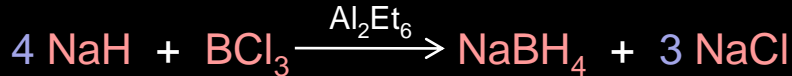
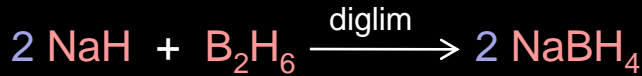


2.3.5.2. Tetrahidroboratlar $[M(BH_4)_x]$

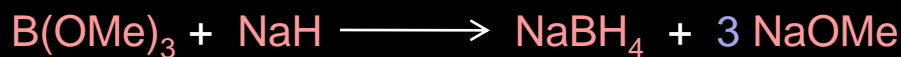
Tetrahidroboratlar $[M(BH_4)_x]$ (M=Li, Be, Al) ilk olarak 1940 yılında tanımlanmış ve düşük elektron yoğunluğuna sahip merkezler (örneğin B_2H_6 ve LBH_3 gibi elektronca zengin merkezler ile tepkime veren elektrofiller) ile tepkime verebilen bileşikler olarak çok çeşitli tepkimelerde görev almıştır. En kararlı olanlar alkali türevleri MBH_4 ' tür. $LiBH_4$ ~380 °C' nin üzerinde bozunmaktadır, diğerleri (Na-Cs) ~600 °C' nin üzerinde kararlıdır. MBH_4 suda ve koordinasyon yapabilen sıvı amonyak, amin, eter ($LiBH_4$) ve polieter ($NaBH_4$) gibi çözücülerde çözünebilmektedir. Oda sıcaklığında MH' nin ya B_2H_6 ya da BX_3 ile direkt olarak tepkimesinden hazırlanabilirler. Ancak çözücünün seçimi oldukça önemlidir.



Bu laboratuvar ölçekli sentez yöntemleri büyük ölçekli endüstriyel sentez için uygun değildir. Bu amaçla 1960 lı yılların başlarında keşfedilen ve boraks (veya üleksit) dan yola çıkılarak Bayer prosesi kullanılmaktadır.



Alternatif bir yöntem ise aşağıda verilmiştir.



Yaklaşık yılda 3000 ton $NaBH_4$ üretilmekte ve kg mı 48.39 \$' a satılmaktadır.

MBH_4^- ün elektronegatif elementler ile tepkimesi, çözücü, sıcaklık ve stokiometriye önemli ölçüde bağlıdır. LiBH_4^- ün $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ve Et_2O ' de S ile tepkimesi, $\text{Li}[\text{BH}_3\text{SH}]^-$ yi verirken oda sıcaklığındaki ürünler Li_2S , $\text{Li}[\text{B}_3\text{S}_2\text{H}_6]$ ve H_2 ' dir. $200\text{ }^\circ\text{C}$ ' de çözücü olmaksızın tepkime gerçekleştirildiğinde S' nin fazla olup olmamasına bağlı olarak LiBS_2 ile birlikte ya H_2 ya da H_2S elde edilmektedir. Benzer şekilde MBH_4^- oda sıcaklığında ve sikloheksanda I_2 ile tepkimesi BI_3 , HI ve MI verirken diglimde B_2H_6 oluşmaktadır.

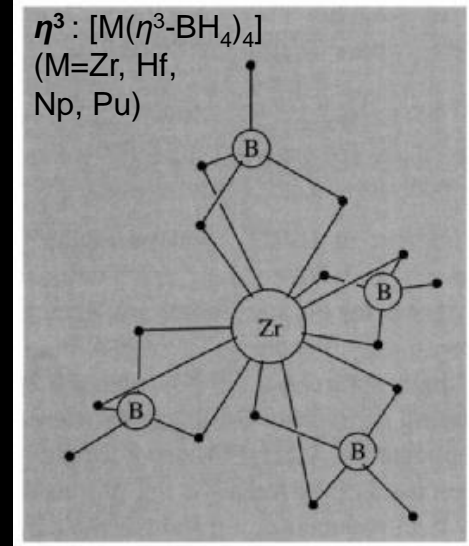
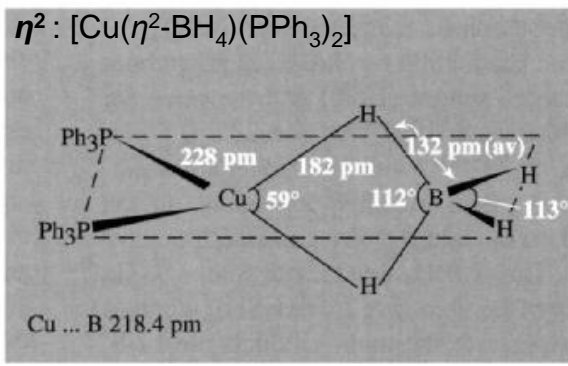
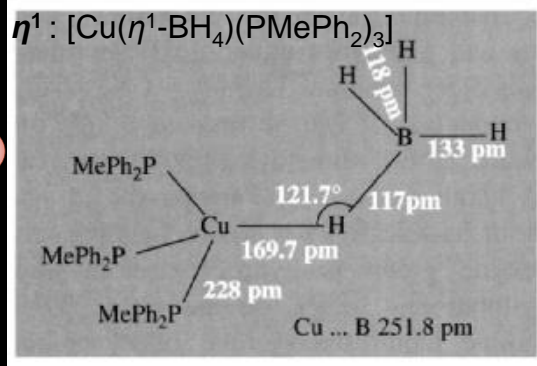
BH_4^- ' in element halojenürleri ile tepkime ürünleri, elementin elektropozitifliğine bağlıdır. Elektropozitif elementlerin halojenürleri, $\text{M}(\text{BH}_4)_n^-$ i oluşturmaktadır ($\text{M}=\text{Be}$, Mg , Ca , Sr , Ba ; Zn , Cd ; Al , Ga , Tl ; lantanitler; Ti , Zr , Hf ve U). Elektropozitifliği daha düşük olan element halojenürleri hidrür veya hidrido kompleksini vermektedir. Böylece SiCl_4 SiH_4^- ü; PCl_3 ve PCl_5 PH_3^- ü; Ph_2AsCl Ph_2AsH^- yi; $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}]$ $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{H}]^-$ yi vermektedir.

İlginç ve ticari önem taşıyan ve borol prosesi olarak bilinen tepkime ile SO_2^- den ditiyonit $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ elde edilmektedir.



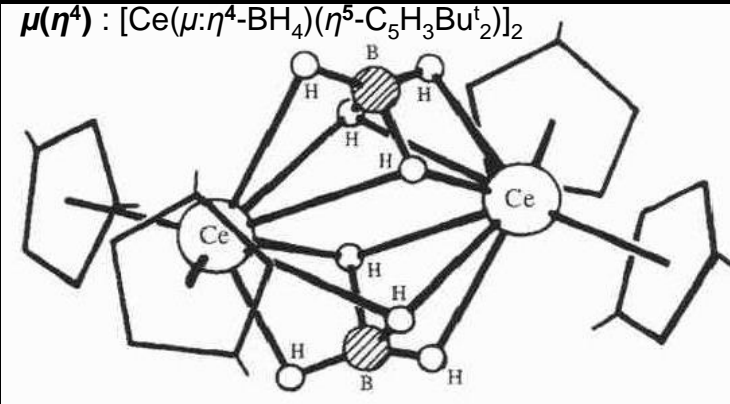
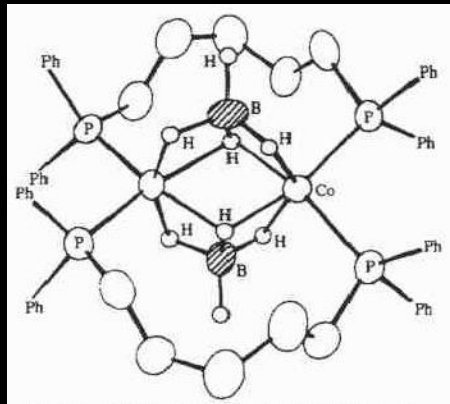
Organik bileşikler ile tepkimelerde, LiBH_4 NaBH_4^- ten daha indirgeyicidir ve esterleri alkollere indirgemede kullanılmaktadır. NaBH_4 ise ketonları, asit klorürlerini ve aldehitleri indirgemede kullanılmaktadır. Özellikle organik sentezlerde boraks ile birlikte Schiff bazlarındaki imin bağlarını ($-\text{CH}=\text{N}-$) amin bağlarına ($-\text{CH}_2\text{-NH}-$) indirgemektedir.

BH_4^- anyonu, 3 merkezli B-H→M bağıni verebilecek çok yönlü bir ligandır. En az 6-kordinasyon yolu $[\eta^1, \eta^2, \eta^3, \mu(\eta^2, \eta^2), \mu(\eta^3)$ ve $\mu(\eta^4)]$ ile ligand olarak hareket edebilmektedir. Bu tür kompleksler genellikle BH_4^- 'nin uygun halojenürler ile tepkimesinden elde edilmektedir.



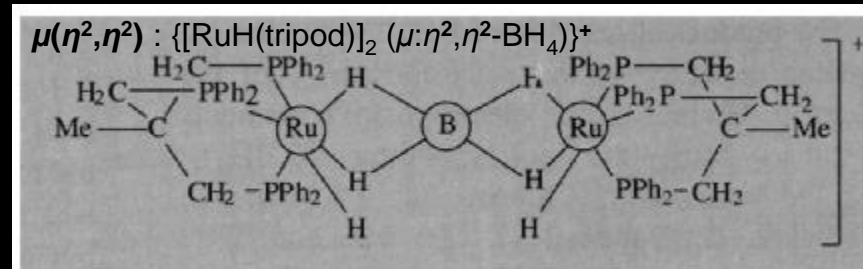
$[FeH(\eta^1-BH_4)(dmpe)]$
 $trans-V(\eta^1-BH_4)_2(dmpe)_2]$
 $[BH_3(\eta^1-BH_4)^-$
(dmpe= $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$)

$[Al(\eta^2-BH_4)_3]$
 $[Ti^{III}(\eta^2-BH_4)_3(dme)]$ (dme=1.2-dimetoksietan)
 $[Sc(\eta^2-BH_4)(\eta^5-Cp^{II})_2]$ ($Cp^{II} = \{C_5H_3(SiMe_3)_2\}$)
 $[Y(\eta^2-BH_4)(\eta^5-Cp^{II})_2(THF)]$



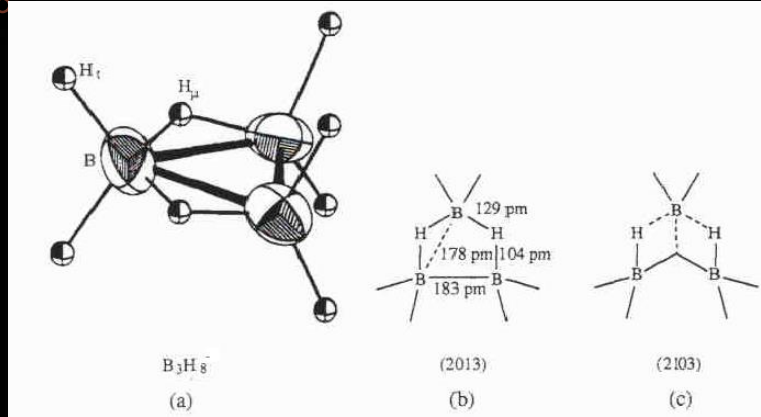
$[Ln(\eta^3-BH_4)(\eta^5-Cp^{II})_2(THF)]$
(n=La, Pr, Nd, Sm)
 $[J^{IV}(\eta^3-BH_4)_3(\eta^5-C_5H_5)(THF)]$

$\mu(\eta^3)$: $\{Co(\mu:\eta^3-BH_4)[\mu-Ph_2P(CH_2)_5(PPh_2)]_2$
 $[(tmeda)Li-\mu(\eta^3-BH_4)]_2$
(tmeda=tetrametilatilendiamin)



2.3.5.3. $B_3H_8^-$ anyonu

arachno- $B_3H_8^-$ anyonu, oda sıcaklığında ve üzerinde karalıdır. İndirgen olarak ve *arachno*- B_4H_{10} kaynağı olarak birçok tepkimede kullanılmaktadır. Ligandlar ile B_4H_{10} ' un simetrik olmayan heterolitik parçalanması (örneğin NH_3 gibi ligand ile), $[L_2BH_2]^+[B_3H_8]^-$ yi vermektedir.



- (a) C_s simetrisindeki $B_3H_8^-$ anyonu
- (b) B-B bağlı $B_3H_8^-$
- (c) 3-merkezli B-B-B bağlı $B_3H_8^-$

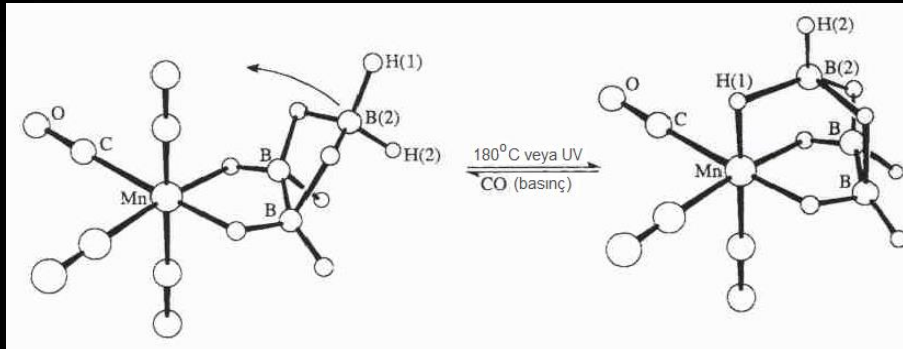
s : B-H-B bağlarının sayısı

t : 3-merkezli B-B-B bağlarının sayısı

y : 2-merkezli B-B bağlarının sayısı

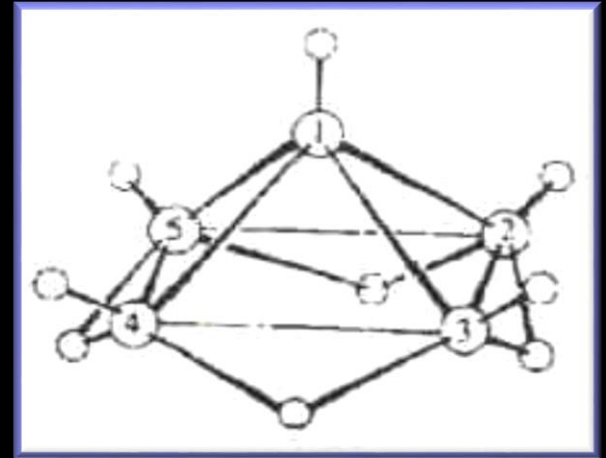
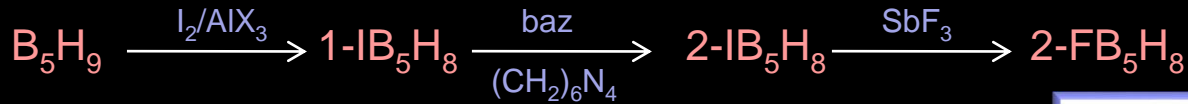
x : BH_2 gruplarının sayısı

$B_3H_8^-$ anyonu, metal katyonları ile iki dişli ve üç dişli ligand olarak bağlanarak kompleksler oluşturmaktadır. Örneğin $[Mn(\eta^2-B_3H_8)(CO)_4]$ güzel bir örnektir. Bu kompleks, $180^\circ C$ ' ye ısıtıldığında veya UV ışınına maruz bırakıldığında 4 CO ligandından 1 CO kaybetmekte ve ilave bir B-H grubunun koordine olması ile trihapto kompleks *fac*- $[Mn(\eta^3-B_3H_8)(CO)_3]$ oluşmaktadır. Bu ürün CO' in aşırısı ile tepkimeye sokulduğunda, basit bir ligand yerdeğişimi tepkimesi ile orijinal dihapto kompleksi tekrar elde edilmektedir.



2.3.6. Orta büyüklükteki Boranların ve Anyonlarının (B_5-B_9) Kimyası

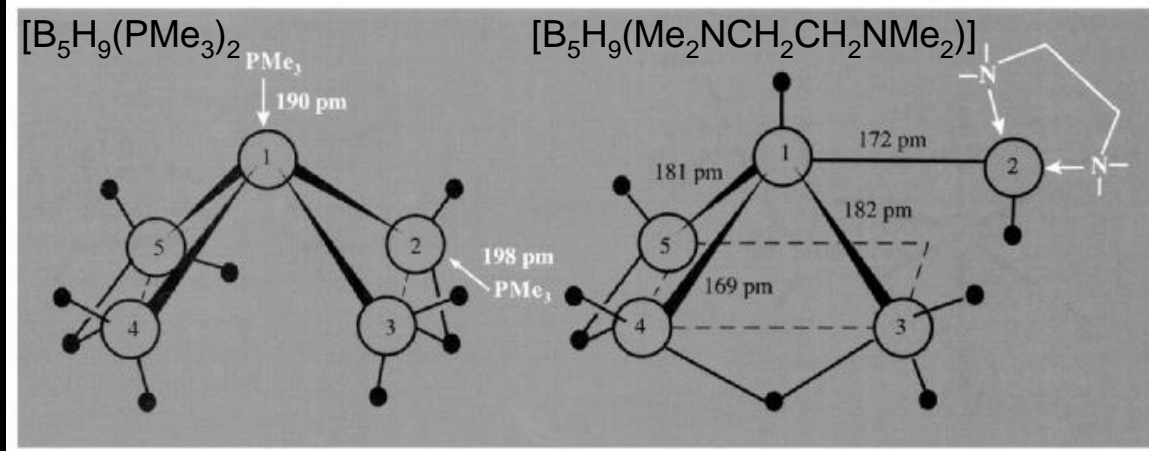
Perboran(9) ($nido-B_5H_9$), bu grupta en fazla çalışılan bileşiktir. B_2H_6 ' nin ve H_2 ' nin atmosferik basıncın altında 1:5 tepkimesinden % 75 verim ve % 30 dönüşüm ile sentezlenmektedir. Alternatif olarak B_2H_6 ' nin 2.5 gün statik sıcak/soğuk reaktörde $180^\circ C / -80^\circ C$ ' de pirolizinden de elde edilmektedir. B_5H_9 renksiz, uçucu bir sıvıdır (k.n= $60^\circ C$). Termal olarak kararludur ancak kimyasal olarak çok reaktiftir ve havada tutuşabilmektedir. Yapısı kare piramittir ve B atomlarının her biri terminal H atomuna sahipken 4 adet köprü H atomu vardır. Piramidin yan kıyısındaki B(1)-B(2)=168 pm ve temel bor mesafeleri: Örneğin B(2)-B(3)=178 pm, B-H_t=122 pm, B-H_u=135 pm ve B-H_u-B=83°. Hesaplamalar B(1)' in temel borlardan daha fazla elektron yoğunluğuna sahip olduğunu ve H_u atomunun H_t atomundan daha pozitif olduğunu göstermiştir. Sübstitüe olmuş türevler 1-XB₅H₈ elektrofilik sübstitüsyon (halojenleme veya RX veya alkenler ile Friedel-Crafts alkillemesi) ile hazırlanmaktadır. 2-XB₅H₈ türevleri ise nükleofilik sübstitüsyon tepkimeleri ile ya da heksametilentetraamin veya bir eter varlığında 1-XB₅H₈' in izomerizasyonu ile elde edilebilmektedir.



Diğer türevler metatez ile elde edilebilmektedir.

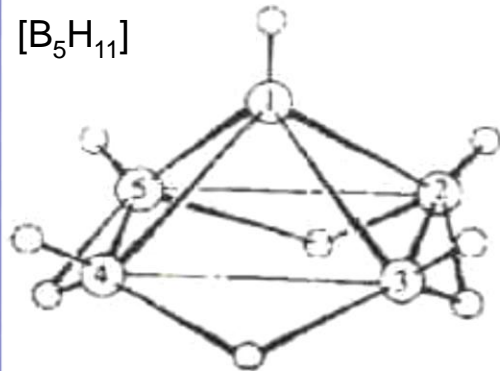
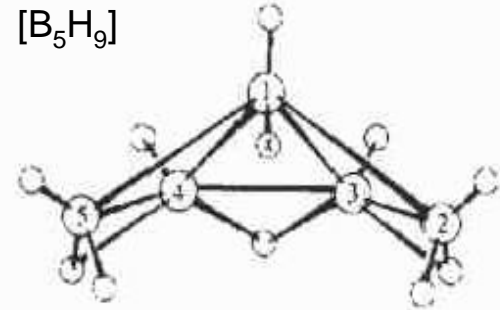


B_5H_9 , Lewis bazları (elektron çifti donörleri) ile tepkimeye girerek katılma ürünlerini vermektedir. Bu katılma ürünlerinin *hypho*-boran türevlerinin (B_nH_{n+8}) yeni bir serisi olduğu son yıllarda keşfedilmiştir. Böylece PMe_3 katılma ürünü $[\text{B}_5\text{H}_9(\text{PMe}_3)_2]$ ' yi vermektedir ki bu katılma ürünü $[\text{B}_5\text{H}_{11}]^{2-}$ ile analogdur. $[\text{B}_5\text{H}_9(\text{PMe}_3)_2]$, 1 ve 2 pozisyonlarında bağlı olan ligandlar ile yüzeysel bir piramit formunda açık yapılı bir bileşiktir. $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ ve $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2$ gibi fosfin ligandları ile kelatlaşma benzer yapıya sahiptir fakat $[\text{B}_5\text{H}_9(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ da ciddi bir distorsiyona uğramaktadır ki bu distorsiyonda ligand B(2) atomu ile kelat oluşturmaktadır. Ligand olarak NH_3 kullanıldığında ($-78\text{ }^\circ\text{C}$ ' de) simetrik olmayan bir parçalanma ile $[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2]^+[\text{B}_4\text{H}_7]^-$ oluşmaktadır.

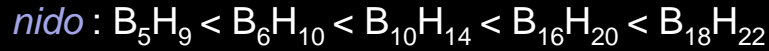


$[\text{B}_5\text{H}_9(\text{PMe}_3)_2]$ için B(1)-B(2) ve B(2)-B(3) mesafeleri $[\text{B}_5\text{H}_9]$ ' daki gibidir. Fakat B(3)...B(4)=295 pm dir (B_5H_{11} de B...B=297 pm).

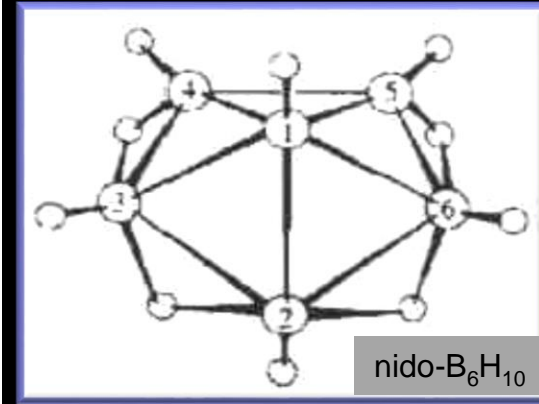
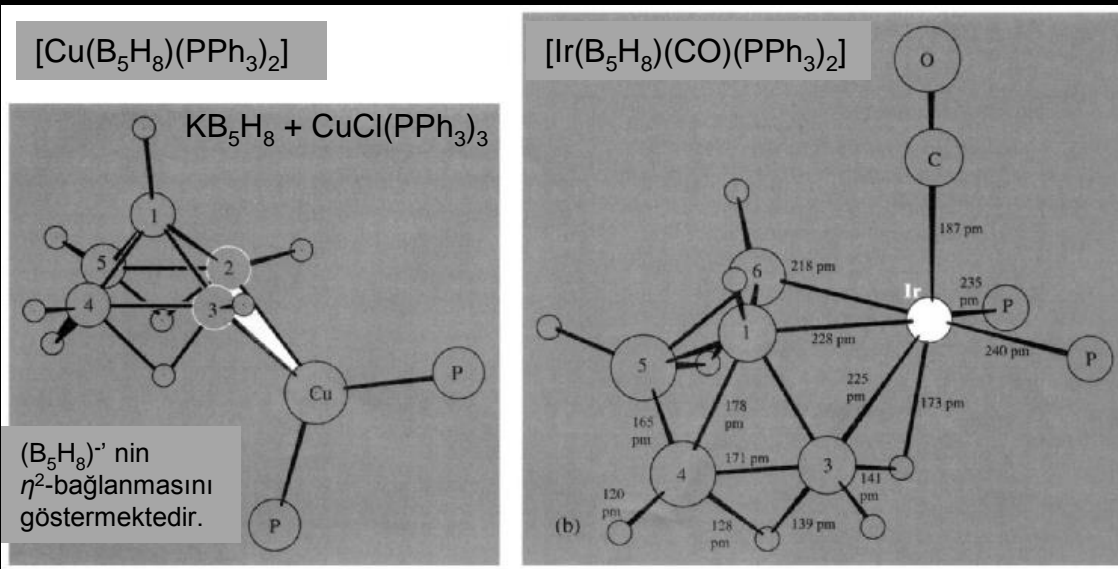
$[\text{B}_5\text{H}_9(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ için B(2)...B(3)=273 pm ve B(2)...B(5)=272 pm.



B_5H_9 , diğer boranlar ve boran anyonları ile proton yarışmalı tepkimelerde zayıf bir Bronsted asidi olarak davranmaktadır. Boran kümelerinin büyüklüğü arttıkça asitliğin de arttığı belirlenmiştir. Bununla birlikte *arachno*-boranlar *nido*-boranlardan daha asidiktir.



Ayrıca B_5H_9 düşük sıcaklıklarda lityum alkil veya alkali metal hidrürü gibi güçlü bir baz ile tepkimeye girdiğinde H_μ kaybederek $B_5H_8^-$ yi vermektedir. B_5H_9 ' un köprü sübstitüe türevleri MB_5H_8 ' in R_2PCl , Me_3SiCl , Me_3GeCl ve Me_2BCl gibi klorlu bileşikler ile tepkimesinden elde edilmektedir. Bu tepkimeler sonucunda 3-merkezli $B-H_\mu-B$ bağı, 2 B atomu ve P, Si, Ge veya B atomu arasındaki 3-merkezli bağ ile yer değiştirmektedir. Ürünler $B_5H_8^-$ anyonunun 3-merkezli B-M-B bağı aracılığı ile 2 elektronlu bir ligand olarak hareket ettiği katılma ürünleri olarak düşünülebilir. $[Cu^I(B_5H_8)(PPh_3)_2]$, KB_5H_8 ' in $[CuCl(PPh_3)_3]$ ile tepkimesinden elde edilmektedir. Diğer 16-elektronlu kompleksler $\{[Cd(B_5H_8)Cl(PPh_3)]$, $[Ag(B_5H_8)(PPh_3)_2]$ ve $[M^II(B_5H_8)XL_2]$ $M=Ni, Pd, Pt$, $X=Cl, Br, I$, $L=difosfin\}$ de benzer şekilde hazırlanmaktadır. Fakat, $[Ir^I(CO)Cl(PPh_3)_2]$ ile kompleksleşme benzer bir formüle ve *nido*-hekzaboran yapısına sahip olan $[Ir^I(B_5H_8)(CO)(PPh_3)_2]$ ' yi vermektedir. Bu kompleks oluşurken $\{Ir(CO)(PPh_3)_2\}$ parçası B_6H_{10} ' daki temel BH_tH_μ birimi ile yer değiştirmektedir.



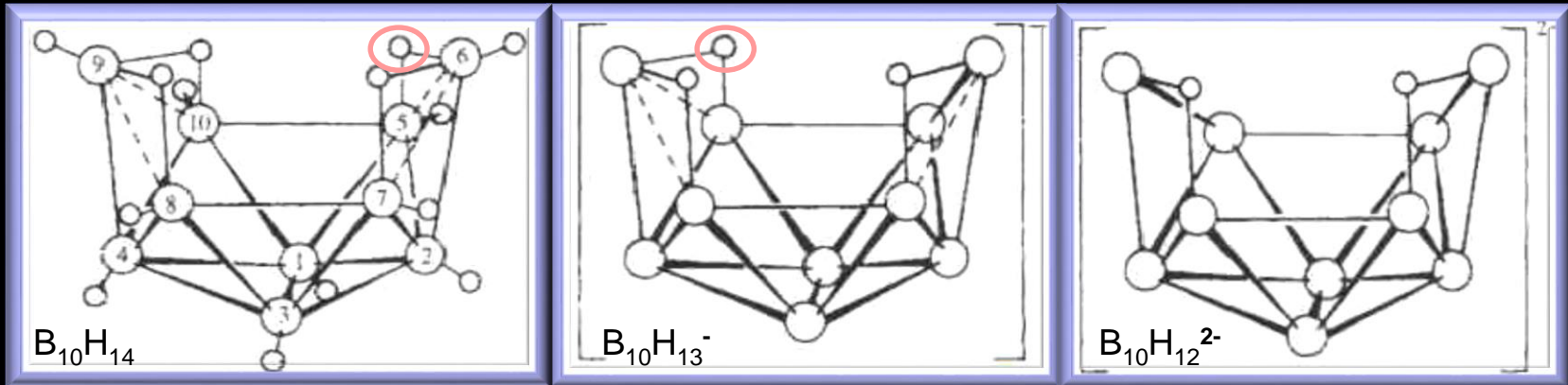
2.3.7. *nido*-Dekaboran $B_{10}H_{14}$ Kimyası

Dekaboran tüm polihedral boranların en çok çalışılanıdır ve 1950 li yılların ortalarında enerji yakıtı olarak Amerika' da multitonlarca üretilmiştir. Şu anda Me_2O gibi bir Lewis bazının katalitik miktarının varlığında 100-200 °C' de B_2H_6 ' nın pirolizi ile elde edilmektedir. $B_{10}H_{14}$ renksiz, uçucu, suda çözünmeyen ancak birçok organik çözücüde çözünebilir kristal yapıya sahiptir. Yapısında tek BH grubunun 2 elektron ve 4 H_u atomunun ilavesi ile yer değiştirmesi ile 11 bor atomlu kümesi $B_{11}H_{11}^{2-}$ den türediği kabul edilebilir. $B_{10}H_{14}$ ' ün kimyası (a) proton abstraksiyonu, (b) elektron ilavesi, (c) katılma ürünü oluşumu, (d) küme yeniden düzenlemeleri, (e) metaloboran ve diğer heteroboran bileşikler olmak üzere çeşitli başlıklar altında tartışılabilir.

$B_{10}H_{14}$ monobazik bir asit olarak su/alkol ortamında titre edilebilir.



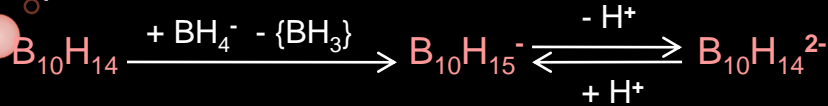
(a) Proton abstraksiyonu: H^- , OMe^- , NH_2^- gibi diğer güçlü bazlar tarafından etkilenebilir. $B_{10}H_{13}^-$ iyonu bir köprü protonunun kaybolması ile oluşmaktadır. Bu durumda B(5)-B(6) bağı $B_{10}H_{14}$ de 179 pm iken $B_{10}H_{13}^-$ de 165 pm olarak kısalmaktadır. Daha zorlayıcı koşullar altında NaH ile ikinci bir H_u uzaklaşmakta ve $Na_2B_{10}H_{12}^{2-}$ oluşmaktadır. $B_{10}H_{12}^{2-}$, birçok metal için iki dişli bir ligand (tetrahapto) olarak davranmaktadır.



(b) Elektron ilavesi: $B_{10}H_{14}$ 'e elektron ilavesi eter, benzen veya sıvı NH_3 da alkali metalleri ile direkt olarak tepkime ile başarılabilir.



$B_{10}H_{14}^{2-}$ anyonunun hazırlanması için daha genel yöntem, alkali çözeltisindeki sulu BH_4^- nin tepkimesidir.



$B_{10}H_{14}^{2-}$ anyonunun yapısından, 2 BH_2 grubunun ortaya çıkması ile 2 adet $B-H_{\mu}$ -B grubu $B-H_t$ ye dönüştüğü anlaşılmaktadır. Hesaplamalar bir *nido*-kümesinden bir *arachno*-kümesine dönüşümün 2, 4 ve 6, 9 konumlarındaki elektron yük yoğunluğu sırasını tersine çevirdiği görülmüştür. $B_{10}H_{14}^{2-}$ anyonu için bu sıra: $6,9 > 1,3 > 5,7 > 8,10 > 2,4$.

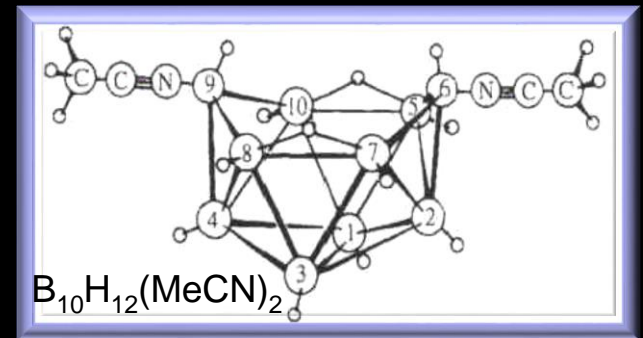
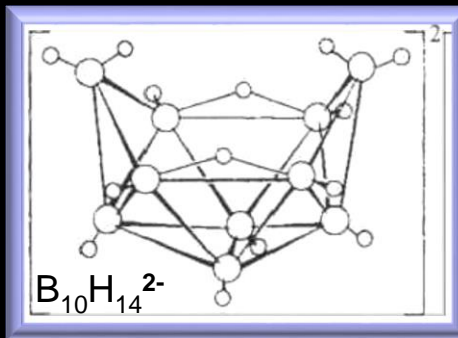
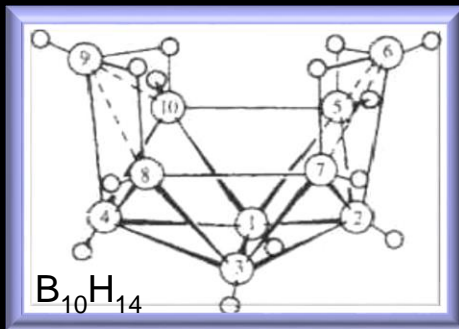
$B_{10}H_{14}$ bir L ligandı ile proton kaybettiğinde ise $B_{10}H_{13}L^-$ oluşmaktadır.



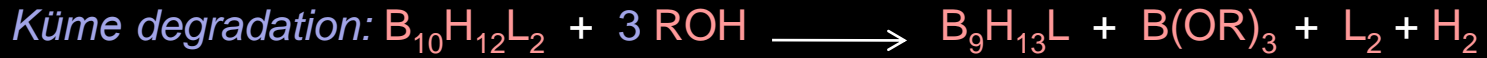
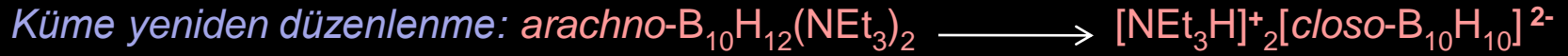
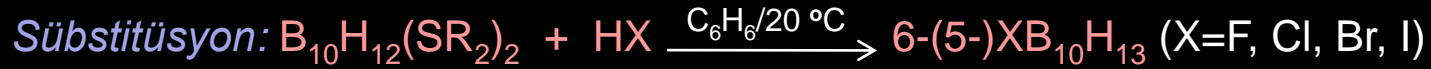
Katılma ürünleri $B_{10}H_{12}L_2$, $B_{10}H_{14}$ 'ün L ile direkt tepkime veya yer değiştirme tepkimesi hazırlanabilir.



Ligand kararlılık sırası: $SR_2 < RCN < AsR_3 < RCONMe_2 < P(OR)_3 < piridin \approx NEt_3 \approx PPh_3$.

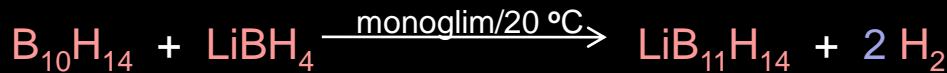


Fosfin katılma ürünlerinin kararlılığı dikkate değerdir. Tiyoeterler bu tür katılma ürünleri verirken eterler vermemektedir.



B_4H_{10} ' un elektrofilik süstitüsyonu, elektron yoğunluk sırasını takip etmektedir. Bu yüzden $AlCl_3$ varlığında halojenleme 1- ve 2-monosüstitüe türevleri ve 2,4-disüstitüsyon ürünlerini vermektedir. $RX/AlCl_3$ (veya $FeCl_3$) ile Friedel-Crafts alkillemesi, 2- $MeB_{10}H_{13}$, 2,4- ve 1,2- $Me_2B_{10}H_{12}$, 1,2,3- ve 1,2,4- $Me_3B_{10}H_{11}$ ve 1,2,3,4- $Me_4B_{10}H_{10}$ karışımını vermektedir. Bunun tersine nükleofilik süstitüsyon (Lewis asitleri ile katılma ürünü oluşumuna benzer), tercihli olarak 6 (9) konumlarında olmaktadır. Örneğin $LiMe$, daha az miktarlarda 5- $MeB_{10}H_{13}$, 6,5(8)- $Me_2B_{10}H_{12}$ ve 6,9- $Me_2B_{10}H_{12}$ ile birlikte ana ürün olarak 6- $MeB_{10}H_{13}$ ' ü vermektedir.

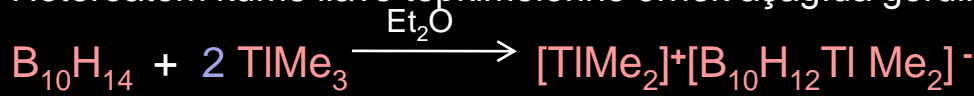
B_4H_{10} , çok sayıda küme-ilavesi tepkimelerinde görev almaktadır ki bu tepkimelerde B veya diğer atomlar kümenin içerisine yerleşmiş olur.



$[B_{12}H_{12}]^{2-}$ nin daha genel olarak kullanılan ve yüksek verimdeki sentez yöntemi, çözücü varlığında amin-boranların $B_{10}H_{14}$ ile tepkimesidir.

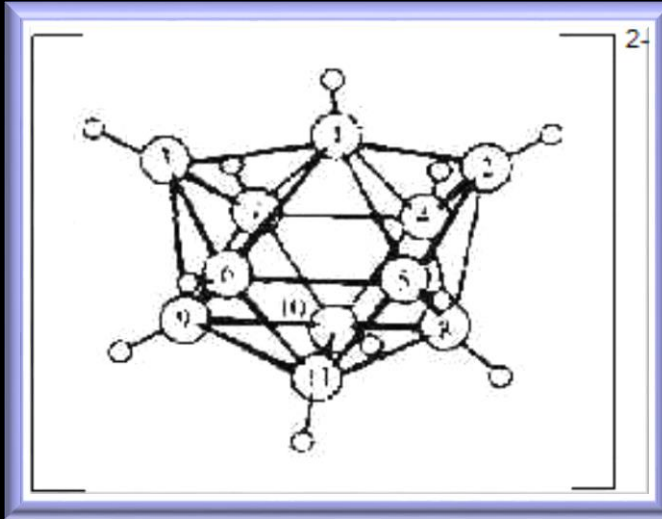


Heteroatom küme ilave tepkimelerine örnek aşağıda görülmektedir.

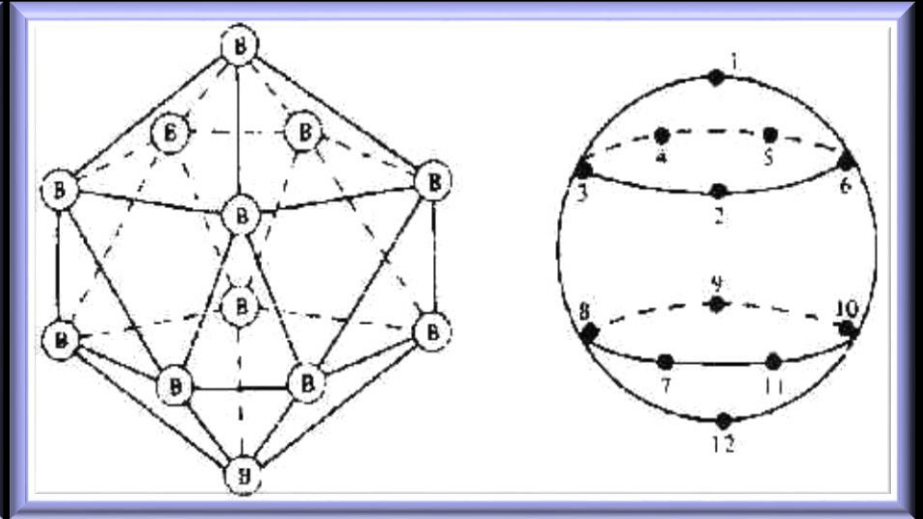


2.3.8. $closo-[B_nH_n]^{2-}$ 'nin Kimyası

$[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ve $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ nin tuzları kararlıdır. Nükleofillere karşı da oldukça kararlıdır ancak elektrofilik ataklara karşı hassastır. $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ için ekvatorial noktalar olan 1,10 konumları, sübstitüsyonda tercihli konumlardır. Monosübstitüe türevler $[B_{10}H_9X]^-$ için 2 geometrik izomer, $[B_{10}H_8X_2]^{2-}$ için 7 izomer ve $[B_{10}H_7X_3]^{2-}$ için 16 izomer vardır. Bu izomerlerin çoğu mevcuttur hatta enantiyomerik çiftler olarak da var olmaktadır. $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ çok simetrik bir yapıya sahiptir, bu nedenle monosübstitüe türevleri $[B_{12}H_{11}X]^{2-}$ için 1 geometrik izomer, $[B_{12}H_{10}X_2]^{2-}$ için 3 izomer (bazen *orto-*, *meta-* ve *para-* olarak da ifade edilmektedir) ve $[B_{12}H_9X_3]^{2-}$ için 5 izomer vardır. $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ nin en önemli türevi $[B_{12}H_{11}(SH)]^{2-}$ dir ki bu türev BNCT (Boron Neutron Capture Therapy- Bor Nötron Yakalama Terapisi) ile beyin tümörlerinin tedavisinde kullanıldığı için oldukça önemlidir. $closo-[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ve $closo-[B_{12}H_{12}]^{2-}$ bir iyon değıştirici reçineden geçirildiğinde, güçlü asitlerin $[H_2B_nH_n]$ hidratları elde edilmektedir.

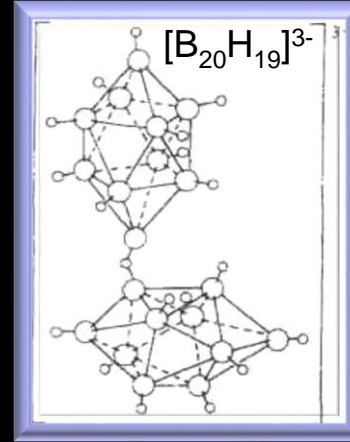
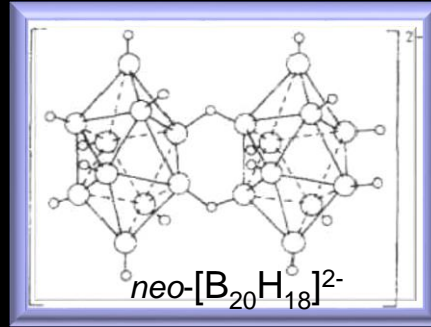
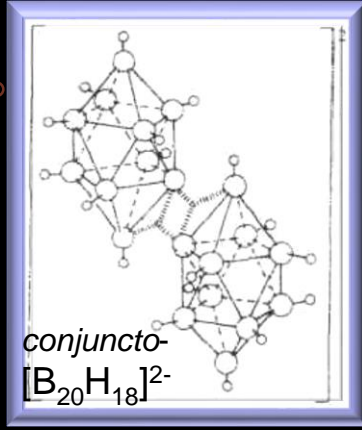


$[B_{10}H_{10}]^{2-}$

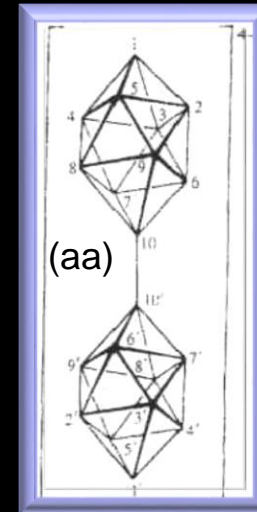
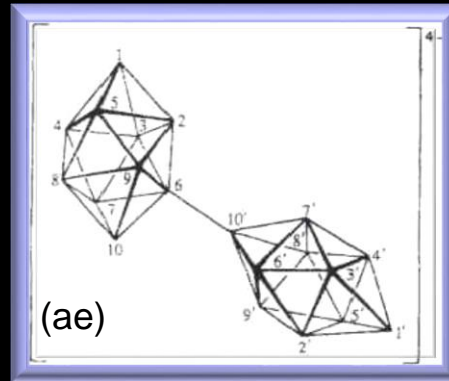
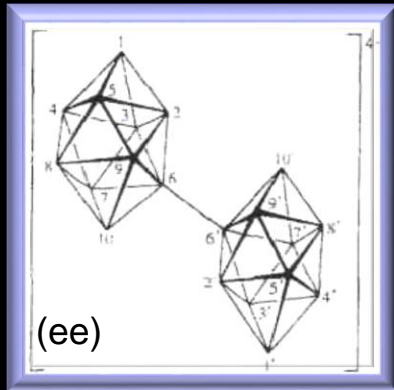


$[B_{12}H_{12}]^{2-}$

closo-[B₁₀H₁₀]²⁻ nin Fe^{III} veya Ce^{IV} ün sulu çözeltileri ile oksidasyonu, *conjuncto*-[B₂₀H₁₈]²⁻ yi vermektedir. Bu bileşik de fotoizomerleşerek *neo*-[B₂₀H₁₈]²⁻ yi oluşturmaktadır. Oksidasyon Ce^{IV} ile 0 °C de gerçekleştirilirse veya çok derişik [B₁₀H₁₀]²⁻ çözeltileri kullanılarak Fe^{III} ile iki-fazlı sistemde gerçekleştirilirse, daha kararlı olan H-köprülü tür [B₂₀H₁₉]³⁻ izole edilebilmektedir.



conjuncto-[B₂₀H₁₈]²⁻ nin Na/NH₃ ile indirgenmesi *conjuncto*-[B₂₀H₁₈]⁴⁻ nin ekvatorial-ekvatorial (ee) izomerini vermektedir ve bu izomer bir asit katalizörü kullanılarak aksiyel-ekvatorial (ae) izomerine ve sonuç olarak da aksiyel-aksiyel (aa) izomerine dönüştürülebilir. Bu (aa) izomerinin dikkatli olarak protonlanması tanımlanması zor olan ve izomerdeki *conjuncto* B-B bağının B-H_μ-B bağı ile yer değıştığı (açı=91(3)°, B-H_μ=136(5) pm, B_a...B_a=193 pm) anyon [aa-B₂₀H₁₉]³⁻ yi vermektedir.



conjuncto-[B₂₀H₁₈]⁴⁻ ün 3 izomerinin yapısı