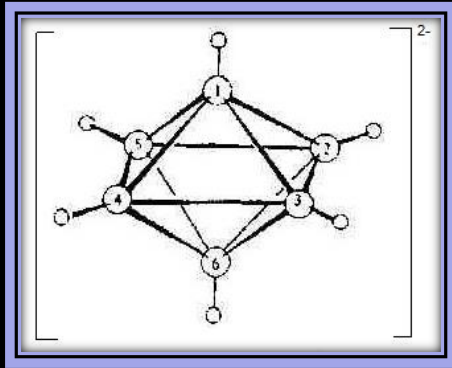


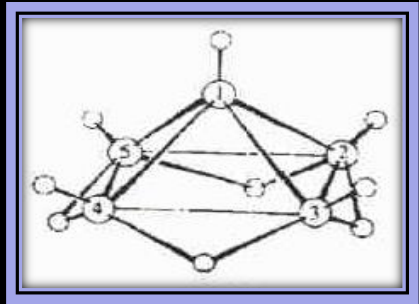
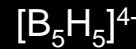
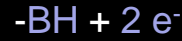
### 2.3.3. Boranlarda Yapısal İlişkiler

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

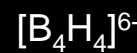
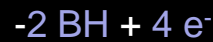
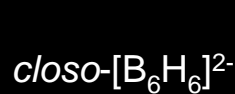
Kavramsal olarak *closo*-, *nido*- ve *arachno*-yapılar aşamalı bir şekilde BH birimini uzaklaştırarak ve H veya elektron eklenerek ilişkilendirilebilir. Örneğin bir BH birimi ile iki elektronun uzaklaştırılması ve dört H atomunun ilavesi, düzgün sekizyüzlü *closo*- $[B_6H_6]^{2-}$  anyonunu kare piramit *nido*- $B_5H_9$  borana dönüştürür. Benzer bir işlem (bir BH biriminin uzaklaştırılması ve iki H atomunun ilavesi *nido*- $B_5H_9$  boranı kelebek benzeri *arachno*- $B_4H_{10}$  borana dönüştürür. Bu üç boranın her biri 14 iskelet elektronu içerir. Fakat bor atomu başına düşen iskelet elektronu sayısı arttıkça yapı daha açık hale gelmektedir.



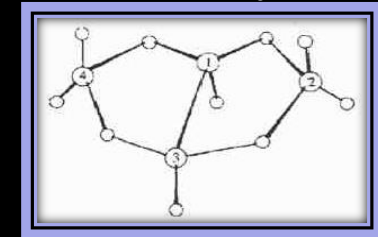
*closo*- $[B_6H_6]^{2-}$

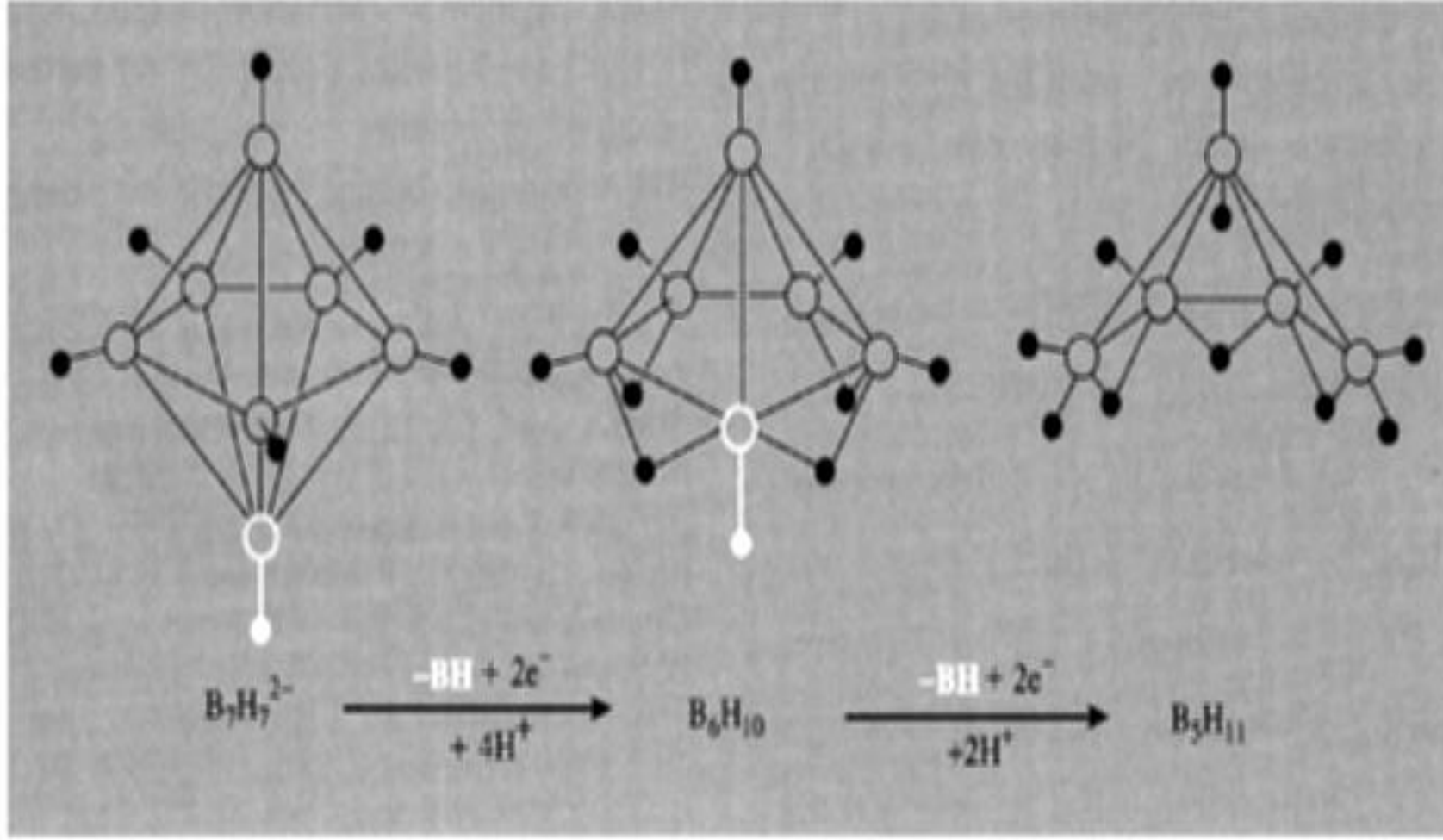


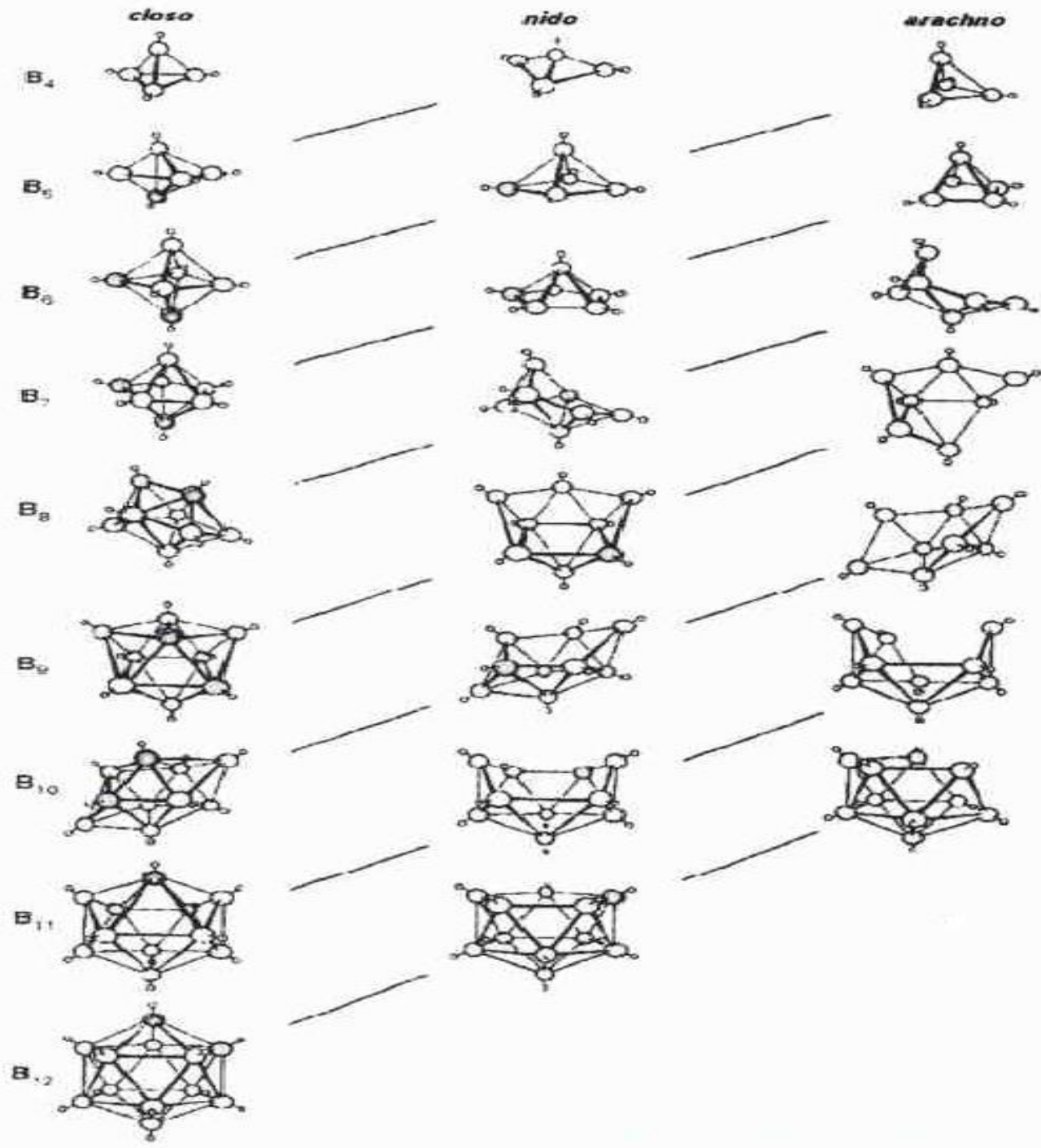
*nido*- $B_5H_9$



*arachno*- $B_4H_{10}$

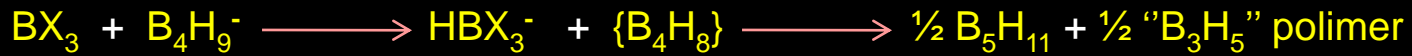
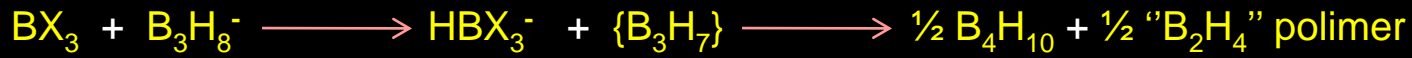
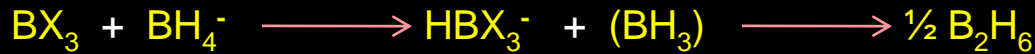






### 2.3.4. Boranların Hazırlanması ve Özellikleri

Bor hidrürlerin hazırlanmasında kullanılan eski yöntemler zor ve yetersizdir fakat yüksek verimde bileşikler elde etmek amacıyla geliştirilmiştir. Bu konudaki ilk büyük ilerleme LiH veya LiAlH<sub>4</sub> gibi hidrür türlerinin bor halojenürler veya alkoksitler (daha fazla pozitif bor merkezi içermektedir) arasındaki yer değiştirme tepkimesidir. Daha sonra S. G. Shore ve grubu BX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br) ün Lewis asiti özelliğini kullanarak BH<sub>4</sub><sup>-</sup> ve B<sub>3</sub>H<sub>8</sub><sup>-</sup> gibi bor anyonlarından H<sup>-</sup> nin abstraksiyonu için sitsematik bir sentez geliştirmiştir:



R. Schaeffer tarafından *nido*-B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>' un reaktif (boş orbital) bor radikallerine karşı bir Lewis bazı olarak davranabileceği fikri çok sayıda *conjuncto*-boranların elde edilmesinde kullanılmıştır.



B-B bağlı *conjuncto*-boranlar için en yararlı yöntem *nido*-boranların fotolizidir. Böylece, B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>' un UV ışınlarına maruz bırakılması *conjuncto*-B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>' un üç izomerini oluşturmaktadır. Benzer şekilde B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>' ün UV ışınlarına maruz bırakılması, 1,2'- ve 2,2'-(B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>' nin bir karışımı vermektedir. PtBr<sub>2</sub> kullanarak *conjuncto*-boranları elde etmek için yüksek verimdeki katalitik yöntemler, L. G. Sneddon ve grubu tarafından geliştirilmiştir (Örneğin B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> 1,2'-(B<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>' yi; B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 1,1'-(B<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>). Buna göre yöntem dekanda B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ve B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> un bir karışımına uygulandığında, B<sub>7</sub>H<sub>13</sub> elde edilmiştir.

*closo*-Bor dianyonları  $[B_nH_n]^{2-}$  nin sentezi,  $BH_4^-$  ya da amino-bor katılma ürünlerinin termolizine dayanmaktadır.  $Et_4NBH_4^-$  ün 175-190 °C de 12 saat termolizi, *closo*- $B_9H_9^{2-}$ ,  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $B_{12}H_{12}^{2-}$  ve *nido*- $B_{11}H_{14}^-$  karışımını vermektedir. Daha küçük *closo*-dianyonları (n=6-8); EtOH, THF veya 1,2-dimetoksietan varlığında  $B_9H_9^{2-}$  nin oksidatif degradasyonu ile elde edilebilmektedir.

<i>nido</i> -boranlar				<i>arachno</i> -boranlar			
Bileşik	e.n	k.n	$\Delta H_f^\circ$ /kJ mol <sup>-1</sup>	Bileşik	e.n	k.n	$\Delta H_f^\circ$ /kJ mol <sup>-1</sup>
$B_2H_6$	-164.9 °	-92.6 °	36	$B_4H_{10}$	-120 °	18 °	58
$B_5H_9$	-46.8 °	60.0 °	54	$B_5H_{11}$	-122 °	65 °	67 (veya 93)
$B_6H_{10}$	-62.3 °	108 °	71	$B_6H_{12}$	-82.3 °	~85 °	111
$B_8H_{12}$	Bozulma	> -35 °	-	$B_8H_{14}$	Bozulma	> -30 °	-
$B_{10}H_{14}$	99.5 °	213 °	32	<i>n</i> - $B_9H_{15}$	2.6 °	28 °/0.8 mmHg	-

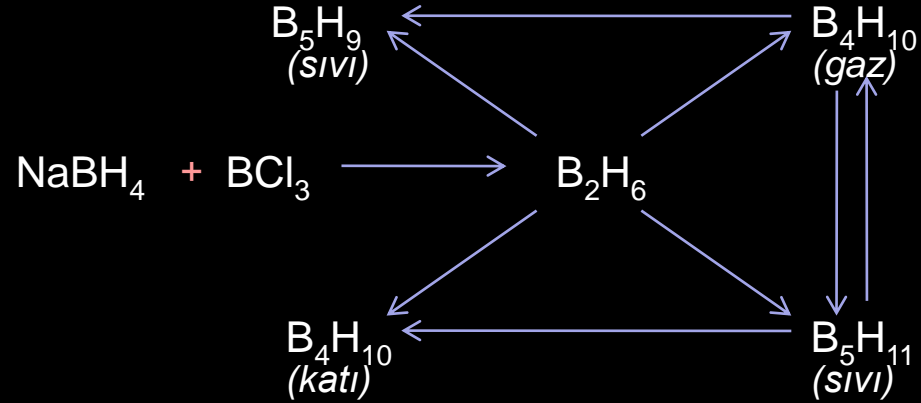
Boranlar, renksiz, diamagnetik ve düşük termal kararlılığa sahip bileşiklerdir. Daha küçük üyeler oda sıcaklığında gazdır fakat artan mol kütlesi ile uçucu sıvı veya katı haline gelmektedir. Kaynama noktaları kendilerine yakın mol kütleli hidrokarbonlarınkine benzemektedir. Boranların oluşum tepkimeleri endotermiktir ve oluşum enerjileri  $\Delta G_f^\circ$  pozitiftir fakat termodinamik olarak kararsızlıkları B-H bağının kararsızlığına atfedilmemelidir. Boranlar hidrokarbonlara benzemektedir. Boranların üstün kimyasal reaktivitesi, boranlardaki bağların zayıflığı dikkate alınarak değerlendirilmemelidir. Hatta, zıttı bir durum vardır. B-B ve B-H bağları bilinen en güçlü 2-elektronlu bağlardır. Boranlarda 2-merkezli B-B bağının entalpisi,  $C_2H_6$ 'daki C-C bağının entalpisi ile yaklaşık aynıdır ve boranlardaki 3-merkezli 2-elektronlu B-B-B bağındaki entalpi  $BMe_3$ deki B-C bağının entalpisine çok yakındır.

$\Delta H_f^\circ$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$E$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$E$ /kJ mol <sup>-1</sup>
H(g) ½ x 436	B-B (2-merkezli, 2-elektronlu) 332	C-C 331
B(g) 566	B-B-B (3-merkezli, 2-elektronlu) 380	B-C 372
C(g) 356	B-H (2-merkezli, 2-elektronlu) 381	C-H 416
	B-H-B (3-merkezli, 2-elektronlu) 441	H-H 436

*nido*-Boranlar kısmen kararlıdır ve hava ile hemen tepkime vermemektedir. *arachno*-Boranlar ise daha az kararlıdır ve hava ile hemen tepkime vermektedir. Tepkime verme yetenekleri artan mol kütlesi ile azalmaktadır. *closo*-Boran anyonları çok kararlıdır. Hemen hemen bütün boranlar solunduğunda ve deri ile temasta bulunulduğunda oldukça zehirlidir.

### 2.3.5. Küçük Boranların ve Anyonlarının ( $B_1$ - $B_4$ ) Kimyası

Diboran ( $B_2H_6$ ) oldukça önemli bir yer tutmaktadır çünkü birçok boran, diborandan elde edilmektedir.

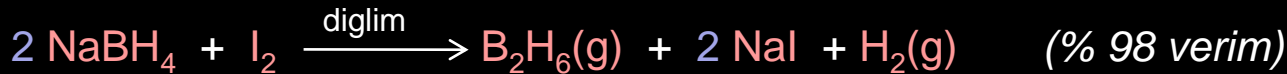


#### 2.3.5.1. Diboran $B_2H_6$

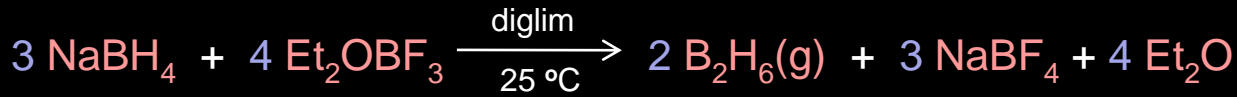
Diboran bir alkali metalin tetrahidroborat ( $BH_4^-$ ) tuzu ile bor trihalojenürlerin ( $BX_3$ ,  $X=F, Cl$ ) etkileştirilmesinden elde edilmektedir.



Ancak  $B_2H_6$  gazı, en yaygın olarak diglimde  $[(MeOCH_2CH_2)_2O]$  sodyum tetrahidroborat  $NaBH_4$  ve  $I_2$  arasındaki tepkime sonucunda veya  $NaBH_4$  ve susuz asitin tepkimesinden elde edilmektedir.



Şayet  $B_2H_6$  ara ürün olarak kullanılacaksa yani izole edilmesi ve saflaştırılması gerekmiyor ise en iyi yol bir polieter çözücüsünde (diglim)  $NaBH_4$ ' e  $Et_2OBF_3$ ' ün ilave edilmesidir.

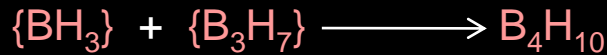


Endüstriyel ölçekte sentez için  $NaH$  ile  $BF_3$ ' ün tepkimesinden hazırlanmaktadır ve ürünün piroliz olmasından sakınmak için hemen tuzak içerisine alınmaktadır.



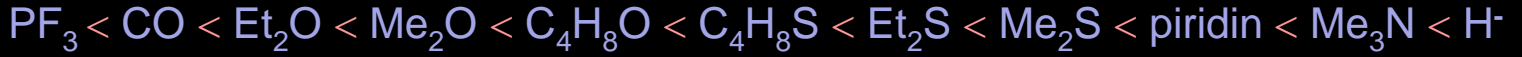
Bütün tepkimelerde dikkat edilmesi gereken bir husus vardır. Çünkü  $B_2H_6$  havada yanıcıdır yani kolayca alev alabilmektedir. Tutuşma sıcaklığı ( $-\Delta H^\circ = 2165 \text{ kJ.mol}^{-1} = 78.2 \text{ kJ.g}^{-1}$ ) 1 kg yakıtın tutuşma sıcaklığından daha yüksektir.

Gaz halindeki  $B_2H_6$  nın  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerindeki bir sıcaklıkta kapalı bir kap içerisindeki pirolizi oldukça karışıktır. İlk basamakta  $B_2H_6$  2  $\{BH_3\}$ ' ü vermektedir. Ardından  $BH_3$ ' ün  $B_2H_6$  ile tepkimeye girerek  $\{B_3H_7\}$ ' yi onun da tekrar diğer ara ürünleri oluşturması ve bu tepkimenin kararlı boranlar elde edilinceye kadar sürmesi şeklinde tepkime devam etmektedir. Örneğin tepkime sonunda polimerik  $BX_x$  ve *conjuncto*-ikosaboranlar  $B_{20}H_{26}$ ' da elde edilebilmektedir.



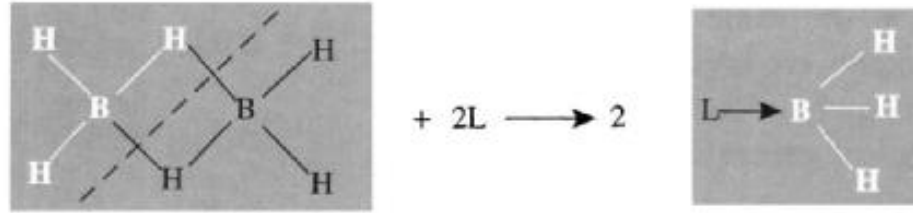
Piroliz: Oksijenin bulunmadığı koşullarda sıcaklık etkisi ile yanma

{BH<sub>3</sub>} firari bir bileşiktir ve sadece düşük konsantrasyonlarda var olmakta fakat izole edilebilmektedir. Örneğin PF<sub>3</sub>.BH<sub>3</sub> gibi Lewis asitli gevşekçe bağlı 1:1 katılma ürünlerinin termal olarak parçalanması ile üretilebilir. Bu katılma ürünlerinin (L.BH<sub>3</sub>) kararlılık sırası aşağıdaki gibidir:

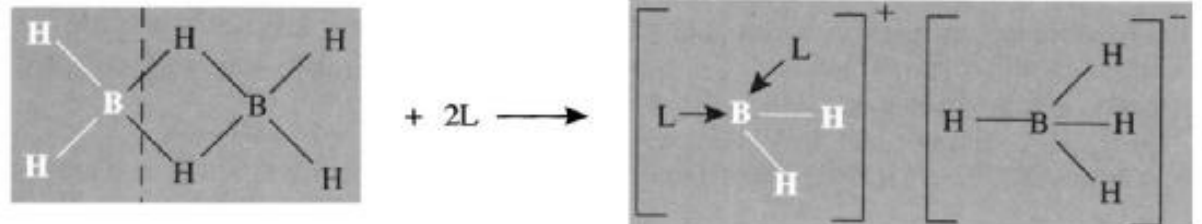


BH<sub>3</sub> yumuşak asittir ve bu nedenle N, P, As, O, S gibi donör atomlu ligandlar ile kompleks verebilir. Bu kompleksler, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>'daki köprü bağlarının parçalanması (simetrik-homolitik) ile elde edilebilir. Fakat simetrik olmayan-heterolitik parçalanma ürünleri de elde edilebilmektedir. Bu ürünlerin oluşumu kullanılan liganddaki sterik etkilere bağlıdır. Örneğin NH<sub>3</sub>, MeNH<sub>2</sub> ve Me<sub>2</sub>NH simetrik olmayan parçalanma ürünlerini verirken, Me<sub>3</sub>N simetrik parçalanma ürünü Me<sub>3</sub>N.BH<sub>3</sub> ü vermektedir.

Simetrik  
(homolitik)



Simetrik olmayan  
(heterolitik)



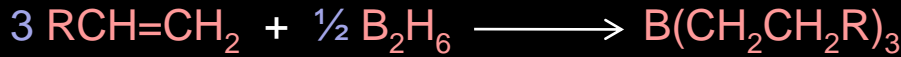


Piroliz ve parçalanma tepkimelerine ilave olarak  $B_2H_6$  çeşitli sübstitüsyon tepkimeleri de vermektedir:

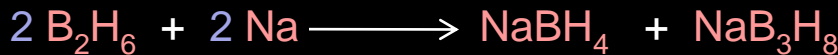
- 1) Gaz halindeki HCl  $B_2H_5Cl$  verirken  $Cl_2$  (ve  $F_2$ )  $BX_3$ ' ü vermektedir.
- 2)  $PbMe_4$  ile metilleme  $B_2H_5Me$ ' yi vermektedir fakat  $BMe_3$  ile tepkime iki BHB bağının bozulmaya uğramadığı  $Me_nB_2H_{6-n}$  ( $n=1-4$ ) bileşiklerini vermektedir.
- 3) Hidroliz  $B(OH)_3$ ' ü vermektedir.
- 4) Alkoller ile tepkime  $B(OR)_3$ ' ü vermektedir.



- 5)  $NH_3$  ile tepkime oldukça karışıktır. Tepkime koşullarına bağlı olarak aminodiboran  $[H_2B(\mu-H)(\mu-NH_2)BH_2]$  veya diboranın diamonyat  $\{[BH_2(NH_3)_2][BH_4]\}$  ve yüksek sıcaklıklarda borazin  $[(HNBH)_3]$  oluşmaktadır.
- 6) Alkenlere ve alkinlere oda sıcaklığında ve eterik bir çözücüde  $B_2H_6$ ' nin katılması, 1956' da H. C. Brown ve B. C. Subba Rao tarafından bulunmuştur. Bu tepkime, organoboranların elde edilmesi için çok önemlidir. Bu nedenle H. C. Brown (Purdue) 1979 yılında kimya alanında Nobel Ödülünü almıştır.



- 7) Diboran Na, K, Ca veya bunların amalgamları ile tepkime vermektedir.  $B_3H_8^-$  anyonu bu yol ile sentezlenen ilk poliboran anyonudur (1955). Şu anda ise diğer yöntem daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.



Alternatif olarak  $BH_3.THF$  alkali metal (K, Rb, Cs) amalgamları ile indirgenebilir.

