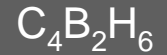
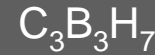
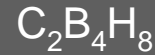
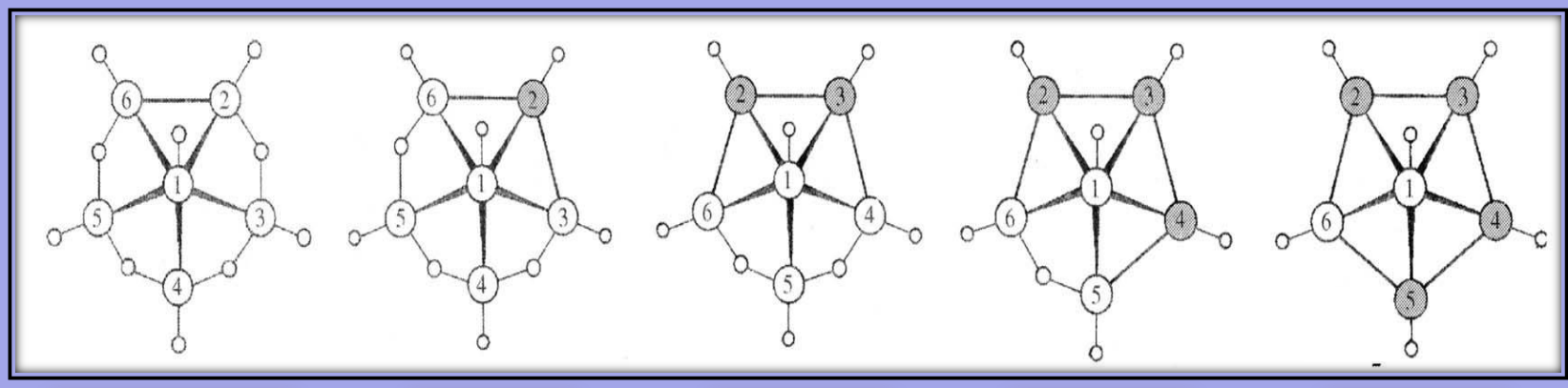


2.4. KARBORANLAR

Karboranlar, hem B hem de C içeren geniş bir küme grubudur ve 1950' li yılların sonlarında bir makale yayımlanmış ve 1962-1963 yıllarında karboran kimyasında patlama olmuştur. Takip eden 30 yıl boyunca birçok çalışmalar yapılmış ve bunun sonucu olarak karboranlar ve metallokarboranlar şu anda stratejik bir konuma gelmiştir. Karboranların büyük bir çoğunluğu (>%95) kümede iki C atomuna sahiptir. Birçoğu bir C atomuna sahiptir. Bununla birlikte kümede üç hatta dört C atomu içeren karboranlar da mevcuttur.

Karboranların (veya doğrusu karboboranlar) yapısı, kendileri ile izoelektronik olan boranların yapısına çok benzer. Örneğin *nido*-B₆H₁₀, temel 4 karboranın (CB₅H₉, C₂B₄H₈, C₃B₃H₇ ve C₄B₂H₆) küme yapısını sağlar. Bu karboranlar bir H_μ atomunun uzaklaşması ile C atomunun temel B atomu ile yer değiştirdiği yapılar olarak düşünülebilir.



nido-heksaboran(10)

2-karba-*nido*-heksaboran(9)

2,3-dikarba-*nido*-heksaboran(8)

2,3,4-trikarba-*nido*-heksaboran(7)

2,3,4,5-tetrikarba-*nido*-heksaboran(6)

Karboranlar, $[(CH)_a(BH)_mH_b]^{c-}$ genel formülüne sahiptir. Polihedral yüzeyde a "CH" birimini, m "BH" birimini, b ekstra H atomunu [ya köprü (H_{μ}) veya BH_2 gruplarında olan *endo* (H_{endo}) (CH ve BH gruplarında tanımlanan aksiyel H_t atomlarından farklı olarak polihedron yüzeyine teğet olan)]. İskelet bağı için mevcut elektron sayısı, her bir CH biriminden gelen 3-elektron, her bir BH biriminden gelen 2-elektron, her bir H_{μ} veya H_{endo} dan gelen 1-elektron ve anyonik yük c ile ifade edilir. Bu nedenle:

İskelet bağ elektron çiftlerinin sayısı = $\frac{1}{2}(3a+2m+b+c) = n+\frac{1}{2}(a+b+c)$;
 $n=a+m$; tutulmuş polihedron yüzeyi sayısı

closo-Yapılar ($n+1$) iskelet bağ elektronu çiftine sahiptir (örneğin $a+b+c=2$).

nido-Yapılar ($n+2$) iskelet bağ elektronu çiftine sahiptir (örneğin $a+b+c=4$).

arachno-Yapılar ($n+3$) iskelet bağ elektronu çiftine sahiptir (örneğin $a+b+c=6$).

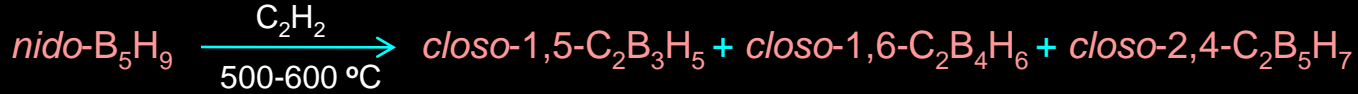
$a=0$ ise, bileşik bir karborandan ziyade boran veya boran anyonudur.

$b=0$ ise H_{μ} veya H_{endo} yok demektir. Bu, oktahedronun bir B_3 yüzeyi üzerindeki üçlü bir köprü H_{μ}' ye sahip oktahedral monokarboran 1- CB_5H_7 hariç bütün *closo*-karboranlar için olan bir durumdur.

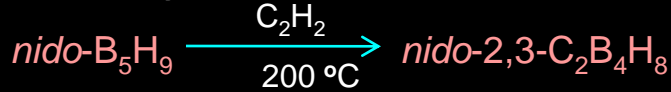
$c=0$ ise bileşik bir anyondan ziyade nötral bir karboran molekülüdür.

closo-Karboranlar çok sayıdadır ve en kararlı karboran bileşikleridir. Mol kütlelerine bağlı olarak renksiz, uçucu sıvılar veya katılardır.

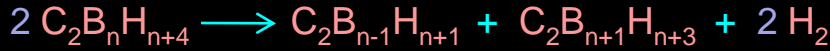
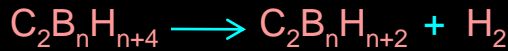
closo-Karboranlar piroliz ile bir alkin ve bir borandan hazırlanabilir. Genellikle karışım veren bu yöntem küçük *closo*-karboranlar ($n=5-7$) ve bazı ara ürün *closo*-karboranlar ($n=8-11$) için yararlıdır.



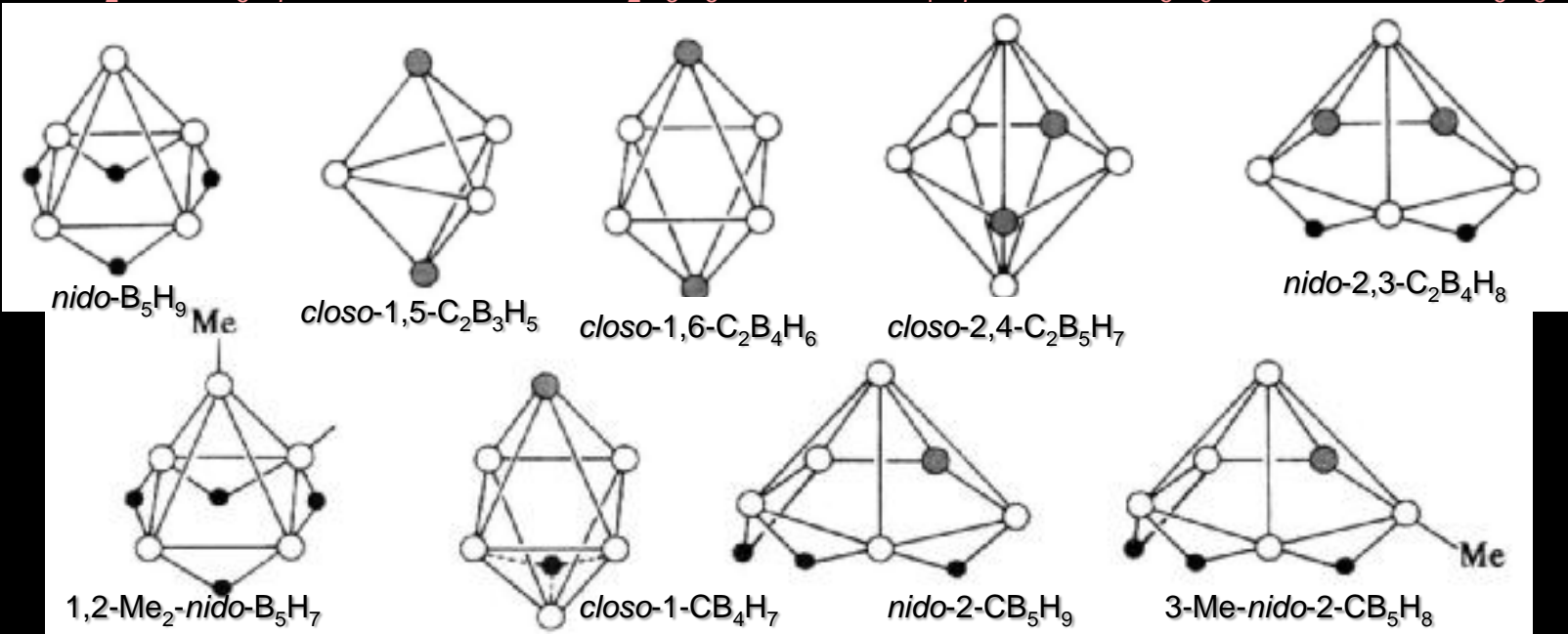
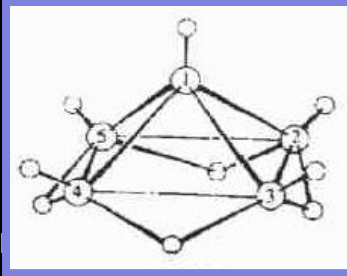
• İllıman koşullar ise *nido*-karboranların sentezlenmesini sağlamaktadır.

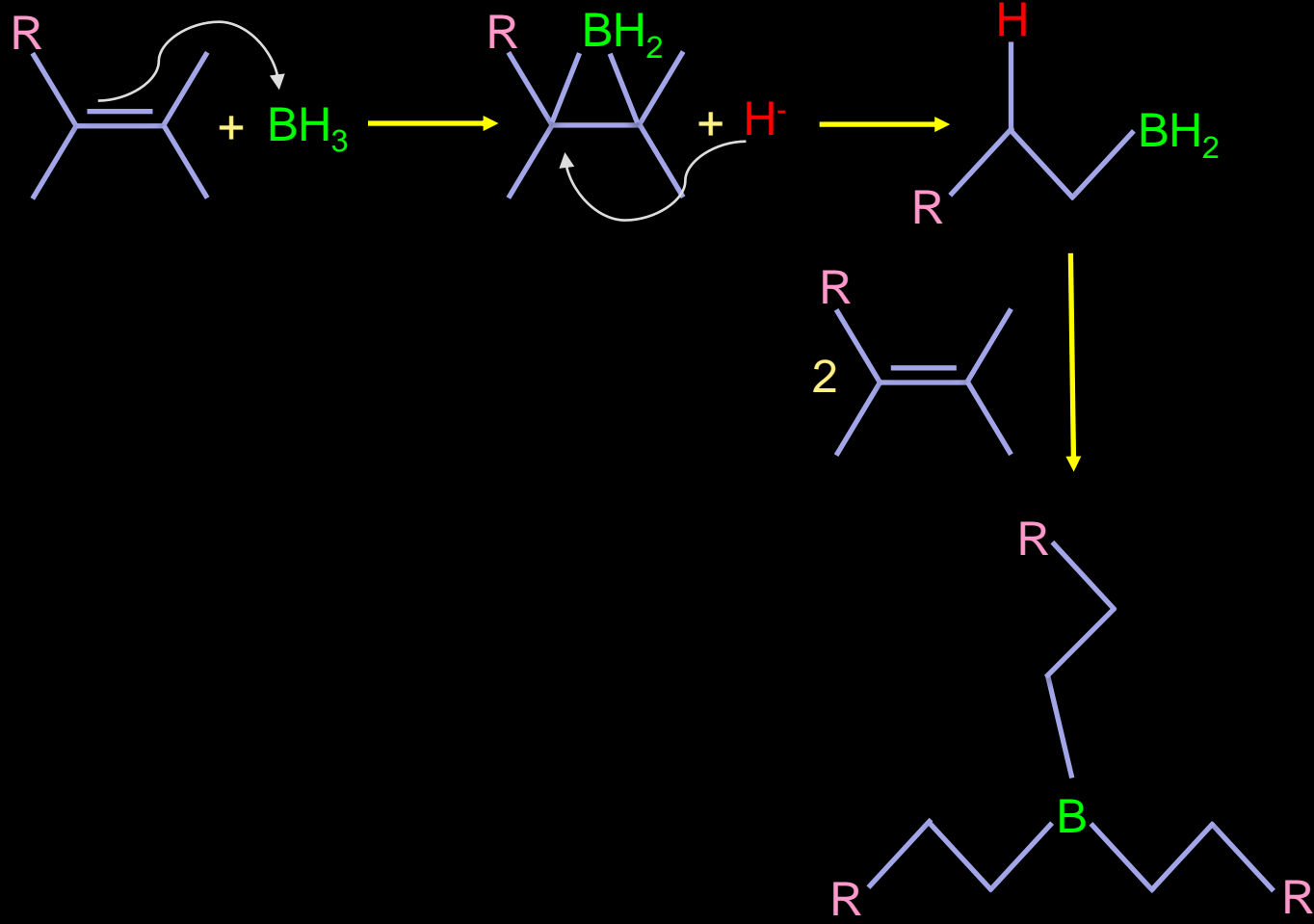


nido- ve *arachno*-karboranların pirolizi, H_2 nin ayrılması veya disproporsinasyon ile *closo*-karboranları verir.

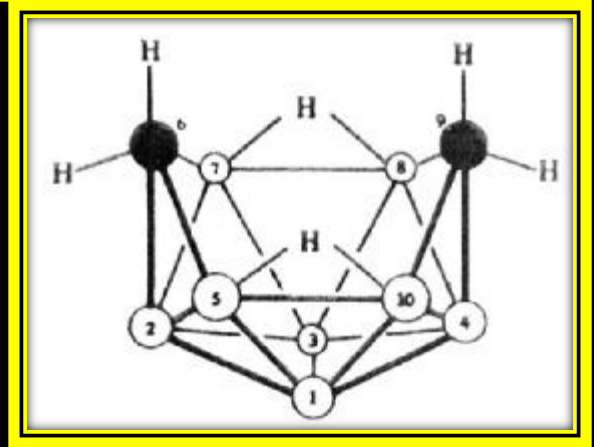
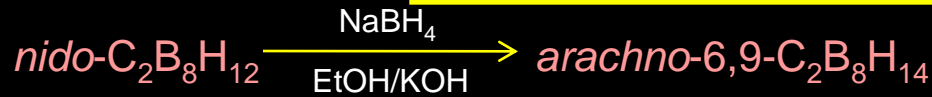
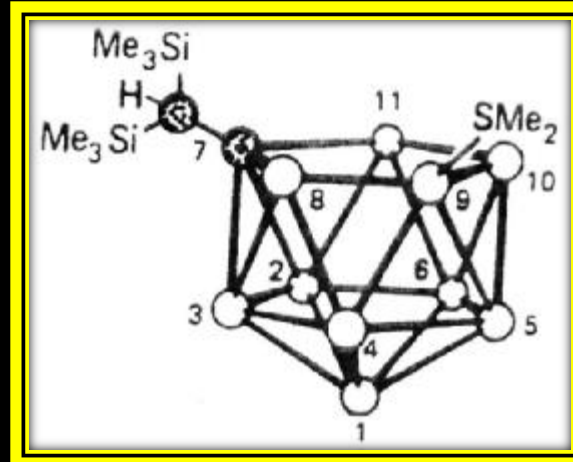


Alkil boranların 500-600 °C de pirolizi monokarboranların sentezi için yararlıdır

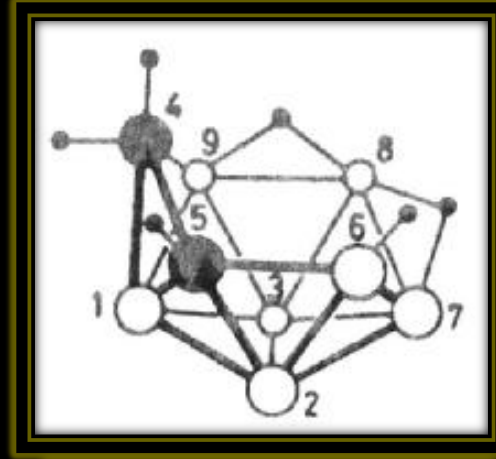




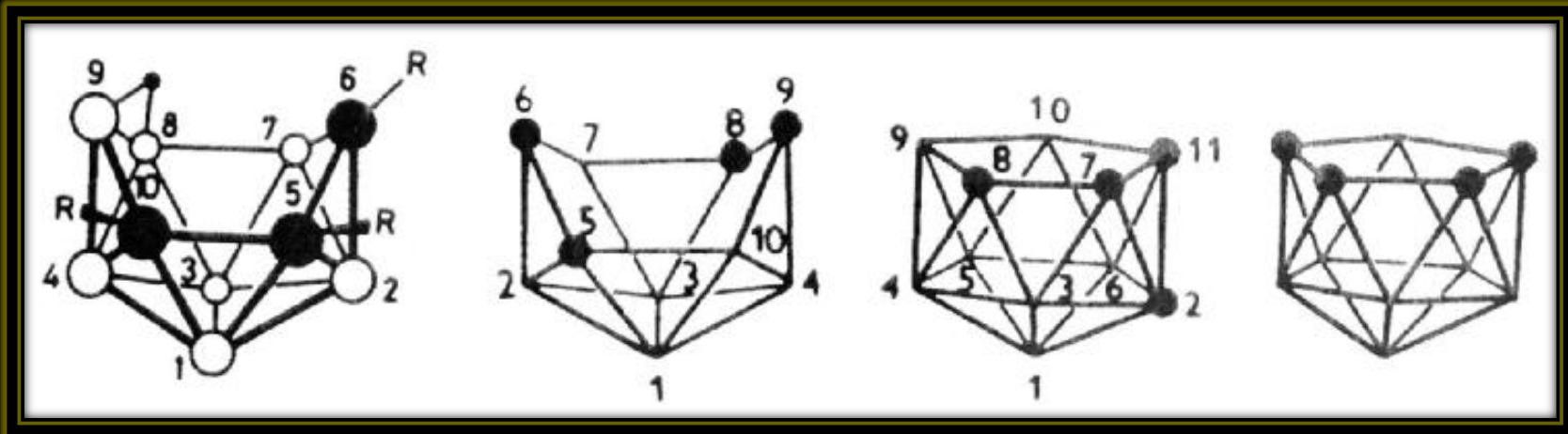
nido-B₄H₁₀' un bis(trimetilsilil)etin [Me₃SiC≡CSiMe₃] ile iç hidroborasyon ve SiMe₃ grubunun göç etmesi sonucunda monokarbon girişi söz konusu olur ve bunun sonucunda [*nido-7-CB₁₀H₁₁-7-((Me₃Si)₂CH)-9-(Me₂S)*] bileşiği %28 verim ile elde edilir. Yeni dikarboranlar *nido*-dikarboranların indirgenmesi ile (*arachno*-dikarboranlar elde edilir) veya kapalı bir ortamdaki tepkimesinden (*closo*-dikarboranlar elde edilir) hazırlanır.



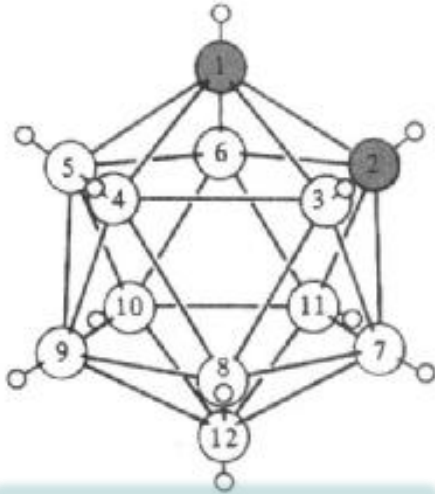
Üç karbonlu karboranları sentezlemek için en genel yöntem, alkinlerin dikarboboranlar ile hidroborasyonudur. Örneğin etin veya propinin heksanda ve 120 °C de *arachno*-4,5-C₂B₇H₁₃ ile reaksiyonu, aşağıdaki tri ve tetrakarboranların bir karışımını verir.



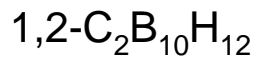
arachno-4,5-C₂B₇H₁₃



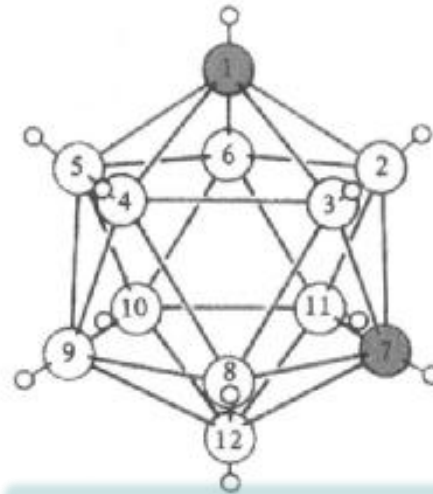
Üç izomerik ikosahedral karboran (*orto-*, *meta-* ve *para-*) havaya karşı çok dayanıklı olduklarından ve hazırlanmalarının kolaylığından dolayı oldukça fazla çalışılmıştır. Bir Lewis bazı varlığında (tercihli olarak Et₂S) etinin dekaboran ile tepkimesinden hazırlanır.



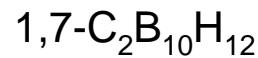
orto-karboran



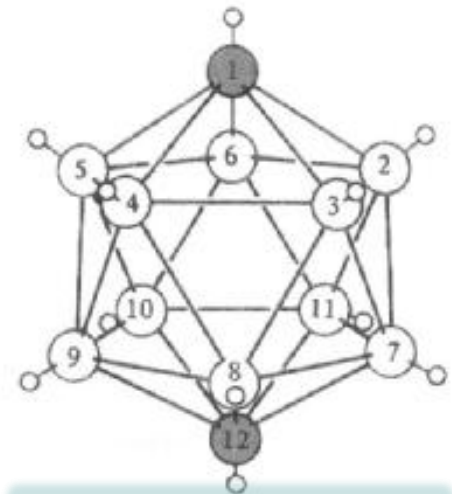
e.n:320 °C



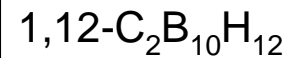
meta-karboran



e.n:265 °C

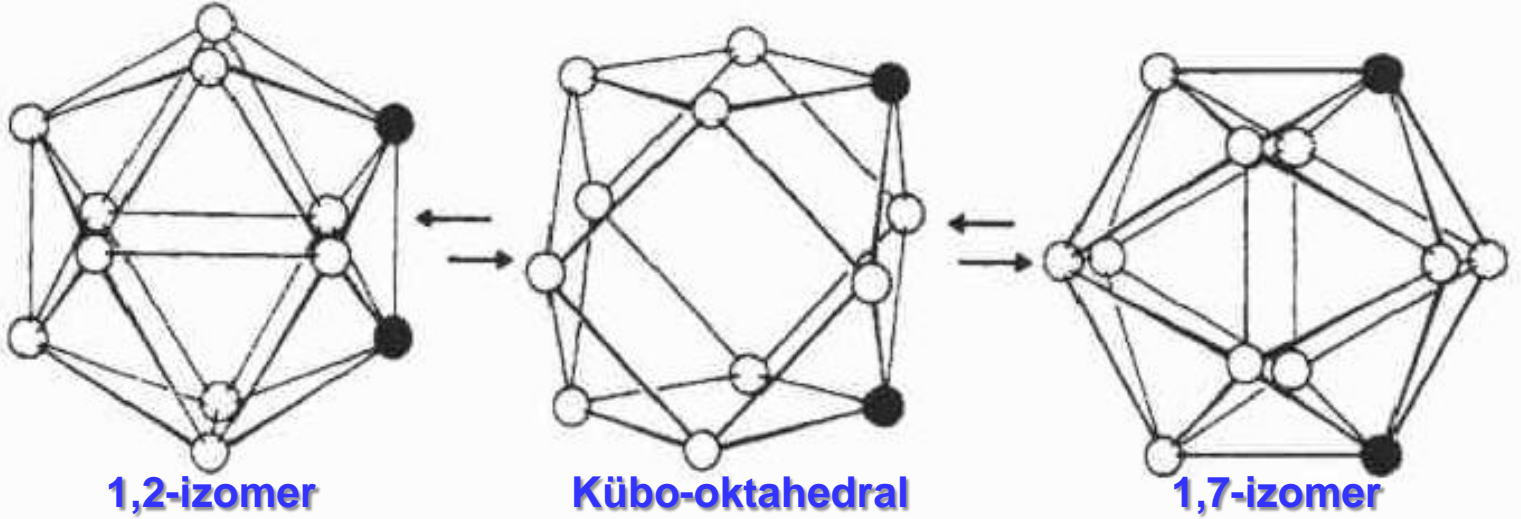


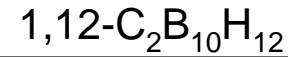
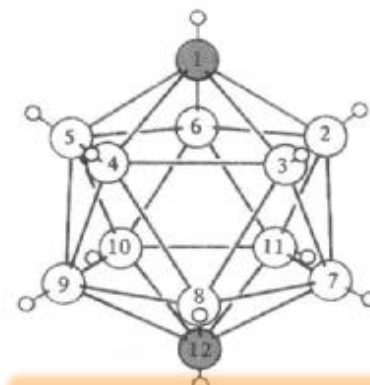
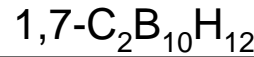
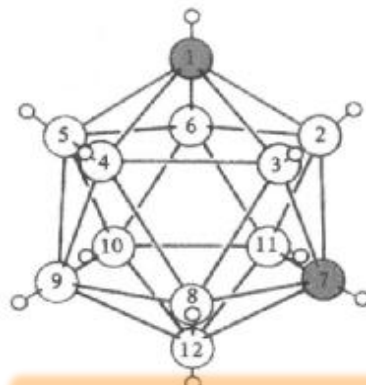
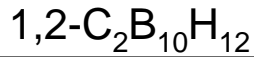
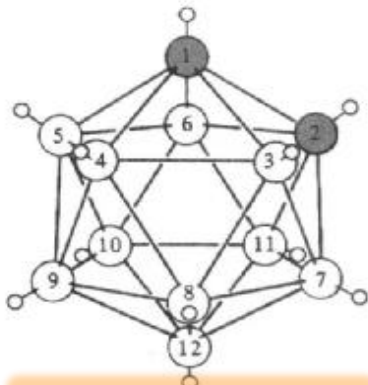
para-karboran



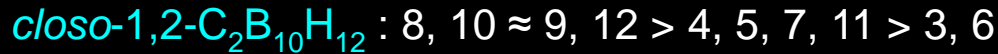
e.n:261 °C

1,7-İzomer, 470 °C de gaz fazında 1,2-izomerinin birkaç saat ısıtılması ile (veya 30 saniye 600 °C de pirolizi ile) %90 verimde elde edilmektedir. 1,12-izomeri ise 700°C de 1.7-izomerinin birkaç saniye ısıtılması ile %20 verim ile sentezlenebilmektedir. 1,2-izomerinden 1,7-izomerine dönüşüm için “**elmas-kare-elmas**” mekanizması önerilmiştir, fakat 1,12-izomerini bu mekanizma ile elde etmek mümkün değildir. Buna ilave olarak kübo-oktahedral geçiş surumuna geçmek için gerekli olan aktivasyon enerjisi de oldukça yüksektir. Hem 1,7- hem de 1,12-izomerlerine götüren alternatif bir öneri, bir uçken yüzeydeki 3 atomun birlikte dönmesidir. Üçüncü mümkün olabilen mekanizma ikosahedronu kapsayan iki pentogonal piramidin birlikte temel bükülmesidir.

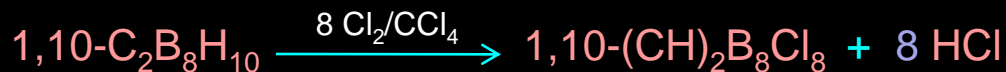




İkosahedral karboran türevlerinin kimyası özellikle orta-karboran $1,2-C_2B_{10}H_{12}$ için gelişmiştir. B atomuna bağlı olan teminal H atomları üzerinden elektrofilik sübstütüsyon yapmak mümkündür. Reaksiyon verme sırası BH_t grubu üzerindeki negatif yük yoğunluğuna göre aşağıdaki gibidir.



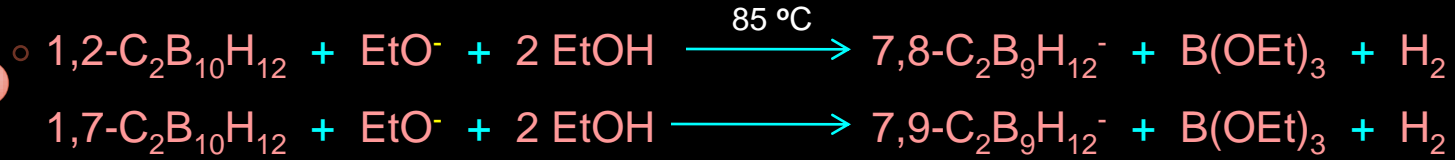
Benzer tepkimeler diğer *closo*-karboranlar için de görülür.



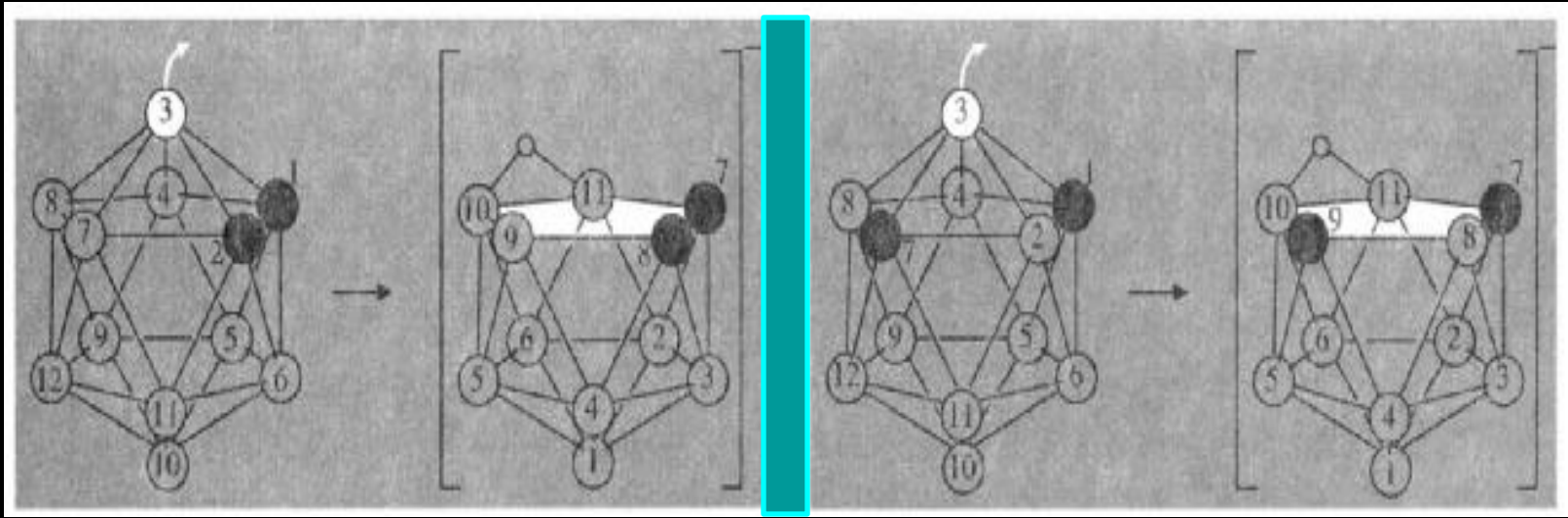
C, B' dan daha elektronegatif olmasına rağmen CH grubu BH grubundan daha pozitiftir ve bu koşullar altında tepkime vermez.

Zayıf asidik CH_t grubu, LiBu veya $RMgX$ gibi güçlü nükleofiller ile proton kaybedebilir.

closo-Karboranlar, yüksek sıcaklıklarda oldukça karardır. M. F. Hawthorne 1964 yılında *closo*-karboranların protonlu çözücüler varlığında güçlü bazlar ile tepkime ile *nido*-karboranlara parçalanabileceğini göstermiştir.



Şekil uzaklaştırılan BH köşesinin iki CH yüzeyine bitişik olduğunu göstermiştir. C atomları peşi sıra takip eden B atomlarından elektronik yük uzaklaştırmaya meyillidir. Tepkime küme içerisindeki en pozitif B atomu (en elektronca yoksun B atomu) üzerinden EtO⁻ ile nükleofilik atak olarak tanımlanabilir.



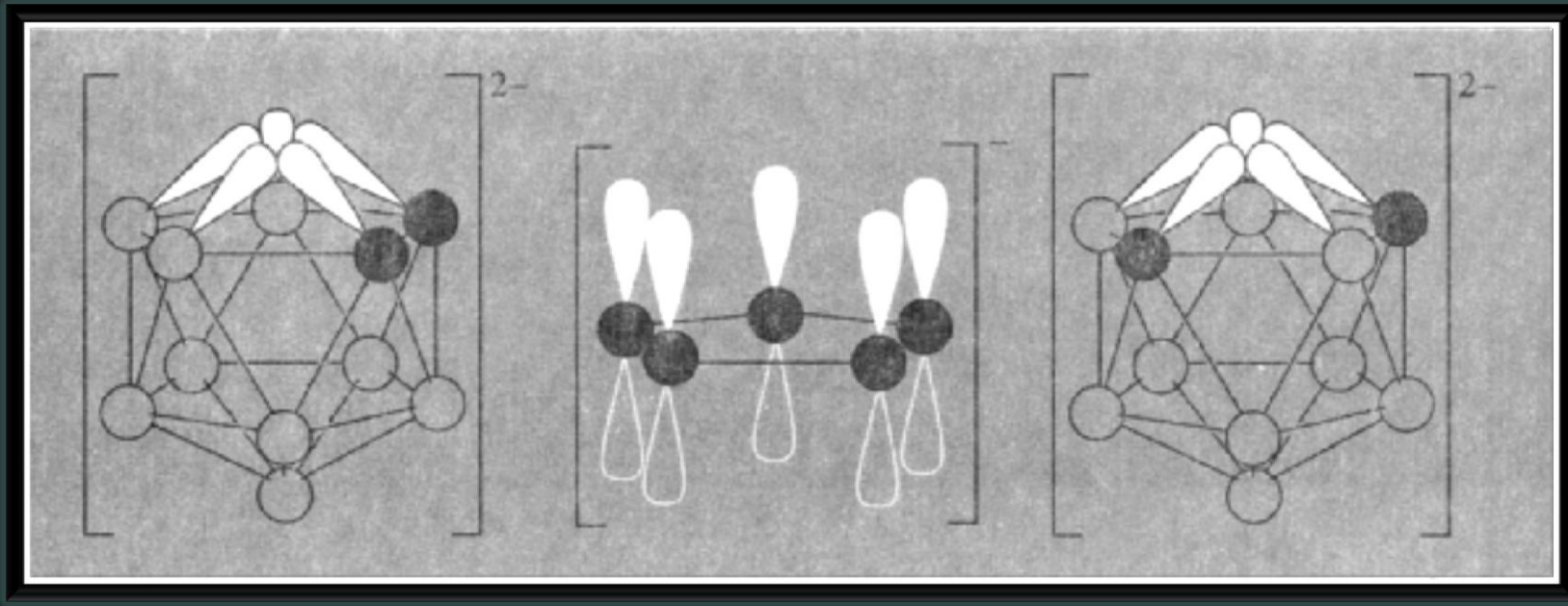
closo-1,2-C₂B₁₀H₁₂

nido-7,8-C₂B₉H₁₂⁻

closo-1,7-C₂B₁₀H₁₂

nido-7,9-C₂B₉H₁₂⁻

NaH ile monoanyonların deprotonasyonu köprü protonunu uzaklaştırır ve *nido*-dianyonları $7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ ve $7,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ yi verir. Bu dianyonların açık pentagonal yüzeyleri, yapısal ve elektronik olarak pentahapto siklopentadienit anyonuna ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)⁻ eşdeğerdir.



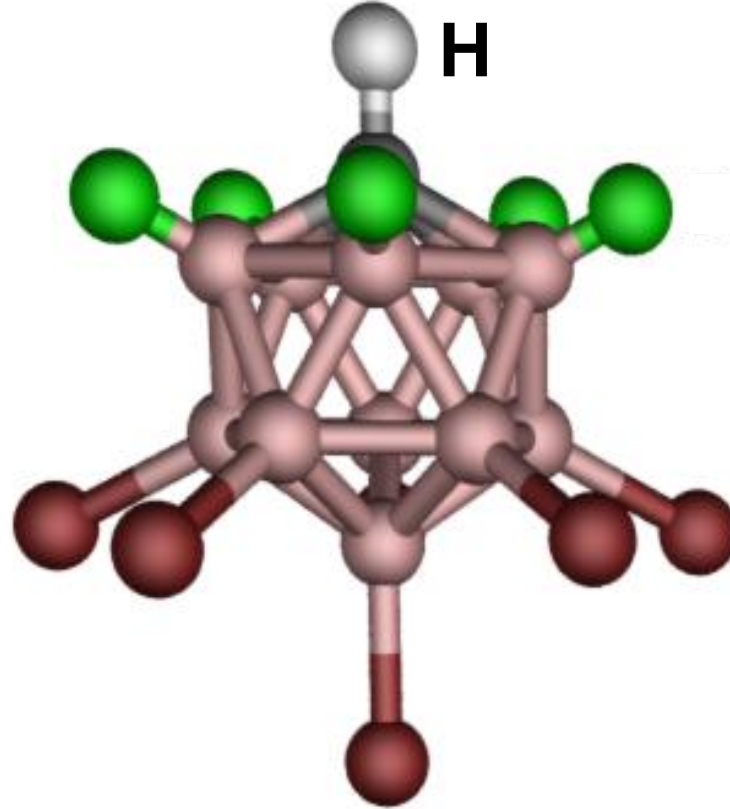
$nido\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)^-$

$nido\text{-}7,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$

$\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ ve $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)^-$ arasındaki ilişki. *closo*-Karboranlar $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, pentahapto 6-elektronlu donör $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ ve üç boş orbitale sahip akseptör BH^{2+} arasındaki bir koordinasyon kompleksi olarak düşünülür. *closo*-Yapısı üç boş orbitale sahip olan bir metal akseptörü ile açık pentagonal yüzey kapanarak kazanılabilir.

İkosahedral Karboranlar

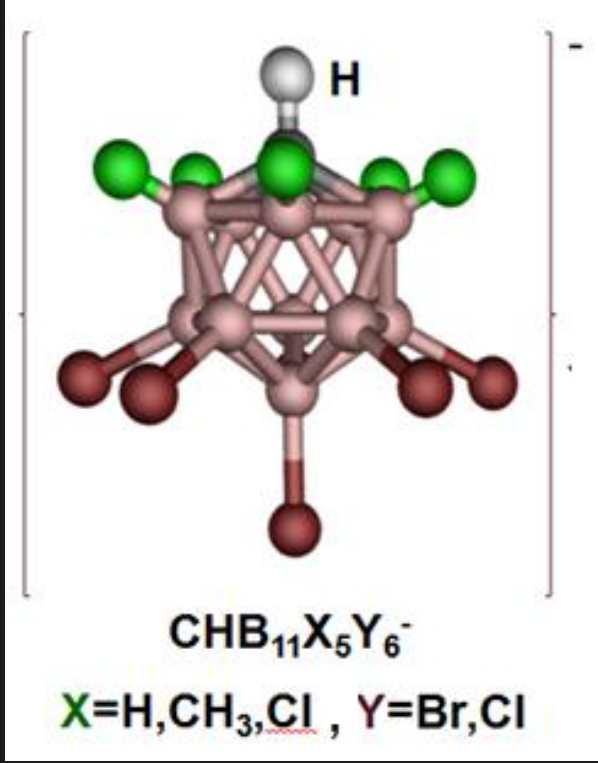


Bilinen en güçlü Lewis asidi $\text{H}(\text{CB}_{11}\text{Cl}_{11})^-$ 'dir. Karboran asitleri, konjuge bazlarının nükleofilik gücünün zayıf olması sebebiyle Bronsted asitlerinden farklı davranmaktadır. Bazı kısa ömürlü karbokasyonların (R_3C^+ , HC_{60}^+ , C_7H_6^+ ve vinil katyonu) tutulması, ancak karboran anyonları ile mümkün olabilmiştir.

Karboran süper asitleri, çok yüksek termal kararlılığa sahip, neme duyarlı, vakum altında 150-200 °C' de süblimleşen beyaz katı bileşiklerdir. Karboran süper asitleri, çok güçlü olmalarının yanı sıra oldukça yumuşak asitlerdir. Hemen hemen bütün çözücülerini protonlamakta ya da bu çözücüler ile tepkimeye girmektedirler.

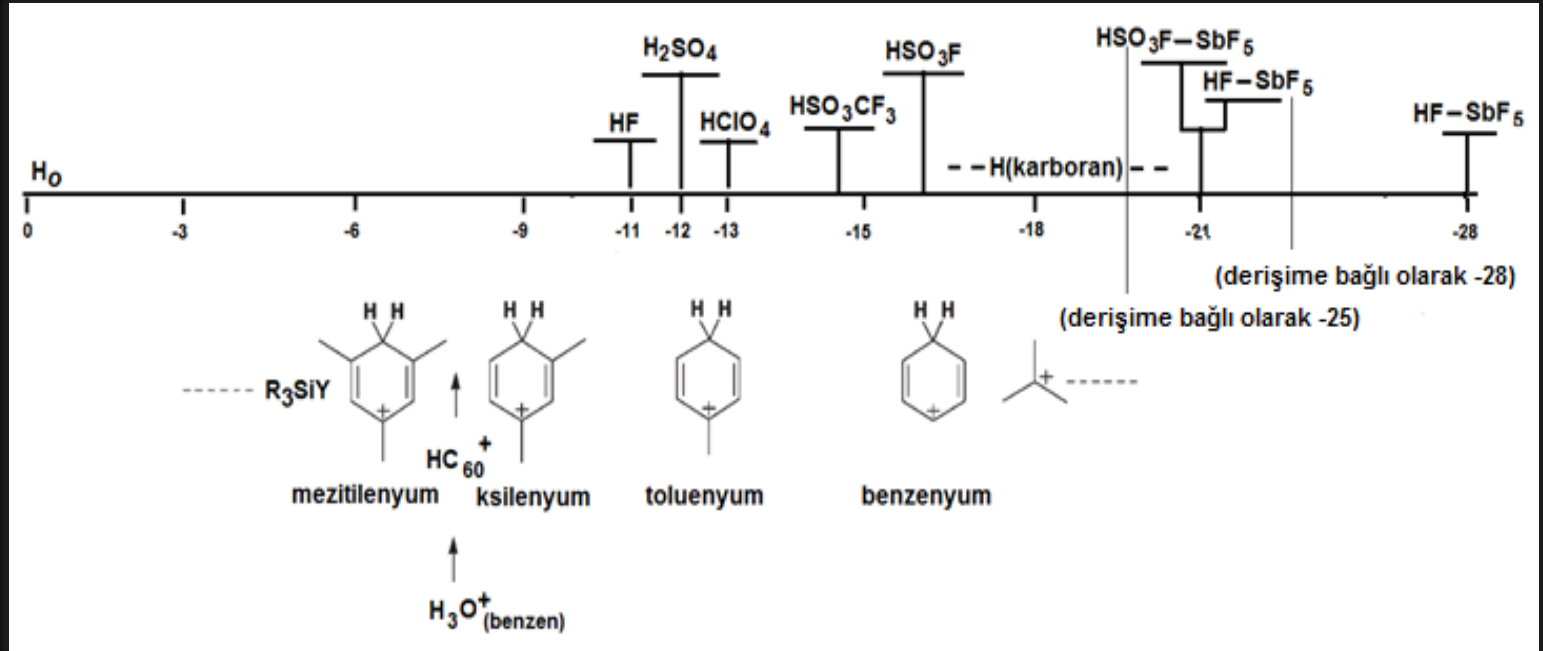
Karboran süper asitleri; trietilsilyum(karboran) ile HCl asitinin tepkimesinden elde edilmektedir. Bu tepkimenin yürümesini sağlayan güç, Si-Cl bağının (bağ enerjisi 113 kcal/mol) H-Cl bağından (bağ enerjisi 103 kcal/mol) daha kuvvetli olmasıdır.





İlk ikosahedral karboran anyonu $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$, 1967 yılında Du Pont' da Knoth tarafından sentezlenmiştir. Takip eden yıllarda $[\text{CHB}_{11}\text{R}_5\text{X}_6]^-$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) karboran anyonları elde edilmiştir. Nükleofilik gücü ve redoks aktivitesi az olan bu karboran anyonları, kimyasal olarak en inert anyonlardır. Karboran anyonların iyi kristal verme özelliği, kristalografik olarak incelenmesine olanak sağlamaktadır. Karboran anyonlarını içeren bileşikler {örneğin $[\text{Et}_2\text{Al}][\text{HCB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$ ve $[\text{Mez}_3\text{Si}][\text{HCB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]$ ^[5]} çok güçlü Lewis asitliği göstermektedir.

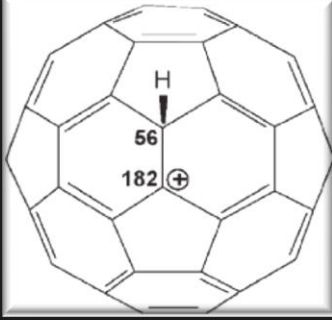
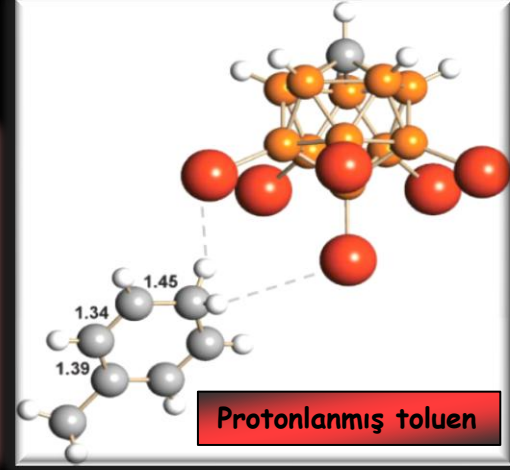
Karboran süper asitlerinin asitliği, bir H_0 Hammet asitlik fonksiyonu ile ölçülemez. Çünkü karboran süper asitleri sıvı değil katıdır. Karboran süper asitlerinin kuvveti $\Delta\delta$ mezitil oksit skalası kullanılarak belirlenmektedir. $\Delta\delta$ Mezitil oksit skalası, Farcăsiu tarafından geliştirilmiş ve bazı mineral asitlerinin asitlikleri bu skalaya göre belirlenmiştir. Bu skala mezitil oksitin C_α ile C_β karbonları arasındaki ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki farka ($\Delta\delta$) dayanmaktadır. Artan protonlanma ile denge sağ tarafa kaymaktadır. Ayrıca karboran süper asitlerinin asitliklerini ayırt etmek için konjuge baz anyonlarının amonyum tuzlarının IR spektrumundaki $\nu N-H$ frekanslarına göre yeni bir asitlik sıralaması geliştirilmiştir. Sıralama NH bandı üzerinde A^- anyonun etkisine dayanmaktadır.



Karboran Süper Asitleri ile Protonlanmış Bileşikler

Protonlanmış arenler ve C_{60}

Karboran süper asitlerinin kuvvetinin bir göstergesi de benzeni protonlama özelliğidir. Karboran asiti kullanıldığında oluşan $[C_6H_7]^+[karboran]^-$ benzenyum iyon tuzu $150^\circ C$ ' ye kadar kararlıdır.



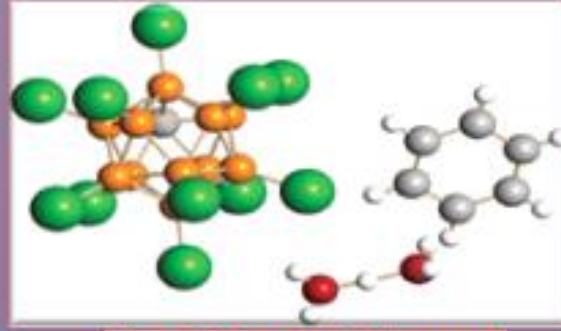
Karboran süper asitlerinin güçlü ve yumuşak olma özelliğini gösteren en önemli delil, fullerenleri protonlamalarıdır.

Alkil karbokatyonları

Alkil karboranlar, trietilsilylum karboranların alkil triflatlar ile etkileştirilmesinden elde edilmiştir.



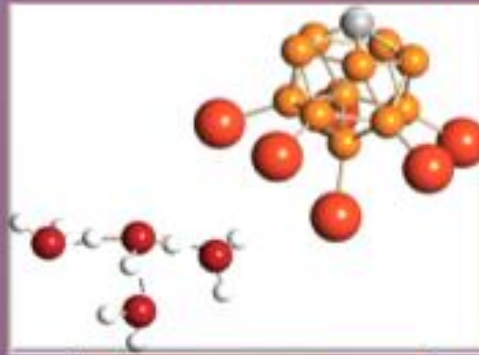
Hidronyum iyonları $[H_3O]^+$ ve $[H_5O_2]^+$ ve diğer iyonlar



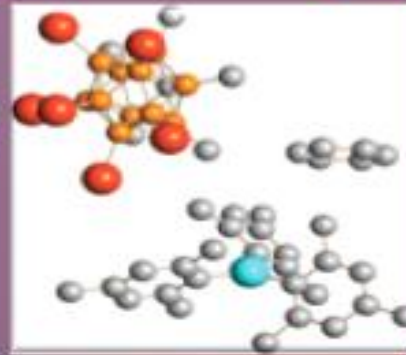
$[H_3O_2]^+[CHB_{11}Cl_{11}]$ -benzen.



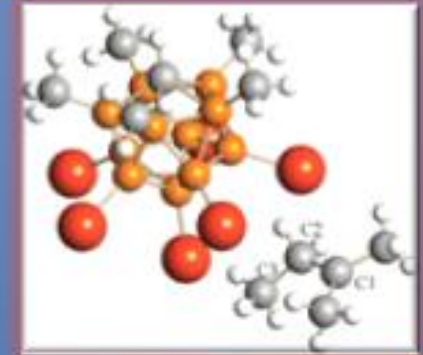
$[t\text{-bütil}]^+[CHB_{11}Me_5Cl_6]$



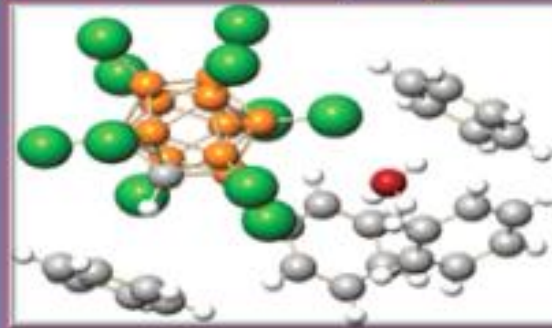
$[H_5O_4]^+[CHB_{11}H_5Br_6]$



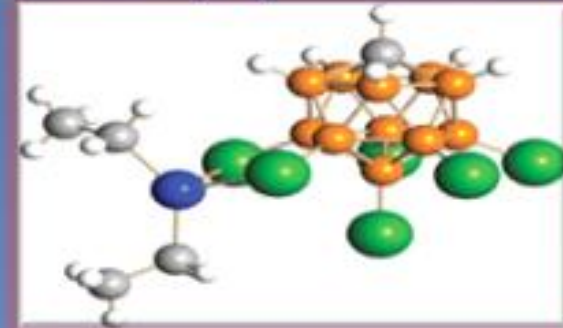
$[mezitil_3Si]^+[CHB_{11}H_5Br_6]$



$[t\text{-pentil}]^+[CHB_{11}Me_5Br_6]$



$[H_3O]^+[CHB_{11}Cl_{11}]$ -benzen.



$[Et_2Al]^+[CHB_{11}H_5Cl_6]$