

1.GİRİŞ

Bor ve diboron bileşiklerinin petrol alternatifi çok iyi yanıcı bileşikler olduğu fakat yanma prosesinde kontrolün çok zor olduğu bilinmektedir. Basit yapılı monokarbonların özellikleri boran ve diboranlara benzerdir. Siklobor veya bisiklobor bileşiklerinden basit yapılı borpolihedral türevleri (monokarbon veya karbonlar türevleri) sentezlenmektedir.

Basit yapılı borelektrofilik bileşikleri yeni düzlemsel-tetrakoordineli bor bileşiklerinin eldeleri için çıkış maddeleri oldukları gibi siklobor veya bisiklobor bileşiklerinde çıkış maddeleri durumundadırlar. Bor polihedrallerine geçiş bileşiği olan yeni ve basit yapılı siklobor veya bisiklobor bileşiklerini sentezlemek için elektrofilik bor bileşiklerinin sentezleri zorunludur. Bu sentezlerde değişik bor elektrofilleri kullanılarak siklo- veya bisiklo yapıdaki bor atomları sayısı artırılabilen böylece borpolihedrallerinin çıkış bileşikleri hazırlanabilmektedir.

Literatürlerde yapılarında iki karbon atomu dört ve daha fazla sayıda bor atomu içeren borpolihedralleri ve türevlerine sık rastlanmasına karşın bir karbon atomu dört bor içeren üçgen bipramidal yapılı monokarbon türevi 2003 de literatüre kazandırılmıştır. Bu tiplerin çeşitlerini artırmak için bunların ön bileşikleri olan cyclobor veya bisiklobor bileşikleri ve reaktif borelektrofillerinin sentezleri amaçlanmıştır. Organobor bileşiklerinin havaya ve neme karşı kararlı olmamaları nedeniyle çıkış bileşiklerini satın alma mümkün olmayıp bütün ön basamaklarının sentezlenerek ilerleme sağlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. BOR ELEMENTİNİN ÖZELLİKLERİ

Bor kelime kökeni olarak Arapçadan gelmektedir. Kütle numarası 10 ve 11 olan kararlı iki izotopu vardır. Kimyasal madeni ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklı, doğada serbest halindeki rengi koyudur. Bor, yoğunluğu $2,34 \text{ g/cm}^3$ olan, 2100 ile 2200 °C arasında eriyen ve bu erimiş kütle soğutulduğunda çok sert ve kırılğan bir ürünün elde edildiği bir elementtir. Oda sıcaklığında zayıf bir

iletken olmasına rağmen sıcaklık artırıldığında iletkenliği de çok artar. Borun bu özelliği metallerin tam aksinedir. Sıvı bor 2550 °C'de kaynar.^[1-3]

2.1.1. İyonlaşma Enerjisi:

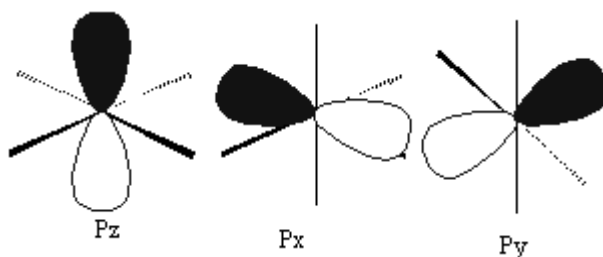
Borun I. İyonlaşma enerjisi ve iyonlaşma entalpisi çok yüksek olduğundan bor katyonu oluşmaz.

| | |
|-------------------------|------------------------------|
| I. İyonlaşma Enerjisi | 800.6 kJ mol ⁻¹ |
| II. İyonlaşma Enerjisi | 2427.1 kJ mol ⁻¹ |
| III. İyonlaşma Enerjisi | 3659.7 kJ mol ⁻¹ |
| IV. İyonlaşma Enerjisi | 25025.8 kJ mol ⁻¹ |
| V. İyonlaşma Enerjisi | 32826.7 kJ mol ⁻¹ |

Çizelge 2.1. Bor elementinin iyonlaşma enerjileri

2.1.2. Bor Elementinin Hibrit Yapısı

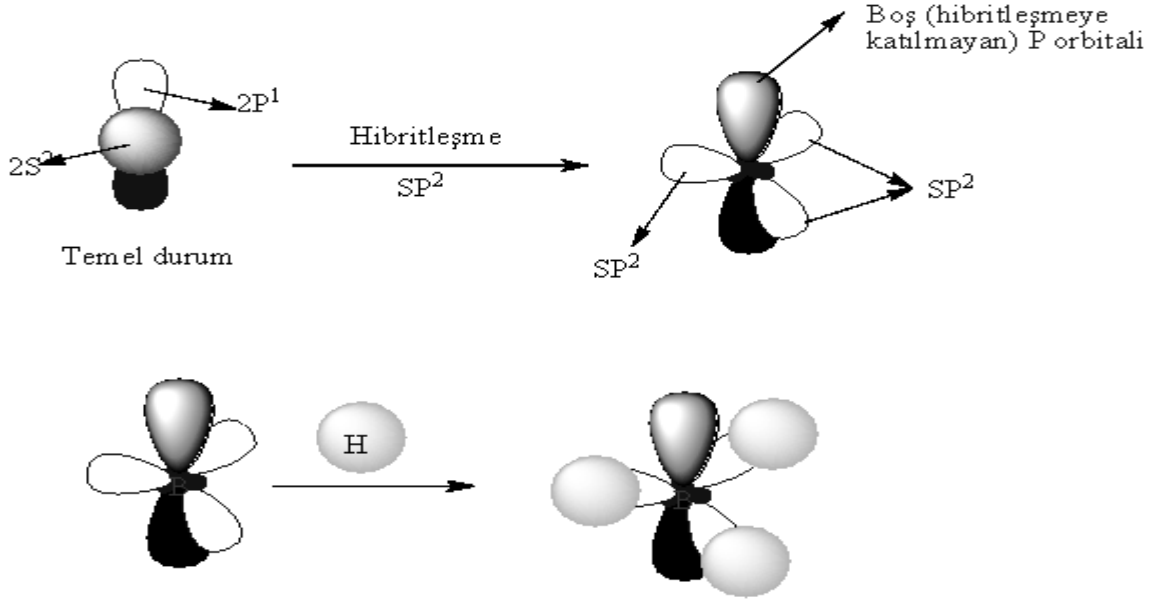
III A grubunun ilk elementi olan Bor, $2s^2, 2p^1$ yapısına sahiptir. s -orbitalinin **küresel**, p -orbitalleri ise her biri **x, y, z** eksenleri üzerinde bulunmaktadır.



Hibritleşmenin; önceden bilinen atom orbitallerin molekül orbital yapısına uyarlanması durumu olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca Bor atomu, s^2p^1 yapısında

olduğundan üç bağ yaptığını biliyoruz. Şu halde bor atomunun yapacağı BH_3 molekülünün yapısı:

Tahmini bir yaklaşımla;

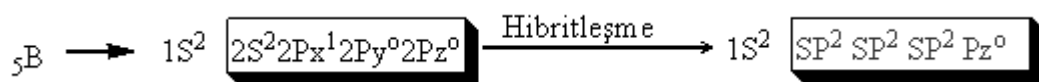


Şekil 2.1. BH_3 yapısı

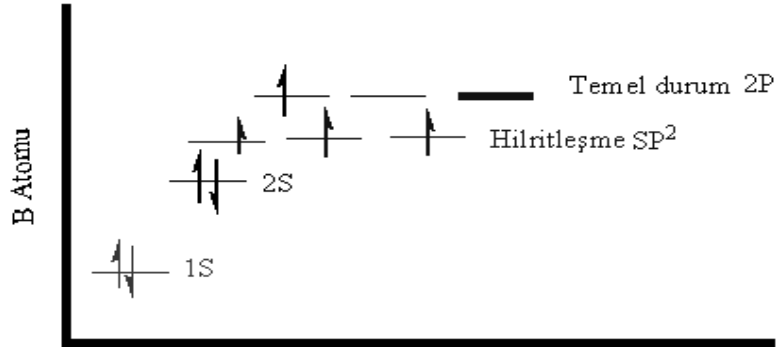
Bu noktada çok dikkat edilmesi gereken durum bor atomunun spektroskopik verileri (aletlerle ölçülebilir özellikleri) göstermektedir ki, tüm bor hidrojen bağları aynı yapıdadır ve bunlar ne $s-s$ ne de $s-p$ bağının aynıdır. Bağ yapıları s ve p orbitalleri karışımına benzemektedir ve bir s iki p karışımı bir özellik göstermektedir. Yani bu yapı ve bağlar sp^2 adı verilen hibrid yapıdadır.

Biz bu durumu, **hibritleşme** kavramı ile açıklıyoruz.

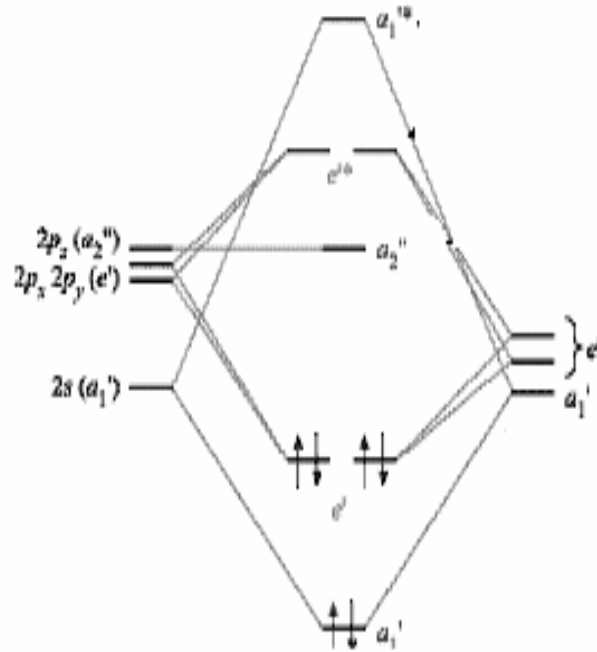
Atomik orbitalleri daha önce bahsedilen T yapısına benzeyen bor atomu moleküler halde iken sp^2 denilen hibrid yapıya geçer ve bu yapı şekil 2.1. de görüldüğü gibi düzlemseldir (tek düzlemde) ve her bir orbital arasında 120° lik açılar vardır.



Aşağıdaki diyagramda da görüldüğü gibi hibritleşmeye katılan orbitaller eş enerjili hale gelirler ve daha karalı bir yapı oluştururlar.



BH₃ yapısını molekül orbital diyagramında gösterimi:

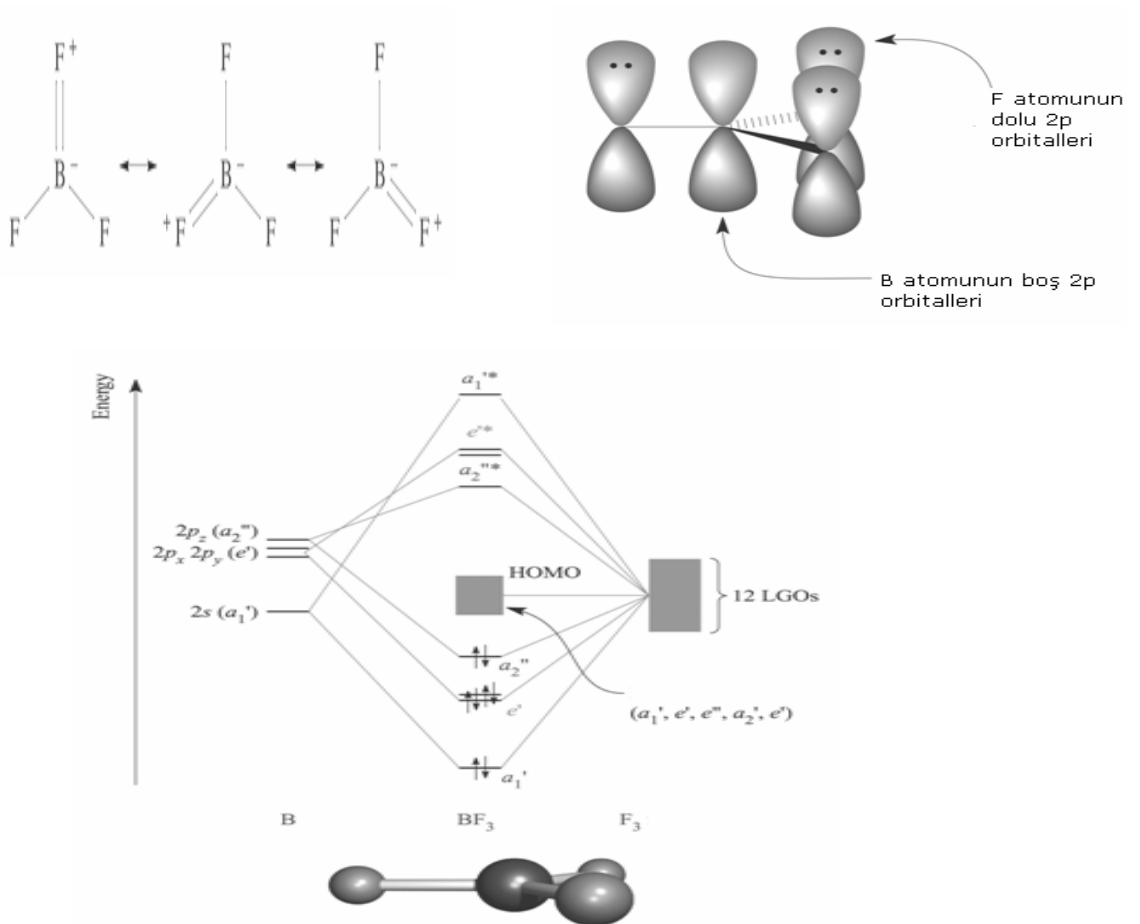


BF₃ molekülünün molekül orbital diyagramında gösterimi:

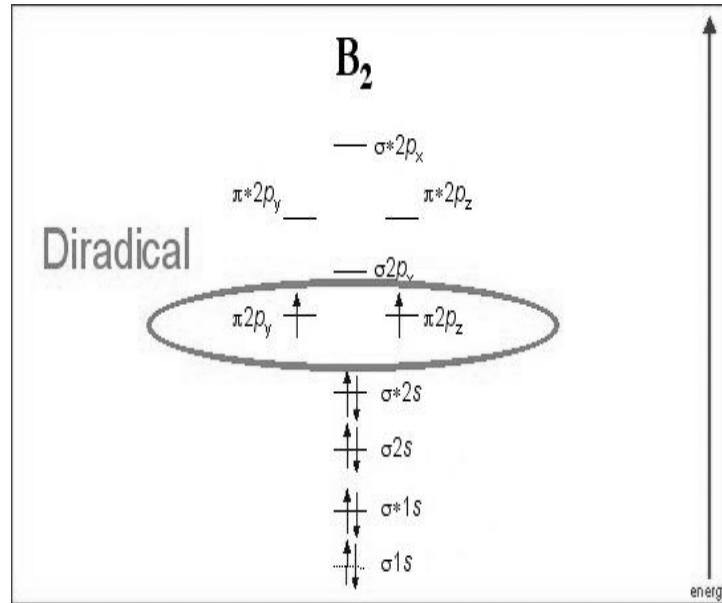
Bor atomu merkez atomdur $1s^2 2s^2 2p^1$ elektron düzenine sahiptir. Üç Flor atomunun etkisiyle B atomunun bir 2s ve iki 2p orbitali melezleşir.

Bir tane $2s$ + iki tane $2p \rightarrow$ üç tane sp^2 melez orbitali

Bu üç sp^2 melez orbitali birbiriyle özdeşdir ve üçgen düzlem yapıyı vermek üzere birbirlerine göre 120° 'lik açılarla yönelirlerse aralarındaki itme minimum olur. sp^2 melez orbitalleri, orijinal atomik orbitallere oranla, F atomunun $2p$ orbitaliyle daha etkin girişim yaparak daha kuvvetli bağ oluştururlar. Bor ve flor arasındaki hibrid sp^2 orbitallerinin üst üste çakışmasıyla σ bağı oluşur. B atomunun boş orbitalleri ile flor atomunun dolu orbitalleri arasında π lokalizasyonunun etkisi görülür.^[4]



B-B atomik molekülünün molekül orbital diyagramını da inceleyecek olursak diradikal bir yapıyla karşılaşırız. Bunun nedeni de B_2 molekülü, s ve p orbitallerinin karışması ile enerji seviyesi kaymasının güzel bir örneğidir.^[5]

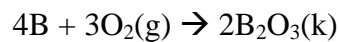


Boranlar diye adlandırılan bor hidrürlerde ise hidrojen atomları çoğunlukla bor atomları arasında görev yapar. Diboran 12 değerlik elektronuna sahiptir. Lewis nokta yapısına göre bu elektronların sekizi uç hidrojen atomlarının bağ oluşumunda kullanılır. Geride kalan dört elektron H atomları ile iki tane köprü oluşturur. BHB köprüsünde, üç atom ve iki bağ elektronu bulunur. Bu tür bağlara, 3-merkezli, 2-elektronlu bağlar denir. ^[6]

2.2. BOR ELEMENTİNİN BAZI REAKSİYONLARI

2.2.1. Hava ile reaksiyonu

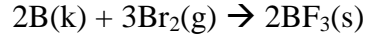
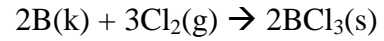
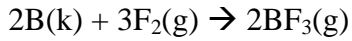
Borun hava ile reaksiyonu kristal yapısına, sıcaklığa, partikül büyüklüğüne, ve saflığına bağlıdır. Büyük kristal yapılu bor oda sıcaklığında hava ile reaksiyon vermez. Yüksek sıcaklıklarda ise yanarak bor(III) oksit oluşturur.



2.2.2. Su ile Reaksiyonu

Normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez.

2.2.3. Halojenler ile Reaksiyonu



2.2.4. Asit ile Reaksiyonu

Kaynar HF ve HCl asitten etkilenmez. Bor iyice toz haline getirildiğinde sıcak derişik HNO₃ içerisinde çok yavaş yükseltgenir.

Bor elementinin hibridleşmesinden ve reaksiyonlarından kısaca bahsettikten sonra bor bileşiklerini ve bor ürünlerini aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz:

2.3. BORATLARIN SINIFLANDIRILMASI

2.3.1. Tabii Boratlar;

* kernit, (Na₂B₄O₇·4H₂O)

* kolemanit, (Ca₂B₆O₁₁·5H₂O)

* üleksit, (NaCaB₅O₉·8H₂O) gibi konsantre bor cevherlerini,

2.3.2. Rafine Boratlar ise; tabii boratların rafinasyonu ya da kimyasal reaksiyonu ile elde edilen;

* boraks pentahidrat

* boraks dekahidrat,

* susuz boraks,

* borik asit

* sodyum perborat

gibi rafine bor ürünlerini ifade etmek üzere kullanılmaktadır.

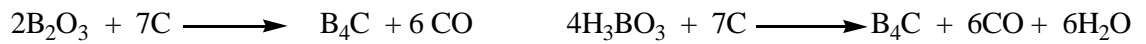
2.3.3. Özel Bor Kimyasalları;

- * Elementel Bor
- * Bor karbür
- * Bor Halojenürler
- * İnorganik Boratlar
- * Fluoroboratlar
- * Borik asit esterleri
- * Bor hidridler
- * Organobor bileşikleri
- * Bor-Azot bileşikleri

Bu sınıf içerisinde yer almaktadır.

2.3.3.1. Bor Karbürler:

Bor, Borik asit (H_3BO_3) veya Bor oksiti (B_2O_3), Elektrik Ark Fırınlarında $500\text{ }^\circ\text{C}$ ' de karbon elementi ile indirgenmesi suretiyle üretilir.



Bor Karbür, metal olmayan en önemli gruba ait olup, en sert malzemedir. Sertlikte bor karbürü ancak elmas ve c-BN geçebiliyor. Bor karbür B_4C çok sert bir madde olup zımpara taşı olarak kullanılır. Bu, bor ile karbonun elektrikli fırında muamele edilmesi ile elde edilir. Düşük yoğunluğu ve yüksek ısı dayanıma sahiptir. Birçok kimyasal reaksiyona karşı dayanımı çok yüksektir. Borun aşırı asidik oksitleri, bazı metallerin lehimlenmesinde, lehimden önce oksit tabakasının temizlenmesinde kullanılır. İçeriğinde yaklaşık %80 bor ihtiva etmesi bileşiğin yüksek erime noktası ve iyi kimyasal ve fiziksel kararlılığından dolayı nötronların absorbe edilmesinde bor

karbür daha etkindir. İçeriğinde yüksek bor içermesi bor karbürü diğer bor bileşiklerini üretmede önemli bir kaynak yapmaktadır. Örneğin en ilginç olanları arasında bor halojenleri ve borlu metaller bulunmaktadır. [7]

2.3.3.2. Boratlar:

Bor minerallerinin sınıflanması kristal yapılarına, kristal yapılarındaki karmaşık bor-oksijen polianyonlarına göre yapılmaktadır. Bor üç oksijen ile çevrelenerek bir üçgen veya dört oksijen ile bağlanarak bir dört yüzlü oluşturur. Bu B-O üçgenleri ve dörtyüzlüleri köşe paylaşarak polinükleer anyonları yaparlar. Hidroksilli boratların polianyonlarında iki bor ile paylaşılabilen oksijenlere bir proton eklenir ve bunlar hidroksil gruplarını oluştururlar. Bu polianyonlar bir molekül su bırakarak çeşitli biçimlerde birleşir ve değişik bor minerallerini meydana getirirler.

Boratların yapısal biriminde mononükleer, bi, tri, tetra veya pentanükleer çok boyutlu ağ içeren yapılanmaların var olduğu bilinmektedir. Kristal metal boratlarda bağların temelini hidratlaşmış boratlarda, proton alabilen oksijen atomları aşağıdaki sırada protonlanır: Mevcut protonlar ilk önce serbest O^{2-} iyonlarını serbest OH^- iyonlarına dönüştürür. İlave protonlar borat iyonunda tetrahedral oksijen ve üçgen düzlem oksijen atomları tarafından kullanılır. Daha sonra ilave edilen protonlar da serbest OH^- iyonlarını suya dönüştürür.

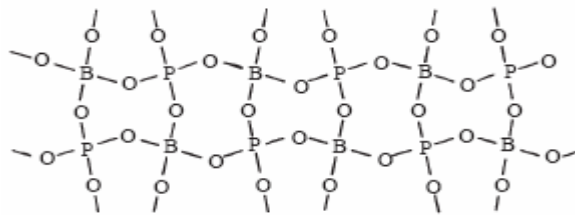
- 1) Hidratlanmış ada gruplar ayrıştırılmadan, çeşitli yollarla polimerize edilebilir; bu işlem polianyon kafes içinde, bor-oksijen bağlarının kırılmasıyla meydana getirilebilir.
- 2) Kompleks borat polianyonları tek bir kenar grubunun bağlanmasıyla değiştirilebilir.
- 3) İzole edilmiş $B(OH)_3$ grupları veya onların polimerleri diğer anyonların varlığında mevcuttur.

| Oksijen / Bor oranı | Borat Yapısı |
|---------------------|---|
| 3:1 | Ortoboratlar. (Bağımsız BO_3^{-3} iyonları) |
| 5:2 | Piroboratlar. (Bağımsız $\text{B}_2\text{O}_5^{-4}$ iyonları) |
| 2:1 | Metaboratlar. ($\text{B}_3\text{O}_6^{-3}$ ve $\text{B}_2\text{O}_4^{-2}$ gibi siklik ve zincir anyonlar) |
| 3:2 | (B_4O_7) $_n^{2n-}$ gibi ara şekillerle birlikte, B_2O_3 ve $\text{B}_5\text{O}_{10}^{5-}$ de olduğu gibi BO_3 gruplarının yapının bütün köşelerini paylaştığı iki boyutlu tabaka zincir yapısı. |

Çizelge 2.2. Borat yapıları, içerdikleri BO_3 koordinasyon gruplarının birim alınarak sınıflandırılması

2.3.3.3. Borofosfatlar:

Borofosfatlar; metal oksitlerin (Mg, Ca, Zn, Pb) ya da $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ' ün bor oksit(B_2O_3) ve fosfor pentaoksit (P_2O_5) ile yüksek sıcaklıklarda meydana getirdiği kompleks yapılardır. Bu yapılarda metal katyonu oksijenle oktahedral bir koordinasyon yapmaktadır. Bor ve fosfat ise PO_4 , BO_4 ve BO_3 (tetrahedral ve trigonal) simetrisiyle yapıda zincirler yer almaktadır. Bu da silikat kristal kimyasının genel doğrusal zincirleri olarak açıklanır. Borofosfat anyonlarını yapıdaki molar B:P oranına ve içeriğindeki su oranına bakarak sınıflandırabiliriz. ^[8,9]



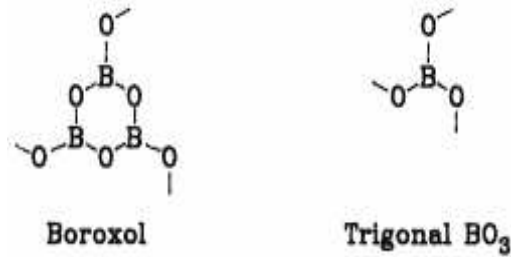
Borofosfatlar, $\text{M}_x\text{O}_y - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - (\text{H}_2\text{O})$ dizgesinin geçiş yapıları olup BO_3 , BO_4 ve PO_4 şeklinde anyon yapıları içermektedir. ^[10]

Doğrusal olmayan optik (nonlinear optic), manyetik ve elektrooptik özelliklerinden dolayı borat ve fosfat bileşikleri ileri malzeme eldesinde önem kazanmıştır. Yeni borofosfatların eldesi ve tanımlanması ileri ve yüksek teknolojide faydalı kullanım alanları bulunduğundan büyük önem taşımaktadır ve bu yüzden son yıllarda

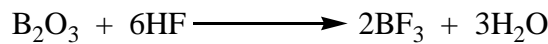
borofosfat malzemeleri geniş çalışma alanı bulmuştur. (BPO₇) türündeki Mg₃(BPO₇) ve Co₃(BPO₇) bileşikleri laboratuvar teknikleriyle üretilmiştir. ^[11]

2.3.3.4. Bor Oksit:

Borun temel oksidi bor oksittir (B₂O₃ e.n: 450 °C, k.n: 2250 °C). Kristallenmesi en zor olan maddelerden biridir ve 1937 'ye kadar yalnızca camsı hali bilinirdi. Genellikle borik asidin, dehidrasyonu ile hazırlanmasıyla elde edilebilir. Borik oksit (B₂O₃) iki kristal formda bulunur. Camsı form renksiz, sert, kaba cam benzer bir katıdır. Genellikle borik asidin dehidrasyonu ile oluşur. B₂O₃ ün en yaygın kristal şekli heksagonal veya alfa-formudur. Uygun basınçta 200–250 derecede kristalize olur (Referans 1, J. Dulat, Section A4, p. 186.).



Normal kristal yapısı (d=2.56 g/cm³) oksijen atomlarının içerisinde katılmış BO₃ gruplarının üç boyutlu ağını içerir, fakat 525 °C 'de 35 kbar basınç altında yoğun bir formu vardır ve düzensiz iç bağlantılı tetrahedral BO₄⁻ ' ten yapılıdır. B₂O₃' ün (d=1.83 g/cm³) camsı halinde muhtemelen 6 üyeli (BO)₃ halkasının hakim olduğu sıralı trigonal BO₃ birimlerinin ağını içerir, yapı yüksek sıcaklıklara gittikçe düzensizleşmeye başlar ve 450 °C'nin üzerinde polar –B=O grupları oluşur. ^[12] Ergimiş B₂O₃ 1000 °C' yi aştığında birçok metal ve alaşım için koroziftir.

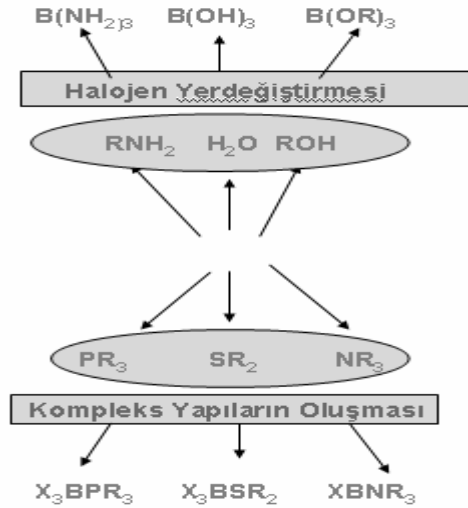


2.3.3.5. Bor Halojenürler

Bor; flor, klor, brom ve iyot ile trihalojenürleri oluşturur. Bazen bunlar trihaloboranlar olarak da bilinir. Triflorür BF₃, triklorür BCl₃ oda sıcaklığında gaz,

BBr_3 sıvı ve BI_3 katıdır. Bu trihalojenürler renksizdir fakat tribromür ve triiyodür ışığa maruz kaldıklarında renklerini değiştirir.

Tüm bu dört halojenür üçgensel simetriye sahiptir ve X-B-X açıları 120 derecedir.



Üç değerli bor halojenürler koordinatif olarak doymamışlardır ve kimyaları dolu olmayan bor atomunun p_z orbitali ile daha çok ilişkilidir. Bileşikler Lewis asitleridir ve elektron donör (elektron verici) birçok bileşikle (PR_3 , SR_2 , NR_3) hemen yeni ürünler oluştururlar.

Borun dolmamış p_z orbitali ile halojenürlerdeki bağ yapmamış orbitallerin üst üste çakışması molekülün elektron akseptör (alıcı) özelliğini azaltır fakat B-X bağının gücünü artırır.

Bor-halojenür p_z çakışması halojenürün artan büyüklüğü ile azalır. Böylece akseptör gücü şu sırada artar; $BF_3 < BCl_3 < BBr_3 < BI_3$ Fakat B-X bağının gücü BF_3 den BI_3 e doğru azalır. BF_3 kimyası Lewis asit baz reaksiyonlarında önemli bir yer tutar. B-F bağı bilinen en kuvvetli tek bağıdır. BBr_3 ve BI_3 ürünleri ise nispeten daha az kararlıdır ve H_2O , ROH , RNH_2 gibi bileşiklerle halojenür yer değiştirme reaksiyonları görülür.

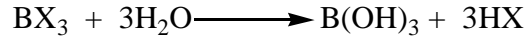
2.3.3.5.1 Bor Halojenürlerin Yerdeğiştirme Reaksiyonları: BF_3 dışındaki bor halojenürler aktif hidrojen atomu olan su, alkol, tiol, amin ve fosfin gibi bileşiklerle

hemen reaksiyona girerler. Bor bağının güçlü olmasından dolayı BF_3 ile yerdeğiştirme reaksiyonu diğerlerine göre daha zor gerçekleşir.

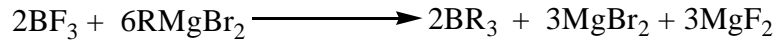
BF_3 su ile tepkimeye girerek borik asit ve floroborat iyonuna ilaveten (BF_4^-), kısmen hidrolize olmuş BF_3OH^- ve $\text{BF}(\text{OH})_3^-$ gibi yapılar oluşturur. Düşük sıcaklıklarda iki hidratlı türler de izole edilmiştir. ($\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{BF}_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) Dihidrat formülasyonu daha önce bulunan bir yapısal analize dayanmaktadır.^[13]

BF_3 ün yavaş süstitüsyon reaksiyonlarına zıt olarak bor trihalojenürlerin diğerleri su ile şiddetli reaksiyona girerler.

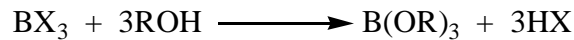
(X: Cl, Br, I)



BBr_3 ve BI_3 ün su ile tepkimesi patlayıcı olabilir. Birçok halojen yerdeğişimi (yerine geçme) reaksiyonu yüksek sıcaklık veya Grignard reaktifi gibi bir nükleofili gerektirir.



Diğer bor halojenürler ve aktif hidrojen atomu içeren diğer bileşikler arasındaki yerdeğiştirme tepkimeleri oldukça yüzeysel ve kolaydır. İlk adım genelde bir ürünün oluşumudur ve düşük sıcaklıklarda izole edilebilir. Daha sonra bunu bir hidrojen halojenür eliminasyonu izler;

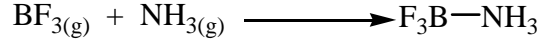


Bor halojenürlerin aktif hidrojen atomu içeren bileşiklere karşı genel reaktivitesi azalan B-X bağ enerjisi ile artar($\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$). Borik asit ve alkil halojenürlere giden diğer yan reaksiyonlar triiyodür ve sterik engelli alkollere göre daha yaygın oluşur.

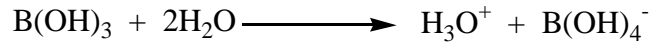
2.3.3.5.2. Lewis Asidi Olarak Bor Halojenürler

BF_3 eterler, alkoller, ketonlar, aminler, fosfinler gibi bir çok elektron verici ile ürünler oluşturur. Bu oluşan kompleks yapılar büyük elektron donör yapılardır ve daha az kararlı hale gelerek sterik engelli bazlar olurlar. BCl_3 de bir çok elektron

donör kompleks oluşturur, fakat bunlar BF₃ ürünlerine göre halojenür yerdeğiştirme (yerine geçme) reaksiyonlarına daha eğilimlidirler. BBr₃ ve BI₃ ile bir miktar kararlı yapılar bilinmektedir.

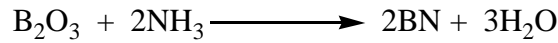


Borun oksijenli bileşiklerinden en basiti borik asittir [B(OH)₃]. Borik asit zayıf bir asittir ve proton transfer reaksiyonlarında esas olarak Bronsted asidi olarak davranır.



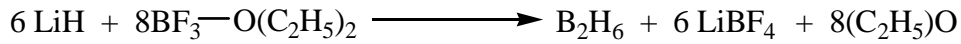
Borik asit bir antiseptik olup göz banyosu ve gargara yapmakta da kullanılır. Borik asit alkollerle reaksiyona girerek borat esterlerini oluşturur. Su çekici olması nedeni ile sülfürik asit, reaksiyonun ürünler yönüne kaymasını sağlar. Bor azot ile reaksiyon vermeye yatkındır.

En basit azotlu bileşiği olan bor nitür (BN); bor oksidin B₂O₃ amonyakla yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir.



2.3.3.5.3. Bor Halojenürlerin İndirgenme Tepkimeleri

Bor halojenürlerin hidrojen, hidritler veya alkali metaller ile tepkimesi bor subhalojenleri veya elemental bor'u verir. Eğer hidrojen ya da hidrit kullanılırsa diboranlar oluşur.



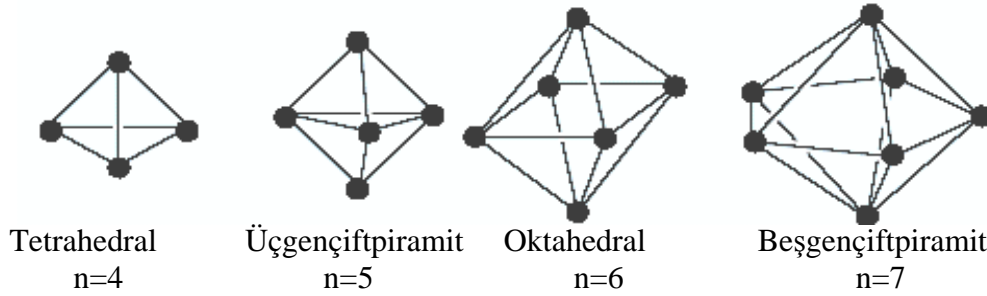
2.3.3.6. Boranlar

ALFRED STOCK ve beraberindekiler 1912 de bor hidritlerin eldesi için çalışmaya başlamışlardır. 1936' ya dek B_nH_{n+4} ve B_nH_{n+6} kompozisyonunda bir seri bileşik elde etti ve bunlara boranlar ismini verdi.

Borun, hidrojen ile birçok hidroboran serisi elde edilir. Bununla beraber BH₃ stabil olmaması nedeniyle dimerleşmekte ve B₂H₆ (diboran) olarak bulunmaktadır. B₄H₁₀, B₆H₁₀, B₅H₁₁, B₁₀H₁₄ gibi birçok hidrür bileşiği mevcuttur. Böyle bileşiklere boran

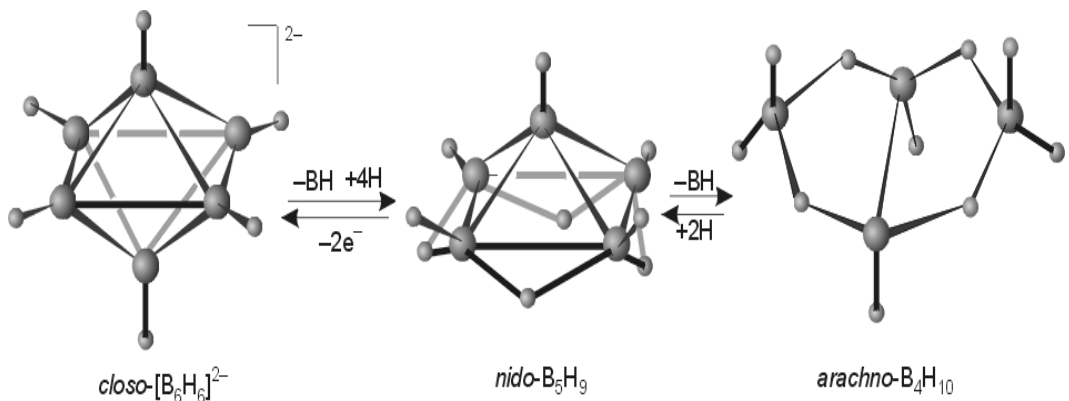
adı verilir. Bu bileşik serilerinin çok yüksek yanma ısıları olup yanma hızları çok fazladır. B_2H_6 gaz, B_5H_9 sıvı, $B_{10}H_{14}$ ise katıdır. Boranlar B_nH_{n+4} ' ü dayanıklıdır.

Sadece bor ve hidrojen atomundan oluşan nötr ve iyonik pek çok bileşik bilinmektedir. Bunlardan biride $B_nH_n^{2-}$ kapalı formülüne sahip *closo* (kafes gibi) boranlardır. Bu boranlar kapalı çokyüzlüdür, n tane köşesi ve hepsi üçgen olan yüzeyleri vardır (üçgen çokyüzlü). Her köşede bir BH birimi bulunur.



Yapılan molekül orbital hesaplamaları *closo* boranların $2n+1$ tane bağ orbitaline sahip olduğunu göstermektedir. Bunların n tanesi B-H σ bağ orbitalleri, n+1 tanesi ise bileşiğin çatı (iskelet) bağ orbitalleridir. [14]

Closo yapıları bilinen boran bileşiklerinin küçük bir kısmını oluşturmaktadır. *Closo* iskeletinden bir yada daha fazla köşenin (ligantın) uzaklaştırılmasıyla başka yapılarda elde edilmiştir. Bir köşenin uzaklaştırılmasıyla *nido* (kuşyuvası gibi) yapısı elde edilmiş. İki köşe uzaklaşırsa *arachno* (örümcekağ gibi), üç köşe uzaklaşırsa *hypho* (ağ gibi) ve dört köşe uzaklaşırsa *klado* (dallanmış) yapıları elde edilmiştir.



Boranların, boran anyonlarının ve karboranların gövde geometrilerini, gövde atomlarıyla bu atomlardaki elektron sayıları arasındaki ilişkiler Wade tarafından 1971 yılında açıklanan kurallara dayanır. ^[15]

Bu kurala göre :

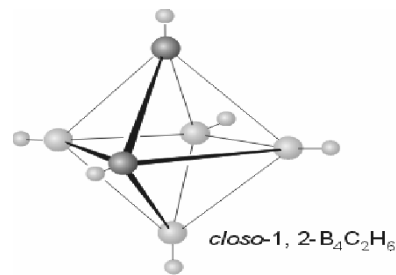
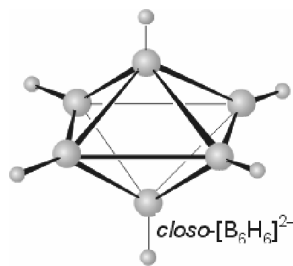
Gövde elektron sayısı= Gövde atomlarının değerlik elektronları toplamı + H-atomları değerlik elektronları + Elektron yükü sayısı – Baş grup gövde atomu başına iki elektron

| Örnekler | Gövde Elektron | Yapı |
|-------------------|-----------------|--------------------------|
| $B_5H_5^{2-}$ | $15+5+2-10=12$ | $2n+2$ closo (kafes) |
| B_6H_{10} | $18+10-12=16$ | $2n+4$ nido (kuş yuvası) |
| B_4H_{10} | $12+ 10- 8=14$ | $2n+6$ arachno (örümcek) |
| $B_{10}C_2H_{12}$ | $30+8+12-24=26$ | $2n+8$ hypo (ağ) |

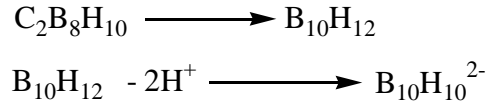
Çizelge 2.3. Boranların gövde elektron sayısına göre sınıflandırılması

2.3.3.7. Karboranlar:

W. Lipscomb ve beraberindekiler bor hidritlerin yapısını X-ray çalışmaları ile belirlediklerinde yeni bir alan da açıldı (1976 Nobel Ödülü). Bu durum boran kimyasında bir şok etkisi yapmıştır. Termodinamik olarak kararlı olan boranların, polihedral anyonların, karboranların, metallo-boranların sentezine de yol açmıştır. Boranların BH birimi ile CH^+ ve C izoelektroniktir. Boranlardaki bir veya birden fazla BH grubunun CH^+ ve C ile yer değiştirmesi ile oluşan bileşiklere karboranlar denir. Closo $B_2H_6^{2-}$ iki tane BH grubunun CH^+ ile yer değiştirmesi nötr closo $C_2B_4H_6$ Bileşiğini oluşturmaktadır.

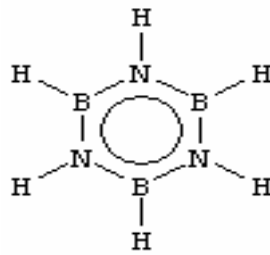


Karboranlar da boranlara uygulanan yöntemle yapı tiplerine göre sınıflandırılmaktadırlar. Bir C atomunun değerlik elektron sayısı, bir bor ve bir hidrojen atomunun değerlik elektronları toplamına eşit olduğundan sınıflandırma şemasında her C atomu BH birimine dönüştürülmektedir.

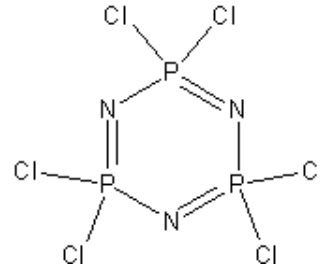


2.3.3.8. Borazinler:

Borazin, borun azot ile yaptığı halkalı yapıya sahip bir bileşiktir. Organik kimyanın çok önemli halka sistemi benzen halkasıdır. Benzenin inorganik kimyada iki önemli analogu bulunmaktadır. Bunlar “inorganik benzen” olarak da adlandırılan borazin ($\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$) ve trimerik fosfazendir. Benzen ve eşelektronlu inorganik halkalar başka moleküllerde de vardır.. B_3P_3 ,halkalı yapı olan borafosfabenzenler verilebilir.^[16]

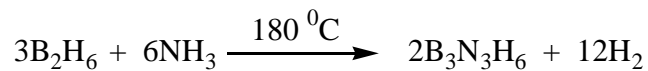


Borazin



Fosfazen

Borazinlerle ilgili ilk çalışmalar, 1926’da Alfred Stock tarafından gerçekleştirildi. Stock, boranlar, silanlar ve diğer buna benzer ametal bileşikleri ile ilk çalışmalarını yapmıştır. Hava ve neme karşı hassas bileşiklerin elde edilmesi için gerekli olan vakum tekniklerini kullanarak, diboran ile amonyağı ısıtıp borazini sentezlemiştir.^[17]



A° , çift bağların uzunluğu $1,36 \text{ A}^\circ$ 'dır. Dipol momenti $0,67$ Debye'dir. Borazın ve benzenin fiziksel sabitlerini karşılaştırdığımızda dikkat çeken bir benzerlik vardır. ^[18]

| ÖZELLİKLER | BORAZİN | BENZEN |
|--|---------|--------|
| Molekül Ağırlığı (g/mol) | 80,5 | 78,1 |
| Kaynama Noktası ($^\circ\text{C}$) | 55 | 80 |
| Erime Noktası ($^\circ\text{C}$) | -57 | -60 |
| Kaynama Noktasında Sıvı Yoğunluğu (g/cm ³) | 0,81 | 0,81 |
| Erime Noktasında Sıvı Yoğunluğu (g/cm ³) | 1,00 | 1,01 |
| Yüzey gerilimi(dyn/cm) | 31,1 | 31,0 |

Çizelge 2.4. Borazın ve benzenin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması

Azotun serbest elektron çifti B-N bağında ortaklaşa kullanılır. Böylece azot atomlarında bir pozitif yük bor atomlarında ise formal negatif yük meydana gelir. Fiziksel özellikler birbirine çok yakın olan borazın ve benzenin kimyasal özellikleri birbirinden tamamen farklıdır. Örneğin; borazın HCl ile bor atomu üzerinden reaksiyona girerek B-trikloroborazini verdiği halde, benzen HCl ile reaksiyon vermez. Yine borazın Br_2 ile B-tribromoborazın verdiği halde benzen sadece monosüstitüe brombenzeni verir.

Her iki bileşikte halka atomlarının hepsi üzerinde delokalize olan π elektron yoğunluğu mevcuttur. Bor ve azot atomlarının arasındaki elektronegatiflik farkından dolayı borazindeki π elektron bulutu azot atomu üzerinde daha yoğundur. Bu kısmi lokalizasyon halkadaki π bağımlı zayıflatır ve elektronegatiflik farkından dolayı elektropozitif süstitüentlerin azot atomuna, elektronegatif süstitüentlerin ise bor atomuna saldırdığı görülür. ^[19]

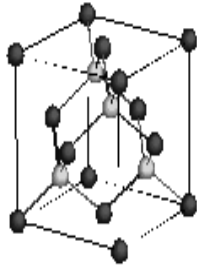
Oda sıcaklığında sıvı borazın uzun süre saklandığından herhangi bir sebep olmaksızın patladığı görülmüştür. $340 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de yüksek halkalı bor-azot bileşiklerinin oluşturduğu gözlenmiştir. Bu bileşikler ise naftalin ve bifenilin analogudur. Borazın oda sıcaklığında oksijen ile reaksiyon vermez. Borazın suda bozunur. Borazın reaksiyonlarına ait mekanizma çalışmaları son derece zordur. Borazın halkasında

hem akseptör hem de donör atomlar olduğu için borazine katılmalar hem bor hem de azot üzerinde olabilir. Donör gruba sahip moleküller bor atomuna katılırlar.

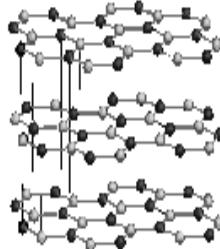
Akseptör gruba sahip moleküller ise azot atomuna katılırlar. Genelde borazinelere su, alkol ve HX gibi maddeler 1/3 oranında katılırlar

2.3.3.9. Bor Nitrür:

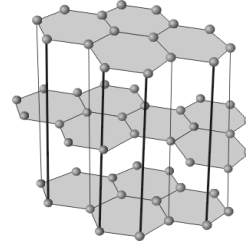
Bor nitrürün üç farklı kristal formu mevcuttur; hegzagonal formu **h-BN**, kübik formu **c-BN**, Üçüncü ticari Bor Nitrür tipi ise kimyasal buhar indirgenmesi ile üretilen Piroliktik Bor Nitrür'dür. Bunlar çok farklı fiziksel özelliklere sahiptirler ve çok farklı uygulamalarda kullanılırlar.



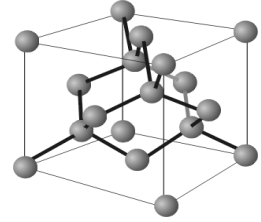
c-BN



h-BN



grafit



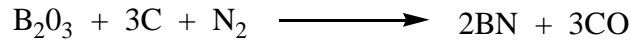
elmas

2.3.3.9.1 Hekzagonal Bor Nitrür

Kristal yapısı, yumuşaklık, tabakalı olması ve kayganlık özellikleri nedeniyle grafitte benzer beyaz grafit olarak da adlandırılır.

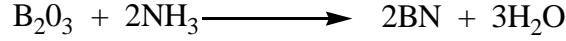
Bor nitrür endüstriyel alanda aşağıda açıklanan dört yolla üretilmektedir.

a) Bor nitrür üretiminde kullanılan birinci metod; karbon, bor oksit ve azot gazının 1450–1650 °C arasında reaksiyona sokulmasıdır. Bu reaksiyon aşağıda görülmektedir. Literatürden edinilen bilgiye göre bu metod, dünyada bor nitrür üretiminde en yaygın olan prosesdir.

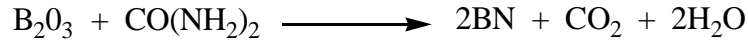


Üretilen Bor nitrür yaklaşık olarak %92 BN içermektedir, geriye kalan % 8 lik kısımda B₂O₃ ve kül vardır.

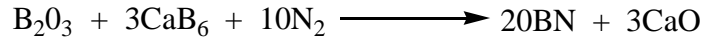
b) Bor oksit'in Amonyak gazı ile inert bir dolgu malzemesinin (genellikle trikalsiyum fosfat) varlığında 900 C°'de nitrülenmesi ve reaksiyon sonrası saflaştırma ve kristalizasyon amacıyla ısıtma işlem uygulanması.



c) Bor oksit veya boraks'ın, üre ve melamin gibi azot içeren organik bileşikler ile 1000 C° nin üzerinde nitrülenmesi.



d) Kalsiyum Hekzaborür ve bor oksit'in, azot gazı ile 1500 C° nin üzerinde nitrülenmesi.



Yukarıdaki yollarla üretilen bor nitrid grafit gibi tabakalı bir yapıda, beyaz renkte, pudra halindedir.

2.3.3.9.2 Kübik Bor Nitrid

Kübik bor nitrid, hegzagonal bor nitridin yüksek sıcaklık(1400 °C ve 1700 °C'ler arasında) ve yüksek basınç (60.000 atm) altında ısıtılmasıyla elde edilir.

Kübik bor nitrid kristal yapısı ve diğer özellikleri yönünden elmasa benzer. Saf kübik bor nitrid renksiz, iyi bir elektrik yalıtkanıdır.

Bor nitrid karbon C₂ molekülü ile izoelektroniktir. Bu nedenle katı haldeki bor nitridin yapısı ve katı haldeki karbon arasında büyük benzerlikler vardır. Laboratuvar şartlarında bor nitrid grafit yapısındadır.

Grafit de birbirini izleyen düzlemlerdeki karbon atomları çapraz konumdadırlar. Bor nitride ise, birbirini izleyen düzlemlerdeki bor atomları ile azot atomları aynı hizadadır.

Grafitte olduğu gibi düzlemlere dik P orbitallerin oluşturduğu çok zayıf bağlar vardır. Bu nedenle düzlemler birbirleri üzerinde kolaylıkla kayabilirler. Grafit yapısındaki BN renksiz ve kaygan bir maddedir. Grafit elektriği iyi iletmediği halde bor nitrid yalıtkanıdır. Bu farklılığın nedeni; P orbitallerinin oluşturduğu değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığının bor nitride büyük olmasıdır.

Yüksek basınç (60 kbar) altında ve yüksek sıcaklıkta (2000°C) grafit yapısındaki bor nitrür, elmas yapısına dönüşür. Yüzey merkezli küpten türetilen bu yapıdaki bor nitrür çok sert bir yapıdadır Sertliği elmasinkine yakındır.

2.3.3.9.3 BN Kullanım Alanları:

Hegzagonal Bor Nitrür; yüksek sıcaklıklarda refrakter özelliği, yüksek termal şok direnci, yüksek ısı iletkenliği, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık, yağlayıcılık ve kolay işlenebilirlik gibi üstün özelliklere sahip bir malzemedir. Bu özellikleri nedeniyle, metalurjide yüksek sıcaklığa dayanım gerektiren uygulamalarda, yağlayıcı olarak yüksek sıcaklık kalıplarında, yalıtkan malzeme olarak elektrik-elektronik endüstrisinde kullanılır. Kübik bor nitrür, elmastan sonra bilinen en sert malzemedir. Bu özelliği nedeniyle sert malzemelerin kesilmesi ve işlenmesinde, ayrıca yüksek ısı iletkenliği nedeniyle yüksek sıcaklıkta kesme ve aşındırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Elmasın kullanıldığında bor karbürlerin oluşmasının istenmediği hallerde aşındırıcı olarak kullanılır. ^[20] Bor nitrür, taşıdığı yüksek ısıl şok direnci, ısıl iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık ve yağlayıcılık gibi üstün özelliklere sahip sentetik bir malzemedir. Bu özellikleri nedeniyle metalurjik yüksek sıcaklık uygulamalarında, elektrik-elektronik endüstrisinde, seramik kompozit malzemelerin yapımında ve kimya endüstrisinde toz, şekillendirilmiş kütleler, sprey ve macun biçimlerinde kullanılmaktadır ve yeni kullanım alanları bulmaya yönelik bir potansiyele sahip olduğu özelliklerde barındırmaktadır.

Ayrıca çeşitli borazın bileşiklerinden çıkılarak elde edilen bor nitrür bileşikleri çeşitli seramik malzemeleri ve ateş tuğlası yapımı ile fiber optik üretiminde kullanılmaktadır.

Özellikle seramik üretiminde bu bileşiklerden geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Ayrıca bor- azot bağlı bileşikler uzay teknolojisine de girmiştir. Bu bilgisayar kronolojisinin bu kadar gelişmesi ve elektronik aletlerin oldukça küçülmesinde bor bileşiklerinin önemli katkısının bulunduğu da önemle belirtilmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Bortriklorür, lityumtrimetilsililmetan, fenildimetilsilildibrommetan Merck firmasından temin edilmiştir. Çözücüler; aseton, dietileter, kloroform, benzen, THF, pentan vs. Merck firmasından temin edilmiştir. THF, dietileter, pentan, Na/K alaşımında geri soğutucu altında 3 gün kaynatılarak kurutulmuştur.

Yapılan deneylerde çeşitli ebatlarda balonlar, cam filtreler, soğutucular, destilasyon kolonu ve başlık, manyetik karıştırıcılar, vakum pompası, devar kapları, gaz sayaçları Ar tüpü kullanıldı.

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu; *NMR* spektrometreler olarak 400 ve 300 MHz de alındı, kimyasal kaymaların δ -değerleri ppm olarak ölçüldü ve standart çözelti olarak da TMS (^{13}C - ve ^1H -NMR) ve $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (^{11}B -NMR) kullanılmıştır. Kristalin erime noktası belirlenmesi azot-balonjojesi içerisinde atmosfere kapalı basınç ayarlayıcıya bağlı olarak belirlenmiştir.

3.2. Yöntem

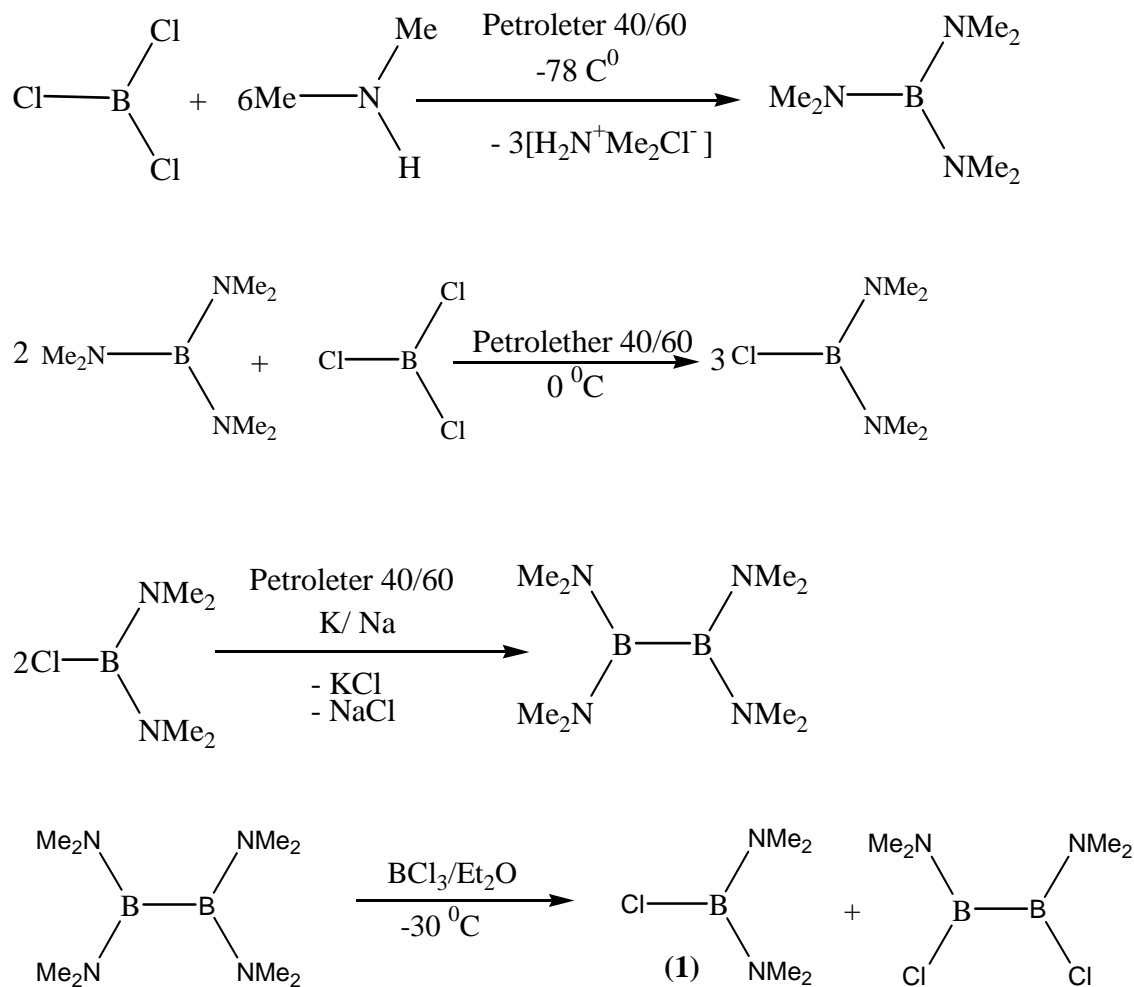
Bütün reaksiyonlar nem ve havaya kapalı argon koruma gazı altında gerçekleştirilmiştir (schlenk yöntemi) ve başlıca cam deney düzenekleri yüksek vakum pompasına bağlanarak ısıtılıp soğutulularak nem ve oksijeni alınmış ve argon gazıyla yıkanıp kullanılmıştır.

3.3. Amaç

3.3.1. Bis(dimetilaminodikloro)diboranın Sentezi

Borun siklo bileşikleri, boran ve diboran bileşiklerinin azot veya argon atmosferinde schlenk yönetimiyle çok basamaklı reaksiyonlar sonucu sentezlenmekte ve burada bor kaynağı olarak bortriklorür ($\text{BCl}_{3(\text{g})}$) kullanılmaktadır. Bortriklorür' ün trimetilaminle reaksiyonu sonucu sentezlenen aminoboran potasyum-sodyum alaşımıyla dimerleştirilerek Şekil 3.1' de gösterildiği gibi diboranlara dönüştürülmektedir.^[26]

Biz laboratuvar koşullarında 1,2-bis(dimetilamino)-1,2-dikloro-diboranın sentezinde açığa çıkan yan ürün olan bis(dimetilamino)kloroboran (**1a**) bileşiğine değişik kimyasallar ekleyerek farklı bor elektrofilleri olarak, bis(dimetilamino)trimetilsililmetilboranı, dimetoksitrimetilsililmetilboranı ve de diklorotrimetilsililmetilboranın sentezlerini gerçekleştirdik.

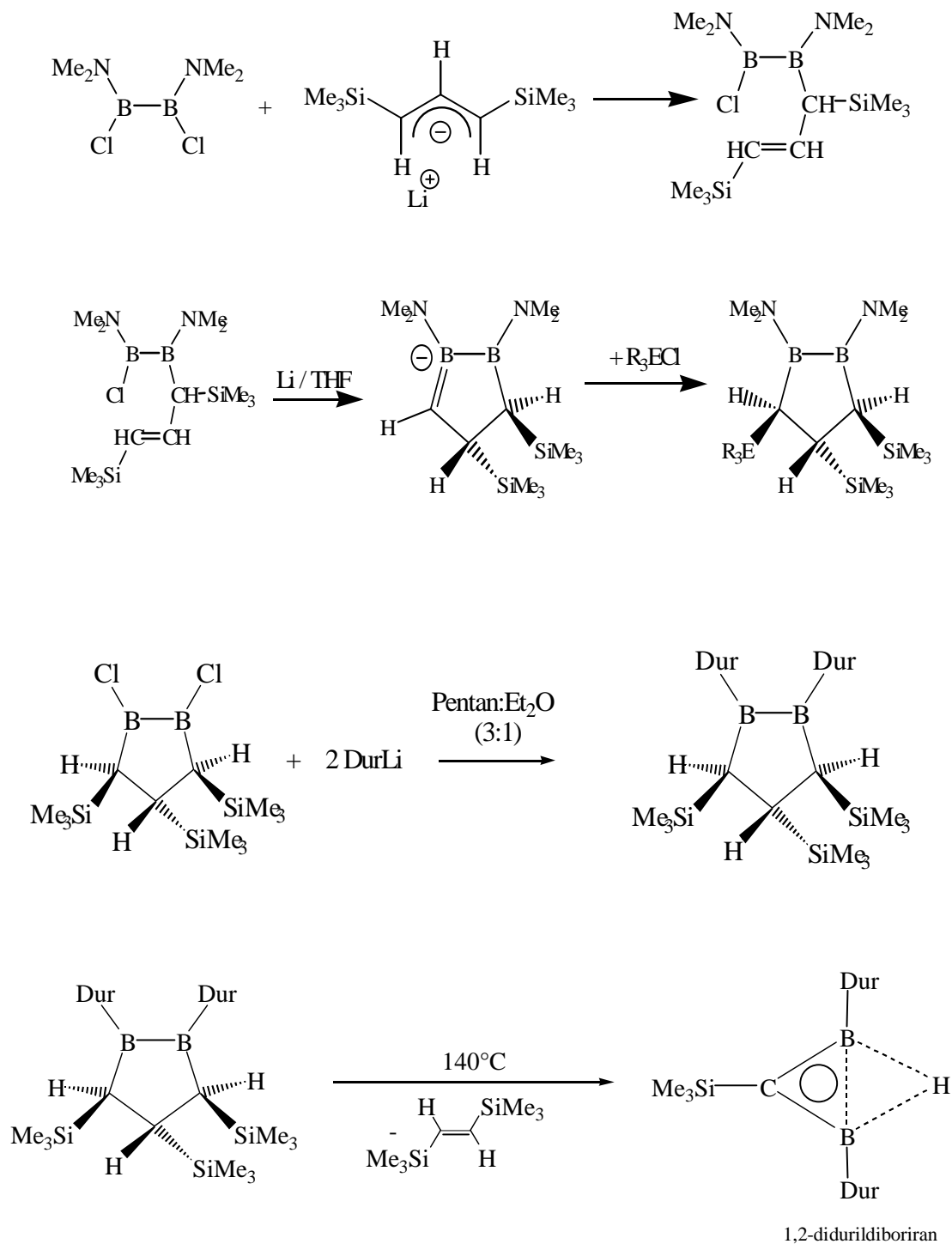


Şekil 3.1. 1-2-Bis(dimetilamino)-1,2-diklorodiboranın Sentezi

3.3.2. Diboriranid Sentezi

Organolityum bileşiklerinin diboranlarla reaksiyonu sonucu organoborbileşikleri elde edilmekte ve metal halojen değişimiyle halka kenetlenmesi gerçekleştirilerek siklobor bileşikleri sentezlenebilmektedir.

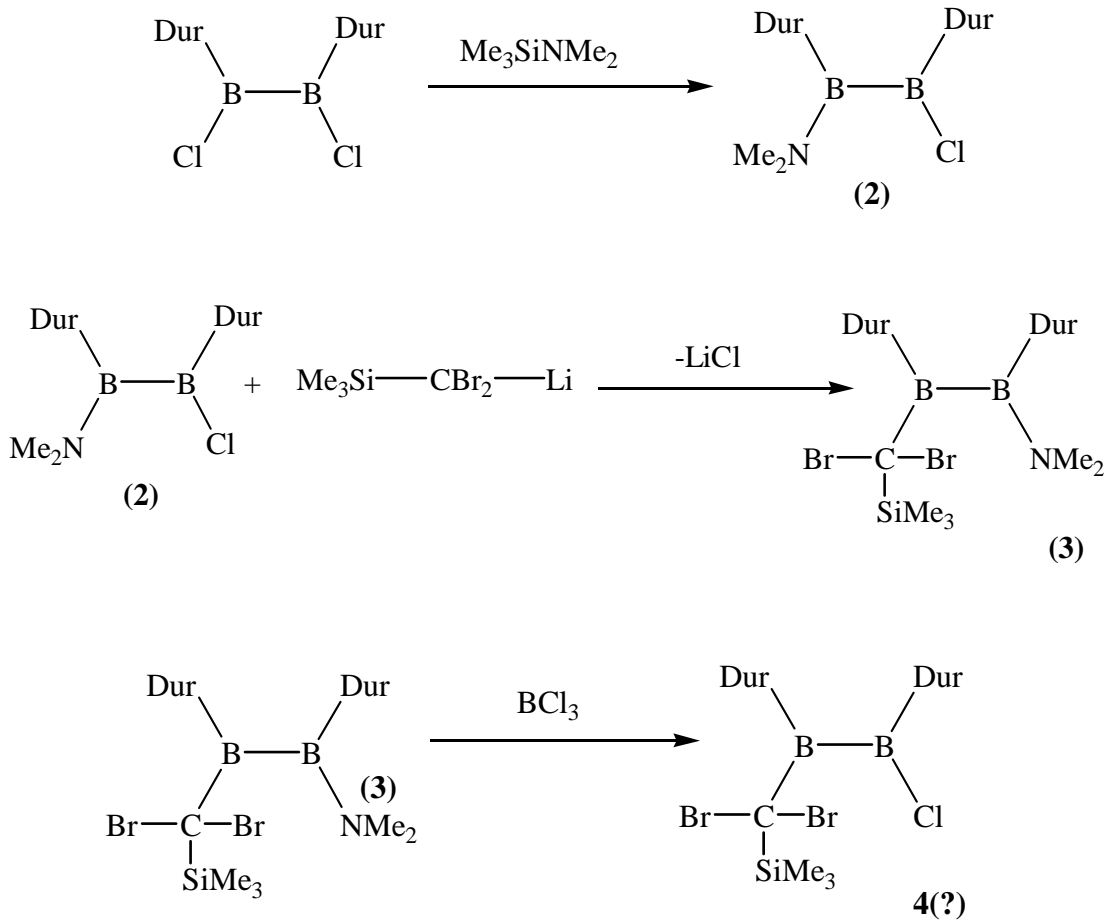
Bu örneklerden biri de termoliz ürünü olarak klasik olmayan hidrojen köprülü 1,2-didurildiboriran, %45 verimle on dört adımda sentezlenmiştir.^[27]

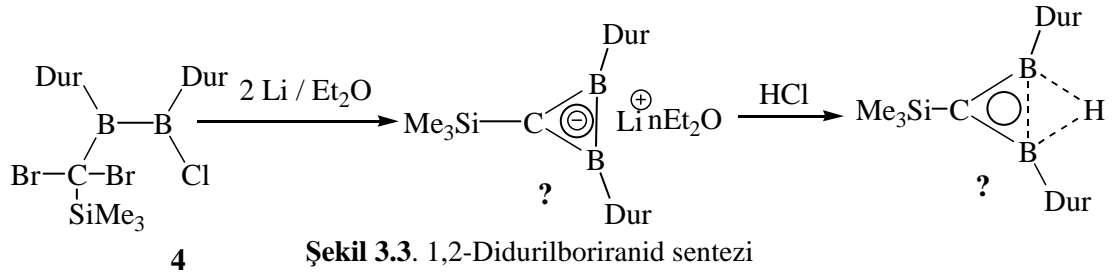


Şekil 3.2.1,2-didurildiboriran'ın sentezi

Bu çalışmadaki amaç klasik olmayan hidrojen köprülü 1,2-Didurildiboriranın sentezini, daha kısa yolla ve daha yüksek verimle gerçekleştirebilmektir.

Bu amaçla gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda 1,2-Diduril-1-dimetilamino-2-klorodiboran (2) bileşiğinden çıkılarak ara yeni ürün olarak 1,2-Diduril-1-trimetilsilildibrommetil-2-dimetilaminodiboran (3) sentezlenmiştir. Bu basamaktan sonra dimetilaminin klorla yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirileceği düşünülerek eşdeğer miktarda BCl_3 ile klorlama yapılmıştır. Alınan $^1\text{H-NMR}$ -spektrumunda hem bileşik (3)'nin hem de klorlama ürünü olan 1,2-Diduril-1-trimetilsilildibrommetil-2-klorodiboran'ın (4)'ün pikleri birlikte görülmüştür. Klorlama aracı BCl_3 oranı artırıldığında başlangıç maddesine (2) geri dönüldüğü belirlenmiştir. Optimal koşulların sağlanmasıyla bu reaksiyonun gerçekleşeceği düşünülmektedir ve tez bitiminin zorunluluğu nedeniyle bu çalışma sonuçlandırılmamıştır.



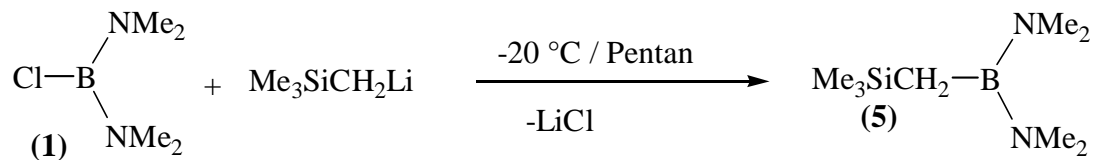


3.4. DENEYSEL KISIM:

3.4.1. Bis(dimetilamino)trimetilsililmetilboranın Sentezi

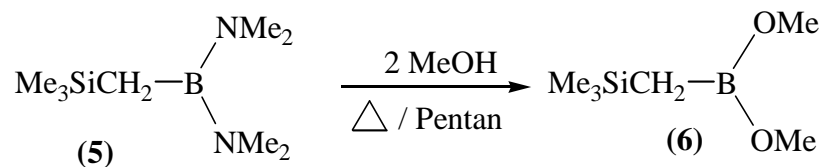
250 mL.'lik musluklu balon üzerine damlatma kolonu takılarak sistem ısıtılarak vakum uygulanmış argon verilerek nem ve hava uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan balona argon atmosferi altında monoklor çözeltisinden **(1)**, 11,6 g (0,059 g/mol) enjektörle verilmiştir. Balon duvar içerisine alınarak kuru buz üzerine ethanol ilavesiyle sıcaklık $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye indirilmiştir. Bu sıcaklıkta damlatma kolonundan 50 mL pentan çözücü içerisinde 83 mL $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$, monoklor **(1)** üzerine damla damla karıştırılarak verilmiştir. Çözelti manyetik karıştırıcıda yaklaşık yarım saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına ulaşmaya terk edilmiştir. Trimetilsililmetilbis(dimetilamino)boran **(5)** elde edilmiştir.

Hazırlanan bir diğer 500 mL.'lik musluklu balon yağ banyosu içerisine alınarak sıcaklık $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye gelinceye kadar ısıtılır. 250 mL.'lik $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ deki çözelti balonu ile $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ deki balon birbirine U borusu ile bağlanıp aradaki $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' deki sıcaklık farkından yararlanılarak beyaz LiCl tuzunun çözeltiden ayrılması sağlanmıştır. Çözeltide vakumda çektirilerek uçucuların ayrılması sağlanıp pentanda kristallendirilerek safsız olarak elde edilmiştir.



3.4.1.2. Dimetoksitrimetilsililmetilboranın Sentezi

250 mL.'lik musluklu bir balona damlatıcı ile destilasyon kolonu bağlanarak hava ve nemi, ısıtma ve vakum uygulanarak uzaklaştırılmıştır. Elde edilen Bis(dimetilamino)trimetilsililmetilenboran (5), bileşiğinden 35,9 g. (0,193 g/mol) argon atmosferi altında balona verilmiş 60–70 mL. pentan çözücü içerisinde daha önceden kuruttuğumuz 12,37 g. metanol, damlatıcıya ilave edilerek 60 °C sıcaklıkta bis(trimetilsilil)metilenbis(dimetilamino)boran (5) üzerine yavaş yavaş damlatılmıştır. Bu esnada basınç eşitleyiciden Me₂NH çıkışı olup olmadığı pH kağıdı ile belirlenmiştir. Gaz çıkışı yavaşladıktan sonra 8 saat geri soğutucu altında kaynatılıp 230 mbar da 30 °C yağ banyosunda kolon başlığı aparatında destile edildiğinde 250 mbar da 85–90 °C de Dimetoksitrimetilsililmetilboran (6) (19,4g /0,121 mol) %63 verimle elde edilmiştir.



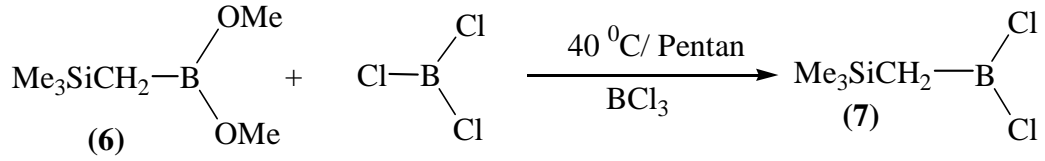
Şekil 3.5. Dimetoksitrimetilsililmetilboranın sentezi

3.4.1.3. Diklorotrimetilsililmetilboranın Sentezi

50 mL lik musluklu balon alınıp üzerine gaz sayacı takıldıktan sonra devar içerisine alınarak kuru buz ve etanol karışımı ile yaklaşık -40 °C ye soğutulduktan sonra BCl₃ kondense edilmiştir.

Hazırlanan 250 mL.'lik musluklu bir balon içerisine 19,4 g. (0,121 g/mol) di(metoksi)trimetilsililmetilboran (6), 20 mL. pentan içerisinde argon atmosferi altında balona aktarılmıştır. Balon devar içerisine yerleştirilerek kuru buz etanol karışımı ise sıcaklık -40 °C' ye kadar düşürülür. Önceden kondense edilmiş BCl₃ 19,87 mL. (0,242 g/mol) Di(metoksi)trimetilsililmetilboran (6) üzerine verilip bir müddet bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra 0 °C' ye ulaşmaya bırakılmıştır. 0 °C de 2 saat karıştırılıp bu sıcaklıkta (7) oda sıcaklığında kararlı olmadığından pek oda

sıcaklığında tutulmadan buzdolabında saklanmıştır. Ürün pentanda kristallendirilmiştir.

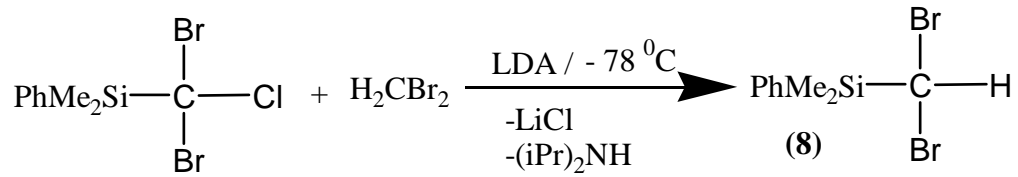


Şekil 3.6. Diklortrimetilsilimetilboranın Sentezi

3.4.2. Lityumdimetilfenilsilildibrommetildimetoksiborat

250 mL' lik musluklu balonda Fenildimetilsilildibrommetilklorüre eşdeğer miktarda 0,143 mol LDA hazırlanmıştır.

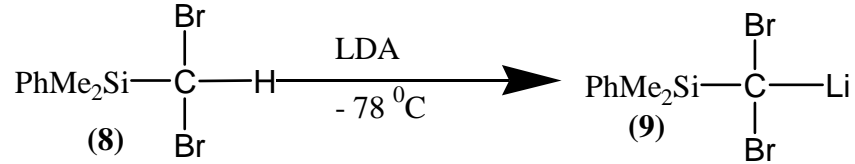
Hazırlanan 250 mL.'lik ikinci bir balona Ar atmosferi altında şırıngayla 24,5 g (0,143 mol) Fenildimetilsilildibrommetilklorür alınarak yaklaşık 60 mL THF içerisinde çözüldükten sonra balon devar içerisine alınıp kuru buza ethanol ilave edilerek -78°C ' ye soğutulmuştur. Hazırlanan LDA Fenildimetilsilildibrommetilklorür içerisine 1,5 saat içinde sürekli karıştırılarak verilmiştir. Aynı sıcaklıkta eter çözücü içerisinde 24,9 g (%98) metilenbromid verilip ve 23,3 g (0,133g/mol) Lityumfenildimetilsilildibrommetil (8) elde edilir. Tüm uçucular vakumda çektirilip ürün pentanda kristallendirilmiştir.



Şekil 3.7. Fenildimetilsilildibrommetil sentezi

0,045 mol(60 mL) ikinci bir LDA hazırlanmıştır. Elde edilen Fenildimetilsilildibrommetil' den (8), 13 g (0,042 mol) alınarak 30 mL eter içerisinde çözülmüştür. Devar içerisine aldığımız Fenildimetilsilisyumdibrommetil'i

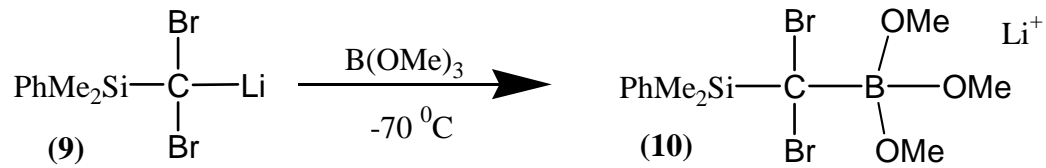
kurubuza ethanol ilave ederek elde ettiğimiz (-60/-70) °C içerisinde sürekli karıştırılarak damla damla LDA ilave edilmiştir. Sarı rengin gözlenmesiyle (8)' nin deprotonlandığı Lityumfenildimetilsilildibrommetil (9), bileşiğinin oluştuğu anlaşılmıştır.



Şekil 3.8. Lityumfenildimetilsilildibrommetilit sentezi

3.4.2.1. Lityumdimetilfenilsilildibrommetiltrimetoksiborat

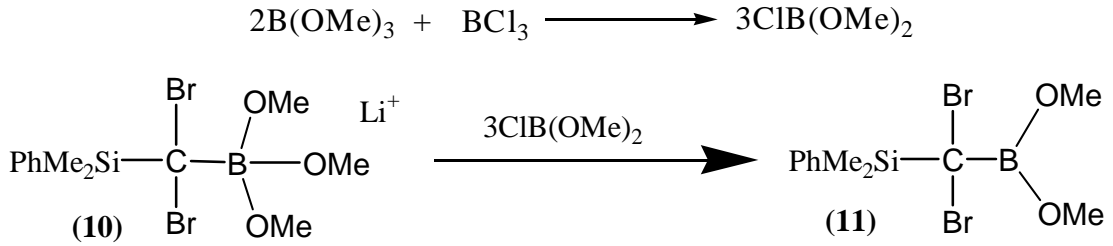
Lityumfenildimetilsilildibrommetilit (9), üzerine 1:1 oranında B(OMe)₃ verilmiştir. 20 mL. eter içerisinde 4,36 g (0,042 mol) B(OMe)₃ -70 °C de sürekli karıştırılarak damla damla (9), üzerine verilir. -55 °C de sarı renk kaybolduğu gözlenmiştir. Sistem bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılıp daha sonra vakum uygulayarak eter çektirilmiş katı bir madde elde edilmiştir. Elde edilen katı madde pentanda süspansiyon edilerek musluklu geri filtreden süzölmüş ve bu işlem birkaç sefer daha tekrarlanmıştır.



Şekil 3.9. Lityumfenildimetilsilildibrommetiltrimetoksiborat sentezi

50 g. Trimetoksiborat B(OMe)₃ üzerine -78 °C de kondanse edilen 20 mL BCl₃ aynı sıcaklıkta verildi. Elde edilen klordimetoksiborat ClB(OMe)₂ -70 °C' sıcaklıkta Lityumfenildimetilsilildibrommetantrimetoksiborat üzerine damla damla sürekli karıştırılarak 1 saat içinde verilir 3 saat boyunca aynı sıcaklıkta karıştırılmaya devam edilmiştir. Sistem oda sıcaklığına getirilir 1 gece karıştırıldıktan sonra vakumda

kurutulan madde 30 mL pentan içerisinde kristallendirilerek %53 verim elde edilmiştir.

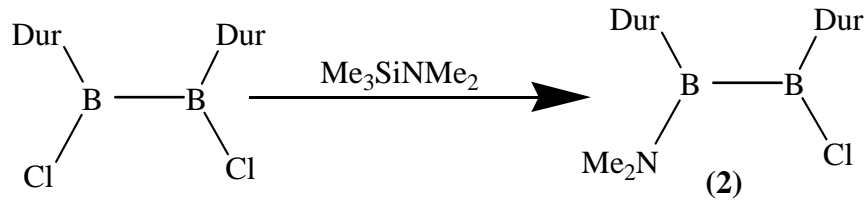


Şekil 3.10. Fenildimetilsilildibrommetildimetoksiborat sentezi

3.4.3. Diboriranid Sentezi

3.4.3.1. 1,2-Diduril-1-klor-2-dimetilaminodiboran Sentezi

250 mL.'lik musluklu balon alınarak hava ve nem ısıtılarak uzaklaştırılıp Argon ile yıkanarak hazırlanmıştır. Argon atmosfer altında 6,09 g (0,017 mol) diklorididuril-diboran balona enjektörle konulup Ve sistem yağ banyosuna yerleştirilmiştir. 50 mL hekzan içerisinde 1,85 g (0,016 g/mol) trimetilsilildimetilamin 2 saatte diklorididuril -diboran üzerine sürekli karıştırılarak verilmiş vakumda çektirilerek pentanda kristallendirilmiştir.^[27]

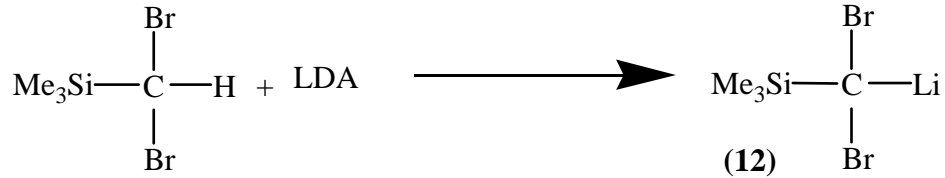


Şekil 3.11. 1,2-Diduril-1-klor-2-dimetilaminodiboran sentezi

3.4.3.2. 1,2-Diduril-1-trimetilsilildibrommetil-2-dimetilaminodiboran Sentezi

Nemi ve oksijeni uzaklaştırılmış 250 mL lik hazırlanan balona argon atmosferi altında portakal renginde olan 1,8 g. ($7,33 \cdot 10^{-3} \text{g/mol}$) trimetilsilildibrommetil verildi.

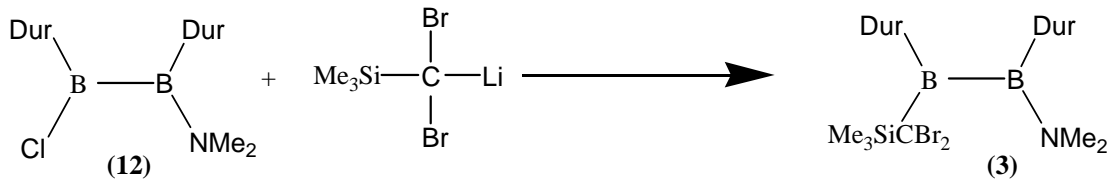
-78 °C de eter ve pentan çözücüler içerisinde ekivalent miktarda hazırlanan 0,74 g ($7,33 \cdot 10^{-3} \text{g/mol}$) LDA 2,5 saat içinde damla damla trimetilsilildibrommetil üzerine verilerek deprotonlanma işleminin gerçekleşmesi sağlanmıştır. Deprotonlama işleminin sonucunda açık sarı bir renkte Lityumtrimetilsilildibrommetil (**12**)' in oluşumu gerçekleştirilmiş oldu.



Şekil 3.12. Lityumtrimetilsilildibrommetil sentezi

Deprotonlanmanın tamamen gerçekleştirilmesi için ısı -20 °C' ye kadar yükseltilmiştir.

-70 °C de rengin koyu sarıya dönüştüğü bu sıcaklıktan sonra da herhangi bir renk değişiminin olmadığı görülmüştür. Çözelti tekrar -75 °C' ye soğutulup damlalar halinde (**12**) üzerine 2,58 g ($7,33 \cdot 10^{-3} \text{g/mol}$) pentan içerisinde didurildidurildiklordiboran yavaş yavaş verilmiştir. Yaklaşık -50 °C de çökeltinin oluştuğu gözlenmiştir. Reaksiyon balonu bir saat boyunca sürekli karıştırılarak oda sıcaklığına gelmesi beklenir ve tüm uçucular vakumda çektirildikten sonra üzerine 60 mL pentan ve 4 mL dietil eter ilave edilerek musluklu geri filtreden geçirilerek katı ve tuz uzaklaştırılmıştır. Reaksiyon balonu iki kez daha pentanla yıkadıktan sonra madde vakum altında çektirilerek kurutulup oluşan ürün (**3**) pentanda kristallendirilerek ve ¹H-NMR' ı alınmıştır. Sonuçta beklenen ürünün signalleri spektrumunda görülmüş ve ürün spektruma göre karakterize edilmiştir.



Şekil 3.13. 1,2-Diduril-1-trimetilsilildibrommetil-2-dimetilaminodiboran sentezi

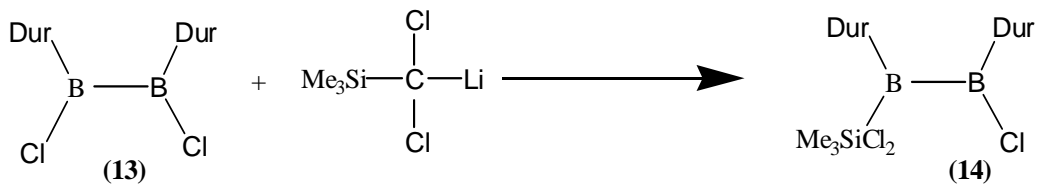
3.4.3.3. 1,2-Diduril-1-klor-2-trimetilsilildiklormetildiboran Sentezi

Bunun için öncelikle Trimetilsilildiklormetan' a eşdeğer miktarda LDA çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra 0,88 g ($5,57 \cdot 10^{-6}$ mmol) $\text{Me}_3\text{SiCHCl}_2$ 6 mL THF ve 2 mL Et_2O çözücü içinde 0°C ' de 3,48 mL. (1,6 M) n-BuLi üzerine yavaş yavaş ilave edilip **(13)** elde edilmiştir.



Şekil 3.14. Lityumdiklortrimetilsililmetilen Sentezi

2 g. ($5,57 \cdot 10^{-6}$ mmol) $\text{Me}_3\text{SiCCl}_2\text{Li}$, Didurildiklordiboran üzerine karıştırılarak -30°C de 2 saat boyunca yavaş yavaş damlatılıp renk değişiminden **(14)** elde edildiği tahmin edilmiştir. Reaksiyon kabının karışır halde oda sıcaklığına gelmesi sağlanıp vakumda çektirilerek bütün uçucular uzaklaştırıldı geri kalanlar pentan içine alınarak musluklu geri filtreden süzüldü. Böylece oluşan tuz uzaklaştırılmıştır. Elde edilen sıvı vakumda çektirilip pentanda kristallendirilerek $^1\text{H-NMR}$ ' ı alındı. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre bu reaksiyonun yürümediği **(14)** bileşiğinin oluşmadığı anlaşılmıştır.

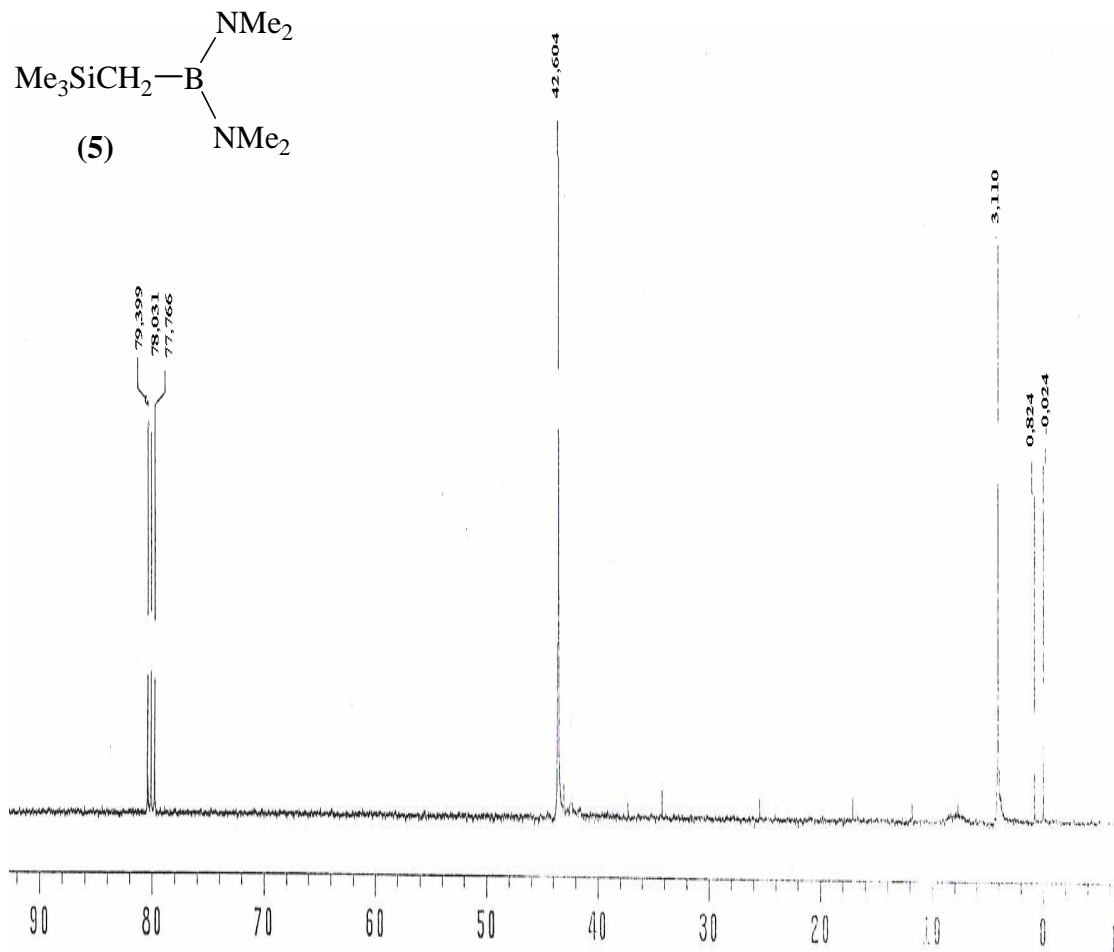


Şekil 3.15. 1,2-Diduril-1-klor-2-trimetilsilildiklormetildiboran Sentezi

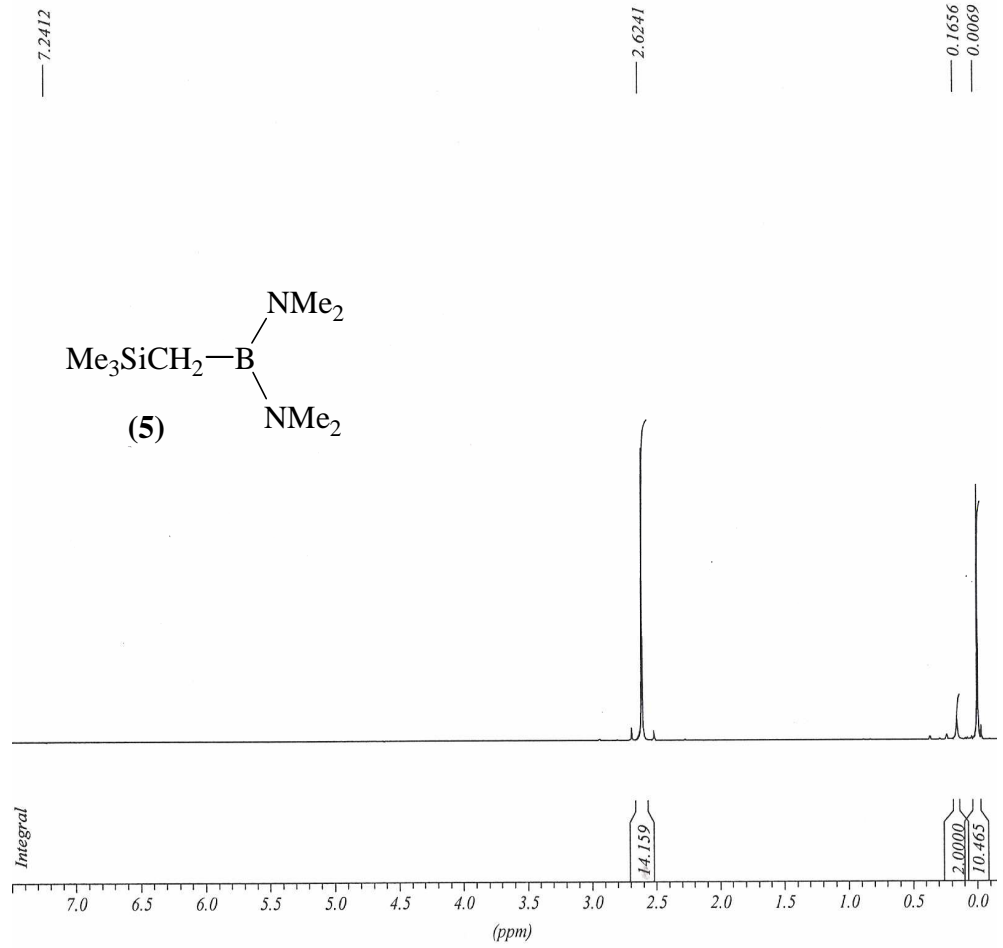
4. BULGULAR VE TARTIŞMA:

Bu bölümde sentezlenen 5 yeni borelektrofilik bileşiklerin alınan ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR spektrumlarından yararlanılarak bu bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır.

4.1. Bis(dimetilamino)trimetilsilimetilboranın ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR Spektrumu



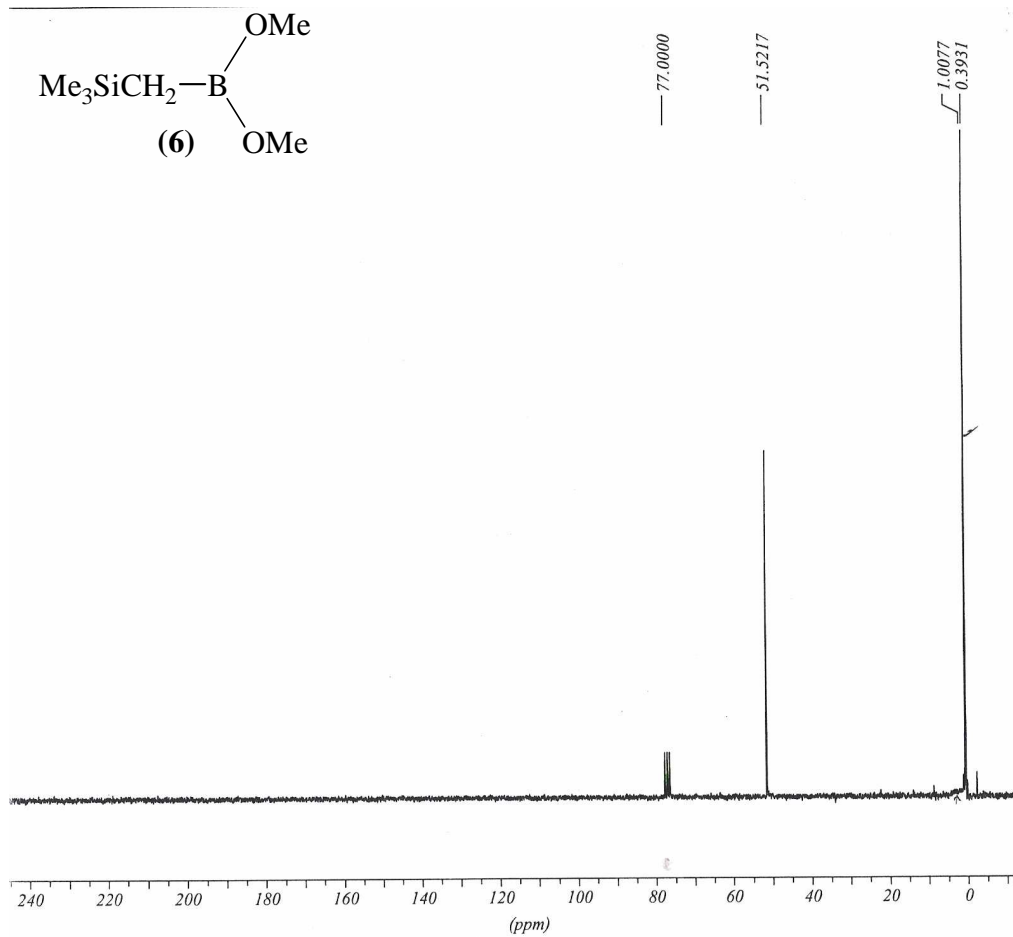
Şekil 4.1. Bis(dimetilamino)trimetilsilimetilboran'ın oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde (300 MHz) de ^{13}C -NMR-Spektrumu



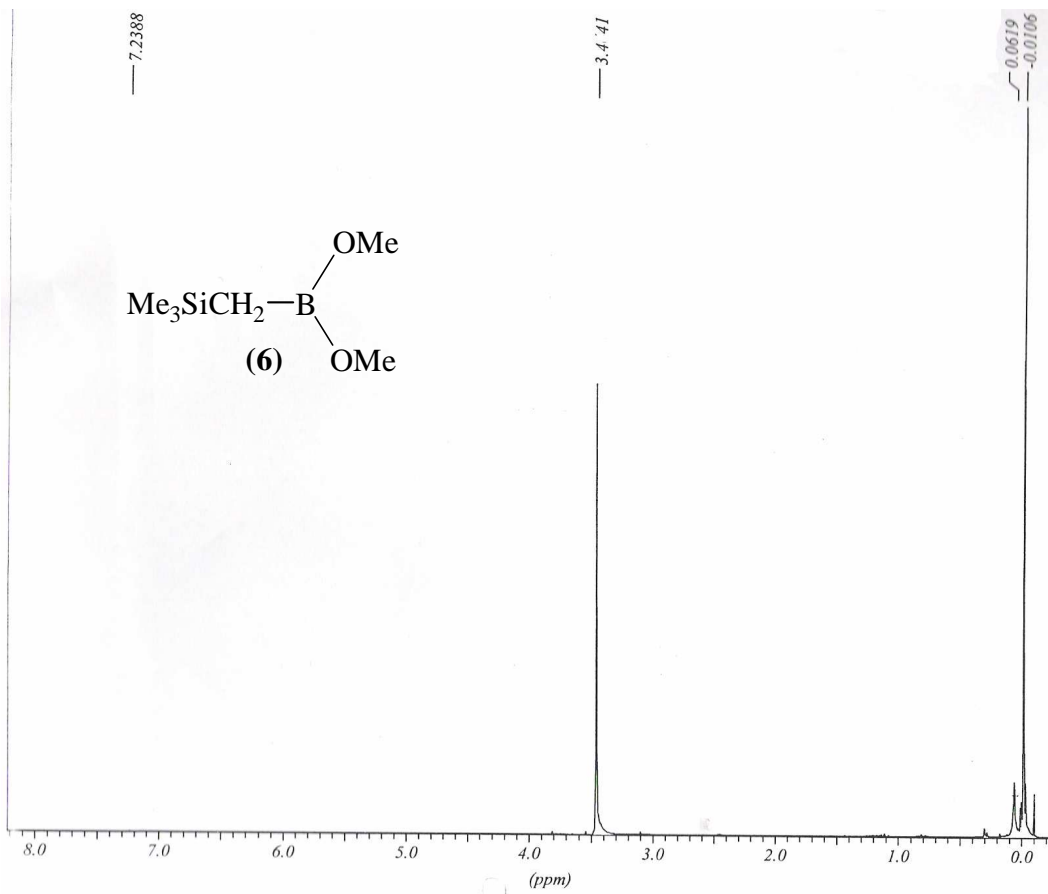
Şekil 4.2. Bis(dimetilamino)trimetilsilmetilboran'ın oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde (300MHz) de $^1\text{H-NMR}$ -Spektrumu

Bileşiğin klorofomda alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda beklenen C-atomları sinyalleri yerlerinde ortaya çıktığı gibi alifatik alanda Si atomuna bağlı $-\text{CH}_3$ grupları için 3,1 ppm de bir sinyal, B atomuna bağlı $-\text{CH}_2$ grubu için 7 ppm de karakteristik geniş bir sinyal ve amin karbon atomu için 42,6 ppm de tek sinyal gözlenmiştir $^1\text{H-NMR}$ -Spektrumunda ise 2,62 ppm de amin grubu protonları için tek sinyal gözlenmiştir ki, alifatik alan için karakteristiktir.

4.2. Dimetoksitrimetilsilimetboranın ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.3. Dimetoksitrimetilsilimetboranın oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde (300 MHz) de ^{13}C -NMR-Spektrumu

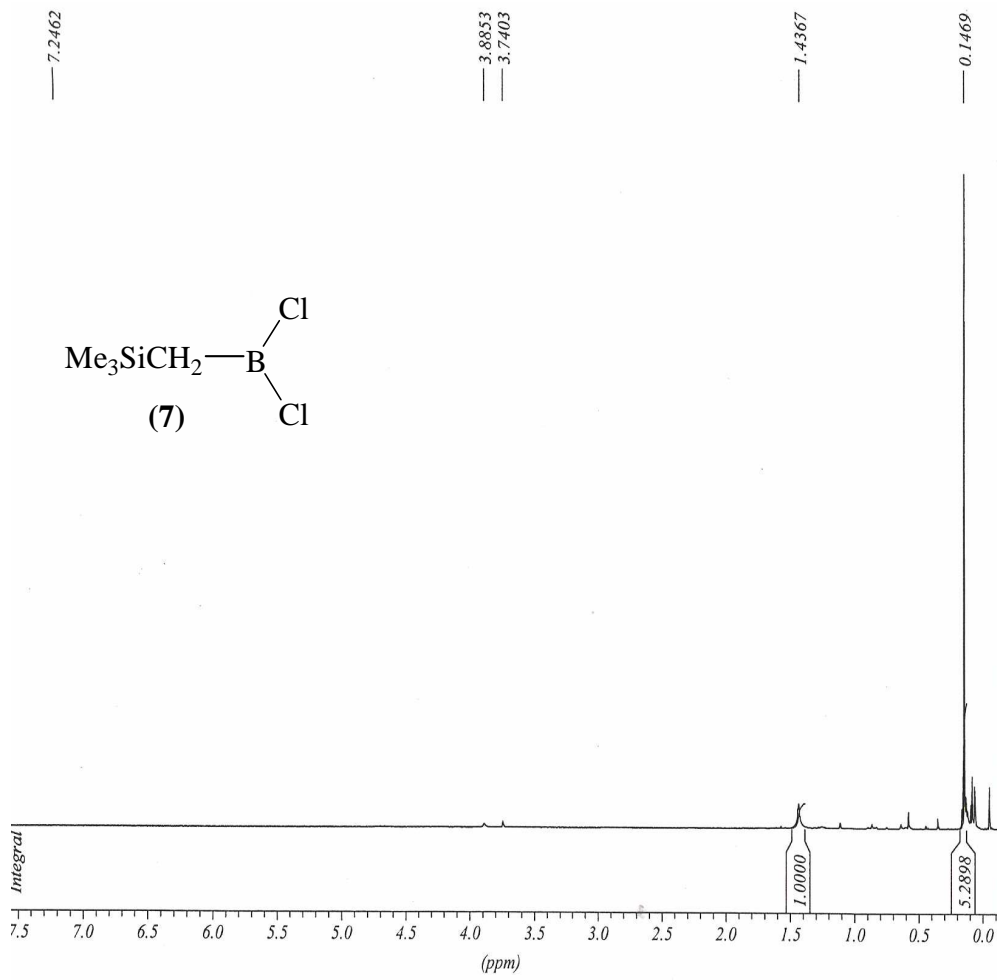


Şekil 4.4. Dimetoksitrimetilsilmetiboranın oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde
(300 MHz) ^1H -NMR-Spektrumu

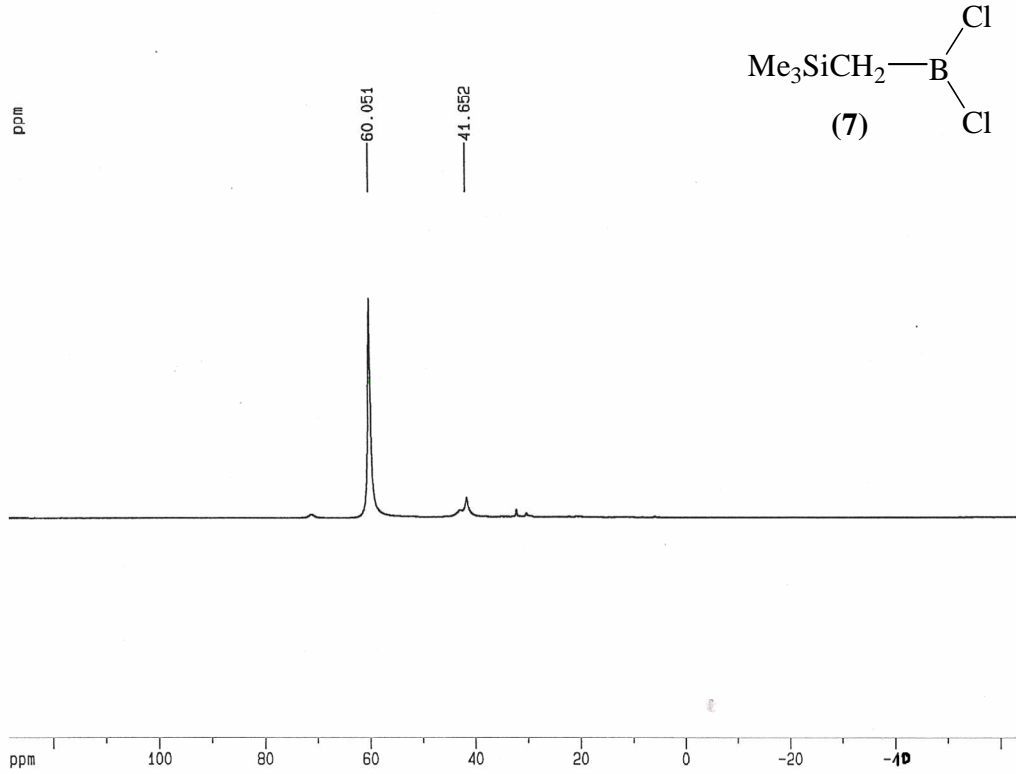
Bileşiğin klorofomda alınan ^{13}C -NMR spektrumunda beklenen C-atomlarının sinyallerinin beklenen yerlerde çıktığı görülmüştür. Buna bağlı olarak alifatik alanda Si atomuna bağlı $-\text{CH}_3$ gruplarındaki C atomları için 0,4 ppm de bir sinyal, B atomuna bağlı metilen grubu için 4,5 ppm de geniş bant şeklinde bir sinyal gözlenmiştir. $-\text{O}(\text{CH}_3)$ grubundaki C atomu için de 51,5 ppm de karakteristik tek sinyal gözlenmiştir.

Alınan ^1H -NMR-Spektrumunda ise 3,5 ppm de $-\text{O}(\text{CH}_3)$ grubunda karbon atomlarına bağlı p-H için tek sinyal gözlenmiştir ki, alifatik alan için karakteristiktir.

4.3. Diklorotrimetilsililmetilboranın sentezi ^1H NMR ve ^{11}B -NMR Spektrumu



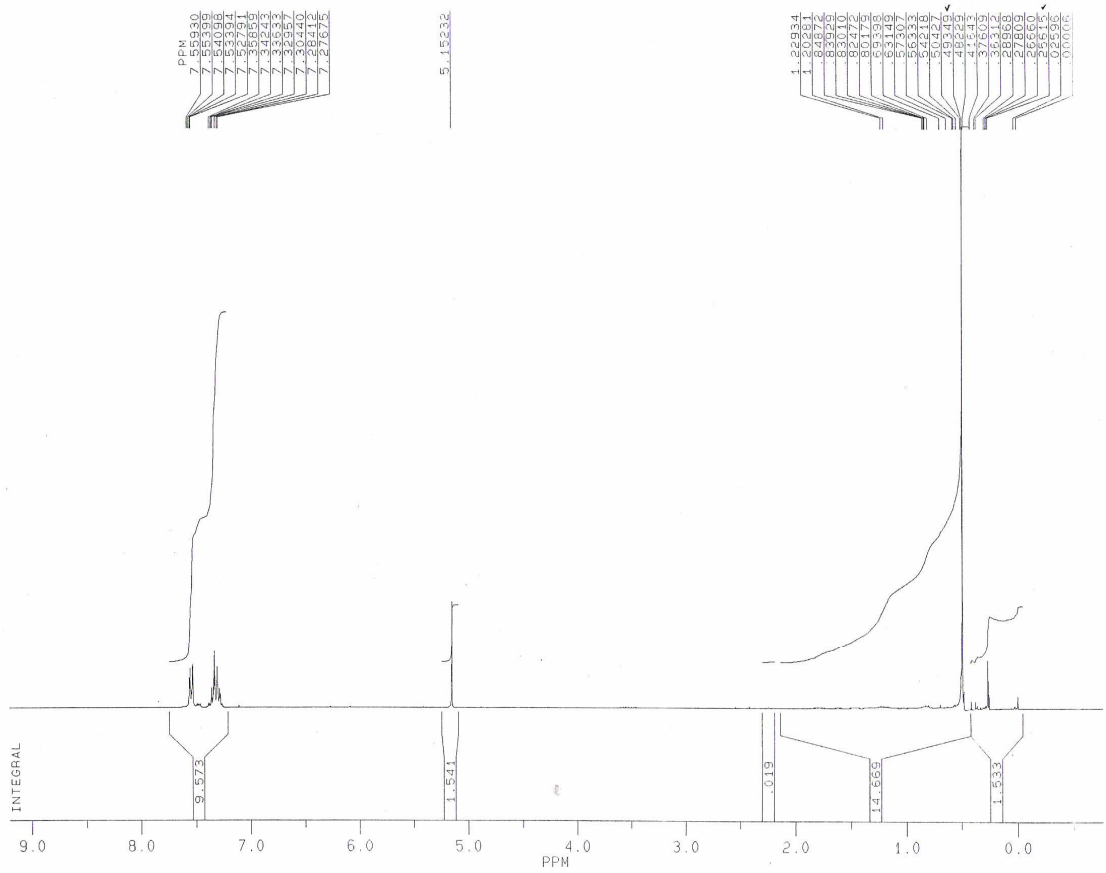
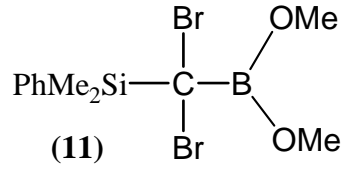
Şekil 4.5. Diklorotrimetilsililmetilboranın oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde (300 MHz) ve ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.6. Diklorotrimetilsilimetilboranın oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde (300 MHz) içerisinde ^{11}B -NMR-Spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 3,5 ppm de $-\text{O}(\text{CH}_3)$ grubuna ait sinyallerinin görülmemesi bileşiğin klorlandığının göstergesidir. Yine Si atomuna bağlı $-\text{CH}_3$ grubu için 0,01 da tek sinyal gözlenmiştir.

^{11}B -NMR spektrumunda 60 ppm de yapıdaki tek bor atomu için bir sinyal gözlenmiştir ki bu da Klor atomlarına bağlı Bor atomu için karakteristiktir.



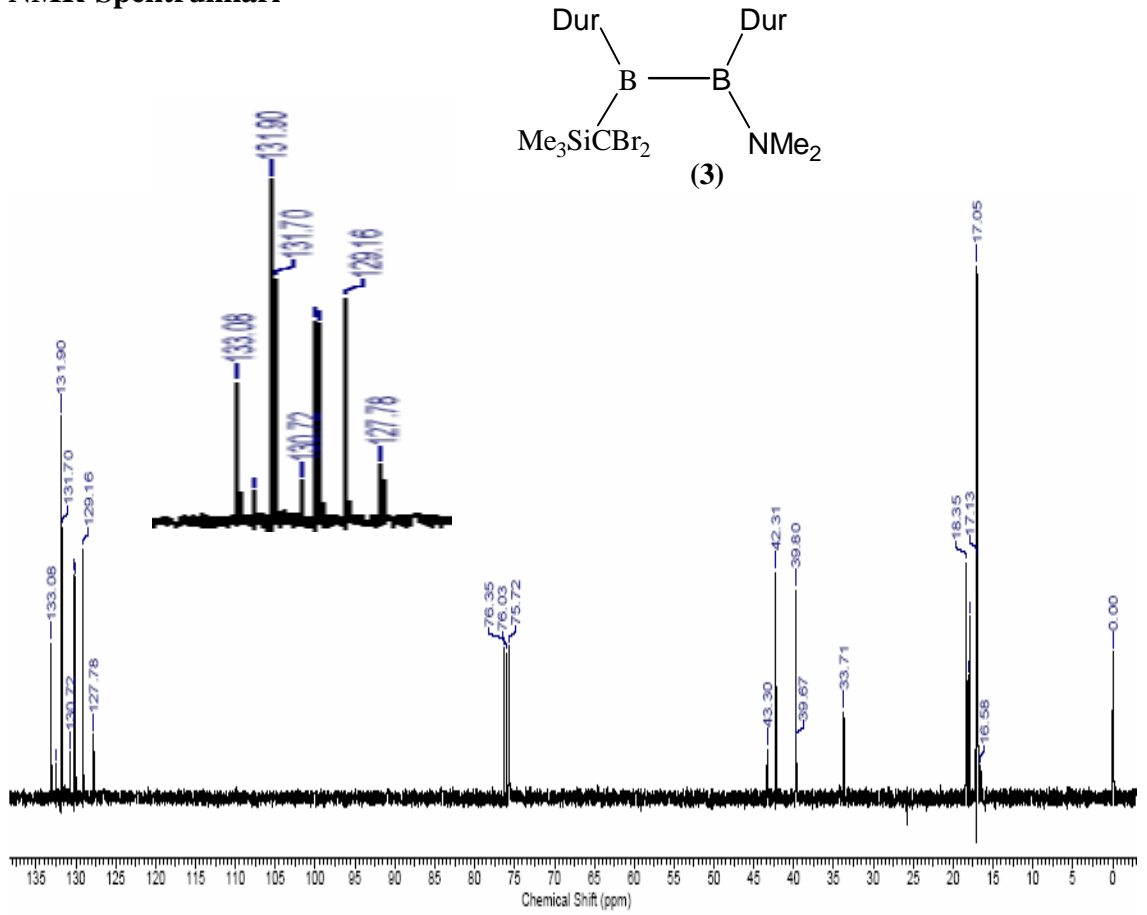
Şekil 4.8. Fenildimetilsilildibrommetildimetoksiboranın oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde (300 MHz) de ^1H -NMR Spektrumu

Bileşiğin klorofomda alınan ^{13}C -NMR spektrumunda C-atomlarının sinyallerinin beklenen yerlerde çıktığı görülmüştür. Buna bağlı olarak alifatik alanda metoksi grubundaki C atomu için 35,2 ppm de tek sinyal gözlenmiştir. Aromatik bölgede

127–135 ppm aralığında gelen 3 sinyal ise –o, -m ve –p konumundaki fenil karbonlarındaki yarılımlar için karakteristiktir.

Alınan ^1H -NMR-Spektrumunda ise 5,15 ppm dimetoksi grubundaki $-\text{CH}_3$ protonları için tek sinyal gözlenmiştir ki, alifatik alan için karakteristiktir. Yine aromatik bölgede gözlenen 7,2–7,5 ppm deki yarılımlar fenil grubu p-H için gözlenen karakteristik sinyalleri ifade eder.

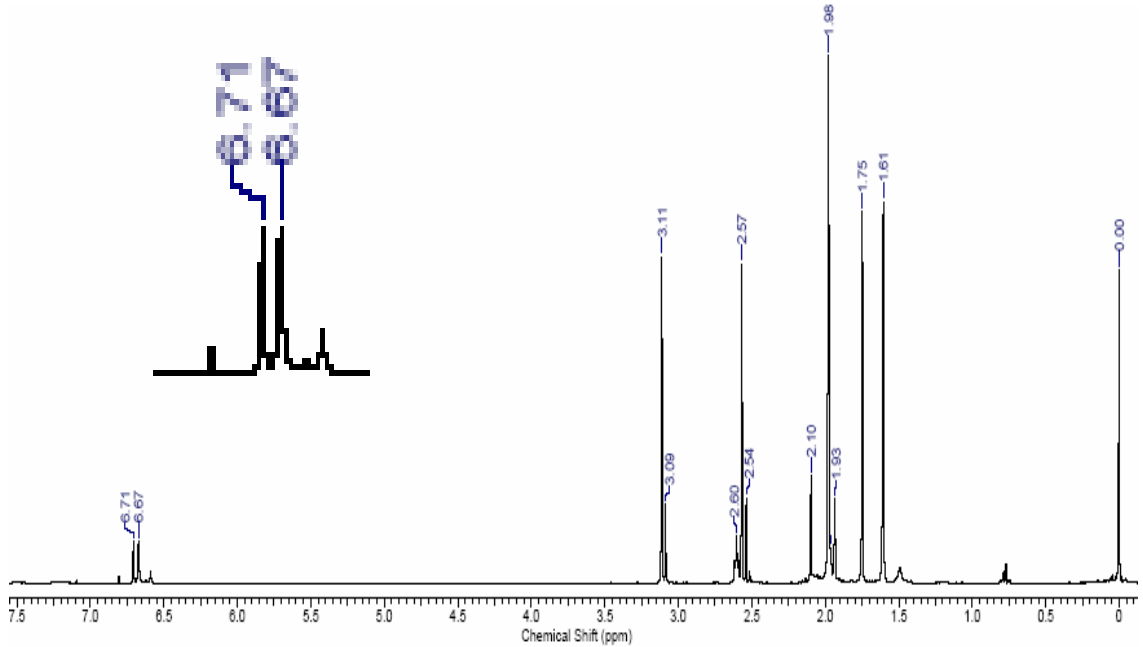
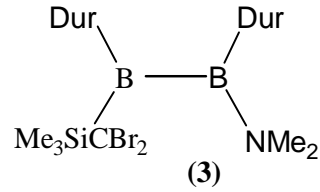
4.5. 1,2-Diduril-1-trimetilsilildibrommetil-2-dimetilaminodiborannın ^{13}C ve ^1H -NMR-Spektrumları



Şekil 4.9. 1,2-Diduril-1-trimetilsilildibrommetil-2-dimetilaminodiborannın oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde (300 MHz) de ^{13}C -NMR Spektrumu

^{13}C -NMR'ına bakıldığında yapının yaklaşık %8 oranında trans konumunda, %72 oranında ise cis konumunda olduğu tahmin edilmektedir. İki kez kristallendirmemize

karşın tamamen uzaklaştırılmamış fakat oranın azaldığı gözlenmiştir. Aromatik bölgede 128–136 ppm arasında bor atomlarına bağlı duril gruplarının C-atomlarının sinyalleri ortaya çıkmışlardır ki, diastereomer durumlarından dolayı altı farklı C-atomuna ait sinyaller gözlenmektedir. Oda koşullarında bor atomlarına bağlı ipso C-atomları gözlenmemektedir. Aynı bölgedeki daha küçük sinyaller ise trans formuna ait olmaları gerekmektedir. Alifatik bölgede ise azot atomuna bağlı diastromer metil gruplarının C-atomları farklı yerlerde 40,8 ve 43,3 ppm ortaya çıkmıştır. Aynı bölgedeki daha küçük sinyaller ise trans formuna aittirler. Duril gruplarındaki metil grupları için dört adet sinyal gözlenmesi gerekmesine rağmen sinyallerin üst üste çakışmasından dolayı, 18,0, 18,2 ve 19,3 ppm de üç sinyal ortaya çıkmıştır. Trimetilsilil grubuna ait C-atomları ise yaklaşık 1,0 ppm de ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.10. 1,2-Diduril-1-trimetilsilildibrommetil-2-dimetilaminodiboranın oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde (300 MHz) de ^1H -NMR Spektrumu

Bu bileşik için karakteristik olan aromatik bölgede 6,5 ve 7 ppm arasında dört sinyal ortaya çıkmıştır ki, bunlardan 6,67 ppm ve 6,71 ppm dekiler kimyasal çevreleri farklı olan duril gruplarının p-H atomlarına aittir. Aynı bölgedeki daha küçük sinyaller ise trans formuna ait olmaları gerekmektedir.

Alifatik bölgede ise azot atomuna bağlı diastromer metil gruplarının H-atomları farklı yerlerde 3,11 ve 2,57 ppm de ortaya çıkmıştır. Aynı bölgedeki daha küçük sinyaller ise trans formuna aittirler. Duril gruplarındaki metil gruplarına ait H-atomları için 1,61–1,75–1,98 ve 2,10 ppm de dört sinyal ortaya çıkmıştır. Trimetilsilil grubuna ait H-atomları ise yaklaşık 0,1 ppm de ortaya çıkmıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızın amacı bor bileşikleri kimyasını zenginleştirmek amaçlı olup reaktivitesi yüksek basit yapılı bor elektrofillerini sentezleyebilmektir. Bu bileşikler yeni düzlemsel-tetra koordineli bor bileşiklerinin eldeleri için çıkış maddeleri oldukları gibi siklobor ve ya bisiklobor bileşiklerinin de çıkış maddeleri durumundadırlar. Bor polihedrallerine geçiş için bor elektrofillerinin sentezlenip siklobor ve bisiklobor bileşikleriyle reaksiyonlar sonucu bor polihedrallerine veya yapıda bor sayısı fazla olan yapılara geçmek mümkündür.

Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalarımızda çeşitli bor elektrofilleri olarak bis(dimetilamino)trimetilsililmetilboran, bis(dimetoksi)trimetilsililmetilboran, Fenildimetilsilildibrommetildimetoksiborat gibi monomer bor elektrofilleri ile 1,2-Diduril-1-trimetilsilildibrommetil-2-dimetilaminodiboranın sentezlendikten sonra; ^{13}C -NMR, ^1H -NMR ve ^{11}B -NMR spektrumları alınarak spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Eldeki verilerden istenilen bor elektrofillerin sentezlendiği görüldü. Elektrofilik bor bileşiklerinin oksijen ve neme karşı çok duyarlı olması, sarf malzemelerin bazılarının yurtdışından geç gelmesi çalışmaları sınırlayan etkenler olmuştur. Bunun yanı sıra elde edilen verim istenilen düzeyde olmuştur.

KAYNAKLAR:

- [1] Greenwood, N.N., Boron, Pergamon Press, Oxford, (1975), p.327 ; also as Chap. 11 in Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.1 Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [2] Matkovich, V.I., (ed.), "Boron and Refractory Borides, Springer-Verlag", Berlin., p. 656, (1977).
- [3] Gmelin, "Handbook of Inorganic Chemistry, Boron Supplement", Vol.2, Elemental Boron, Boron Carbides, (1981) , p. 242.
- [4] Chem 211-Rewiew Section.BF₃ MO Theory and Hybridization in BF₃,
[<http://www.chem.queensu.ca/programs/ug/2005/chem211/2005/LectureNotes/MO Theory- Polyatomics2.ppt>], Eriřim Tarihi: 28.06.2007
- [5] Mark R. Leach 1999-2007. The Chemogenesis Web Book,,Diatomic Species by MO Theory [http://www.meta-synthesis.com/webbook/39_diatomics/diatomics.html], Eriřim Tarihi: 28.06.2007
- [6] (W. N. Lipscomb, Boron Hydrides, W. A. Benjamin, New York, 1963).
- [7] ETİ Holdin A.ř. Genel M¼d¼rl¼ę¼ "Bor Karb¼r ¼n Fizibilite Et¼d¼"Mayıs 2003, Ankara, [<http://www.kutso.org.tr/dosyalar/yatirim/borkarbur.doc>], Eriřim Tarihi: 02.07.2007
- [8] R. Kniep, H. G. Will, I. Boy, C. R¼hr, Angew. Chem. **1997**, *109*, 1052–1054; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1997**, *36*, 1013–1014.
- [9] I. Boy, F. Stowasser, G. Sch¼fer, R. Kniep, Chem. Eur. J. **2001**, *7*, 834–839.
- [10] R. Kniep, G. G¼tzel, B. Eisenmann, C. R¼hr, M. Asbrand, M. Kizilyalli, Angew. Chem. **1994**, *106*, 791–793; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1994**, *33*, 749–751.
- [11] Coddington, J. M. and Taylor, M. J., J. Coord. Chem., (1989), *20*, p. 27-38
- [12] Kocakuřak, S., Akçay, K., Ayok, T. , K¼roęlu, J., Savaşçı, T. ve Tolun, R., "Akışkan Yatakta Bor Oksit ¼retim Teknolojisinin Geliřtirilmesi", T¼bitak Araştırma Merkezi, Rapor No:KM 323, (1998)
- [13] D. Mootz, M. Steffen, Acta Crystallogr. Sect. B, B37(1981) 1110

- [14] K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, Thomas Nelson & Sons, London, (1971)
- [15] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 1-66.
- [16] H. V. R. Dias and P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**
- [17] Niedenzu, K., Dawson, J.W., 1965, *Boron-Nitrogen Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Chap. III.
- [18] Greenwood, N.N., Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, 2001, Butterworth Heinemann Publish., Second Edition, Oxford, Chap. 6.
- [19] Huheey, J.E., *Inorganic Chemistry*, Second Edition, Harper and Row Publishers, 1978, New York.)
- [20] Özkar, S., Tunalı, N., 1993, *Anorganik Kimya*, Ankara
- [21] Paciorek, K.J.L., Kratzer, R.H., 1988, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 9(7-8), 993-1000.
- [22] Paine, R.T., Narula, C.K., 1990, *Chem. Rev.*, 90, 73-91.
- [23] Hamilton, E.J.M., and et al., 1993, *Science*, 260, 659-661
- [24] Rice, R.W., 1983, *Ceramic Bulletin*, 62(8), 889-892.
- [25] Narula, C.K. and et al., 1987, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5556-5557.50
- [26] (H.Nöth, H. Schick, W. Meister, *Organometallic Chemistry*, 1, 401 (1964).
- [27] Testay Ablelom, "Synthese und reaktionen von Benzo-1,2-diborolan-Derivaten", Dissertation, Philipps University, Marburg, (1997)

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Funda AKPULAT
Doğum Yeri ve Tarihi : D.Bakır, 14/05/1978

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Dicle Üni. Eğitim Fak. Kimya Öğr.
1994-
Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üni. Fen Bil. Ens. Kimya
Anabilim Dalı 2004–2007
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- a) Yayınlar
 - SCI
 - Diğer
- b) Bildiriler
 - Uluslararası
 - Ulusal
- c) Katıldığı Projeler

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : 2002-2007 Milli Eğitim Müdürlüğü

İLETİŞİM

E-posta Adresi : funda_akpulat@hotmail.com
Tarih : 2004