

2.3. BORANLAR (BOR HİDRÜRLER)

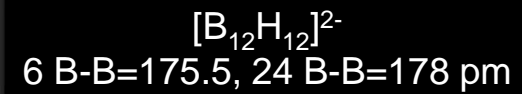
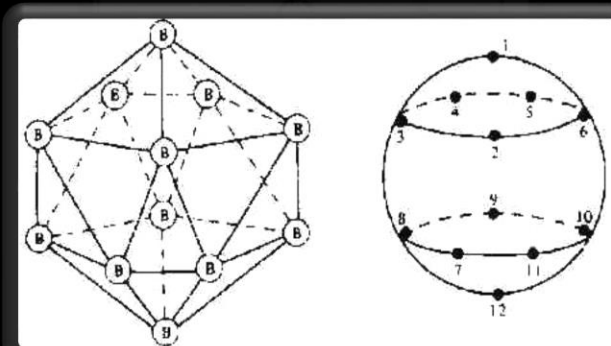
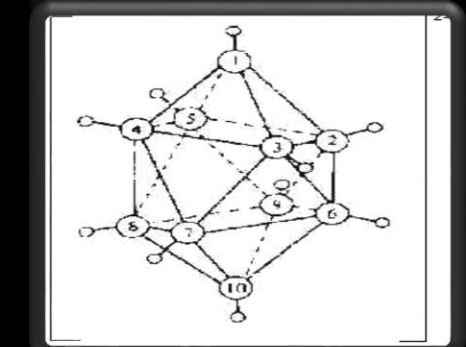
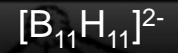
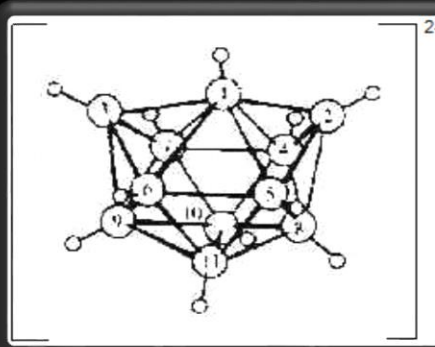
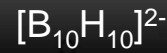
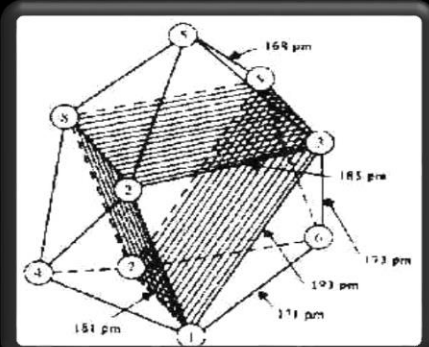
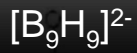
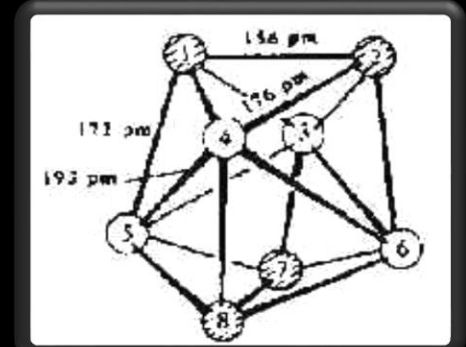
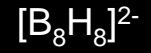
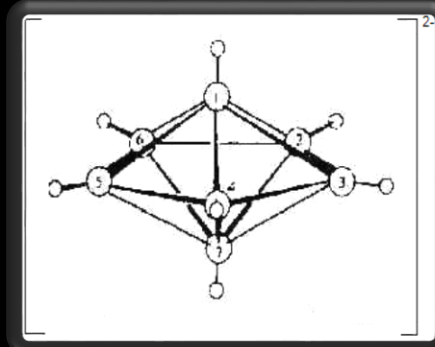
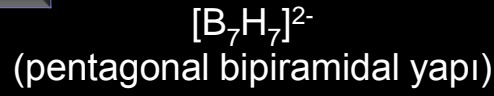
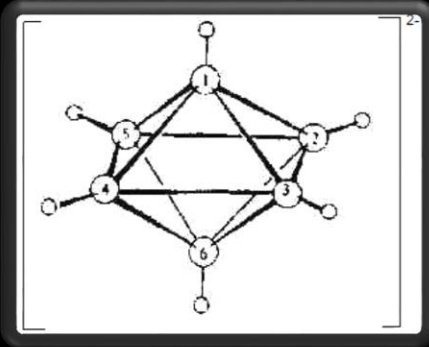
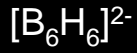
2.3.1. Boranların Sınıflandırılması

○ Boran kimyası Alfred Stock ile 1912 yılında başlamış ve takip eden 20 yıl içerisinde Stock' un grubu tarafından çok sayıda bileşik elde edilmiştir. Boranlardaki bağlanmanın modern yorumu, Oxford Üniversitesi öğrencisi Christopher Longuet-Higgins' in yayımladığı ufuk açıcı bir makaleye dayanmaktadır. Makalede 3 merkezli 2 elektronlu bağ kavramı tanıtılmış daha sonra da bor polihedronu için tam delokalize molekül orbitali geliştirilmiş ve düzgün yirmiyüzlü $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ iyonunun kararlılığı vurgulanmıştır. Amerika' da Harvard Üniversitesi' nden William N. Lipscomb ve öğrencileri çok sayıda boran ve borhidrürün yapısını belirlemek için X-ışını kristallografisini kullanmış ve daha karmaşık türlere çok merkezli bağ kavramını uygulayarak boranlardaki kimyasal bağlanma problemlerini aydınlatmıştır. Bu nedenle William N. Lipscomb' a 1976' da Stock' un doğumunun anısına Kimya Nobel Ödülü verilmiştir. Bu zamana kadar 50 nötral boran $[B_nH_m]$ ve çok sayıda boran anyonu $[B_nH_m]^{x-}$ nun yapısı aydınlatılmıştır. Bu bileşikler, yapı ve sitokiyometriye bağlı olarak 5 sınıfta toplanabilir:

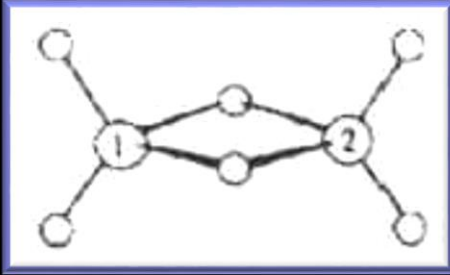
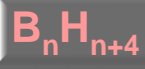
- 1) *closo*-Boranlar
- 2) *nido*-Boranlar
- 3) *arachno*-Boranlar
- 4) *hypho*-Boranlar
- 5) *conjuncto*-Boranlar

Tür	Formül	Açıklama
closo		Yunanca' dan geliyor, <i>clovos</i> , bir kafes. n Bor atomlarının kapalı polihedral kümeleri. B_nH_{n+2} bilinmiyor.
	$[B_nH_n]^{2-}$	(n=6-12)
nido		Latince' den geliyor, <i>nidus</i> , bir kuş yuvası. B_n kümesinin bir (n+1) sıkışmış polihedronunun n köşelerine yerleştiği kapalı olmayan yapılar.
	B_nH_{n+4}	B_2H_6 , B_5H_9 , B_6H_{10} , $B_{10}H_{14}$. (B_8H_{12} de aynı yapıya sahiptir fakat daha açık bir yapıya sahiptir. Bu yapının $B_{10}H_{14}$ deki B(9) ve B(10) atomlarının uzaklaştırılması ile elde edilebileceği düşünülebilir).
	$[B_nH_{n+3}]^-$	$[B_5H_8]^-$, $[B_{10}H_{13}]^-$. B_nH_{n+4} den 1 köprü protonunun uzaklaştırılması ile oluşur. Bu serideki $[B_4H_7]^-$ ve $[B_9H_{12}]^-$ gibi diğer anyonlar da bilinmektedir.
	$[B_nH_{n+2}]^{2-}$	$[B_{10}H_{12}]^{2-}$, $[B_{11}H_{13}]^{2-}$
arachno		Yunanca' dan geliyor, <i>arachne</i> , bir örümcek ağı. B atomlarının bir (n+2) sıkışmış polihedronunun n köşelerine yerleştiği açık yapılar.
	B_nH_{n+6}	B_4H_{10} , B_5H_{11} , B_6H_{12} , B_8H_{14} , <i>n</i> - B_9H_{15} , <i>i</i> - B_9H_{15}
	$[B_nH_{n+5}]^-$	$[B_2H_7]^-$, $[B_3H_8]^-$, $[B_5H_5]^-$, $[B_9H_{14}]^-$, $[B_{10}H_{15}]^-$
	$[B_nH_{n+4}]^{2-}$	$[B_{10}H_{14}]^{2-}$
hypso		Yunanca' dan geliyor, <i>hypso</i> , bir ağ. B atomlarının bir (n+3) sıkışmış polihedronunun n köşelerine yerleştiği açık yapılar.
	B_nH_{n+8}	Bu seride herhangi bir nötral boran bulunamamış ancak B_8H_{16} ve $B_{10}H_{18}$ in <i>hypo</i> -boranlar olabileceği ve birkaç bileşiğin <i>hypo</i> -yapısına sahip olabileceği düşünülmektedir.
conjuncto		Latince' den geliyor, <i>conjuncto</i> , birlikte katılma. İki veya daha fazla kümenin birbirine bağlanması ile oluşmaktadır.
	B_nH_m	5-farklı yapı belirlenmiştir.
		a) Tek bir B atomunu paylaşarak birleşme. Örnek $B_{15}H_{23}$
		b) 2 Küme arasında 2-merkezli B-B σ bağının oluşumu. Örnek B_8H_{18} $[(B_4H_9)_2]$, $B_{10}H_{16}$ (3 izomer) $[(B_5H_8)_2]$, $B_{20}H_{26}$ (11 izomer) $[(B_{10}H_{13})_2]$, $[B_{20}H_{18}]^{4-}$ $[(B_{10}H_9)^{2-}]_2$
		c) Ortak bir köşede 2 B atomu aracılığı ile 2 kümenin birleşmesi. Örnek $B_{13}H_{19}$, $B_{14}H_{18}$, $B_{14}H_{20}$, $B_{16}H_{20}$, <i>n</i> - $B_{18}H_{22}$, <i>i</i> - $B_{18}H_{22}$
		d) Ortak bir yüzeyde 3 B atomu aracılığı ile 2 kümenin birleşmesi. Bu konformasyonlu herhangi bir nötral boran veya boran anyonu bilinmemektedir ancak, $(MeCN)_2B_{20}H_{16}$.MeCN bu yapıya sahiptir.
	e) Değişik konfigürasyonlarda 4 B atomunun birleşmesi. Örnek $B_{20}H_{16}$, $[B_{20}H_{18}]^{2-}$	

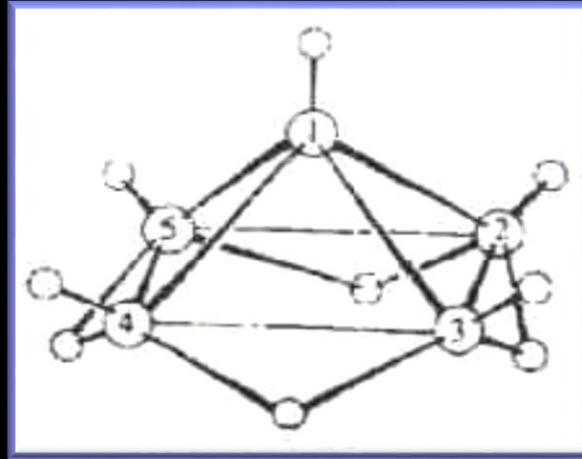
closo-Boranlar



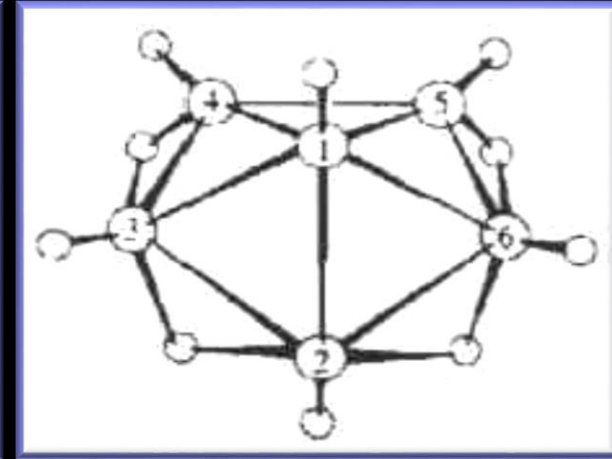
nido-Boranlar



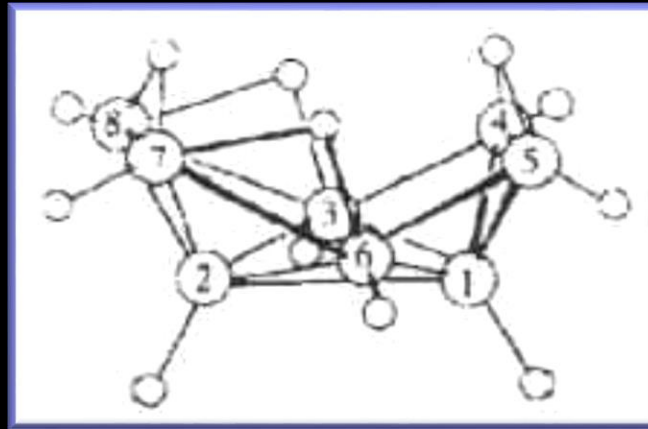
B_2H_6



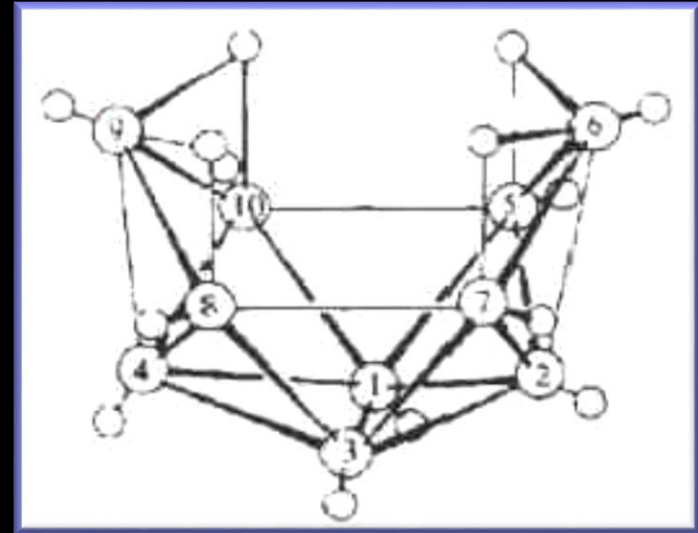
B_5H_9



B_6H_{10}

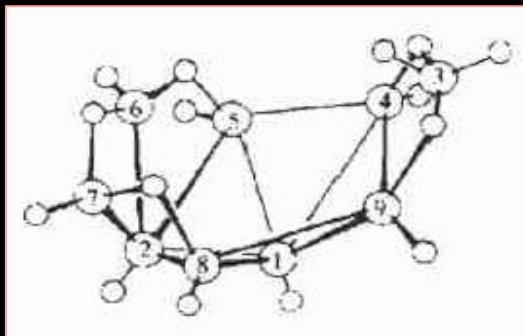
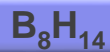
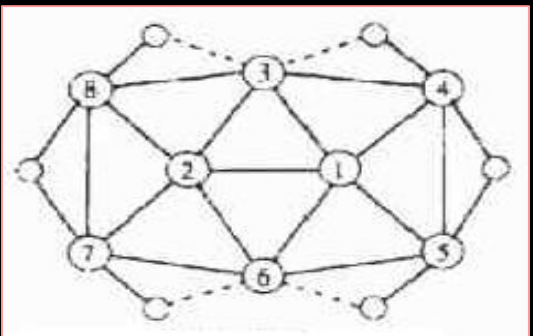
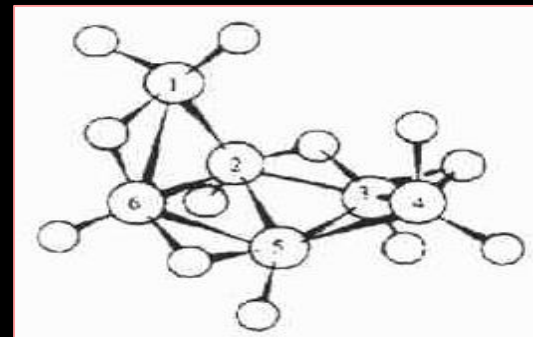
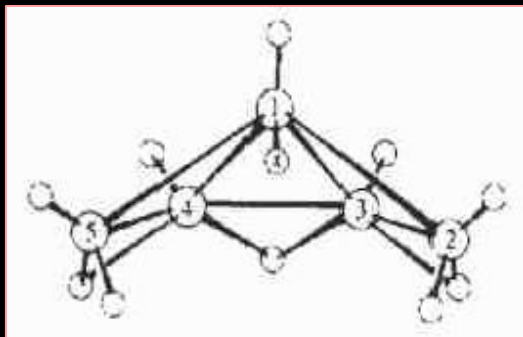
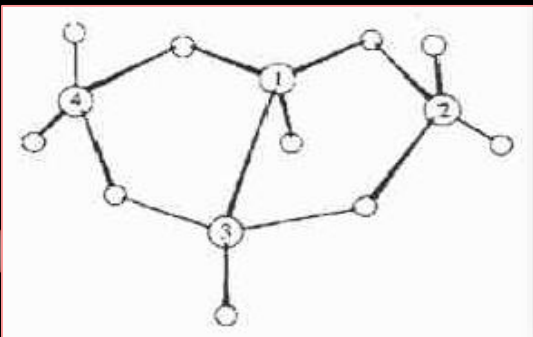


B_8H_{12}

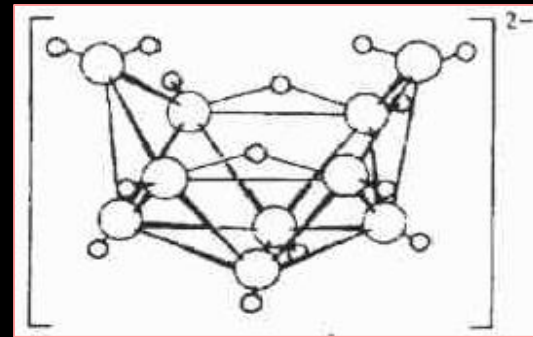


$B_{10}H_{14}$

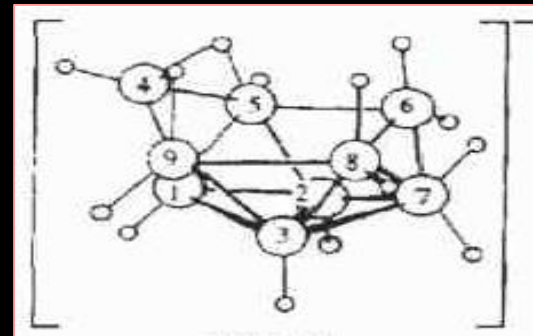
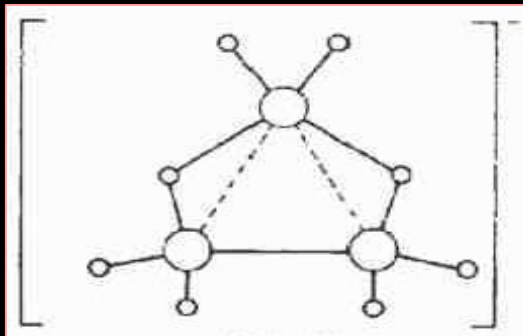
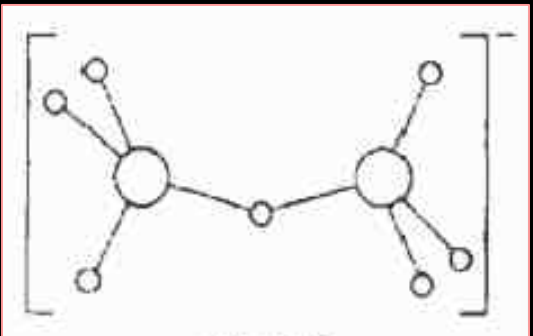
arachno-Boranlar B_nH_{n+6}



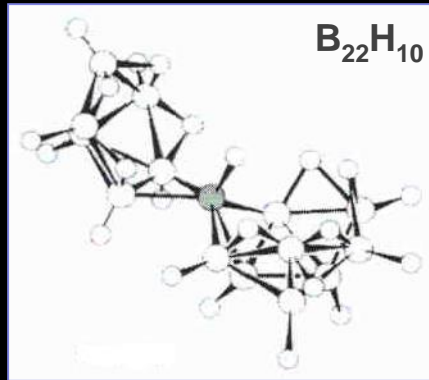
arachno-Boranlar $[B_nH_{n+4}]^{2-}$



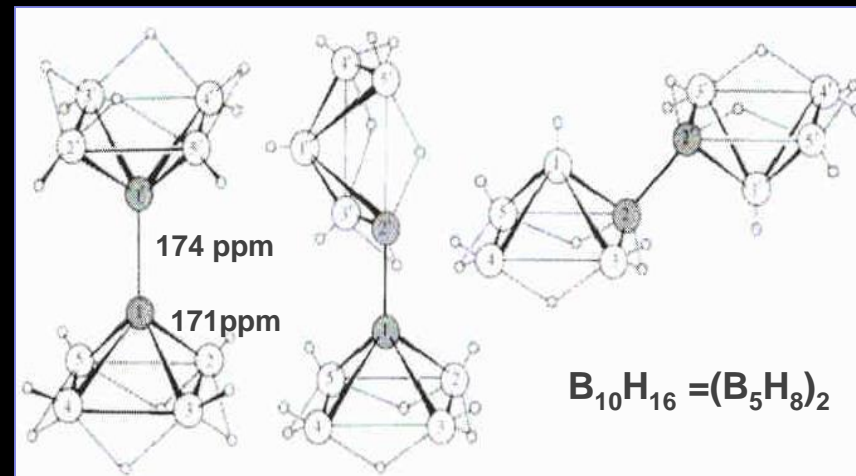
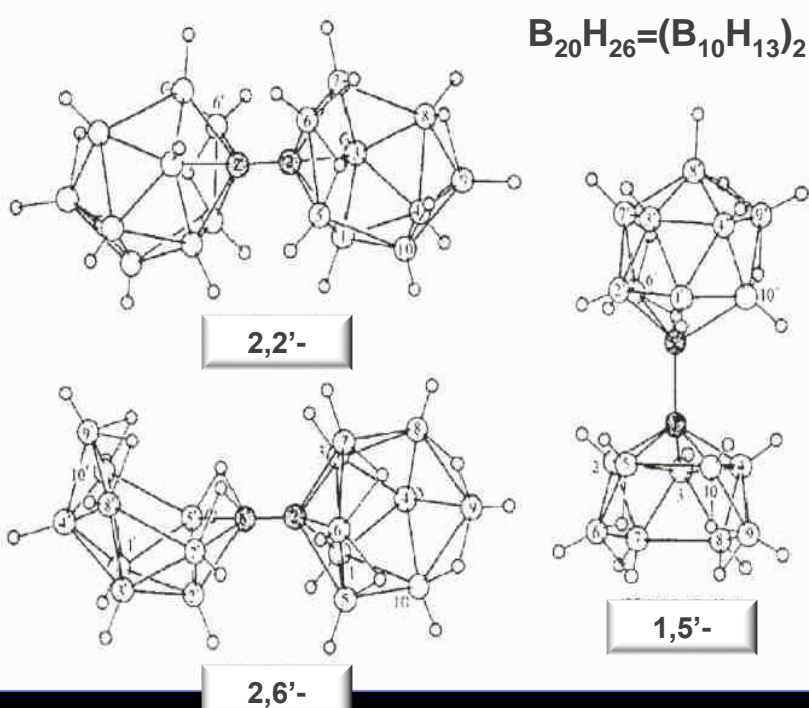
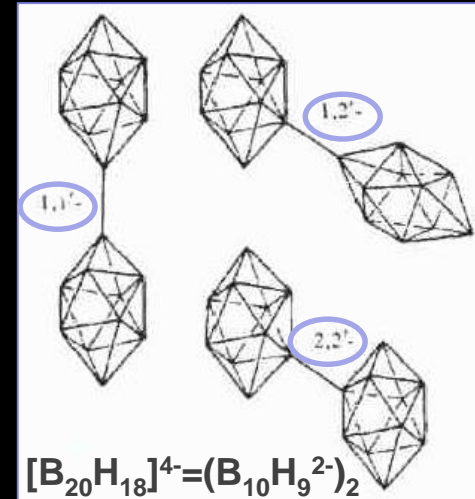
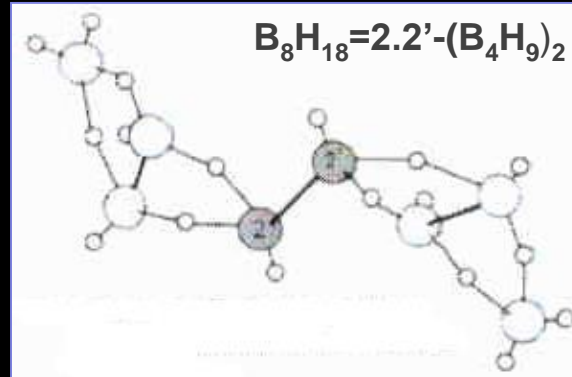
arachno-Boranlar $[B_nH_{n+5}]^-$



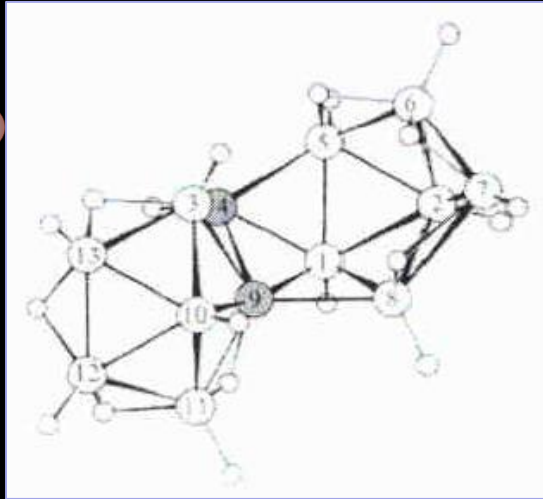
a) Tek bir B atomunu paylaşarak birleşme.



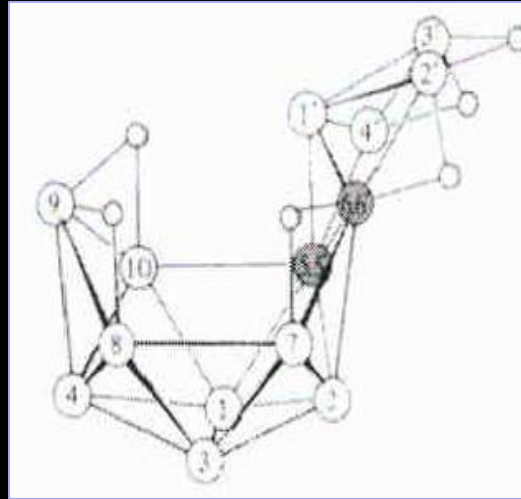
b) 2 Küme arasında 2-merkezli B-B σ bağıının oluşumu



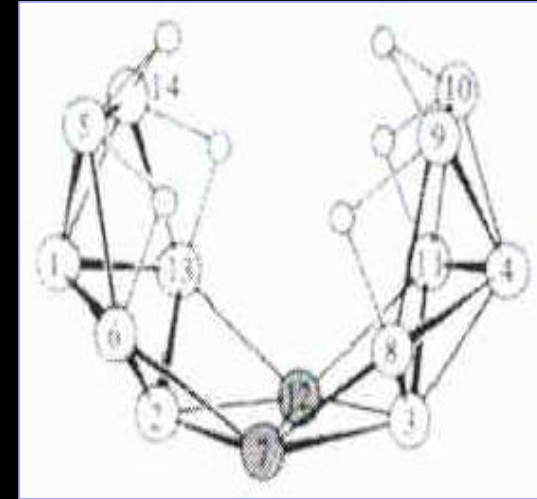
c) Ortak bir köşede 2 B atomu aracılığı ile 2 kümenin birleşmesi



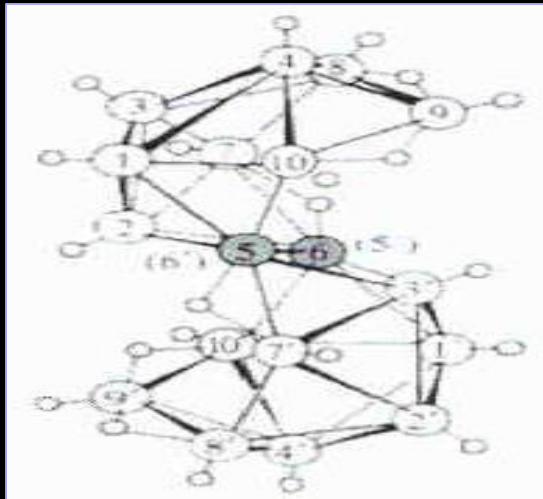
$B_{13}H_{19}$



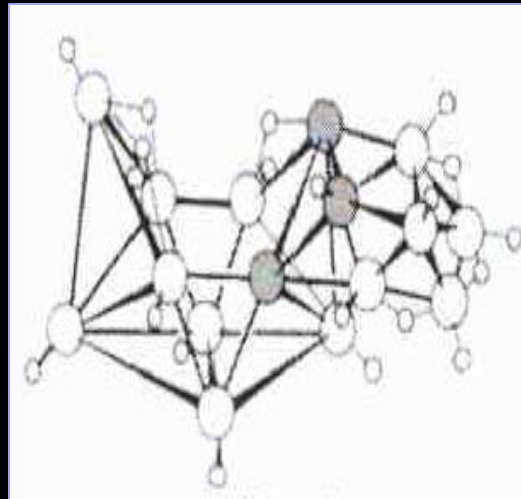
$B_{14}H_{18}$



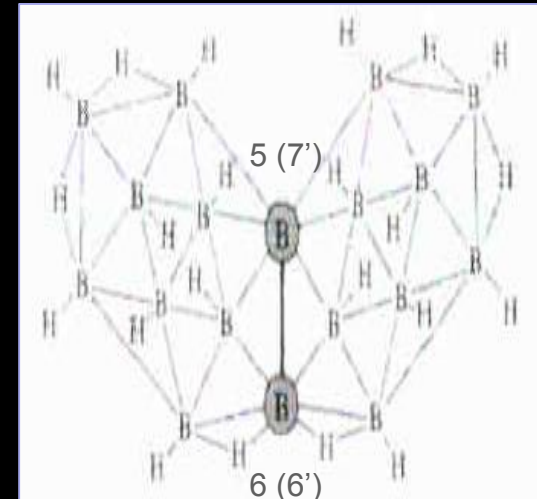
$B_{14}H_{20}$



$B_{16}H_{20}$

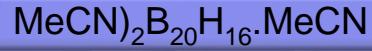
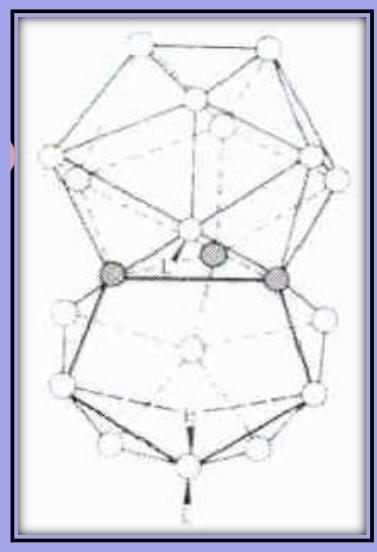


$n-B_{18}H_{22}$

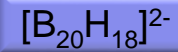
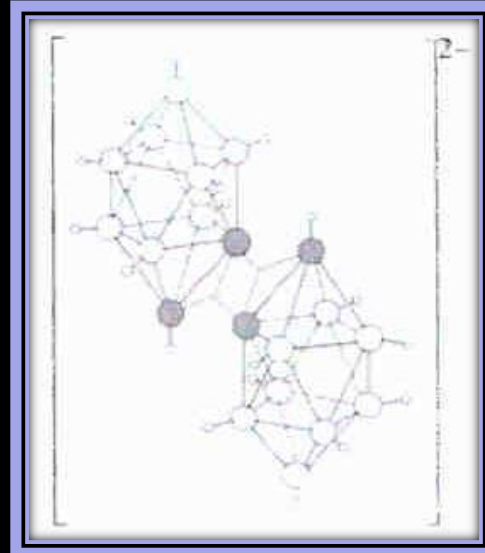
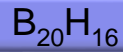
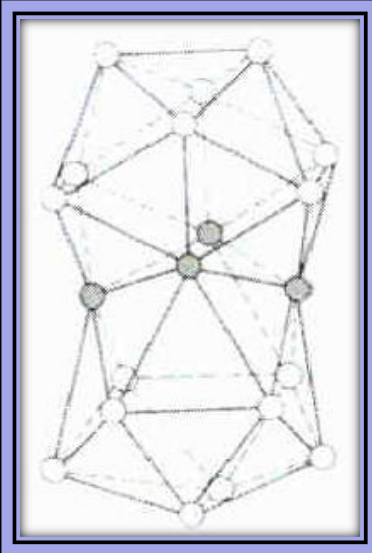


$i-B_{18}H_{22}$

d) Ortak bir yüzeyde 3 B atomu aracılığı ile 2 kümenin birleşmesi

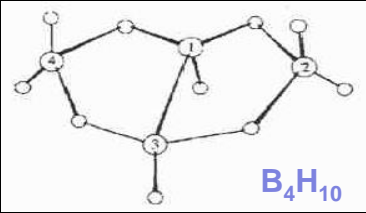
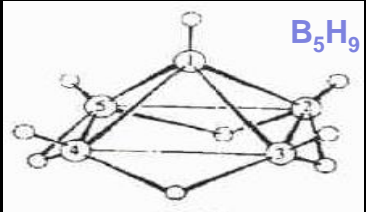
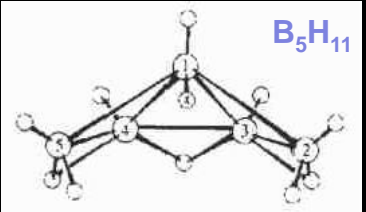
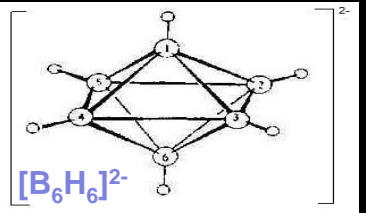
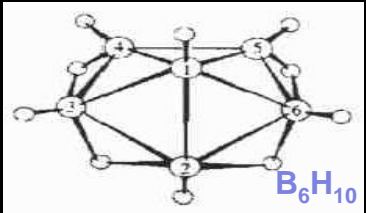
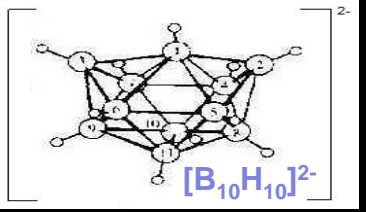
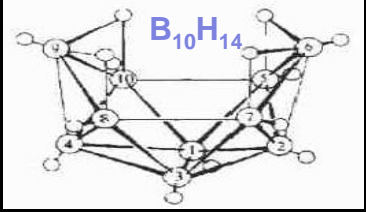
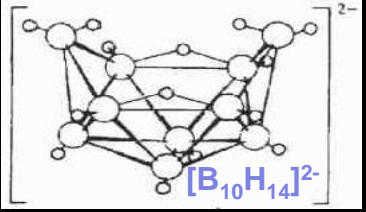
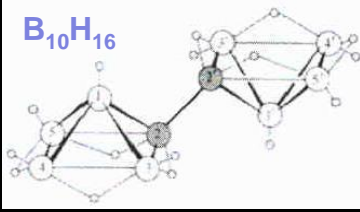


e) Değişik konfigürasyonlarda 4 B atomunun birleşmesi



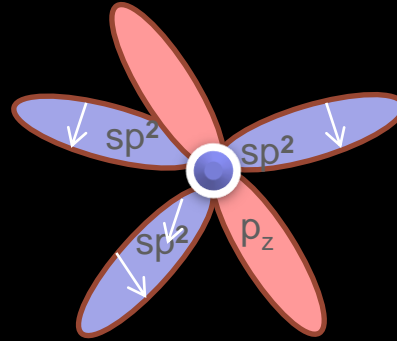
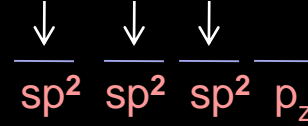
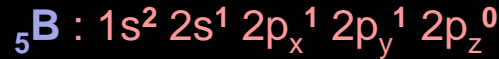
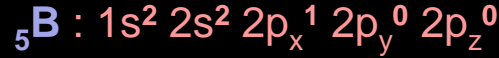
2 $(\text{B}_{10}\text{H}_9)^-$ biriminin katıldığı iki adet 3-merkezli BBB bağları

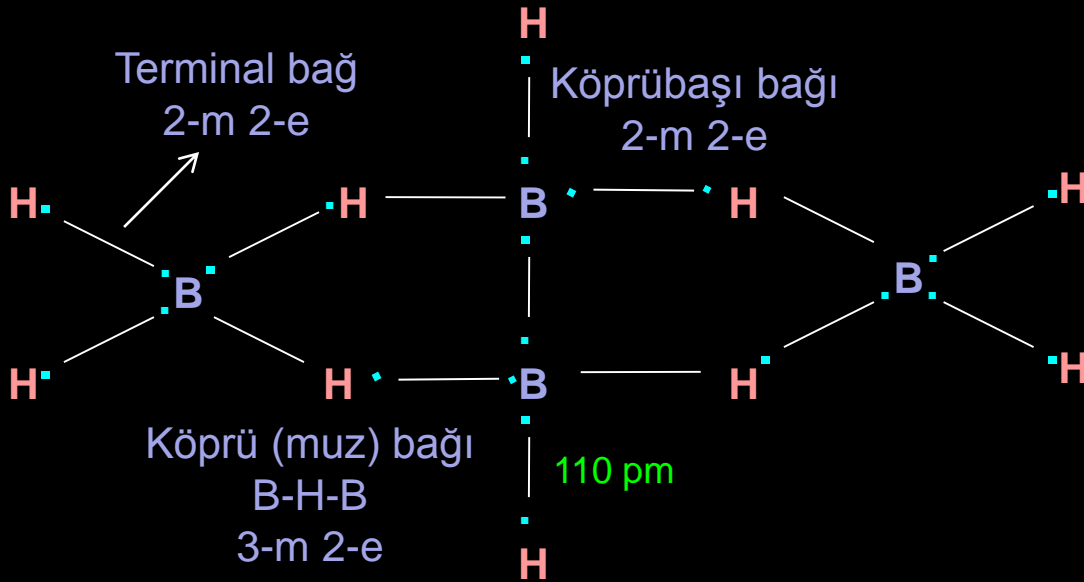
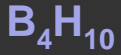
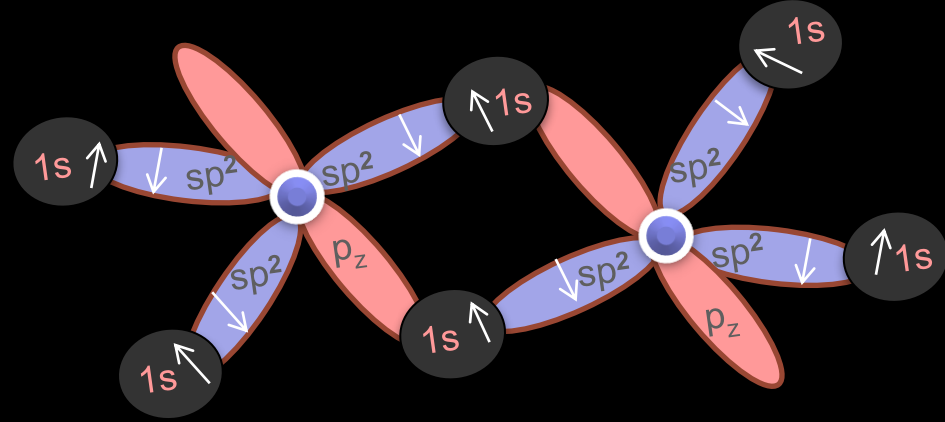
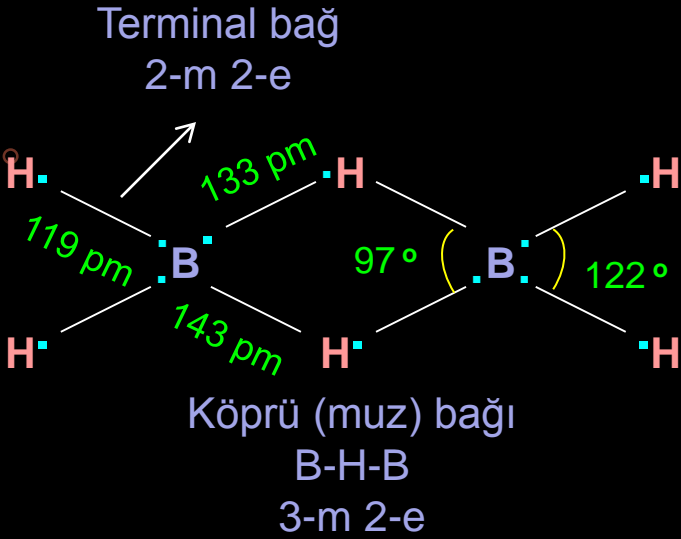
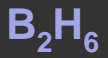
Boranlar, latince ön eki an ile B atomlarının sayısı ve parantez içerisinde H atomlarının sayısı verilerek adlandırılır. Anyonlar ise "an" yerine "at" ile sonlanır ve anyonun yükü parantez içerisinde verilerek adlandırılır.

$closo-[B_nH_n]^{2-}$	$nido-B_nH_{n+4}$	$arachno-B_nH_{n+6}$	$conjuncto-B_nH_m$
		 <p>B_4H_{10} arachno-tetraboran(10)</p>	
	 <p>B_5H_9 nido-pentaboran(9)</p>	 <p>B_5H_{11} arachno-pentaboran(11)</p>	
 <p>$[B_6H_6]^{2-}$ heksahidro-closo-heksaborat(2-)</p>	 <p>B_6H_{10} nido-heksaboran(10)</p>		
 <p>$[B_{10}H_{10}]^{2-}$ dekahidro-closo-dekaborat(2-)</p>	 <p>$B_{10}H_{14}$ nido-dekaboran(14)</p>	 <p>$[B_{10}H_{14}]^{2-}$ tetradekahidro-arachno-dekaborat(2-)</p>	 <p>$B_{10}H_{16}$ 2,2'-conjuncto-dekaboran(16)</p>

2.3.2. Boranlarda Bağlanma ve Topoloji

Boranların yapısal kimyası 1948 yılında dekaboran(14) [B₁₀H₁₄]'ün yapısının X-ışını kristallografisi ile aydınlatılması ile başlamıştır. X-ışını kristallografisi 4 köprü hidrojenini ve 10 B atomunun ikosahedral parçasını vermiştir. 1951 yılında diboran(6) [B₂H₆] ve pentaboran(9) [B₅H₉]'ün H-köprülü yapısı belirlenmiştir. Boranlardaki bağlanma ile ilgili olarak tatmin edici teoriler, 1949 yılında Christopher Longuet-Higgins tarafından 3-merkezli 2-elektronlu B-H-B bağının tanımlanmasına dayanmaktadır. Bu fikir yaygın olarak geliştirilmiş ve William N. Lipscomb ve grubu tarafından ortaya konulmuştur.

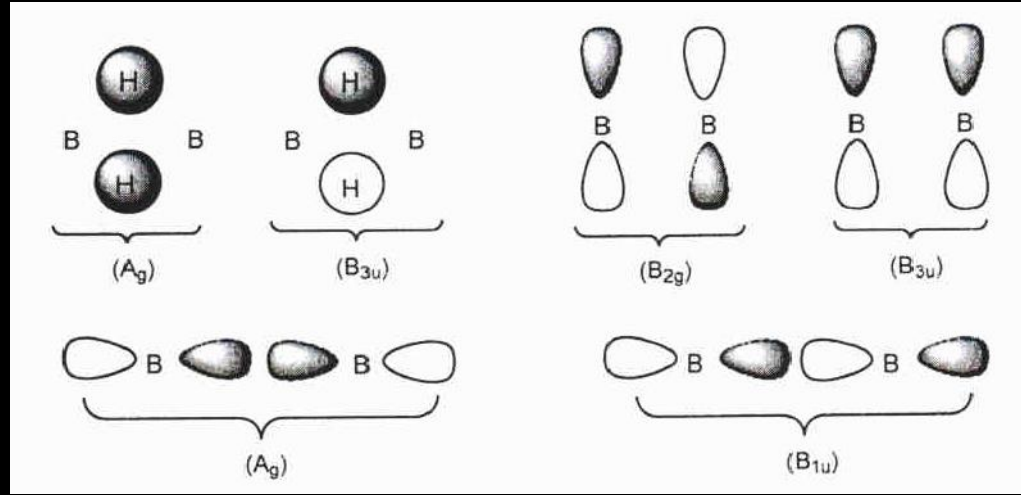




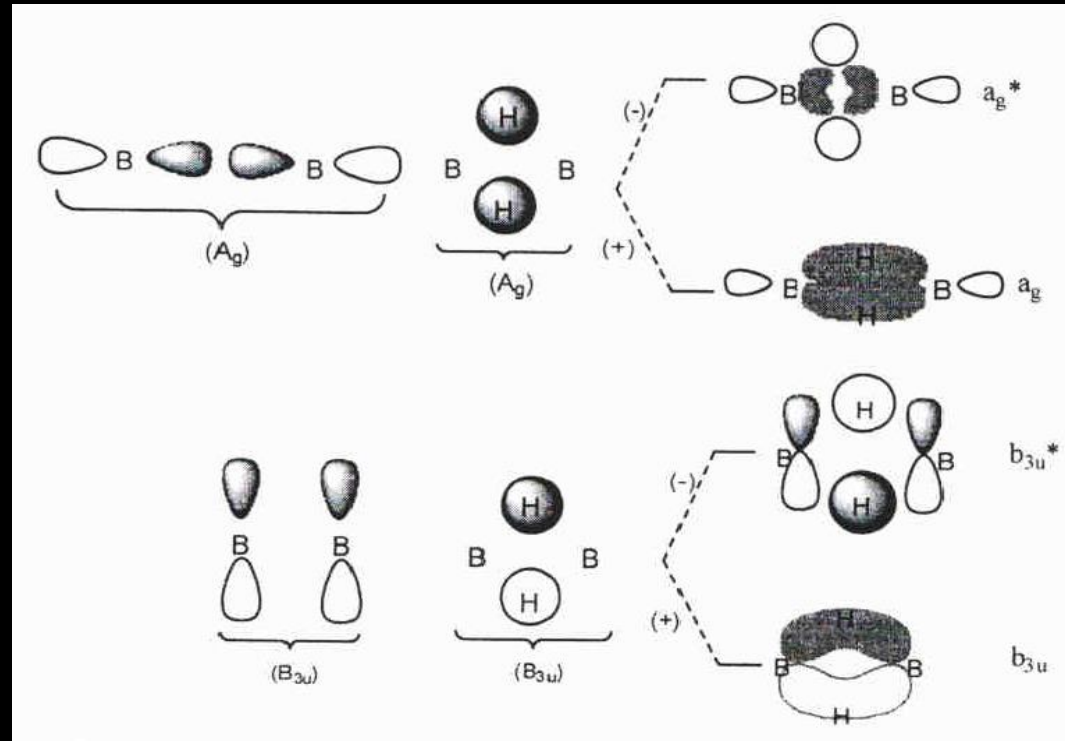
Diboranda köprü hidrojenlerinin 1s, bor atomlarının p_x ve p_z orbitalleri için gösterimler

D_{2h}	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$x_R(1s)$	2	0	0	2	0	2	2	0
$x_R(p_x)$	2	-2	0	0	0	0	2	-2
$x_R(p_z)$	2	2	0	0	0	0	2	2

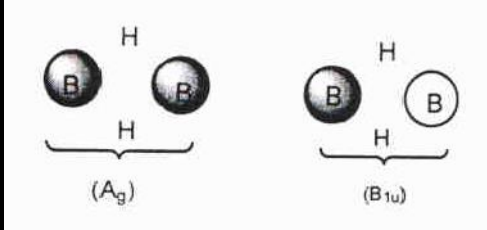
Bu gösterimlerden elde edilen grup orbitalleri ve simetri türleri



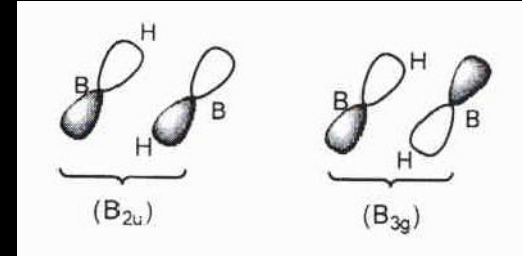
Grup orbitallerinden aynı simetriye sahip olanların etkileştirilmesi ile hidrojen köprülerini temsil eden molekül orbitalleri oluşur.



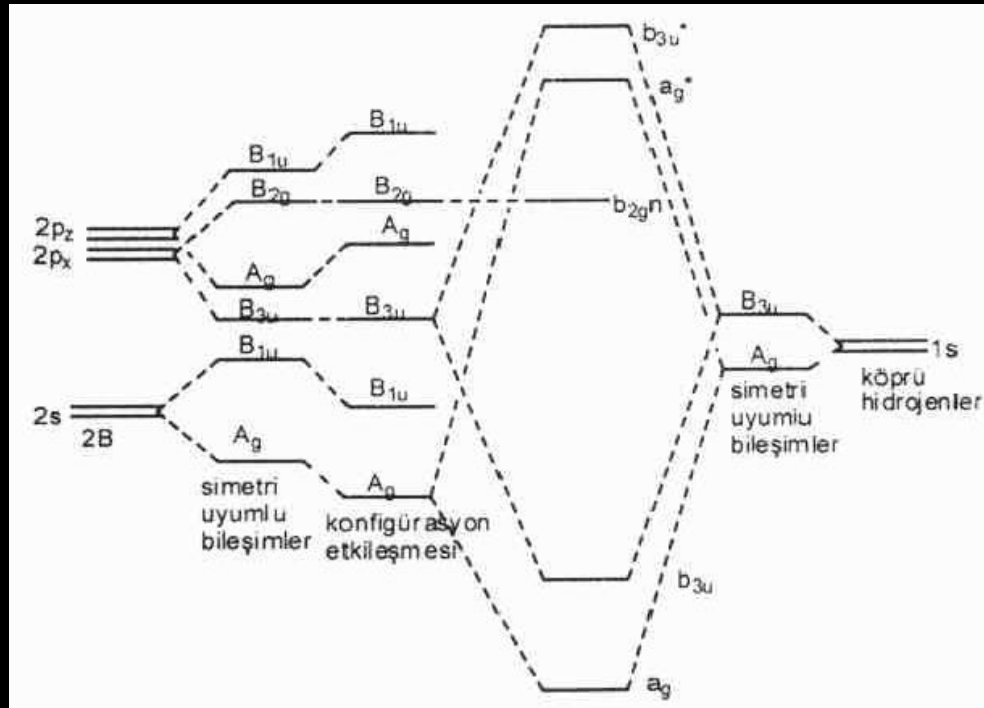
Diboranda B atomlarının 2s orbitallerinden oluşan grup orbitallerinin simetri türleri A_g ve B_{1u}



B atomlarının p_y orbitalleri xy-düzlemine diktir. Bu orbitallerden oluşan grup orbitallerinin simetri türleri B_{3g} ve B_{2u}



Diboranda p_y orbitalleri, hidrojen köprülerinin oluşumuna katkıda bulunmaz. Hidrojen köprülerinin oluşumunda etkileşen orbitaller ve bunların sonucunda oluşan molekül orbitallerinin enerji diyagramı



Wade kuralları : Elektron sayısı (özel bir yöntem ile sayılır) ile formül arasındaki ilişki ve molekül şekli, İngiliz kimyacı Kenneth Wade tarafından 1970 yılında oluşturulmuştur. Wade kuralları, deltahedra (Yunanca deltaya Δ benzeyen yüzeylerden oluştuğu için) adı verilen polihedron sınıfına uygulanır. Boranlar ve bor hidrürler için bu kurallar, molekül veya anyonun formülünden genel şeklini öngörmeyi sağlar. Bununla birlikte, iskeletteki bağlanmaya katılan elektron sayısı ile de ifade edildiğinden, kurallar karboranlar ve diğer p-blok kümeleri gibi bor dışındaki elementleri kapayan bileşiklere de uygulanabilir.

Wade kurallarına göre:

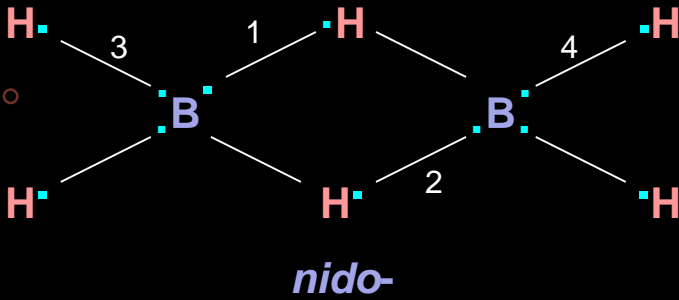
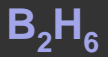
- 1) Deltahedronu inşa eden birimin bir BH grubu içerdiği varsayılır.
- 2) B-H bağındaki elektronlar sayım sırasında dikkate alınmaz.
- 3) Bir B atomuna iki H atomu bağlı ise, B-H bağlarından yalnızca birisindeki elektronlar sayılır.
- 4) İskeleti oluşturan elektron çifti sayısı bulunur.

Tür	Formül	İskelet elektron çifti sayısı	Örnekler
<i>closo</i>	$[B_nH_n]^{2-}$	$n + 1$	$[B_5H_5]^{2-}$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$
<i>nido</i>	B_nH_{n+4}	$n + 2$	B_2H_6 , B_5H_9 , B_6H_{10}
<i>arachno</i>	B_nH_{n+6}	$n + 3$	B_4H_{10} , B_5H_{11}
<i>hypho</i>	B_nH_{n+8}	$n + 4$	yok

Örneğin B_5H_{11} *arachno* yapısındadır ve tabloya göre $5+3=8$ adet elektron çifti iskelette bulunmaktadır. İkinci yol: $5 BH = 5 \times 2 = 10 e^-$

$$6 H = 6 \times 1 = 6 e^-$$

$$\text{Toplam} = 16 e^- = 8 \text{ adet elektron çifti}$$



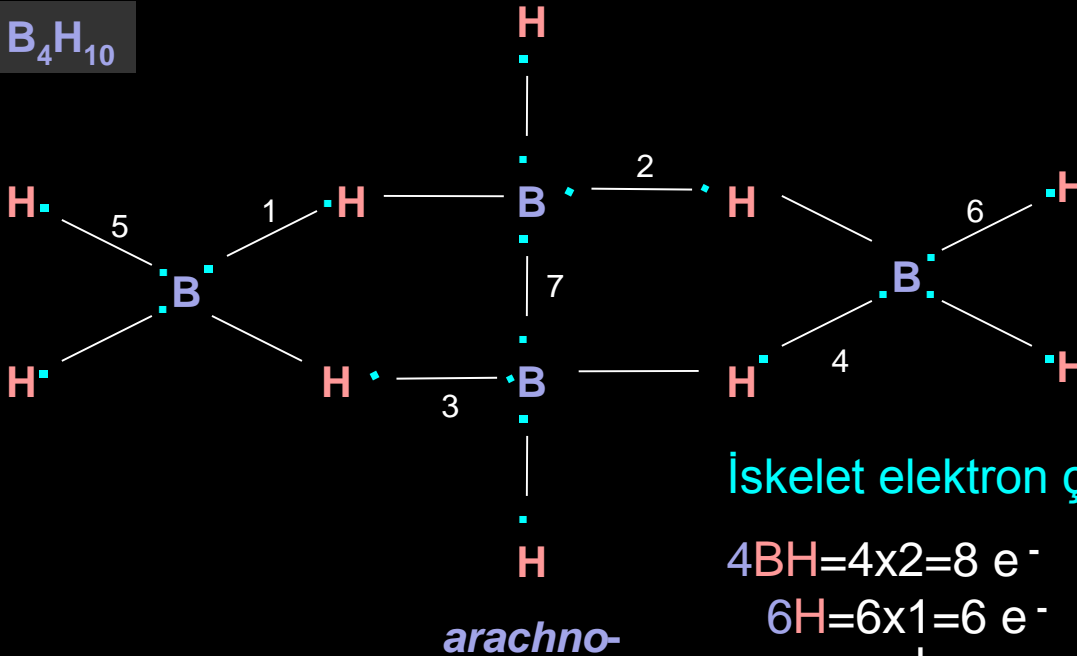
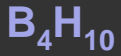
İskelet elektron çifti sayısı=(n+2)=2+2=4

$$2\text{BH}=2 \times 2=4 \text{ e}^-$$

$$4\text{H}=4 \times 1=4 \text{ e}^-$$

+

$$\text{TOPLAM}=8 \text{ e}^- \text{ (4 elektron çifti)}$$



İskelet elektron çifti sayısı=(n+3)=4+3=7

$$4\text{BH}=4 \times 2=8 \text{ e}^-$$

$$6\text{H}=6 \times 1=6 \text{ e}^-$$

+

$$\text{TOPLAM}=14 \text{ e}^- \text{ (7 elektron çifti)}$$

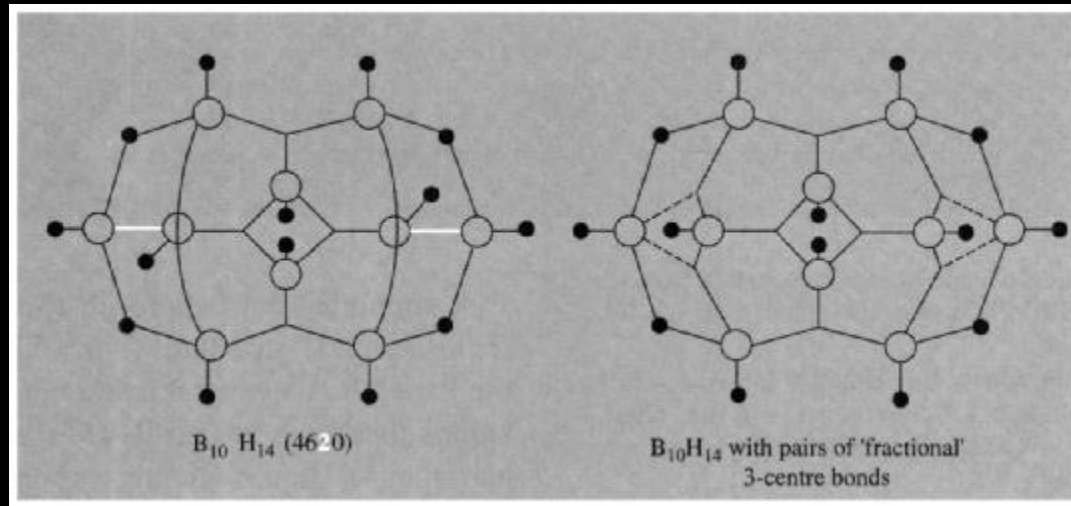
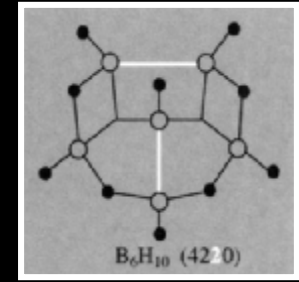
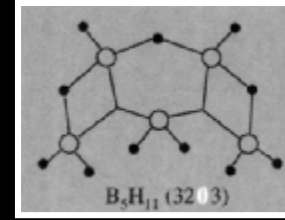
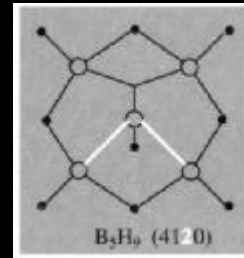
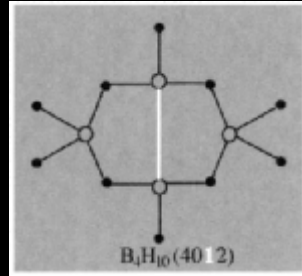
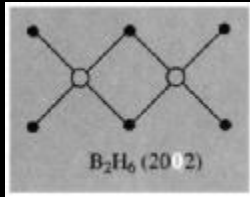
William N. Lipscomb tarafından boranlarda bağlanma 4 harf ile verilebilir “**styx**”

s : B-H-B bağlarının sayısı

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

y : 2-merkezli B-B bağlarının sayısı

x : BH₂ gruplarının sayısı



B_nH_m için valans elektronları sayısı = **3n + m**

Elektron çiftlerini içeren bağların sayısı = n + Σ (**styx**) = n + (**s + t + y + x**)

(Örneğin **B₅H₁₁** için 13, **B₆H₁₀** için 14)