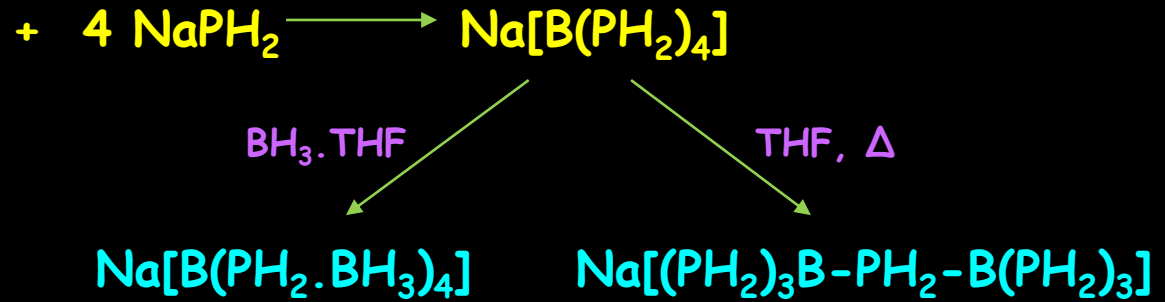
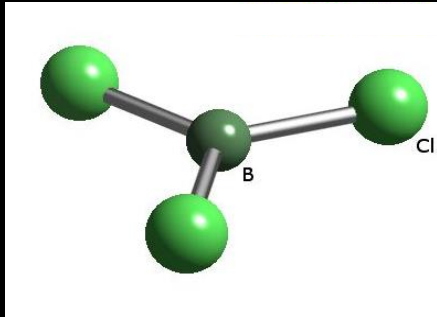


2.5.3. P, As ve Sb' a BAĞLI BOR BİLEŞİKLERİ

B-N bileşiklerine benzer şekilde borun diğer 5A grubu elementleri olan P, As ve Sb ile de B-P, B-As ve B-Sb bağlarını içeren bileşikleri mevcuttur, ancak bu alan ile ilgili çalışmalar oldukça yenidir fakat hızla artmaktadır.

Oda sıcaklığının üzerinde bozulan ancak depolanabilen ve PH_3 neslinden olan beyaz bir kristalin formunda $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot \text{PH}_3$ kompleksi karakterize edilmesine rağmen ancak birkaç tane 1:1 fosfin-bor bileşiği bilinmektedir.

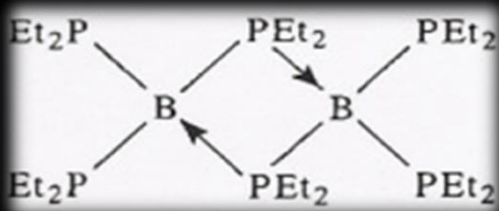
İlginç bir bileşik olan $\text{Na}[\text{B}(\text{PH}_2)_4]$, BCl_3 ile 4 mol NaPH_2 nin tepkimesinden elde edilebilmektedir; uygun sıcaklıklarda ve THF varlığında diborat benzeri bir bileşik olan $\text{Na}[(\text{PH}_2)_3\text{B}-\text{PH}_2-\text{B}-(\text{PH}_2)_3]$ bileşiğini vermek üzere yeniden düzenlenmekte ve $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ile tetrakis boranı $\text{Na}[\text{B}(\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3)_4]$ vermektedir.



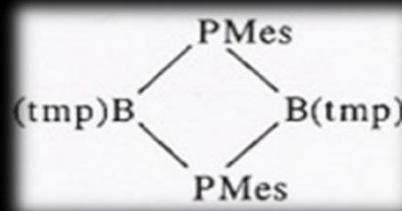
Düzlemsel B- ve pramidal P-atomlarının monomerik örnekleri büyük sübstituentler kullanılarak hazırlanmasına rağmen [Örn: **sarı renkli Mes₂BPh₂**, **turuncu renkli (Mes₂P)₂BBr** ve renksiz (Mes₂P)₂BOEt] fosfinoboranlar, aminoboranlar gibi oligomerleşme eğilimi göstermektedir.

Aksine 4 koordinasyonlu P- ve B-atomlarının düzlemsel B₂P₂ halkasına sahip [B(PEt₂)₃]₂ dimerik yapıdadır. 3 Koordinasyonlu düzlemsel B- ve pramidal P-atomlarının 4-üyelü düzlemsel halkası, difosfadiboranatlarda [MesBP(tmp)]₂ görülmektedir. Ayrıca uygun diarsadiboranatlar da bilinmektedir.

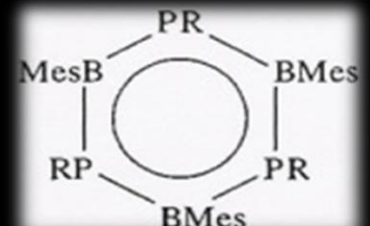
Düzlemsel bir B₃P₃ halkasına sahip borazinlerin fosfor analogları, **açık sarı kristaller [(MesBPC₆H₁₁)₃]** halindedir. Bu bileşik, MesBBr₂' nin C₆H₁₁PHLi ile oda sıcaklığındaki tepkimesinden elde edilmektedir. Borafosfabenzenlerde B-P arasındaki uzaklık, ortalama olarak 184 pm dir ve bu değer bilinen B-P tekli bağ uzunluklarından (192-196 pm) daha kısadır. Sikloheksil grubu (C₆H₁₁), mezitil ve bütil grupları ile değiştirilebilmektedir.



Dimer B(PEt₂)₃



[MesBP(tmp)]₂

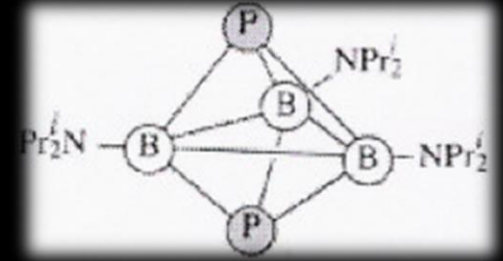


[MesBPC₆H₁₁]₃

tmp: trimetilpropil

Mes: 2,4,6-trimetilfenil

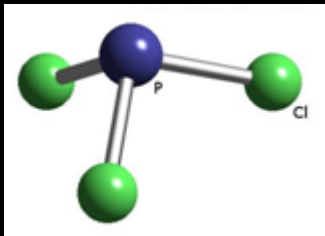
Fosfoboran küme bileşikleri sentezlenebilmektedir. Örneğin; 160 °C de 1:2 oranında $(\text{Pri}_2\text{N})\text{BCl}$ ve $(\text{Pri}_2\text{N})\text{B}(\text{Cl})-(\text{SiMe}_3)_2$ bileşiklerinin termolizi sonucu Me_3SiCl bileşiğinin ayrılmasıyla yüksek verimle renksiz kristal veren $[\text{closo-1,5-P}_2(\text{BNPri}_2)_3]$ bileşiği elde edilebilmektedir. Bu bileşik, dikarbaboran ($\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$) bileşiği ile yapısal olarak benzerlik göstermektedir.



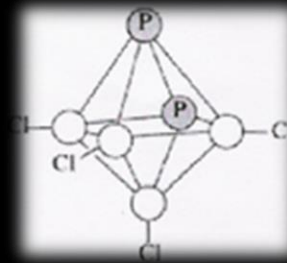
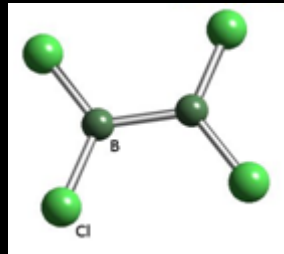
$[\text{closo-1,5-P}_2(\text{BNPri}_2)_3]$



B_2Cl_4 ve PCl_3 ' ün tepkimesi, renksiz kristaller halinde $[\text{closo-1,2-P}_2\text{B}_4\text{Cl}_4]$ bileşiğini vermektedir



+



$[\text{closo-1,2-P}_2\text{B}_4\text{Cl}_4]$

As ve Sb atomlarını içeren boran kümeleri, 15 heteroatomun dikarboran *closo-1,2-C₂B₁₀H₁₂* bileşiğindeki bir CH grubu ile yer değiştirilmesi ile elde edilen *closo-1,2-B₁₀C₁₀CHAs* ve *closo-1,2-B₁₀C₁₀CHSb* bileşikleridir. Bu bileşikler, Na₃B₁₀H₁₀CH' nin AsCl₃ ya da SbI₃ ile direkt olarak tepkimesinden %25 ile %41 arasında bir verimle elde edilmektedir.

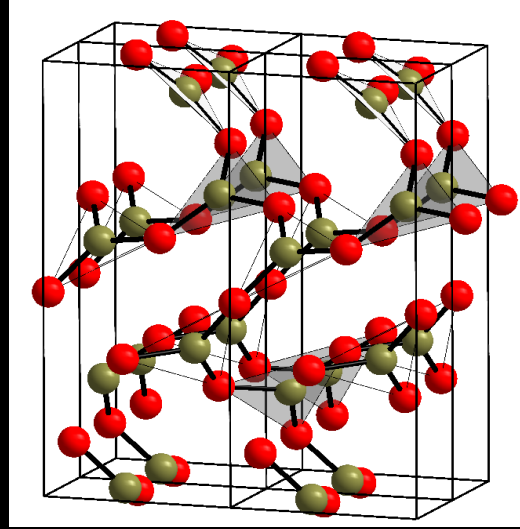
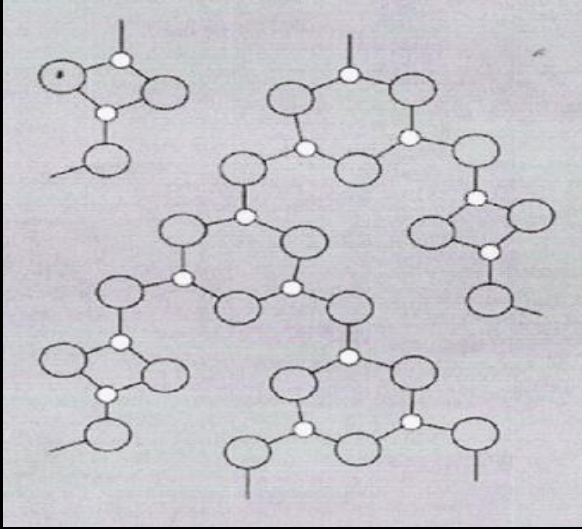
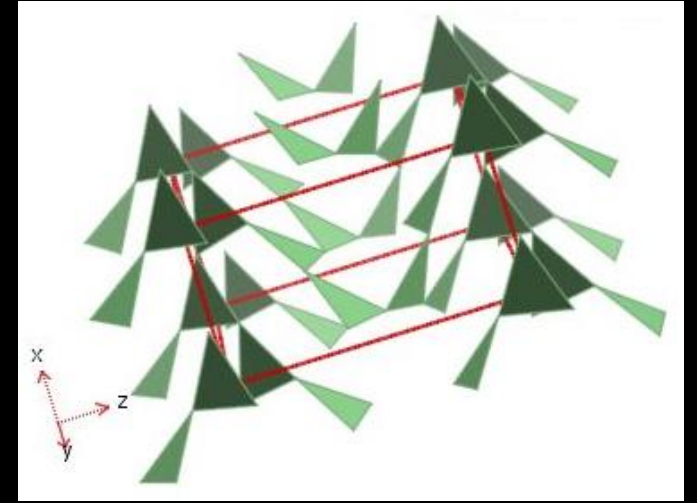
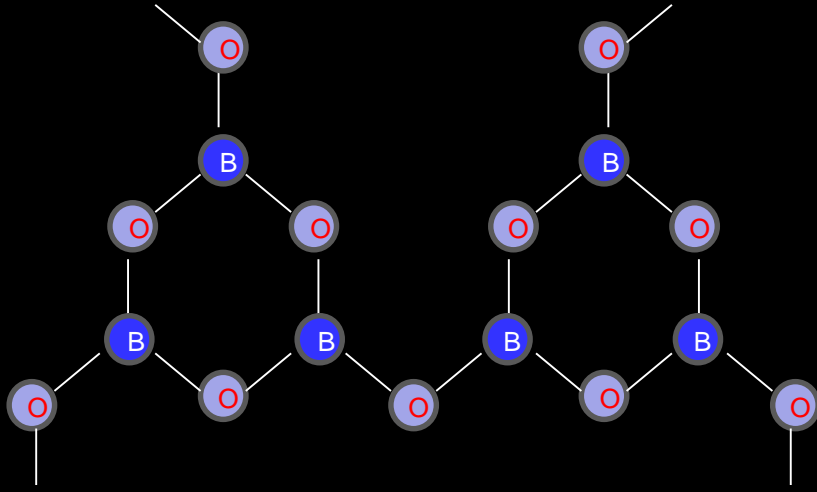
500 °C' nin üzerinde 1,12-izomerleri elde edilirken, 500 °C' nin altında 1,7-izomeri de elde edilebilmektedir.

Diarsa türevi 1,2-B₁₀H₁₀As₂ bilinmektedir. 1,2-nido-B₁₀H₁₄' ün AsCl₃ ve NaH ya da NaBH₄ ile tepkimesinden 11-üyeli 7-B₁₀H₁₂As⁻ anyonu elde edilmektedir ve bu anyon 160 °C' de diglimde Et₃N-BH₃ ile tepkimeye sokulduğunda %51 verimde *closo-ikosaedral* anyonu B₁₁H₁₁As⁻ elde edilmiştir.

B₁₁H₁₁Sb⁻, 1,2-B₁₀H₁₀Sb₂, 1,2-B₁₀H₁₀AsSb ve arsenatiya ve arsenaselena boranlar (B₈H₈As₂S ve B₈H₈As₂Se) diğer örnekler olarak verilebilir.

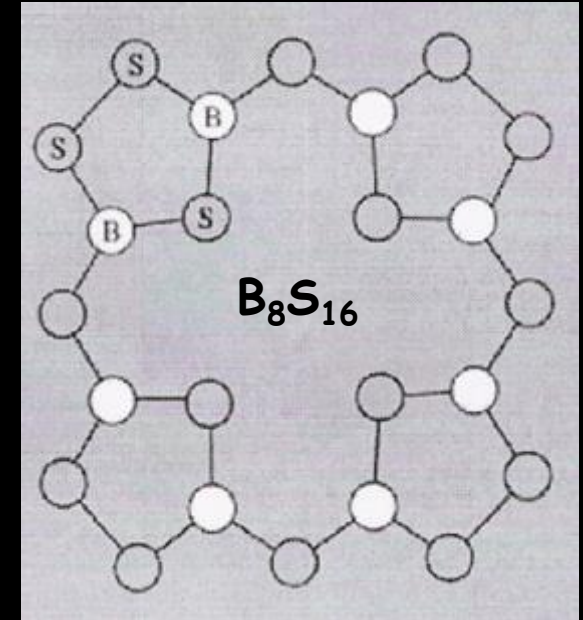
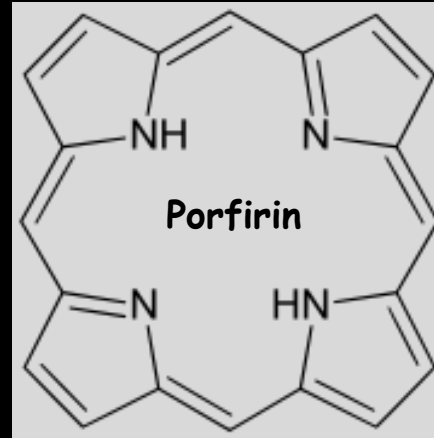
2.5.4. S, Se ve Te' e BAĞLI BOR BİLEŞİKLERİ

$B(SR)_3$, $R'B(SR)_2$ ve $R'_2B(SR)$ türü tiyoboratlar bilinmesine rağmen B-S ve B-Se kimyası ile B-O mineralleri ve bileşikleri arasında benzer bir özellik gözlenmemiştir. Ayrıca bor sülfürleri ve bor-kükürt anyonlarının zincir, halka ve ağ yapılı özellikleri de vardır. Bu grup bileşiklerden B_2S_3 yıllarca öncesinden bilinen soluk sarı renkli ve camsı yapıda olma eğilimi gösteren bir katıdır. Bu bileşiğin kristalin formunu elde etmek oldukça zor olduğu için 1977 yılının sonlarına kadar yapısı aydınlatılamamıştır. Sonuçta yapının B_2O_3 ün tabakalı yapısından çok farklı hafif BN ü andıran ilginç tabakalı bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.



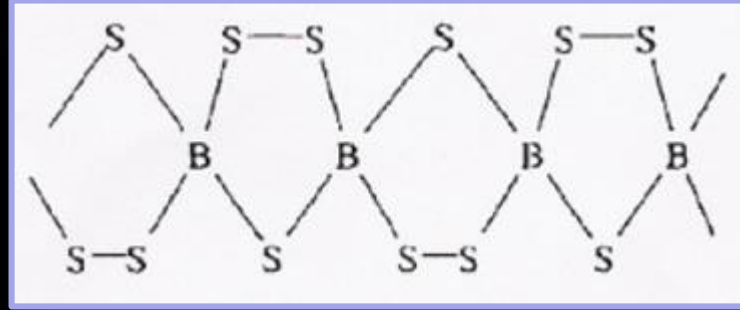
Yapı, düzlemsel 6 üyeli B₃S₃ halkaları ve 4 üyeli B₂S₂ halkalarından meydana gelmektedir ve tabakalar S köprüleri ile bağlanmaktadır. Bütün B-atomları trigonal düzlemsel bir yapıdadır ve B-S mesafeleri ortalama 181 pm dir. Tabakalar arasındaki mesafe ise yaklaşık B-S mesafelerinin 2 katı kadardır (355 pm).

BS_2 stokiyometrisindeki diğer bor sülfürleri, B_2S_3 ve kükürtün $300\text{ }^\circ\text{C}$ nin altında dikkatlice ısıtılmasıyla elde edilebilmektedir. Elde edilen B_8S_{16} , renksiz, neme karşı duyarlı olan porfirin yapısına benzer bir yapıya sahiptir. B_8S_{16} bileşiğini sentezlemek için diğer bir yöntem, dibromtritiyadiborolan bileşiğinin tritiyokarbonik asit ile tepkimesidir. Bu yöntemden elde edilen CS_2 su ile etkileştirildiğinde H_2S elde edilmektedir.



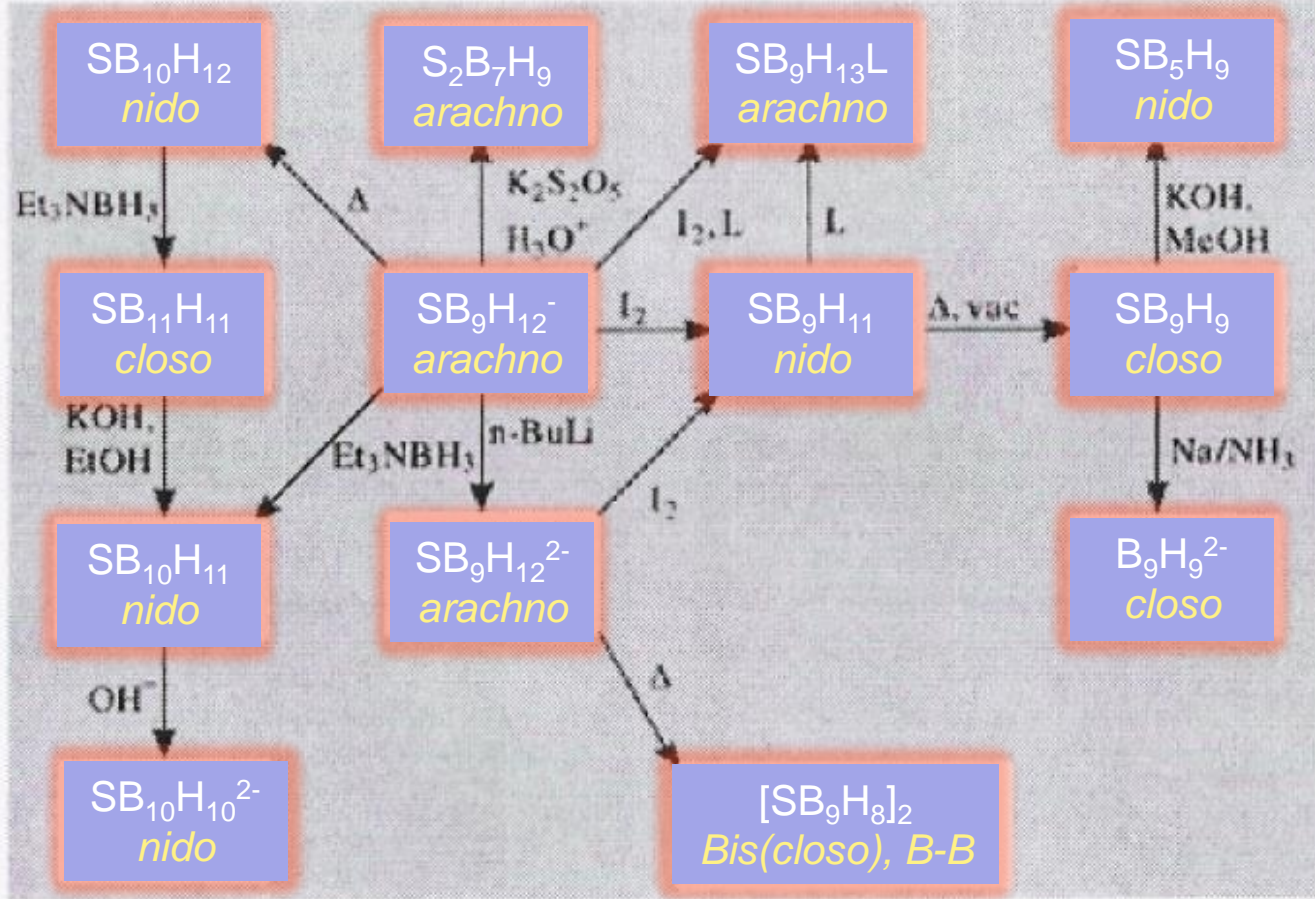
Monomerik selenyum bileşiği BSe_2 , borun Se_2 ile tepkimesinden gaz halinde elde edilmiş ve kütle spektrometresi ile teşhis edilmiş ve termodinamik özellikleri ortaya konulmuştur.

Renksiz tiyoborat RbBS_3 stokiyometrik oranlarda Rb_2S , B ve S nin $600\text{ }^\circ\text{C}$ de ısıtılmasıyla elde edilmektedir. RbBS_3 ve **sarı renkli TlBS_3** ün yapısı aşağıda görülmektedir.



Kükürtçe zengin $\text{Tl}_3\text{B}_3\text{S}_{10}$ uygun stokiyometrik oranlarda $3\text{ Tl}_2\text{S} + 6\text{ B} + 17\text{ S}$ karışımının $850\text{ }^\circ\text{C}$ deki tepkimesinden **sarı** tabletler halinde hazırlanmaktadır. Küçük bir katyon olan Li^+ ile benzer yöntemler kullanılarak değişik türde polimerik anyonlar ($\text{Li}_5\text{B}_5\text{S}_{13}$ ve $\text{Li}_9\text{B}_{19}\text{S}_{33}$) elde edilebilmektedir. $[\text{B}_7\text{S}_{13}^{-5}]_\infty$ polimeri, B_4S_{10} ve $\text{B}_{10}\text{S}_{10}$ birimlerinden meydana gelirken, $\{\text{B}_4\text{S}_6\text{S}_{4/2}^{4-}\}$ ve $\{\text{B}_{10}\text{S}_{16}\text{S}_{4/2}^{6-}\}$ anyonları tetrahedral BS_4 alt birimlerinden meydana gelmektedir. Buna karşılık $\{\text{B}_{19}\text{S}_{33}^{9-}\}_\infty$ polimeri, $\{\text{B}_{19}\text{S}_{30}\text{S}_{4/2}^{9-}\}$ birimlerinin birleşmesinden oluşmaktadır. Bu türlerin sadece elektrona duyarlı 4-, 5- ve 6-üyel heterohalkaları içermediği aynı zamanda closo-, nido- ve aracno-boran yapılarına sahip olduğu belirlenmiştir.

Tiyaboranlara ilişkin tepkimeler aşağıda görülmektedir:



Borun selen- ve tellura- türevleri bilinmektedir:

$closo-B_{11}H_{11}Te$, $nido-B_{10}H_{12}Te$, $nido-B_{10}H_{11}Te^-$, $nido-B_9H_{11}Te$,
 $nido-B_9H_9Se_2$, $nido-B_9H_9STe$, $arachno-B_8H_{10}Se_2$

$[Fe(\eta^5-B_{10}H_{10}Te)_2]^{2-}$ (yeşil) ve $[Co(\eta^5-C_5H_5)-(\eta^5-B_{10}H_{10}Te)]$ (sarı)