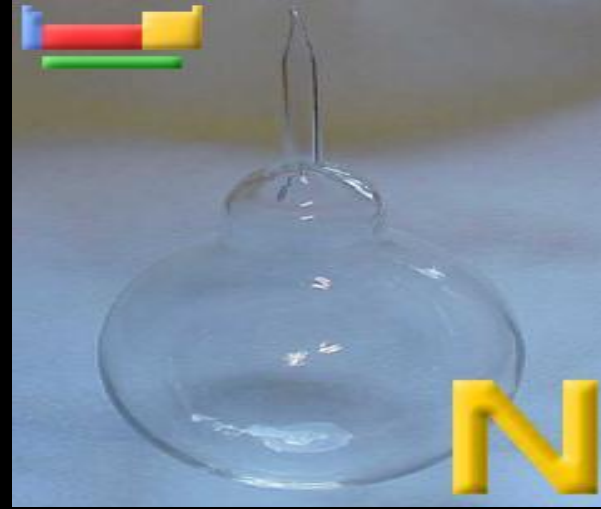


## 2.5.1. BOR AZOT BİLEŞİKLERİ

### 2.5.1.1. Bor nitrür (BN)

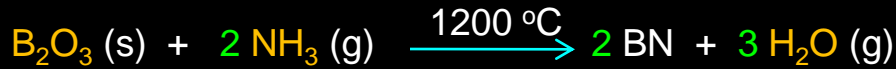


B-N bileşiklerinin bağlanmasında iki önemli durum söz konusudur:

- 1) B-N birimi C-C ile izoelektroniktir.
- 2) C, B ve N un ortalama olarak elektronegativitesi ve büyüklükleri benzerdir.

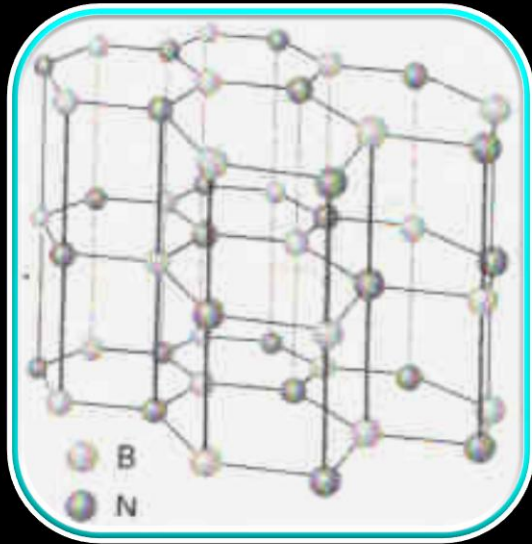
|                           | B   | C   | N   |
|---------------------------|-----|-----|-----|
| ○ Valans elektronu sayısı | 3   | 4   | 5   |
| ○ Kovalent yarıçapı (pm)  | 88  | 77  | 70  |
| ○ Elektronegativite       | 2.0 | 2.5 | 3.0 |

- Bor nitrürün sentezi oldukça zor olmakla birlikte, laboratuvar ölçeğinde amonyum klorür ile boraksın füzyonundan elde edilmektedir.
- Endüstriyel ölçekte sentez, 500-950 °C de NH<sub>3</sub> atmosferinde B(OH)<sub>3</sub> ile ürenin füzyonuna dayanmaktadır. Normal laboratuvar koşullarında termodinamik açıdan kararlı bor nitrür, bor oksit ve bir azot bileşiğininin ısıtılmasından kolaylıkla elde edilebilmektedir.

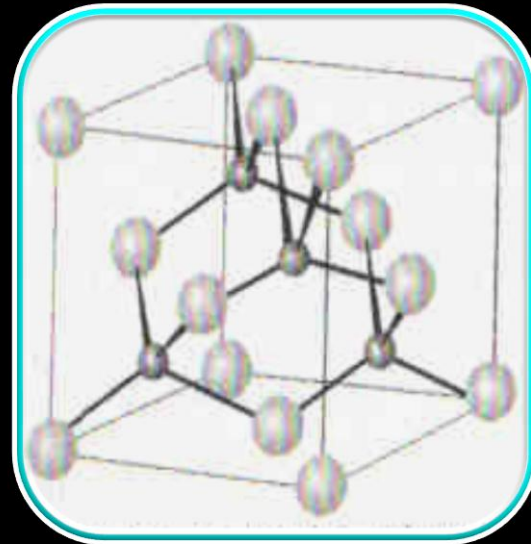


- Alternatif bir sentez yönteminde ise (%99 saflıkta) NH<sub>3</sub> ün aşırısı ile BCl<sub>3</sub> muamele edilmekte ve oluşan karışım 750 °C de NH<sub>3</sub> atmosferinde piroliz edilmektedir.

Bor nitrürün **hekzagonal** ve **kübik** olmak üzere iki formu bulunmaktadır.

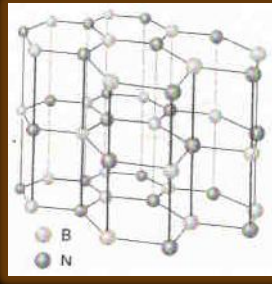


**Hekzagonal BN**



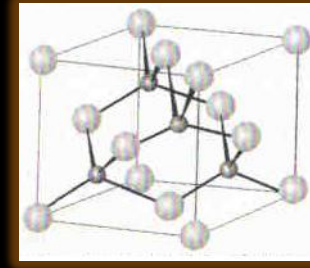
**Kübik BN (sfalerit yapısı)**

Hexagonal BN, alkali veya toprak alkali metal katalizörü varlığında 1800 °C de ve 85000 atm basınçta kübik forma dönüşebilmektedir. Kübik BN, elmas benzeri sert bir kristaldir. Ancak elmas ile karşılaştırıldığında daha düşük örgü entalpisine ve daha düşük mekanik sertliğe sahiptir. Kübik BN, bazı yüksek sıcaklık uygulamalarında aşındırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu tür uygulamalarda, elmas öğütülen madde ile karbür oluşturduğundan uygun değildir.



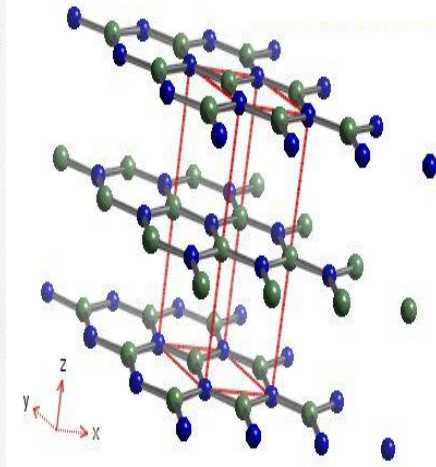
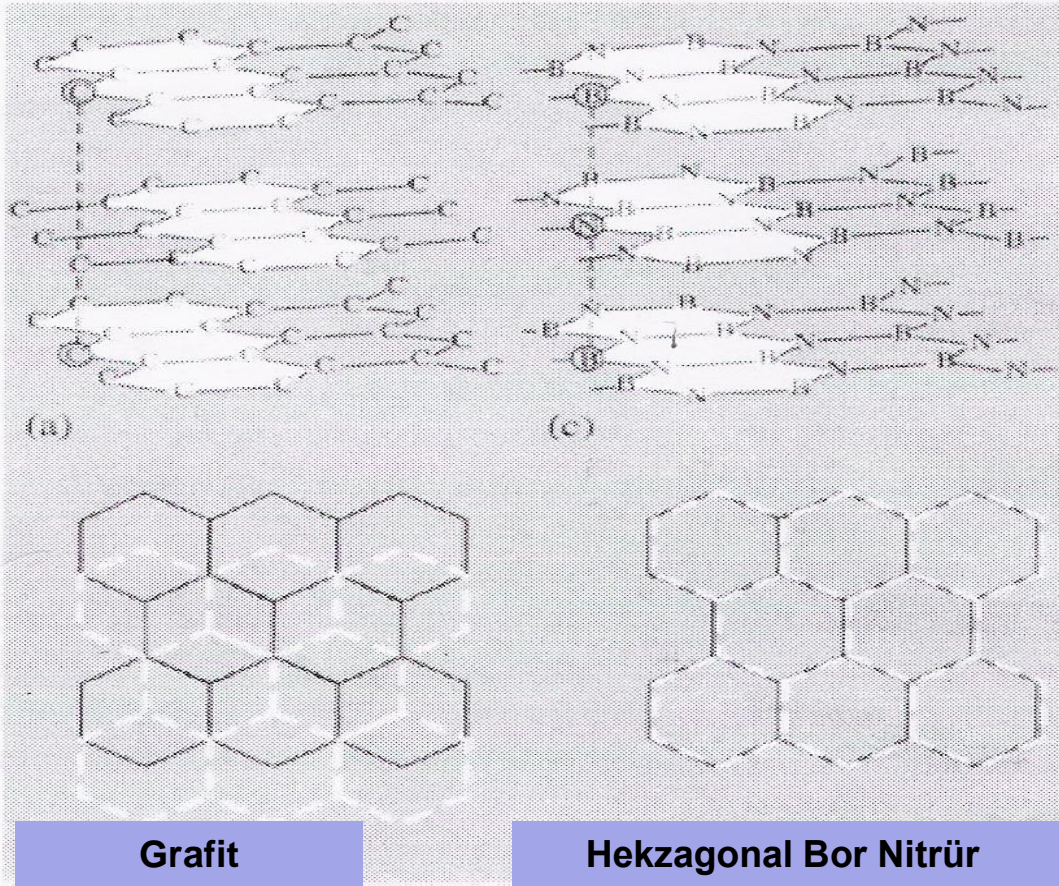
Hexagonal BN

- \* Kristal yapısı, yumuşaklık, tabakalı olması ve kayganlık özellikleri nedeniyle grafit benzer. Beyaz grafit olarak da adlandırılmaktadır.
- \* Hexagonal BN, yapısal yönden grafit, görünüm olarak alüminyuma benzeyen, beyaz renkte, zehirsiz, yalıtkan ve kaygan bir bileşiktir.
- \* Seramik malzemeler içinde en düşük yoğunluğa sahiptir ( $2.29 \text{ g/cm}^3$ ).
- \* Çok yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır (inert atmosferde 3000 °C ye ve havada 1400 °C ye kadar).
- \* Isıl direnci oldukça yüksektir. 0-2000 °C arasındaki ısı şoklarına karşı dayanıklıdır.
- \* Birçok erimiş metal veya cüruflar ve erimiş camlar tarafından ıslatılma özelliği düşüktür.
- \* Mükemmel elektrik yalıtımına sahiptir.



Kübik BN

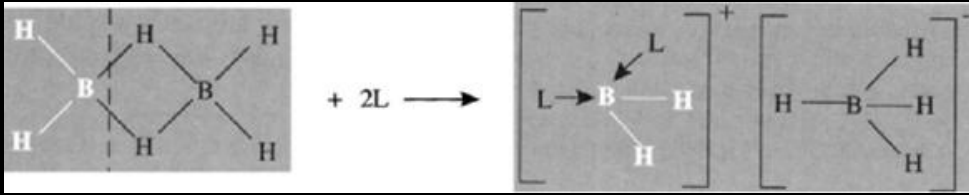
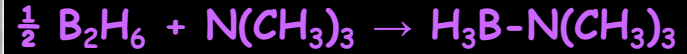
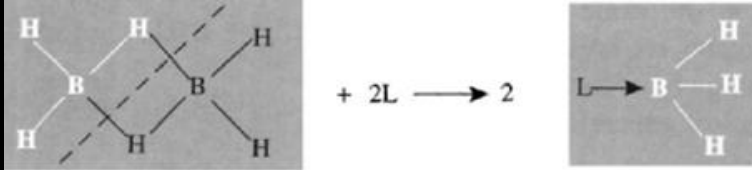
- \* Kübik BN, kristal yapısı ve diğer özellikleri yönünden elmasa benzemektedir. Saf kübik BN renksiz ve iyi bir elektrik yalıtkanıdır.
- \* Elmastan sonra ikinci en yüksek sertlik değerine sahiptir.
- \* Elmasın aksine yüksek ısıl dirence sahip olup çok yüksek sıcaklıklarda (1370 °C) dayanıklıdır.
- \* Elmas gibi çok yüksek ısıl iletkenliğe sahiptir.
- \* Mekanik şoklara karşı dayanıklılığı yüksektir.



BN ün hegzagonal yapısı, grafite benzer basit bir katman yapısındadır fakat önemli bir fark, bütün katmanların direkt birbirinin üzerine denk gelecek şekilde paketlenmiş olmasıdır. Hekzagonal bor nitrürde katmanlar arasındaki uzaklık 333 pm iken grafitte tabakalar arası uzaklık 335 pm dir. Grafitin ve hegzagonal bor nitrürün yoğunlukları sırası ile 2.255 ve 2.290  $\text{g.cm}^{-3}$  tür. Katman içindeki B-N uzaklığı 145 pm dir. Ancak bu uzaklık, tekli bağın kovalent yarıçapı toplamından (158 pm B : 88 pm, N : 70 pm) daha azdır ve bu her katmandaki  $\pi$  bağlarının önemli olduğunu göstermektedir. Saf olmayan grafit gibi hegzagonal BN kaygan bir maddedir. Bu nedenle yağlayıcı olarak kullanılmaktadır (bor power). Grafitten farklı olarak renksizdir ve elektriksel yalıtkandır. Çünkü, dolu ve boş  $\pi$  bandları arasında geniş bir enerji aralığı bulunmaktadır.

## 2.5.1.2. Amin-boranlar

Amin-boran bileşikleri,  $R_3NBX_3$  genel formülüne sahiptir (R:alkil, H ve X=alkil, H, halojen). Genellikle renksizdirler, kristalin bileşiklerinin erime noktası X=H için 0-100 °C ve X=halojen için 50-200 °C arasında değişmektedir.

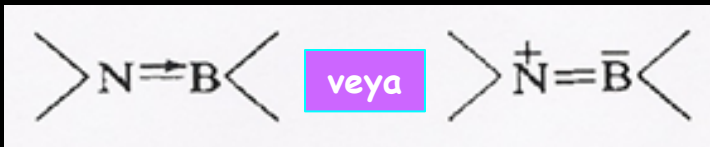


Amin-bor bağlarının yapısı ve ilişkileri ciddi teorik tartışma konusu ve birçok karışıklığın da kaynağını oluşturmuştur. Ancak deneyler, elektrofillerin amin-boranlardaki N' a, nükleofillerin ise B' a etki ettiğini göstermiştir.

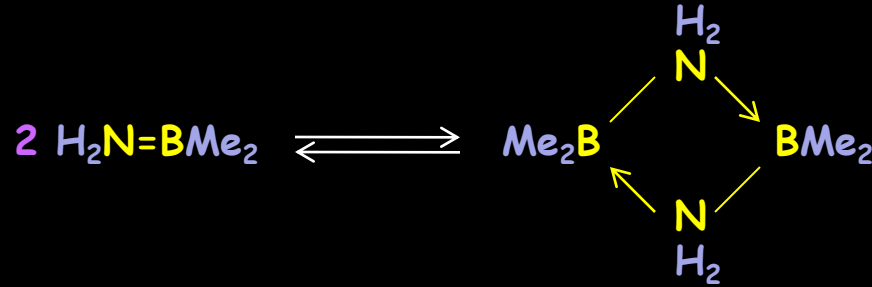
Donör-akseptör bağlarının gösteriminde iki görüş söz konusudur:

- 1)  $R_3N \rightarrow BX_3$
- 2)  $R_3N^+ - BX_3^-$

Benzer bir durum B atomu üzerinde bir veya daha fazla sübstitüent bulunduran bir grubun  $R_2N$  (R=alkil, aril, H) grubuna bağlandığı amin-boranlarda da görülmektedir. Örneğin  $Me_2N-BMe_2$  bileşiğinde, bir  $\pi$  etkileşimi söz konusudur:

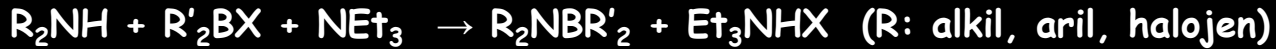
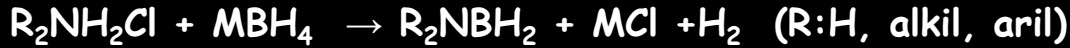


Gaz fazında, amindimetilboran tersinir denge tepkimesinde monomer ve dimer olarak bulunmaktadır. Genellikle monomerik ürünler, kolayca hidroliz olabilir fakat dimerik, trimerik, tetramerik, ... türler çok daha karardır. Örneğin  $(\text{Me}_2\text{NBH}_2)_2$   $50\text{ }^\circ\text{C}$ ' de  $\text{H}_2\text{O}$  ile tepkime vermemekte fakat  $110\text{ }^\circ\text{C}$  de seyreltik  $\text{HCl}$  ile hızlıca hidroliz olmaktadır.

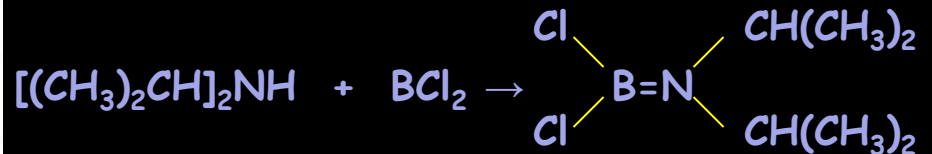
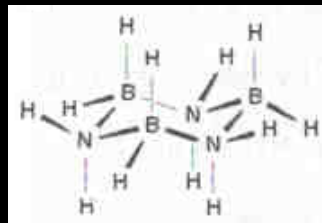


Trimer (6-üyel heterosiklik) form, daha az yaygındır, ancak triborazan  $(\text{H}_2\text{NBH}_2)_3$  ve onun N-metil türevlerinin  $[(\text{MeHNBH}_2)_3$  ve  $(\text{Me}_2\text{NBH}_2)_3]$  sikloheksan sandalye konformasyonu olarak kabul edilen  $\text{B}_3\text{N}_3$  halka yapısına sahip olduğu bilinmektedir.

Bu bileşikler aşağıdaki tepkimeler ile hazırlanmaktadır:



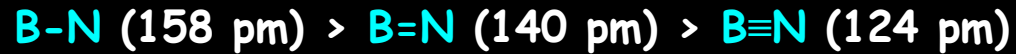
En basit doymamış bor-azot bileşiği olan amin-boran  $\text{H}_2\text{N}=\text{BH}_2$ , etilen ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) ile izoelektroniktir ve gaz fazında çok kısa ömürlüdür, çünkü sikloheksan benzeri halkalı bileşikler oluşturmaktadır. Bununla birlikte, N atomu üzerindeki hacimli alkil grupları ile ve B atomu üzerindeki Cl atomları ile çift bağ korunursa, amin-boranlar monomer yapılarını sürdürebilmektedir.



### 2.5.1.3. İmin-boranlar

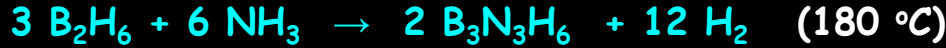
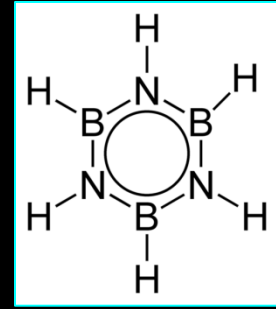
İmin-boranlar,  $R-N=B-R'$  veya  $R_2N-B=NR'$  genel formülüne sahiptir ve alkenler ile izoelektroniktir. Bileşiklerin her iki türünde de sterik ve indüktif etki kararlılık üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Diğer kararlı 2-koordinasyonlu bor türleri  $M^I_3BN_2$  ve  $M^{II}_3(BN_2)_2$  yapılarındaki çizgisel  $BN_2^{3-}$  ( $CO_2$ ,  $CNO^-$ ,  $NCO^-$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2^+$ ,  $N^{3-}$  ve  $CN_2^{2-}$  ile izoelektronik) tir. Örneğin, açık bal renkli kristal olan  $Na_3BN_2$ ,  $NaN_3$  ve  $BN'$  ün 2:1 oranında 4 Gpa basınçta ve 1000 °C de ısıtılmasıyla hazırlanabilir. Bu bileşikte B-N uzunluğu 134.5 pm' dir.

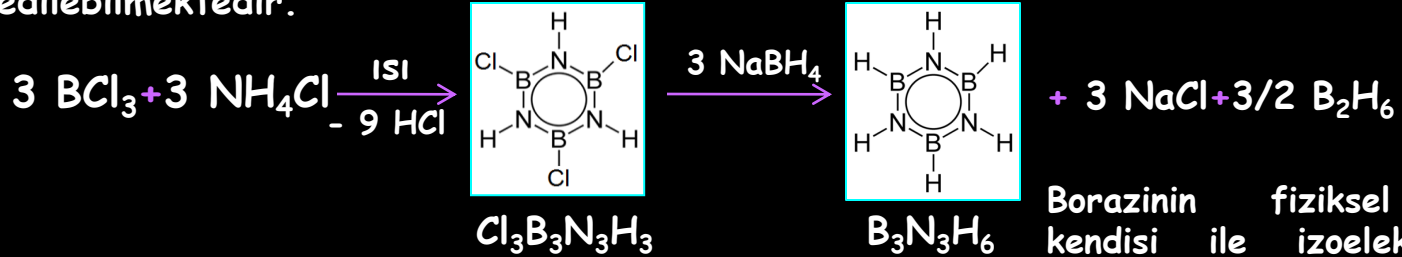


## 2.5.1.4. Borazinler

Tabakalı BN' den sonra en iyi bilinen bor-azot bileşiği benzen ile izoelektronik borazin ( $B_3N_3H_6$ )' dir. Benzen ile aynı yapıya sahip olmasından dolayı inorganik benzen olarak da bilinmektedir. Borazin ilk kez 1926 yılında Alfred Stock' un laboratuvarında, diboran ve amonyak arasındaki tepkimeden renksiz bir sıvı olarak elde edilmiştir.



O zamandan bu zamana kadar geliştirilen ve  $BCl_3$  teki B-Cl bağının amonyum tuzu ile protolizine dayanan yöntemden yararlanılarak çok sayıda trisübstitüe türevler elde edilebilmektedir.



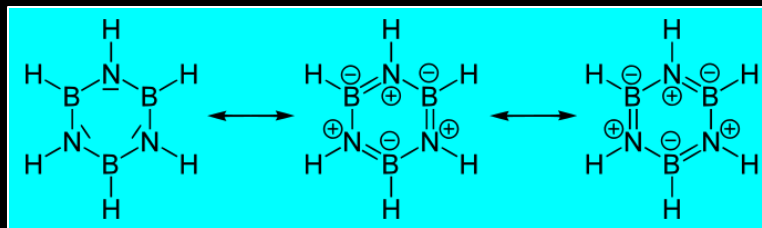
### ÖZELLİK

|  | $B_3N_3H_6$                   | $C_6H_6$            |
|--|-------------------------------|---------------------|
| ● Mol kütlesi                                | 80.5                          | 78.1                |
| ● E.N/ $^\circ\text{C}$                      | -57                           | 6                   |
| ● K.N/ $^\circ\text{C}$                      | 55                            | 80                  |
| ● Kritik sıcaklık                            | 252                           | 288                 |
| ● Yoğunluk (en.da /g $\text{cm}^{-3}$ )      | 0.81                          | 0.81                |
| ● Yoğunluk (s) /g. $\text{cm}^{-3}$          | 1.00                          | 1.01                |
| ● Yüzey gerilimi en.da/dyn. $\text{cm}^{-1}$ | 31.1                          | 31.0                |
| ● Atomlararası mesafeler /pm                 | B-N:144<br>B-H:120<br>N-H:102 | C-C :142<br>C-H:108 |

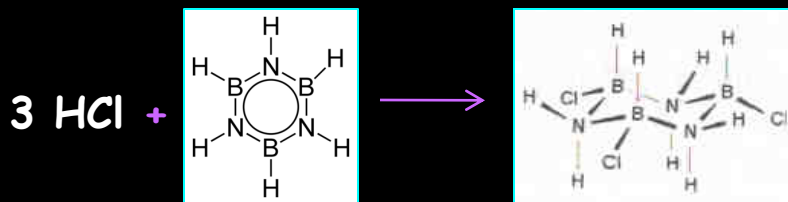
Borazinin fiziksel özellikleri kendisi ile izoelektronik olan benzene çok benzemektedir. Triklorborazinlerdeki B-Cl bağı, klorbenzendeki C-Cl bağından daha reaktiftir, çünkü  $\pi$  elektronları N atomları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu yük dağılımı B atomları üzerinde kısmi + yük bıraktığından nükleofillerin saldırısına açıktır. Bir klorborazinin Grignard bileşiği veya hidrür ile tepkimesinden, klor atomu veya atomları alkil, aril veya hidrür grupları ile yer değiştirebilmektedir.



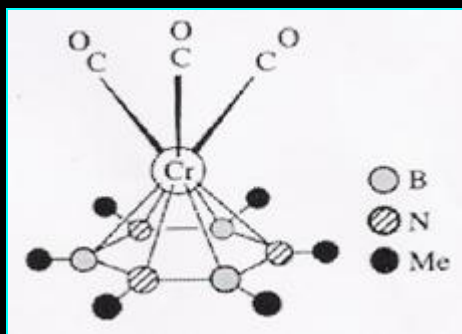
Borazin halkasının elektrofilik sübstitüsyon yaptığı konusunda hiçbir kanıt yoktur.



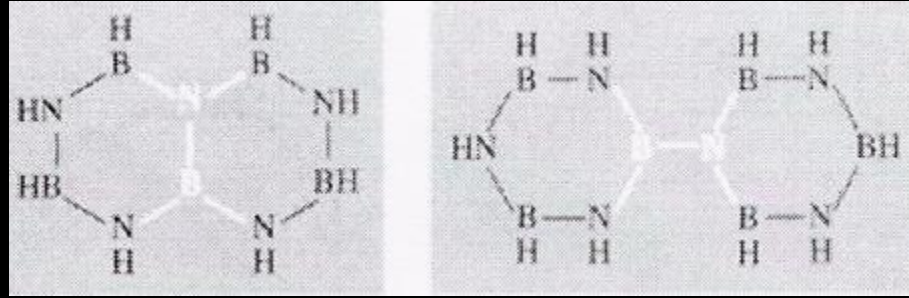
Borazin  $H_2O$ ,  $MeOH$  ve  $HX$  ile  $100\text{ }^\circ C$  üzerine ısıtılarak  $3\text{ }H_2$  eliminasyonu ile 1:3 oranında ürün vermek üzere tepkimeye girmektedir.  $HCl$  borazine kolayca katılarak triklorsikloheksan vermektedir.



Ancak, heksametil türevi  $B_3N_3Me_6$ , 3 saat boyunca  $460\text{ }^\circ C$  de önemli bir bozunma olmaksızın ısıtılabilir ve  $[Cr(CO)_3(MeCN)_3]$  ile heksametil-benzen kompleksine  $[Cr(\eta^6-C_6Me_6)(CO)_3]$  çok benzeyen  $[Cr(\eta^6-B_3N_3Me_6)(CO)_3]$  kompleksini vermektedir.



Monosiklik borazinlerin termolizi, polimerik metaryallere ve naftalin, bifenil vb. nin analogu olan poliborazinlerin oluşumuna neden olmaktadır.



Na/K alaşımı ile  $(\text{Me}_2\text{N})\text{BCl}$  nin dehalojenasyonu ile **turuncu-kırmızı** kristaller halinde ilginç halkalı hekzamer  $[(\text{BNMe}_2)_6]$  elde edilmiştir.



$\pi$  Bağlarının 6 bağları üzerine bindirilerek  $\text{N} \Rightarrow \text{B}$  şeklinde kekule-tipi yapılar yazılması mümkündür.

### 2.5.1.5. Azaboranlar

Karboran yapılarına benzer şekilde azaboran yapıları da söz konusudur. Şu ana kadar aşağıdaki türler karakterize edilmiştir:

