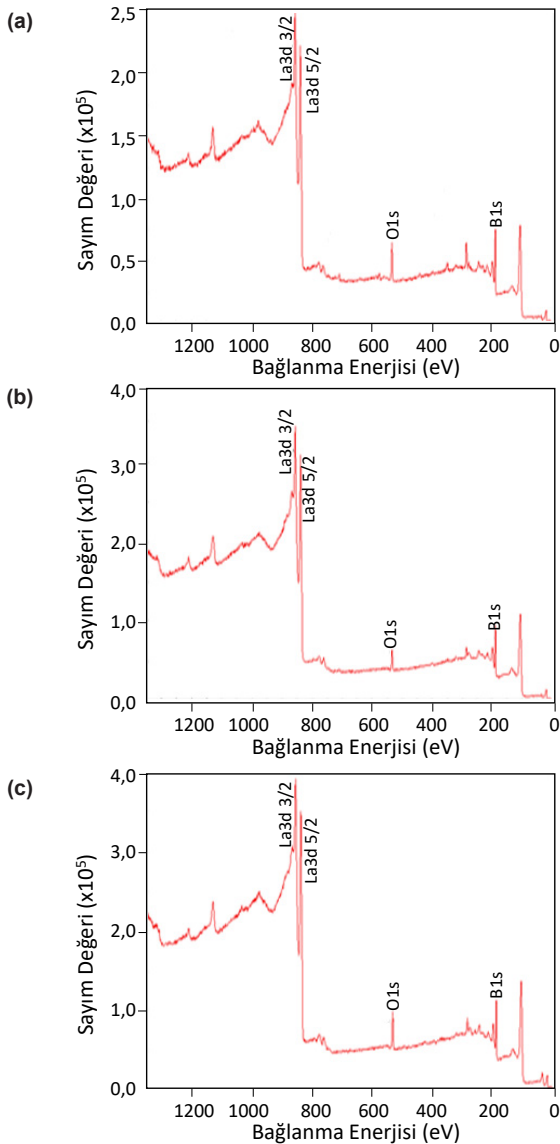
Kaplanmış numunelerin XPS analizleri Tablo 3'te verilmiştir. LaB_6/Mo ve LaB_6/Ta numunelerinden sadece kaplamadan veri geldiği, LaB_6/W numunesinden ise çok düşük şiddette tungsten pikinin var olduğu gözlemlenmiştir. Diğer sonuçlar ile kıyaslandığında LaB_6/W numunesinin film kaplamasının diğer filmlere kıyasla ince olduğunu gösterebilir. Ayrıca kaplama çalışmaları çift eksenli dönme sistemi kullanılarak yürütülmüş olsa da fiziksel buhar biriktirme sistemlerinin tek eksenli olarak kaplama

Tablo 3. LaB_6 kaplanmış alttaş tellere ait XPS analiz sonuçları (% atomik). (XPS results of the substrate wires coated with LaB_6 (% atomic)).

	Mo(%)	W(%)	Ta(%)
B1s	55,48	54,99	64,17
C1s	24,06	21,72	13,38
O1s	14,39	15,00	14,42
La3d	6,07	7,30	8,02
W4f	x	0,99	x
Mo3d	x	x	x
Ta4f	x	x	x

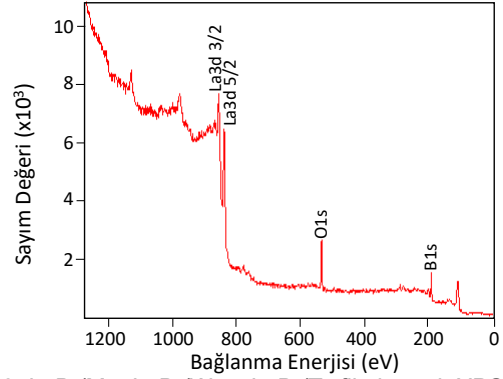
yapması nedeniyle numunelerde farklı bölgelerde gölgelenme oluşmasından kaynaklı daha az biriktirme gerçekleşmesi de mümkündür.

Bütün numunelerde bor miktarının sitokiyometriden farklı olduğu gözlemlenmiştir. Buna, lantan ve bor atomlarının sıçratma verimlerinin ve atomik kütlelerinin birbirlerinden farklı olmasının sebep olabileceği düşünülmektedir. Metal borürlerin magnetron sıçratma yöntemi ile biriktirilmesinde, bor bakımından zenginleşme sık sık görülen bir durumdur. Magnetron sıçratma yöntemi ile elde edilen kaplamalarda genel olarak gözenekler meydana geldiği için vakum odasından çıkartıldıktan sonra numune üzerindeki bu gözeneklere kolaylıkla oksijen girebilmektedir. XPS sonuçlarında gözlemlenen oksijen, genel olarak yüzeyde tutunan havadan gelen oksijen kaynaklıdır. Karbon ise, ara katman olarak kaplanan karbondan gelmektedir. Yapıda fazla olan borun bir kısmının yapı içerisindeki C ve O ile bağ yaptığı düşünülmektedir.



Şekil 2. LaB₆ kaplı alttaş tellerin XPS spektrumu. a) Mo, b) Ta, c) W. (XPS spectrum of substrate wires coated with LaB₆ a) Mo, b) Ta, c) W).

Kaplanan LaB₆ filmlerinin varlığı ve elemental spektrumu XPS analizi ile ayrıca teyit edilmiş olup XPS spektrumları Şekil 2 ve Şekil 3'te sunulmuştur. XPS spektrumunda da görüldüğü üzere film oksitlenmiştir. Spektrum üzerinde, lantanyum, bor ve oksijen dışında herhangi bir elemente ait pik gözlemlenmemiştir.



Şekil 3. LaB₆/Mo, LaB₆/W ve LaB₆/Ta filmlere ait XPS spektrumu. (XPS spectrum of LaB₆/Mo, LaB₆/W, and LaB₆/Ta films).

3.3. SEM Analizi (SEM Analysis)

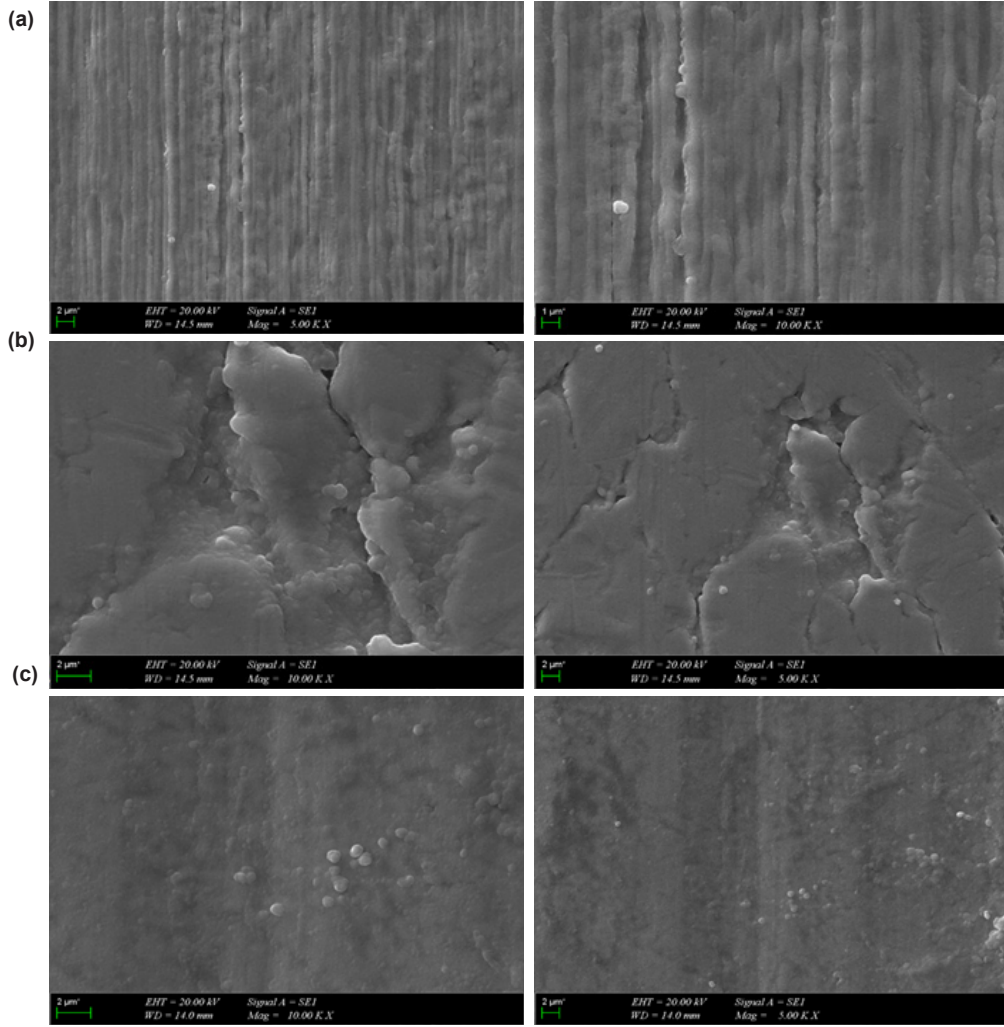
Kaplanmış numunelerin 5000x ve 10000x büyütmede görüntüleri Şekil 4'te gösterilmiştir. Tantal ve molibden numunelerinin yüzeyleri tel şekillendirmeden dolayı daha pürüzlü bir yüzey oluştuğu gözlemlenmiştir. Alttaş numuneler içerisinde tungsten telinin daha sert olması nedeniyle film yüzeyi çok daha az pürüzlü gözlemlenmiştir. Her üç numunede hedef malzemenin (LaB₆), alttaş tellerin yüzeylerine kuvvetli bir yapışabilirlik gösterdiği gözlemlenmiştir.

3.4. EDS Analizi (EDS Analysis)

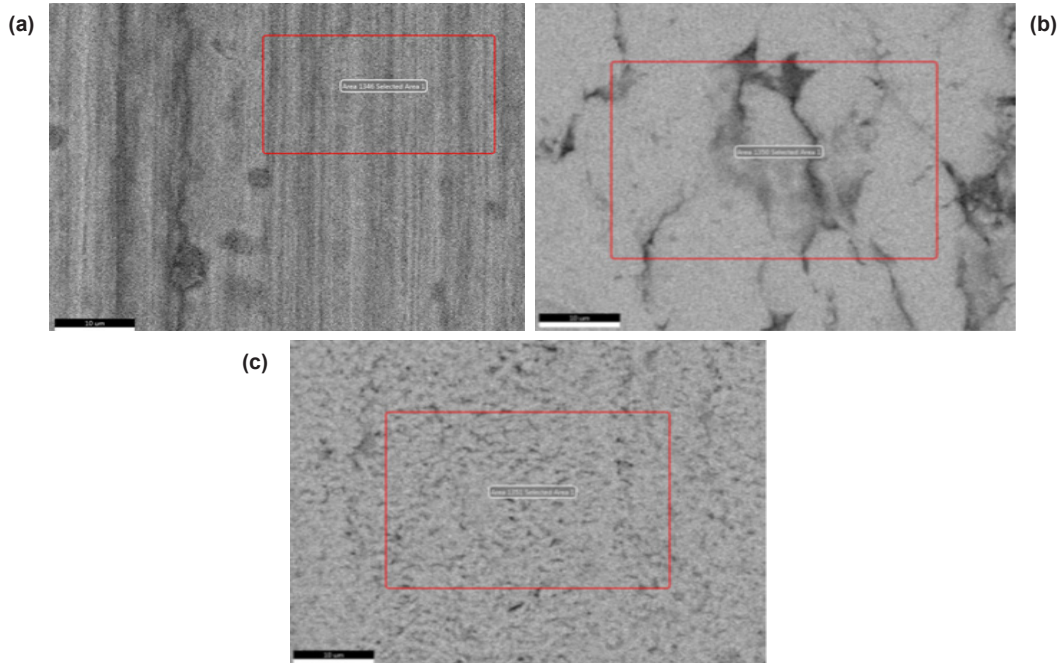
LaB₆ kaplanmış numunelerin EDS alan görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir. EDS kompozisyon değerlerinde sapmaların ortalama %10 olduğu ve bunun sistemin spektral ölçme metodundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, oksijen elementinin tespit edilmiştir (Tablo 4, Tablo 5 ve Tablo 6). Magnetron sıçratma sistemi ile elde edilen kaplamaların yüzeylerinin genel olarak gözenekli olmasından dolayı vakum odasından çıkarıldıktan sonra numune içerisine oksijen elementi kolayca bulaşmıştır.

3.5. Termiyonik Emisyon Testi (Thermionic Emission Analysis)

Elektron Emisyon sonuçları hesaplanırken Richardson-Dushman modeli kullanılarak elde edilen grafikler Şekil 6'da, elektron emisyon testi sonrasında elde edilen sonuçlar Tablo 5'de verilmiştir. Bu model ile elde edilen emisyon akım yoğunluğu ve sıcaklık ilişkisini gösteren grafikler Şekil 7'de verilmiştir. Test numunelerinin analizlerinden önce referans numunelerin analizleri yapılmıştır. Önceki literatür çalışmaları (kabul edilen referans değerler) ile kıyaslanarak testin hata payı hesaplanmıştır.



Şekil 4. LaB₆ kaplanmış tellerin 5000x ve 10000x SEM görüntüleri. a) Mo, b) Ta, c) W. (SEM images of wires coated with LaB₆ at 5000x and 10000x magnification. a) Mo, b) Ta, c) W).



Şekil 5. LaB₆ kaplanmış numunelerin EDS alan görüntüleri. a) LaB₆/Mo, b) LaB₆/Ta, c) LaB₆/W (EDS elemental mapping images of the coated samples. a) LaB₆/Mo, b) LaB₆/Ta, c) LaB₆/W).

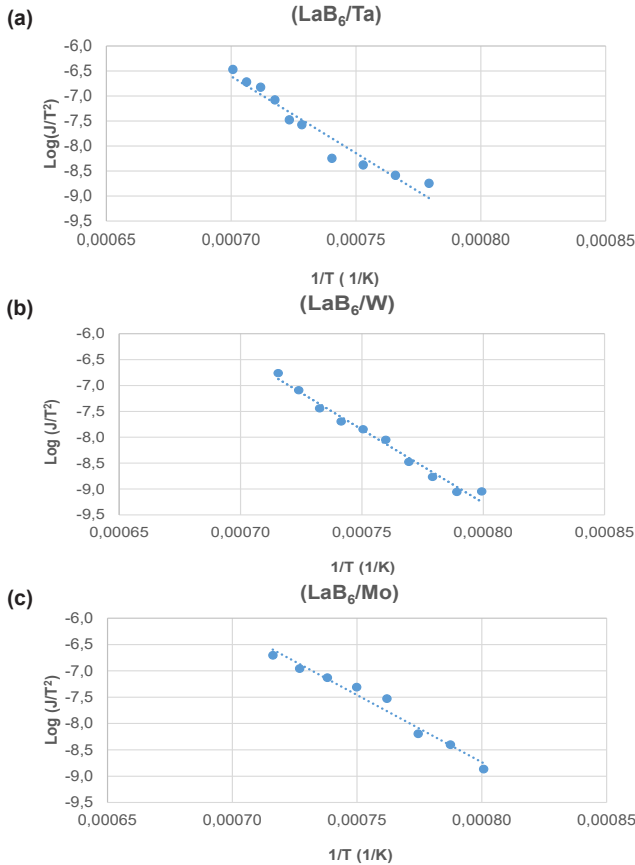
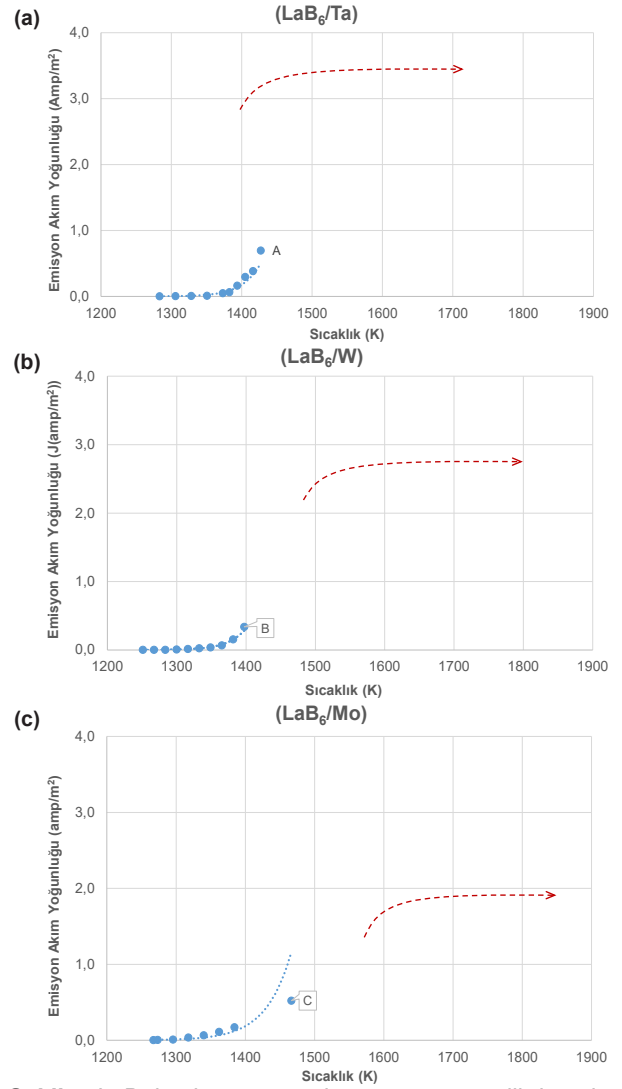
Tablo 4. LaB₆/Mo, LaB₆/Ta ve LaB₆/W numunelerinin EDS kantitatif analizi. (EDS quantitative analysis of the LaB₆/Mo, LaB₆/Ta and LaB₆/W samples).

Element	LaB ₆ /Mo		LaB ₆ /Ta		LaB ₆ /W	
	Ağırlık- ça (%)	Atomik (%)	Ağırlık- ça (%)	Atomik (%)	Ağırlık- ça (%)	Atomik (%)
B K	20,14	40,16	25,47	44,76	23,26	41,83
O K	26,22	35,54	10,3	32,39	23,89	31,09
Mo L	25,61	20,37	-	-	-	-
La L	28,03	3,93	22,93	12,64	28,7	22,49
Ta L	-	-	41,3	10,21	-	-
W L	-	-	-	-	24,15	4,59

Tablo 5. Termiyonik Emisyon testi sonucu (Thermionic emission test result).

Numune	İş Fonksiyonu (eV)
LaB ₆ /Ta	2,62-2,65
LaB ₆ /W	2,41-2,43
LaB ₆ /Mo	2,80-2,84

Grafikler incelendiğinde 1350 K sıcaklığından itibaren emisyon akım yoğunluğu exponansiyel olarak artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Şekil 6'da ki grafiklerin eğrilerinde A, B, C noktalarından sonra satüre eğilimi göstereceği aralık tespit edilememiştir. 1500 K ve üzeri sıcaklıklarda test yapıldığında satüre eğilimi hakkında sonuçlar alınacağı öngörülmektedir..

**Şekil 6.** LaB₆ kaplanmış numunelerinin Richardson-Dushman denklem grafiği (Richardson-Dushman equation graph of the samples coated with LaB₆).**Şekil 7.** LaB₆ kaplanmış tantal, tungsten ve molibden alttaş numunelerinin emisyon akım yoğunluğu ve sıcaklık grafikleri (Current density and temperature graphs of tantalum, tungsten, and molybdenum substrate samples coated with LaB₆).

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada kaplama kalınlığının değişimi ile ilgili bir çalışma gerçekleştirilememiştir. Bu çalışmada kaplanan ve analiz edilen filmlerin kalınlığı yaklaşık 214 nm olarak ölçülmüştür. Kaplanan filmlerin çok ince olması nedeniyle kesitten ölçme çalışmaları başarılı olamamıştır. Sonraki çalışmalarda kalınlık ile fiziksel özelliklerin incelenmesi faydalı olacaktır.

Gerçekleştirilen testler kaplanmış numune tellerin üzerinde gerçekleştirilmiştir. Hata payı tespit edilmesi için alttaş teller de teste tabi tutulmuş ve sonuçlar referans değerler ile karşılaştırılmıştır. Hata payı %4,22 olarak tespit edilmiştir. Farklı çapta teller için iş fonksiyonu değerleri hesaplanmıştır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplama çalışmalarında oluşan plazmanın mor renkte olması lantanum heksaborür içeriğinde bor ve lantan oranının 5,85-6,00 değerleri arasında olduğunu, numunelerin kaplama sonrası

yüzeylerinin koyu mor renk olması ile bor ve lantan oranının 6,00-6,25 değerleri arasında olduğunu, önceki yapılan literatür çalışmaları desteklemektedir. Termiyonik emisyon ölçüm testi sonrasında anot bias plakada görülen mavi ve mor renklerin, elektron ışınımına (termiyonik emisyon akımı) süresince bor ve lantan oranının değiştiğini ve 6,25-6,50 değerleri arasında olduğunu göstermesi yine önceki literatür çalışmaları tarafından desteklenmektedir. Bu doğrultuda, kaplanmış numunelere 673 K ve 1500 K sıcaklıklarında uygulanan ısı işlemi numuneleri bor elementi açısından oransal olarak zenginleştirdiği anlaşılmaktadır. Numunelerde bor elementinin zenginleşmesi, uygulanan gerilimin yarattığı etkinin daha yüksek olmasına sebep olmaktadır. Önceki literatür çalışmaları incelendiğinde, lantanyum heksaborürün atom yıpranma (attrition) oranının düşüklüğünün, bor atomunun oransal olarak zenginliğinden kaynaklı olduğu anlaşılmıştır. Termiyonik yayılım açısından ideal bir malzemenin, atom kaybı değerinin düşük ve elektron emisyon akısının yüksek olduğunu göstermiştir. Termiyonik özelliklerin ideale yakın olmasını, bor ve lantan oranının yüksek olması ile söyleyebiliriz. Fakat kullanım ömrünün kesin bir şekilde ifade edilmesi açısından, 1500 K ve üzeri sıcaklıklarda testlerin devam edilmesinin gerekliliği, kararlı yüzey kompozisyonunun tespit edilmesi bakımından ciddi önemli olduğunu söyleyebiliriz.

Önceki literatür çalışmalar dikkate alındığında, 1000 K ve 1500 K sıcaklıkları aralığında lantanyum heksaborürün yüzey iş fonksiyonu 2,86-2,91 eV değerleri arasında olması değerlendirildiğin de kaplanmış numunelerin iş fonksiyonu değerlerinin bu değerlere yakın olduğu söylenebilir. Yapılan bir çalışmada tungsten, silikon ve tantal alttaş numuneler üzerine 10 nm ve 20 nm kalınlık aralığında lantan heksaborür ince film kaplamaları fs-PLD metodu ile yapılarak en verimli termiyonik emisyon sonuçları alınmış, en düşük iş fonksiyonu değeri 2,59 eV olarak hesaplanmıştır. Bu kristalin iş fonksiyonu 2,70 eV değerine yakın olduğunu söyleyebiliriz. RF (radyo frekans) magnetron sıçratma yöntemi ile renyum şerit ve tungsten alttaş telleri üzerine yapılan kaplama çalışmasında, SEM analizleri sonucunda 1000 Watt güç kullanılarak elde edilen kaplamalarda alttaş numuneye iyi yapışabilirlik gösteren yoğun sütunumsu bir kristal yapı, 250 watt güç kullanılarak elde edilen kaplanmış numunelerde ise kaba ve amorf bir yapı gözlemlenmiştir. Numunelere uygulanan bükme-eğrilme sebebiyle kristal kaplamalarda bir soyulma gözlemlenmemiş, termiyonik emisyon ölçümlerinin iş fonksiyonu değeri 2,4 eV olarak hesaplanmıştır. Taban bir değer olarak ortaya çıkan bu değer, kaplama yoğunluğunun değişiklik göstermesi veya tungsten üzerinde meydana gelen kısmi amorf yapıdan kaynaklı oluşabileceği düşünülmektedir. Gerçekleştirdiğimiz bu çalışmamızda, ortalama iş fonksiyonu değerlerinde tungsten alttaş telinin üzerine yapılan filmde de benzer bir sonuç elde edilmiştir.

Diğer alttaşlardaki iş fonksiyonu değerleri daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Malzemenin termiyonik özelliklerinin kararlılığı için 1500 K ve üzeri sıcaklıklarda ısı işlem uygulanması yüksek derecede önemli olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte ısı işlem uygulama sıcaklıklarının daha da artırılması ile daha olumlu bir değişim gözlemlenmesi için daha fazla test yapılmalıdır. Bilhassa satüre başlangıcı gözlemlenmelidir. Atmosfer ortamında, numunelere uygulanan yüksek akım ile yapılan emisyon testlerinde filmlerin ve tellerin oksitlendiği anlaşılmıştır. Vakum ortamında olması yüksek önem arz etmektedir.

5. Simgeler (Symbols)

φ	İş fonksiyonu
k	Boltzman sabiti
T	Sıcaklık

Teşekkür (Acknowledgement)

TENMAK-BOREN kurumuna 2020-31-07-15-001 numaralı "Borlu Filament Üretimi" başlıklı proje için verdikleri destekten ötürü teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar (References)

- [1] Tian, Y., Guo, Z., Zhang, T., Lin, H., Li, Z., Chen, J., ... & Liu, F. (2019). Inorganic boron-based nanostructures: Synthesis, optoelectronic properties, and prospective applications. *Nanomaterials*, 9(4) 538. <https://doi.org/10.3390/nano9040538>.
- [2] Ji, X. H., Zhang, Q. Y., Xu, J. Q., & Zhao, Y. M. (2011). Rare-earth hexaborides nanostructures: Recent advances in materials, characterization, and investigations of physical properties. *Progress in Solid State Chemistry*, 39, 51-69. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.04.001>.
- [3] Buckingham, J. D. (1995). Thermionic emission properties of a lanthanum hexaboride/iridium cathode. *British Journal of Applied Physics*, 16, 1821-1832. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/16/12/306>.
- [4] Waldhauser, W., Mitterer, C., Laimer, J., & Störi, H. (1995). Structure and electron emission characteristics of sputtered lanthanum hexaboride films. *Surface and Coatings Technology*, 74-75, 890-896. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)08337-5](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)08337-5).
- [5] Kher, S. S., & Spencer, J. T. (1999). The relatively low temperature formation of crystalline lanthanum hexaboride thin films from boron hydride cluster compounds by chemical vapor deposition. *Journal of Physical Chemistry Solids*, 59(8), 1343-1351. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(97\)00230-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(97)00230-8).
- [6] Xu, J., Zhao, Y., & Zou, C. (2006). Self-catalyst growth of LaB₆ nanowires and nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 423, 138-142. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.03.049>.
- [7] Bakr, M., Yoshida, K., Higashimura, K., Ueda, S., Kinjo, R., Zen, H., ... & Ohgaki, H. (2010). Comparison between the hexaboride materials as thermionic cathode in the

- RF guns for a compact MIR-FEL driver. In *Zero-Carbon Energy Kyoto 2009* (pp. 202–210). Kyoto, Japan. https://doi.org/10.1007/978-4-431-99779-5_32.
- [8] Dub, S. N., Kislaya, G. P., & Loboda, P. I. (2013). Study of mechanical properties of LaB₆ single crystal by nanoindentation. *Journal of Superhard Materials*, 35(3), 158–165. <https://doi.org/10.3103/S1063457613030052>.
- [9] Cahill, J. T., & Graeve, O. A. (2019). Hexaborides: A review of structure, synthesis and processing. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6321-6335. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.041>.
- [10] Fisk, Z., Ott, H. R., Barzykin, V., & Gor'kov, L. P. (2002). The emerging picture of ferromagnetism in the divalent hexaborides. *Physica B: Condensed Matter*, 312, 808-810. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)01551-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)01551-4).
- [11] Ott, H. R., Chernikov, M., Felder, E., Degiorgi, L., Moshopoulou, E. G., Sarrao, J. L., Fisk, Z. (1997). Structure and low temperature properties of SrB₆. *Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter*, 102(3), 337-345. <https://doi.org/10.1007/s002570050297>.
- [12] Ott, H. R., Gavilano, J. L., Ambrosini, B., Vonlanthen, P., Felder, E., Degiorgi, L., ... Zysler, R. (2000). Unusual magnetism of hexaborides. *Physica B: Condensed Matter*, 281-282, 423-427. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)01011-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)01011-X).
- [13] Takeda, M., Fukuda, T., Domingo, F., & Miura, T. (2004). Thermoelectric properties of some metal borides. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(2), 471-475. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.02.005>.
- [14] Takeda, M., Terui, M., Takahashi, N., & Ueda, N. (2006). Improvement of thermoelectric properties of alkaline-earth hexaborides. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(9), 2823-2826. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.025>.
- [15] Nakano, T., Baba, S., Kobayashi, A., Kinbara, A., Kajiwara, T., & Watanabe, W. (1991). Structure modification of radio frequency sputtered LaB₆ thin films by internal stress. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 9, 547-549. <https://doi.org/10.1116/1.577406>.
- [16] Lulai, P. (2001). *Determination of filament work function in vacuum* (pp. 1-12). <https://avs.org/AVS/media/Files/Education/SEW/vossenwinner01.pdf>.
- [17] Futamoto, M., Hosoki, S., Okano, H., & Kawabe, U. (1977). Field emission and field ion microscopy of lanthanum hexaboride. *Journal of Applied Physics*, 48, 3541–3546. <https://doi.org/10.1063/1.324151>.
- [18] Zhang, H., Zhang, Q., Tang, J., & Qin, L. C. (2005). Single-crystalline LaB₆ nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 2862-2863. <https://doi.org/10.1021/ja043512c>.
- [19] Selvan, R. K., Genish, I., Perelshtein, I., Moreno, J. M. C., Gedanken, A. (2008). Single step, low-temperature synthesis of submicron-sized rare earth hexaborides. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(5), 1795-1802. <https://doi.org/10.1021/jp0765502>.
- [20] Morita, K., Zen, H., Masuda, K., Torgasin, K., Katsurayama, T., Murata, T., ... & Ohgakin, H. (2016). Photoemission properties of LaB₆ and CeB₆ under various temperature and incident photo energy conditions. In C. Petit-Jean-Genaz, D. E. Kim, K. S. Kim, I. S. Ko, V. R.W. Schaa. *7th International Particle Accelerator Conference (IPAC)* (pp. 2088-2090). <https://doi.org/10.18429/JACoW-IPAC2016-WEOAB03>.
- [21] De, D., & Ikechukwu, M. A. (2012, October 25-27). *Modification of Richardson-Dushman Equation, variation of thermionic emission constants, temperature variation of workfunction in metals* [Conference presentation abstract]. Physical Society, Joint Fall 2012 Meeting of the Texas Sections of the APS, AAPT, and Zone 13 of the SPS. <https://meetings.aps.org/Meeting/TSF12/Event/180812>.
- [22] J. Goldstein (2012). *Practical scanning electron microscopy: Electron and ion microprobe analysis*. Springer Science and Business Media, Boston. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4422-3>.
- [23] D. B. Williams and C. B. Carter (2009). *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer Science and Business Media, Boston. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2519-3_1.
- [24] Chen, D., Min, G., Wu, Y., Yu, H., & Zhang, L. (2015). The preparation and composition design of boron-rich lanthanum hexaboride target for sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 638, 380-386. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.038>.
- [25] Bellucci, A., Mastellone, M., Girolami, M., Serpente, V., Generosi, A., Paci, B., ... & Trucchi, D. M. (2020). Nanocrystalline lanthanum boride thin films by femtosecond pulsed laser deposition as efficient emitters in hybrid thermionic-photovoltaic energy converters. *Applied Surface Science*, 513, 145829. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145829>.

YAZAR KILAVUZU

GENEL BİLGİLER

- Makale başvurusu için Makale Metni Dosyası, Telif Hakkı Devir Dosyası ve Benzerlik Oran Dosyası olmak üzere üç ayrı formun doldurulması ve sisteme yüklenmesi gerekmektedir.
- Başvurularda iletişimde bulunulacak yazar ve diğer yazarların iletişim bilgileri bulunmalıdır.
- Makale metni içerisindeki makale kontrol listesi ve kapak sayfası eksiksiz olarak doldurulmalıdır.
- Makale metni dosyası içerisinde bulunan makale kontrol listesi ve kapak sayfası eksiksiz doldurulmalıdır.
- Derleme makalelerde başka yayınlara ait şekil ve tablolar kullanılacaksa, kaynak gösterilecek makalenin yayıncısından izin alınmalıdır. Yayıncıdan izin alındığı ve şekillerin uyarlanıp uyarlanmadığı veya doğrudan kullanılıp kullanılmadığı bilgisi şekil başlığında belirtilmelidir. İlgili izin yazısının journalofboron@tenmak.gov.tr adresine gönderilmesi gerekmektedir.
- Her makale, konusu ile ilgili en az iki hakeme gönderilerek şekil, içerik, özgün değer, uluslararası literatüre katkısı bakımından incelenir. Hakem görüşlerinde belirtilen eksikler tamamlandıktan sonra, son baskı formatına getirilir ve yazarlardan makalenin son halinin onayı alınır. Dergide basıldığı haliyle makale içinde bulunabilecek hataların sorumluluğu yazarlara aittir.

MAKALE METNİ DOSYASI

- Makale metninin yazımında yazım kurallarına uyulması gerekmektedir.
- Makale metninde kapsayıcı ve bilimsel bir dil kullanılmalıdır.
- Makale metni referanslar dahil araştırma makaleleri için 14.000 kelimeyi tarama makaleleri için ise 22.000 kelimeyi geçmemelidir.
- Makalenin metni, Times New Roman 12 punto ile Makale Metni Dosyası'nın sayfa düzeni değiştirilmeden yazılmalıdır.
- Makale metninin Microsoft Office Word 2010 ve üzeri bir kelime işlemci ile hazırlanması ve yazım hatalarının kontrol edilmesi ve düzeltilmesi gerekmektedir.
- Eğer makale Türkçe ise, Türkçe başlıklarla bire bir uyumlu olacak şekilde oluşturulmuş İngilizce başlıklar parantez içerisinde yazılmalıdır.
- Makale içerisinde kullanılan kısaltma ve sembollerin anlamları ilk kullanıldıklarında açıklanmalıdır.

- Makale metni içerisindeki alt başlıklar numaralandırılmalıdır. Numaralandırma işlemleri ana bölümler için 1.'den başlamalı ve tüm ana başlıklar (Özet, Teşekkür ve Kaynaklar ve Ekler bölümleri hariç) için devam etmelidir. İkincil başlıklar ana bölüm numaralandırmasına uygun olarak 1.1., 1.2., 1.3., ... şeklinde devam etmelidir. Üçüncü başlıklar ikinci başlıklara uygun olarak 1.1.1., 1.1.2., 1.1.3., ... şeklinde devam etmelidir.

TELİF HAKKI DEVİR DOSYASI

- İmzalı Telif Hakkı Devir Dosyası taranarak sisteme yüklenmelidir.
- İmzalı Telif Hakkı Devir Dosyası'nı göndermeyen yazarların başvuruları değerlendirilmeye alınmaz.

BENZERLİK ORAN DOSYASI

- Makalenin referanslar bölümü hariç metni "iThenticate" veya "Turnitin" programları ile taranmalıdır.
- Benzerlik oranı raporunun PDF formatında sisteme yüklenmelidir.
- Benzerlik oranı %15'in üzerinde olmamalıdır.

GİZLİLİK POLİTİKASI

Journal of Boron gizliliğe saygı duymaktadır. Kişisel bilgiler, sadece derginin belirtilen amaçları doğrultusunda kullanılacak ve üçüncü kişilerle paylaşılmayacaktır.

YAZIM KURALLARI

MAKALE BAŞLIĞI

- Makale başlığı standart kısaltmalarla birlikte en çok 15 kelimeden oluşmalıdır.
- Eğer makale Türkçe ise, İngilizce başlıkla bire bir uyumlu olacak şekilde Türkçe makale başlığı da oluşturulmalıdır.

ÖZET

- Özet, 250 kelimeyi geçmemelidir.
- Standart olmayan kısaltmalar ilk kullanıldığında tam açıklamalarından sonra parantez içerisinde yazılmalıdır.
- Eğer makale Türkçe ise, İngilizce özetle bire bir uyumlu olacak şekilde Türkçe özet de oluşturulmalıdır.

ANAHTAR KELİMELER

- En fazla 5 anahtar kelime, alfabetik sıraya göre yazılmalıdır.
- Kısaltmalar anahtar kelime olarak kullanılmamalıdır.
- Eğer makale Türkçe ise, İngilizce anahtar kelimelerle bire bir uyumlu olacak şekilde Türkçe anahtar kelimelere de oluşturulmalıdır.

GİRİŞ

- İlgili literatürün özeti, çalışmanın amacı ve özgün değeri ve kurulmuş olan hipotezi içermelidir.
- Kaynaklar, toplu olarak ve aralıklı verilmemeli (örnek [1-5] veya [1, 2, 3, 5, 8]), her kaynağın çalışmaya katkısı irdelenmeli ve metin içerisinde belirtilmelidir.

MALZEMELER VE YÖNTEMLER

- Yürütülmüş olan çalışma deneysel bir çalışma ise deney prosedürü/metodu anlaşılır bir şekilde açıklanmalıdır.
- Teorik bir çalışma yürütülmüşse teorik metodu detaylı bir şekilde verilmelidir.
- Yapılan çalışmada kullanılan metot daha önce yayınlanmış bir metot ise diğer çalışmaya atıf yapılarak bu çalışmanın diğer çalışmadan farklı belirtilmelidir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

- Elde edilen sonuçlar açık ve öz bir şekilde verilmelidir.
- Elde edilen tüm sonuçlar atıf yapılarak literatür ile karşılaştırılmalıdır.
- Tablolar numaralandırılmalıdır ve düzenlenebilir formatta olmalıdır. Eğer makale Türkçe ise, tablo üst yazılarının bire bir İngilizce çevirileri parantez içerisinde verilmelidir.
- Makale içerisindeki şekiller numaralandırılmalıdır ve en az 300 dpi çözünürlükte olmalıdır. Şekillerin üzerindeki yazılar okunabilir büyüklükte ve yazı tipinde olmalıdır. Kabul edilen şekil formatları TIFF, JPG ve JPEG'dir. Eğer makale Türkçe ise, şekil alt yazılarının bire bir İngilizce çevirileri parantez içerisinde verilmelidir.

SONUÇLAR

- Çalışmadan elde edilen ana sonuçlar ve çıkarımlar kısa ve öz bir şekilde verilmelidir.
- Çalışmaya ait gelecek perspektifleri bu bölümde verilir.

TEŞEKKÜRLER

- Çalışmanın gerçekleşmesi için sağlanan maddi kaynaklar ve kullanılan altyapı bu bölümde belirtilir.
- Yazar Katkıları
- Her yazarın katkıları belirtilmelidir.
 - Katkı rolleri şu şekildedir: kavramsallaştırma, veri analizi, veri iyileştirme, finansman sağlama, metodoloji, proje yönetimi, kaynak sağlama, yazılım analizi, denetim, doğrulama, görselleştirme, orijinal taslak yazma, inceleme yazma ve düzenleme.

KAYNAKLAR

- Basılmış kaynakların DOI ve ISBN numarası belirtilmelidir.
- İnternet sitesi adresleri (URL) kaynak olarak verilmemelidir. Ancak metin içerisinde istatistiksel bir verinin geçtiği yerde veriden sonra belirtilebilir.
- Kaynaklar listesi metin içerisinde kullanılma sırasına uygun olarak numaralandırılmalıdır.
- Kaynaklar, "APA Publication Manual, Seventh Edition" kurallarına uygun olarak hazırlanmalıdır.
- Kaynaklar İngilizce olarak hazırlanmalıdır. Türkçe kaynakların İngilizce karşılıkları köşeli parantez içerisinde belirtilmelidir.
- APA formatı ve örneklere aşağıdaki bağlantıdan ulaşılabilir.
<https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/references/examples>

EKLER

- Makaledeki ekler EK A (Appendix A), EK B (Appendix B) ve EK C (Appendix C) vb. olarak adlandırılmalıdır.
- Ekler içerisindeki denklemler A1, A2, A3 vb. olarak adlandırılmalıdır, tablo ve şekiller Tablo A1, Tablo A2, Şekil A1, Şekil A2 vb. olarak adlandırılmalıdır.

AUTHOR'S GUIDE

GENERAL INFORMATION

- For article application, 3 individual files which are Manuscript File, Copyright Transfer File and Similarity Ratio File, must be filled in and uploaded to the system.
- Applications should include the contact information of the author and other authors to be contacted.
- The article checklist and cover page in the Manuscript File should be filled in completely.
- Each article is sent to at least two referees related to its subject and examined in terms of format, content, novelty, contribution to literature.
- If figures and tables from other publications are to be used in review articles, permission must be obtained from the publisher of the article to be cited. The information that permission has been granted from the publisher and whether the figures have been adapted or used directly should be mentioned in the figure caption. The relevant permission letter should be sent to journalofboron@tenmak.gov.tr.
- After the deficiencies stated in the referee's comments are completed, it is brought to the final print format and the approval of the final version of the article is obtained from the authors. The responsibility of errors that may be found in the article as it is published in the journal belongs to the authors.

MANUSCRIPT

- Writing rules must be followed, during writing of the manuscript.
- Inclusive and scientific language must be used in the manuscript.
- Manuscript should not exceed 14,000 words for research articles and 22,000 words for review articles, including references.
- The manuscript should be written in Times New Roman 12 points without changing the page layout of the Manuscript File.
- The manuscript should be prepared with a word processor of Microsoft Office Word 2010 and above, and spelling errors

should be checked and corrected.

- Abbreviations and symbols used in the manuscript must be explained when used for the first time.
- Subheadings in the article should be numbered. Numbering should start at 1 for the main section and continue for all main headings (except the Summary, Acknowledgments and References and Appendices sections). Secondary titles continue as 1.1., 1.2., 1.3., ... in accordance with the main chapter numbering. The third headings continue as 1.1.1., 1.1.2., 1.1.3., ... in accordance with the second headings.

COPYRIGHT TRANSFER FILE

- Signed Copyright Transfer File should be scanned and uploaded to the system.
- Applications of the authors who do not send the signed Copyright Transfer File will not be evaluated.

SIMILARITY RATIO FILE

- The manuscript should be scanned with "iThenticate" or "Turnitin" programs, except for the references section.
- The similarity ratio report should be uploaded to the system in PDF format.
- The similarity ratio should not exceed 15%.

PRIVACY POLICY

Journal of Boron respects privacy. Any personal information will only be used in line with the stated purposes of the journal and will not be shared with third parties.

WRITING RULES

TITLE

- The title of the manuscript should consist of a maximum of 15 words with standard abbreviations.

ABSTRACT

- The abstract should not exceed 250 words.
- Non-standard abbreviations should be written in parentheses after their full explanation, when they are used for the first time.

KEYWORDS

- A maximum of 5 keywords should be written in alphabetical order.
- Abbreviations should not be used as keywords.

INTRODUCTION

- The summary of the relevant literature, aim and novelty of the study, and the established hypothesis should be included.
- References should not be given in bulk and in intervals (example [1-5] or [1, 2, 3, 5, 8]), the contribution of each source to the study should be examined and stated in the text.

MATERIALS AND METHODS

- If the study carried out is an experimental study, the test procedure/method should be clearly explained.
- If a theoretical study has been carried out, the theoretical method should be given in detail.
- If the method used in the study is a previously published method, the other study should be mentioned by citing.

RESULTS AND DISCUSSION

- Obtained results should be given in a clear and concise manner.
- All of the results should be compared with the literature by citing.
- Tables should be numbered and in editable format.
- Figures in the manuscript should be numbered and have at least 300 dpi resolution. The texts on the figures should be in legible size and font. Accepted figure formats are TIFF, JPG, and JPEG.

CONCLUSIONS

- Main conclusions and inferences obtained from the study should be given concisely.
- Future perspectives of the study are given in this section.

ACKNOWLEDGEMENTS

- The financial resources provided and the infrastructure used during the study are specified in this section.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

- Contributions of each author must be stated.
- Contribution roles are as follows: conceptualization, data analysis, data curation, funding acquisition, methodology, project administration, sourcing, software analysis, supervision, validation, visualization, writing original draft, writing review and editing.

REFERENCES

- DOI and ISBN numbers of printed sources should be specified.
- Website addresses (URLs) should not be given as a source. However, it can be specified after the data where a statistical data is mentioned in the text.
- The list of references should be numbered according to the order in which they are used in the text.
- References should be prepared in accordance with the rules of "APA Publication Manual, Seventh Edition".
- References should be prepared in English. English equivalents of sources should be indicated in square brackets.
- APA format and examples can be found at the link below.
<https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/references/examples>

APPENDICES

- Appendices in the manuscript must be named as Appendix A (Appendix A), Appendix B (Appendix B) and Appendix C (Appendix C) etc.
 - Equations in the appendices must be named as A1, A2, A3, etc., and table and figures numberings must be named as Table A1, Table A2, Figure A1, Figure A2 etc.
-

İÇİNDEKİLER/CONTENTS

Parkinson modelinde borik asit ve kuersetin kombinasyonu'nun oksidatif stres/ bilişsel fonksiyon üzerine etkisi	85
Elif Yavuz, Güven Çevik, Burcu Çevreli, Emel Serdaroğlu Kaşıkçı	
Toz metalurjisi yöntemi ile hazırlanan AlCu-B₄C kompozitlerin yoğunluğuna imalat değişkenlerinin etkisinin incelenmesi.....	92
Demet Zalaoğlu, Mehmet Eker	
Antimicrobial, antifibrinolytic, enzyme inhibitory and wound healing properties of zinc borate ..	99
Rukiye Boran Gulen, Tuba Baygar, Nurdan Saraç, Semih Ayrıkçıl, Derviş Yılmaz, Aysel Uğur	
Synthesis and characterization of transition metal complex cationed heptaborate structures	105
Ahmet Genç, Dursun Ali Köse, Onur Şahin	
Lantan heksaborür kaplanan W/Mo/Ta tellerin termiyonik emisyon davranışları	114
Bahadır Tunaboşlu, H. Mert Atila, Yalçın Boztoprak, Tarık Özdemir	

TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü

Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166, D Blok, 06530, Ankara

Tel: (0312) 201 36 00

Faks: (0312) 219 80 55

e-mail: boren.journal@tenmak.gov.tr

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