

## 2.2. BOR HALOJENÜRLERİ

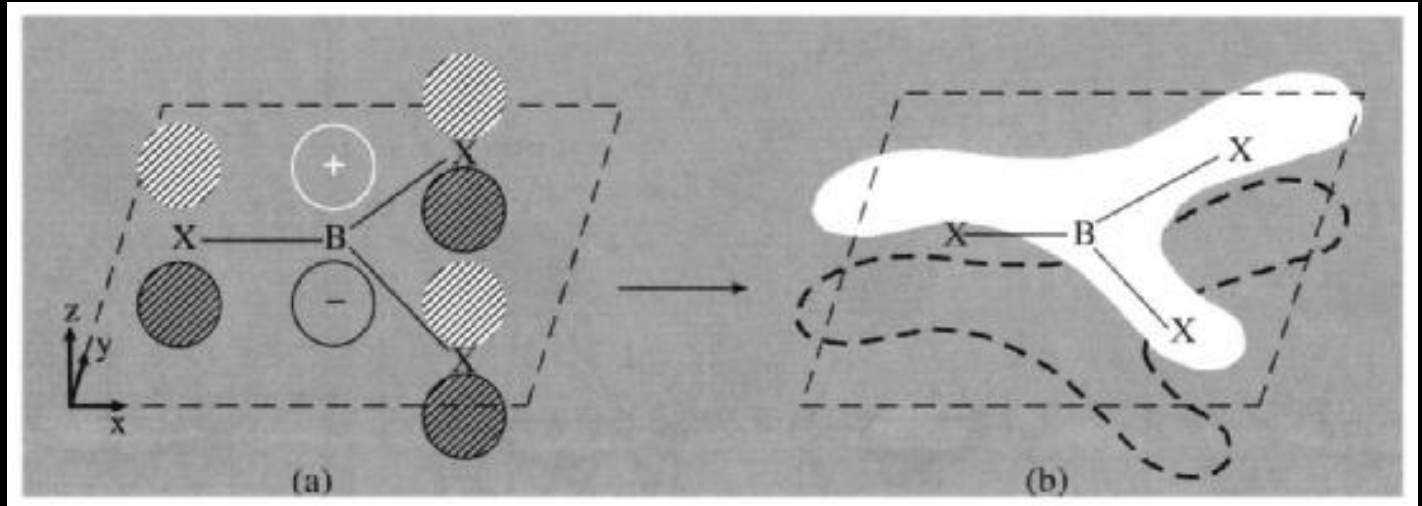
Bor, en kararlı ve yaygın olarak çalışılan monomerik trihalojenürlerin  $BX_3$  ikili halojenürlerini oluşturur. Bu halojenürler,  $B_nH_{n+2}$  homolog serilerinin ilk üyeleri olarak kabul edilebilir. İkinci üyeler  $B_2X_4$  4 halojen atomu için bilinmektedir ancak sadece F  $BX_2$  gruplarını içeren daha karışık türleri ( $B_3F_5$ ,  $B_4F_6L$ ,  $B_8F_{12}$ ) oluşturur. Cl bir seri nötral *closo*-polihedral bileşik  $B_nCl_n$  ( $n=4, 8-12$ ) oluşturur ve birçok benzeri bileşik Br için ( $n=7-10$ ) de bilinmektedir (Örneğin  $B_9Br_9$ ). Özellikle Br ve I' un çok sayıda uçucu olmayan halojenürleri de vardır ancak bunların sitokiyometrisi kesin değildir ve aydınlatılmamış yapılardır.

### 2.2.1. Bor Trihalojenürleri

Bor trihalojenürleri, dimerleşme göstermeyen uçucu ve oldukça reaktiftir monomerik moleküler bileşiklerdir (20K' de Kr matriks-izolasyon deneyleri hariç). Bu bakımdan organoboranlara  $BR_3$  benzerler fakat diboran  $B_2H_6$  ve aliminyum halojenür ve alkallerinden ( $Al_2X_6$ ,  $Al_2R_6$ ) oldukça farklıdır.  $BF_3$  ve  $BCl_3$  oda sıcaklığında gaz,  $BBr_3$  sıvı ve  $BI_3$  katıdır. Bu trihalojenürler renksizdir fakat tribromür ve triiyodür ışığa maruz kaldıklarında renklerini değiştirir. Bazı fiziksel özellikleri Tablo' da verilmiştir.

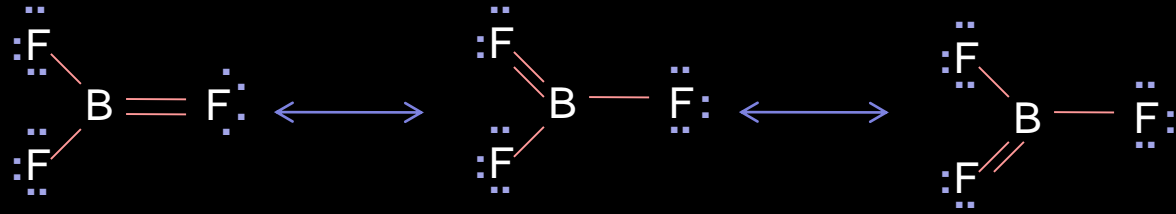
Özellik	$BF_3$	$BCl_3$	$BBr_3$	$BI_3$
e.n / °C	-127.1	-107	-46	49.9
k.n / °C	-99.9	12.5	91.3	210
r(B-X) /pm	130	175	187	210
$\Delta H_b^\circ$ (298 K) / kJ.mol <sup>-1</sup>	-1123	-408	-208	+
E(B-X) /kJ.mol <sup>-1</sup>	646	444	368	267

Dört bileşik de  $X-B-X=120^\circ$  lik bir açı ile  $D_{3h}$  simetrisine sahip trigonal düzlemsel moleküldür (Şekil 2.3a). Bileşikler Lewis asididir ve elektron veren birçok bileşik ile çok kolay tepkimeye girmektedir. B' nin dolmamış  $p_z$  orbitali ile X' in bağ yapmamış orbitallerinin üst üste çakışması, molekülün elektron alma özelliğini artırır. Aynı zamanda B-X bağının kuvvetini de artırır. B-X  $p_z$  orbitali çakışması X' in artan büyüklüğü ile azalır, bu yüzden  $\pi$ -bağının enerjisi  $BF_3 > BCl_3 > BBr_3 > BI_3$  sırasındadır. Fakat B-X bağının gücü  $BF_3$ ' den  $BI_3$ ' e doğru azalır.  $BF_3$  kimyası Lewis asit-baz tepkimelerinde önemli bir yer tutarken  $BBr_3$  ve  $BI_3$  kimyasında halojenür yer değişimi tepkimeleri baskındır. Molekül içi atomik mesafeler B-X, tek bağlar için beklenenden büyük ölçüde daha azdır ve bu  $p_\pi-p_\pi$  etkileşimine atfedilebilir (Şekil 2.3b). Bununla birlikte, bu  $\pi$  bağının halojenin artan atom numarası ile artıp artmadığı ile ilgili olarak tartışmalar vardır; bunun farklı kriterleri yansıtması muhtemeldir (orbital bindirmelerinin genişliği,  $\pi$  bağ karakterinin %' si, X den B' a  $\pi$ -yük transferinin miktarı,  $\pi$  bağ enerjisi veya düzlemsel  $BX_3$ ' den tetrahedral  $LBX_3$ ' e geçişteki yeniden düzenlenme enerjisi, vb.). Örneğin X' den B' a  $\pi$ -yük transferinin büyüklüğünün  $F < Cl < Br < I$  sırasında artması mümkündür, fakat  $\pi$ -bağ enerjisinin büyüklüğü için daha hafif olan bileşiklerin daha büyük bağ enerjisine sahip olmasından dolayı tam tersi bir sıra  $BF_3 > BCl_3 > BBr_3 > BI_3$  söz konusudur. Hatta  $BF_3$ ' te ortalama B-F bağ enerjisi  $646 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dir ve bu bilinen en kuvvetli tek bağıdır.



Şekil 2.3. B' un boş  $p_\pi$  orbitali ve 3X atomlarının 3 dolu  $p_\pi$  orbitali arasındaki  $p_\pi-p_\pi$  etkileşiminin şematik gösterimi

Tüm bor trihalojenürlerin bağ uzunlukları, tek bağ için beklenenden daha kısadır. Bu sonuç, formal yüklere rağmen kısmi çift bağ karakterini kabul etmenin akla uygun olduğunu gösterir. Bu moleküllere ilişkin moleküler orbital yaklaşımı, çift bağ karakterini önemli ölçüde desteklemektedir. Diğer taraftan bu bileşikler, ortaklanmamış elektron içeren ve kolayca verebilen Lewis bazları ile kolayca tepkimeye girerek dört bağlı ve yaklaşık dört yüzlü yapıya sahip moleküller oluştururlar.



Bor trihalojenürleri Lewis asididir. Bağlı halojenin elektronegatifliğinin tersi bir sırada  $BF_3 < BCl_3 \leq Br_3$  asitlik özelliği artmaktadır. Bu eğilimin hafif ve küçük halojenlerde daha kuvvetli X-B  $\pi$  bağından kaynaklandığı sanılmaktadır: Halojen atomları tarafından sağlanan elektronlar B atomunun p-orbitalini doldurur. Tüm bor trihalojenürleri, uygun bazlar ile Lewis kompleksleri oluşturur.



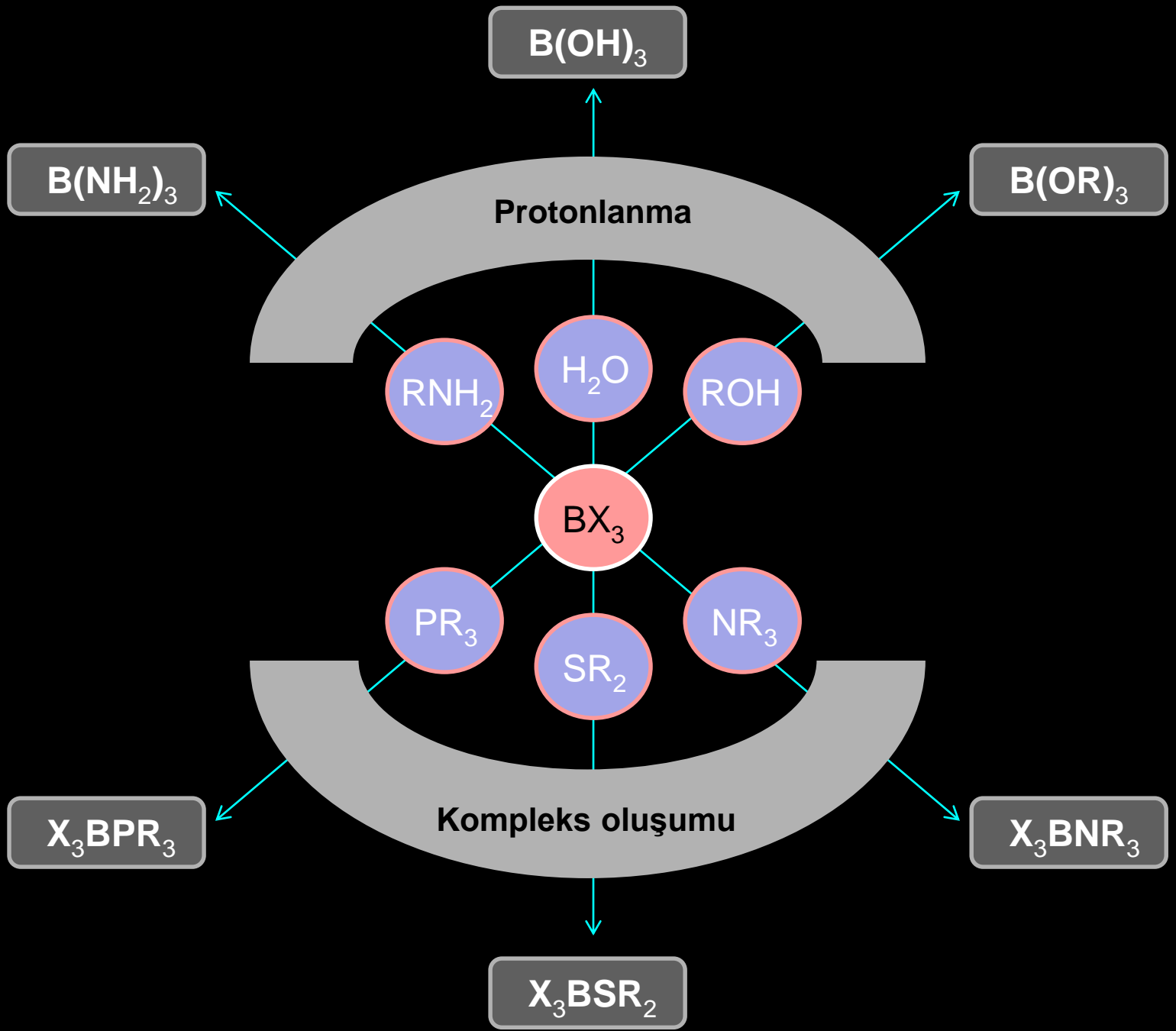
F<sup>-</sup> iyonu sert ve oldukça kuvvetli bir bazdır. BF<sub>3</sub>, F<sup>-</sup> iyonuna karşı ilgi duyan sert ve kuvvetli bir Lewis asididir. Dolayısı ile ikisi arasındaki tepkime kompleks oluşumu ile sonuçlanır.



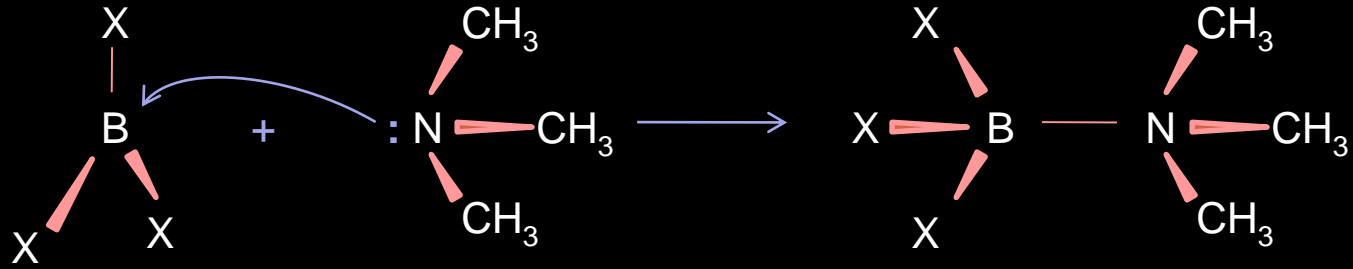
Bununla birlikte hidrolize çok az yatkın B-F bağlarının aksine diğer bor-halojen bağları çok şiddetli bir şekilde hidroliz olur. Dolayısı ile BCl<sub>3</sub>'ün sulu Cl<sup>-</sup> ye koordinasyonundan çok hidroliz olur.



Bu tepkimenin 1. basamağında Cl<sub>3</sub>B—OH<sub>2</sub> kompleksinin oluşması muhtemeldir. Cl<sub>3</sub>B—OH<sub>2</sub>, HCl bırakarak su ile daha ileri bir tepkime verir.

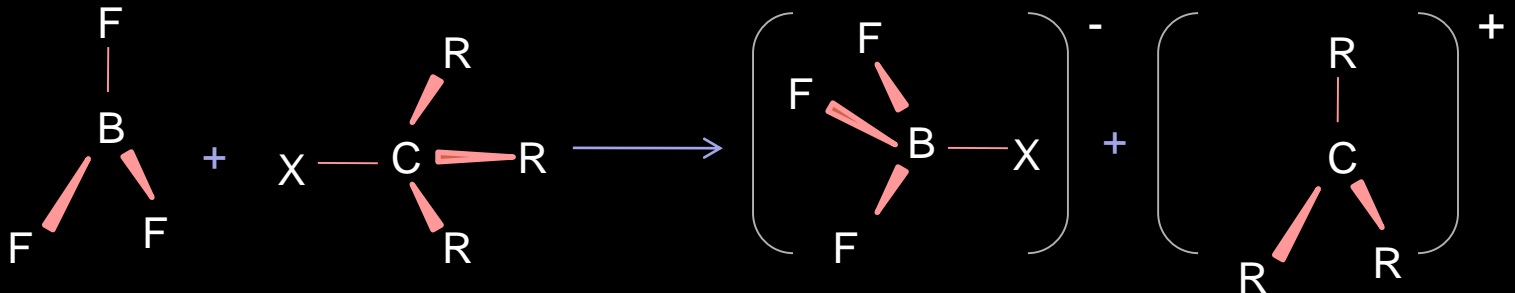


Düzlemsel  $BX_3$  ve  $AlX_3$  tamamlanmamış oktete sahiptir ve düzleme dik olan boş p-orbitali, Lewis bazından elektron çifti kabul edebilir.



Kompleks oluşunca asit molekülü piramit yapıya dönüşür ve B-X bağları yeni komşu gruptan uzak bir şekilde durur.  $:N(CH_3)_3$ 'ün  $BX_3$  ile yaptığı komplekslerin termodinamik kararlılığı  $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$  sırasındadır. Sıralama elektronegatiflik açısından bakıldığında beklenenin tam tersi gibidir: Yani en fazla elektronegatif olan F atomu ile B' un yaptığı  $BF_3$  molekülünde, B atomu üzerindeki en fazla elektron eksikliği nedeni ile, gelen baz ile en kuvvetli bağı yapması beklenir. Günümüzde kabul edilen görüşe göre,  $BX_3$ ' deki halojen atomları B' un boş 2p-orbitali ile  $\pi$ -bağları yapar ve kompleks oluşumu için  $\pi$ -bağlarının kırılarak alıcı orbitallerin serbest kalması sağlanmalıdır. Küçük F atomu B' nin 2p-orbitali ile en güçlü  $\pi$ -bağlarını yapar. Burada 2. periyot elementlerinin küçük yarıçaplı olması ve 2p-orbitallerinin önemli ölçüde örtüşebilmeleri nedeni ile bu elementlerin en güçlü p-p  $\pi$ -bağlanması yaptıkları hatırlanmalıdır. Böylece  $BF_3$  molekülünün  $\pi$ -bağları, N-B bağı oluşurken kırılacak en güçlü bağlar olur.

Bor triflorür sanayide oldukça fazla kullanılan bir katalizördür. Buradaki rolü karbon atomuna bağlı bazları çıkarıp karbokatyon üretmektir:



## BF<sub>3</sub>'ün hazırlanması

BF<sub>3</sub> çeşitli endüstriyel yöntemlerde katalizör olarak yagın bir şekilde kullanılmaktadır. Lewis asiti eldesinde ve organik sentezlerde (Friedel-Crafts açillemesinde, başlatıcı olarak olefin polimerizasyonunda, v.b) kullanılmaktadır.

I. İlk olarak florspar (CaF<sub>2</sub>) ve derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile bor oksitlerin veya boratların florlanması ile büyük miktarda hazırlanabilir.



II. Daha yüksek verimler ticari olarak da uygulanan daha moden bir yöntem ile (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün susuz boraksa adım adım eklenmesi ile) iki basamakta gerçekleştirilmektedir.



III. Şu anda Amerika' da borik asit ve HF' den ticari olarak kullanılan yöntem Polonyalı araştırmacılar tarafından bulunmuştur.



IV. Laboratuvar ölçüğünde saf BF<sub>3</sub> diazonyum tetraflorborat [PhN<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>] ' ın termal bozunması ile hazırlanmaktadır.



## $\text{BCl}_3$ 'ün hazırlanması

$\text{BCl}_3$ 'ün en önemli kullanımı bor fiberleri üzerinedir. Lewis katalizörü olarak organik sentezlerde ve olefin polimerizasyonunda kullanılmaktadır. Silisyum ve alüminyumun plazma asitlendirmesi amacı ile yarıiletken sentezinde bor kaynağı olarak kullanılmaktadır.

- I.  $\text{BCl}_3$  bor oksitin karbon varlığında yüksek sıcaklıkta (500 °C) direkt olarak halojenlenmesi ile endüstriyel ölçekte hazırlanmaktadır.



- II. Borat esterlerinin klorlanması ile de elde edilmektedir.



## $\text{BBr}_3$ 'ün hazırlanması

$\text{BBr}_3$ 'ün en önemli kullanımı olefin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanımındır. Aynı zamanda yarı iletkenlerde iyon aşılması için brom kaynağı olarak plazma asitlendirmesinde kullanılmaktadır.

- I.  $\text{BBr}_3$  bor oksitin karbon varlığında yüksek sıcaklıkta (500 °C) direkt olarak halojenlenmesi ile endüstriyel ölçekte hazırlanmaktadır.



- II.  $\text{BF}_3$  ve  $\text{Al}_2\text{Br}_3$  ten halojen değişimi ile elde edilmektedir. Aynı yöntem ile  $\text{BCl}_3$  de elde edilebilmektedir.





## BI<sub>3</sub>' ün hazırlanması

BI<sub>3</sub>' ün ticari önemi olan herhangi bir alanda kullanıldığı bir yer yoktur. Bor triiyodür, LiBH<sub>4</sub> (veya NaBH<sub>4</sub>)' ün 125 °C (veya 200 °C)' de elementel I<sub>2</sub> ile etkileştirilmesi ile yüksek verimde hazırlanmaktadır.



**NOT :** Hem BBr<sub>3</sub> hem de BI<sub>3</sub>, ışığa ve ısıya maruz kaldığında serbest halojen vererek bozunmaya meyillidir.

BF<sub>3</sub> diğer bor trihalojenürlere oranla daha çok kullanılmaktadır. BCl<sub>3</sub> ise özel durumlarda kullanılmaktadır. Bu nedenle BF<sub>3</sub> multikiloton skalada üretilirken, BCl<sub>3</sub> ' ün üretimi (Amerika, 1990) 250 ton ve BBr<sub>3</sub>' ünki 23 tondur. BF<sub>3</sub>, 10-12 atm basınç altında 2.7 veya 28 kg içeren çelik silindirlerde veya yaklaşık 5.5 ton içeren tüp şeklindeki römorklarda taşınır. BF<sub>3</sub>' ün fiatı, saflığına ve kalitesine bağlı olarak değişmekte, kg' ının fiatı 4.000 veya 5000\$ arasında değişmektedir. Amerika' da 1991' deki BCl<sub>3</sub> ve BBr<sub>3</sub> fiatları ise sırası ile 8.50-16.75\$/kg ve 81.50\$/kg dır.



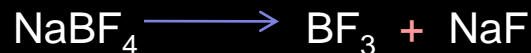
## Tetrahalojenoboralar $BX_4^-$


Bor trihalojenürler, elektron çifti içeren moleküller (ligandlar, Lewis bazları) ile katılma ürünleri verirler. Tetrahalojenoboralar  $BX_4^-$ , ligandın  $X^-$  olduğu özel bir durumdur. Alkali metal tuzları  $MBX_4$ , sulu çözeltilerde hidrolize karşı dayanıklıdır. En kararlı tetrahalojenoborat  $BF_4^-$  dir ve  $BF_3$  ve  $F^-$  iyonlarından meydana gelen bir üründür. Diğer tetrahalojenoboralar  $BX_4^-$ , daha az kararlıdır, fakat büyük katyonlar ( $Rb^+$ ,  $Cs^+$ , piridinyum, tetraalkil amonyum, tropenium, trifenilkarbonyum katyonları gibi) kullanılarak hazırlanabilir.

Ticari uygulamalarda  $HF$  ve tuzları, floroborik asit ve floroborat tuzları olarak bilinmektedir. Floroborik asit terimi ticari olarak genelde  $HF$  ün sulu çözeltisidir. Floroborat anyonu  $BF_4^-$  nin tuzları, ya çözücü varlığında ya da  $HF$ ,  $BrF_3$ ,  $AsF_3$  veya  $SO_2$  gibi susuz çözücülerde  $BF_3$  e uygun metal florürün katılması ile elde edilir.  $BF_3$  molekülündeki B-F bağının uzunluğu 130 pm iken  $BF_4^-$  de 145 pm dir. Floroborat anyonu suda adım adım ilk hidroksifloroboraları vermek için, daha sonra da borik asiti vermek için hidroliz olur.



Floroborat tuzları ısıtma ile bozunarak  $BF_3$  vermektedir. Bu bakımdan  $BF_3$  kaynağı olarak  $NaBF_4$  kullanılabilir.



- 
- ★ Floroborik asit genelde HF ile borik asitin sudaki ekzotermik tepkimesinden elde edilir:

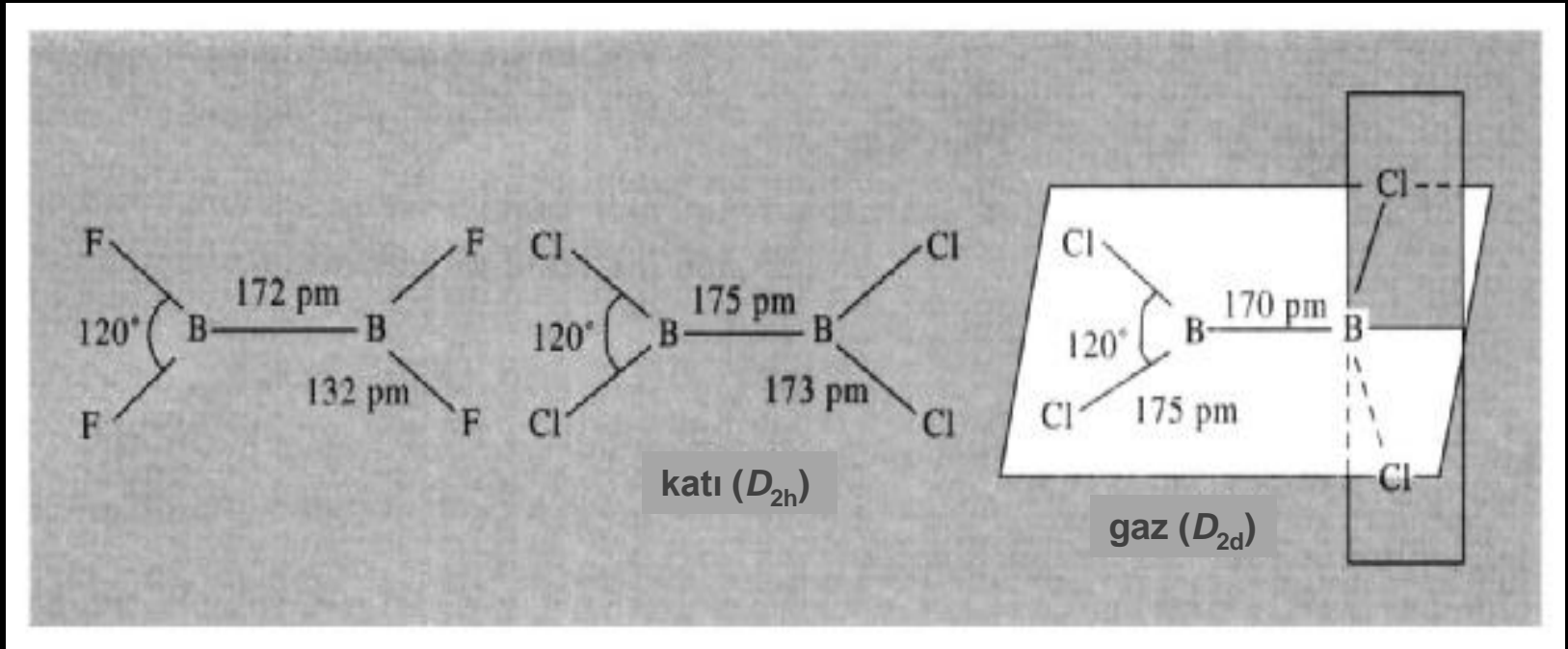


- Yaygın olarak kullanılan floroborat tuzları floroborik asitin metal oksit, hidroksit veya karbonatlar ile etkileşmesinden hazırlanabilir. Amonyum floroborat amonyak ve floroborik asitten elde edilebilir. Floroborat tuzları aynı zamanda  $\text{BF}_3$ ' ün bir metal florür ile susuz bir ortamda, HF,  $\text{BrF}_3$  ve  $\text{SO}_2$  gibi inert bir çözücünde tepkimesi ile hazırlanabilir.

- ★ Floroborik asitin öncelikli olarak kullanımı diğer floroborat tuzlarının hazırlanmasıdır. Floroborik asit aynı zamanda elektrokaplama ve alüminyumun yüzey işlemleri için batırma çözeltisi olarak kullanılır. Erimis alkali-metal ve amonyum floroboratlar, askeri amaçlı kullanılan metal oksitler için iyi bir çözücüdür.  $\text{LiF}$  ve  $\text{NaBF}_4$ ' ün bir karışımı nükleer reaktörde soğutucu olarak ve fizyona uğrayabilen malzemeler için çözücü olarak kullanılır.  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ' ün nitro bileşikleri patlayıcı olarak kullanılmaktadır. Alkali metal floroboratlar ve floroborik asitler polimerleşme tepkimelerinde ve organik sentezlerde katalizör olarak kullanılmaktadır. Lityum floroborat lityum-sülfür pillerinde elektrolit olarak kullanılır. Floroborat anyonu perklorat anyonu ile, büyüklük, şekil ve geçiş metalleri ile koordine bağlar oluşturma özellikleri bakımından benzer özellik göstermektedir. Geçiş metal katyonlu floroboratlar ise elektrokaplamalarda kullanılmaktadır. Floroborat anyonu elektrokimyasal olarak inerttir ve floroboratların çözeltileri oldukça iletkenidir. Floroborat çözeltilerinden kaplanan metaller arasında Cd, Cu, In, Fe, Pb, Ni, Ag, Zn ve Sn vardır.

## 2.2.2. Borun daha düşük halojenürleri

$B_2F_4$  (e.n=-56 °C, k.n=-34 °C) oldukça uzun B-B bağına sahip düzlemsel bir yapıya ( $D_{2h}$ ) sahiptir.  $B_2F_4$  kendisi ile izoelektronik olan okzalit iyonu  $C_2O_4^{2-}$  ve  $N_2O_4$ ' e benzer.  $B_2Cl_4$  (k.n=65.5 °C) gaz fazında olmasının dışında aynı yapıya sahiptir ve B-B bağı etrafında engellenmiş bir dönme ile çapraz  $D_{2d}$  konfigürasyonuna sahiptir.



Gaz  $B_2Br_4$   $D_{2d}$  konfigürasyonuna sahiptir ve B-B bağı=169 pm ve  $\Delta E_r=12.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dir.  $B_2I_4$  tahminen benzerdir.

$B_2Cl_4$  bu seride hazırlanan ilk bileşiktir ve en fazla çalışılanıdır.  $BCl_3$  buharının civa veya bakır elektrotlar arasında bir elektriksel akıma maruz bırakılması ile elde edilmektedir.

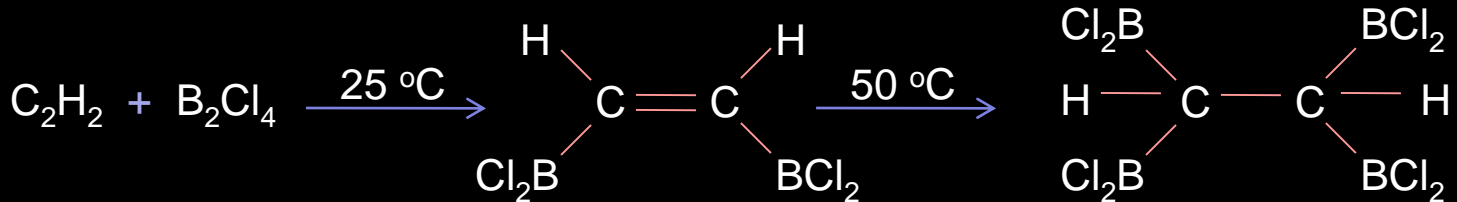


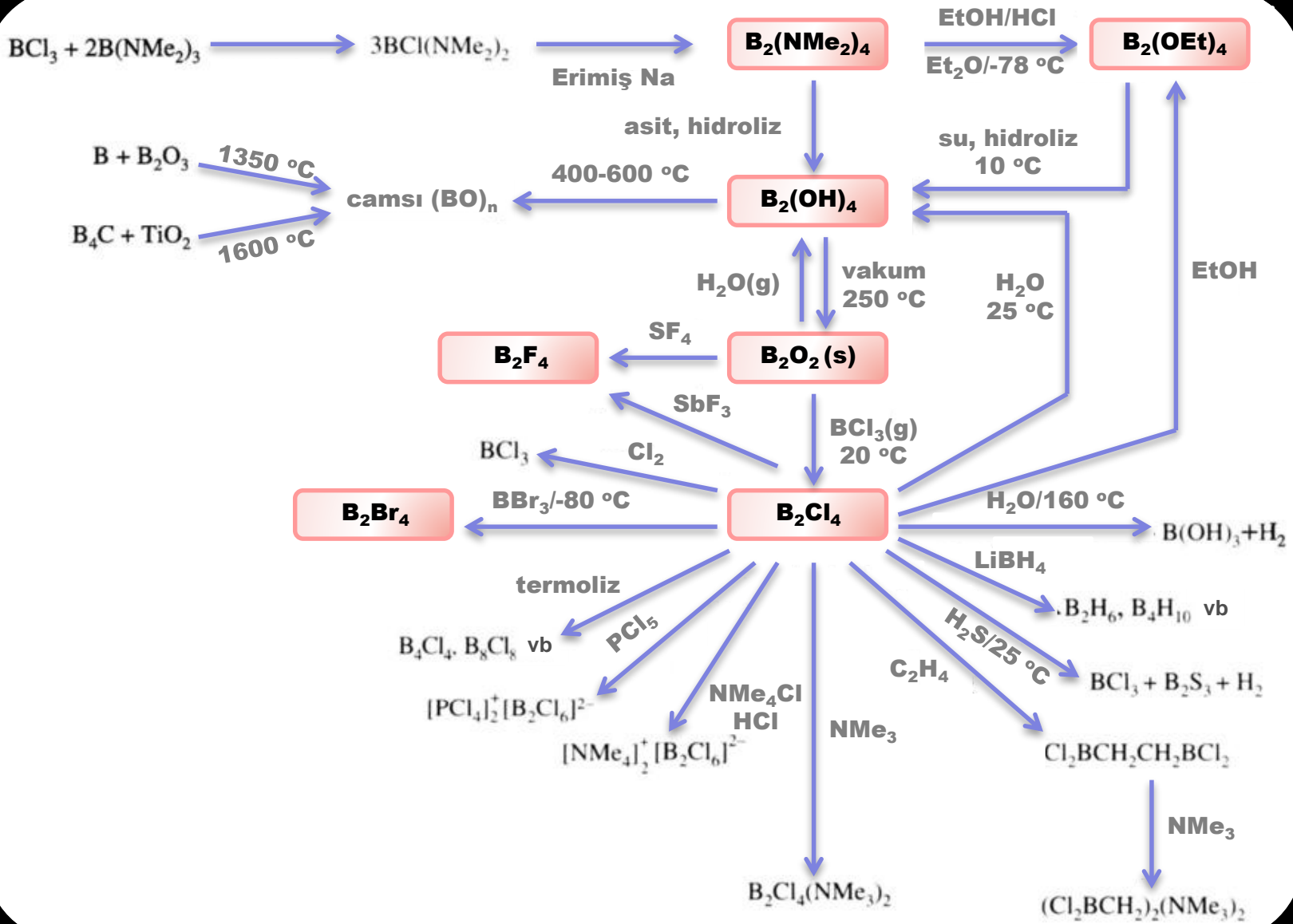
Tepkime muhtemelen  $\{BCl\}$  ara ürününün oluşumu ve bu ürünün  $BCl_3$  'ün B-Cl bağına katılması üzerinden yürümektedir. Diğer bir yöntem daha kararlı  $B_2(NMe_2)_4$  ildir (Takip eden şekil).

$B_2X_4$  halojenürleri  $BX_3$  halojenürlerinden daha kararsızdır. En kararlı olanı  $B_2F_4$  'tür ve oda sıcaklığında günde yaklaşık %8 oranında bozunmaktadır.  $B_2Br_4$  o kadar hızlı disproporsinasyona uğrar ki saflaştırmak çok zordur.



$B_2X_4$  havada aniden yanar ve  $H_2$  ile  $BHX_2$ ,  $B_2H_6$  ve ilişkili hidrohalojenürleri vererek tepkimeye girer; Lewis bazları ile katılma ürünleri ( $B_2Cl_4L_2$   $B_2F_4L_2$  den daha karardır) verir ve çapraz C-C çoklu bağlarına katılırlar.





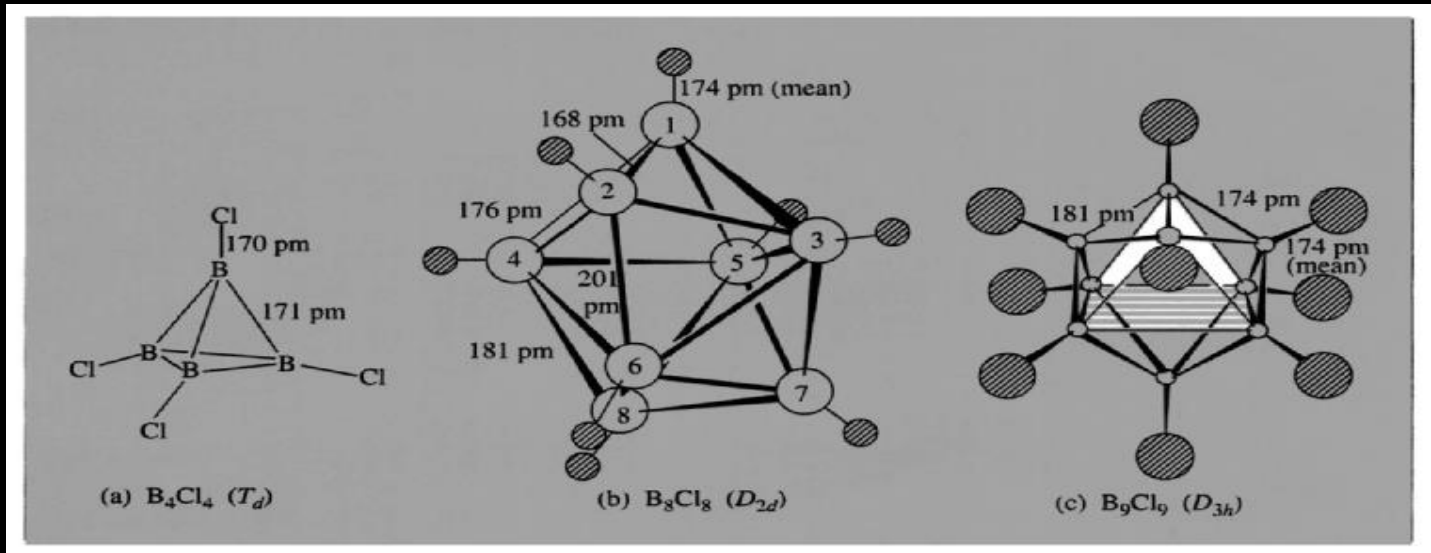
$B_2Cl_4$  ve  $B_2Br_4$  ün ılıman koşullarda termolizi *closo*-halojeno boranları  $B_nX_n$  verir (X=Cl için n=4,8-12, X=Br için n=7-10).

$B_4Cl_4$  sarı-yeşil renkte bir katıdır ve düzenli *closo*-tetrahedral yapıya sahiptir (Şekil 2.4a). *closo*-Boranlar  $B_nH_n^{2-}$  ile karşılaştırıldığında elektron eksikliği bulunmaktadır.

$B_8Cl_8$  koyu kırmızı, koyu turuncu veya yeşil-siyah kristaller vermektedir ve *closo*- $B_8$  kümelerinin düzensiz bir dodekahedral (bisfenoit) düzenlemesine sahiptir (Şekil 2.4b). 14 adet B-B mesafesi 168-184 pm arasında değişirken 4 adet daha büyük B-B mesafesi 193-205 pm arasında değişmektedir.

$B_9Br_9$  kararlı bir bileşiktir. Gaz  $BBr_3$  Cu yünün varlığında elektrik akımına maruz bırakıldığında, diğer yan bromürler (n=7-10) ile birlikte koyu kırmızı kristaller olarak oluşur ve süblimleşme ile saflaştırılır.  $B_9Br_9$ ,  $B_9Cl_9$  ile aynı yapıya sahiptir (Şekil 2.4c).

Karışık halojenürler  $B_nBr_{n-x}Cl_x$  (n=9-11) de kütle spektroskopisi ile belirlenmiş ancak şu ana kadar saf ürünler elde edilememiştir.



Şekil 2.4. a) Tetrahedral  $B_4Cl_4$  b) dodekahedral  $B_8Cl_8$  ve c) 3-şapkalı trigonal piramidal  $B_9Cl_9$  ve  $B_9Br_9$  ün moleküler yapıları.  $B_8Cl_8$  de en kısa B-B mesafeleri iki 5-koordineli B atomu arasındadır [örneğin B(1)-B(2)=168 pm] ve en uzun B-B mesafeleri iki 6-koordineli B atomu arasındadır [örneğin B(4)-B(6)=201 pm]. Aradaki mesafeler bir 5- ve bir 6-koordineli B atomu arasındadır.