

ALTERNATİF BOR BİLEŞİKLERİ

A.Orhan GÖRGÜLÜ ve Mustafa ARSLAN

Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ

ÖZET

Bor bileşikleri içerisinde önemli bir bileşik grubu da borazindir. Borazın, borun azot ile yaptığı ve aralarında konjuge çift bağın bulunduğu halkalı yapıya sahip bir bileşiktir. Borazınlar endüstri bakımından önemli bileşiklerdir. Özellikle seramik, fiber optik ve ateş tuğlası yapımında kullanıldığı gibi bor nitrüre (BN) geçiş maddesi olarak da kullanılmaktadır. Borazın türevleri değişik sıcaklık ve basınç uygulamaları ile polimerleşmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda (1200°C) ise bor nitrüre dönüşmektedir. Bor nitrür ise ticari önemi sahip bir maddedir.

Bölümümüzde gerçekleştirilen bir çalışmada, borazın ($B_3N_3H_3$), B-trikloroborazın ($B_3N_3H_3Cl_3$) ve N-trimetilborazın [$B_3N_3(CH_3)_3H_3$] sentezlendikten sonra, IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Borazınların hava ve neme karşı duyarlı olması, şartların çok elverişli olmaması çalışmalarını sınırlayan etkenler olmuştur. Daha ileri düzeydeki araştırmalara devam edilmelidir.

Anahtar kelimeler: Borazınlar, B-trikloroborazın, N-trimetilborazın

ALTERNATE BORON COMPOUNDS

ABSTRACT

Boron and boron compounds are very important for industry and also our country. One group of these compounds is borazines. Borazines are used for the producing of ceramic an optic fiber, transition agent to BN (boronnitride).

In an study at our department, borazine ($B_3N_3H_6$) was obtained from the reaction of sodium boronhydride ($NaBH_4$) with ammonium sulfate [$(NH_4)_2SO_4$] in tetraglyme solution at 135°C and 2-5 torr of pressure. B-trichloroborazine [$(-BCl-NH-)_3$] was synthesized from the borontrichloride and ammonium chloride. N-trimethylborazine [$(-BH-NCH_3-)_3$] was prepared from methylammonium chloride and sodium boronhydride in either ether or THF. Final products were characterized by using the IR and elemental analysis techniques.

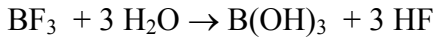
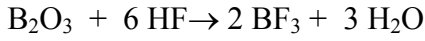
Keywords: Borazines, B-trichloroborazine, N-trimethylborazine

Giriş

Bor ve bileşiklerinin çok değişik alanlarda kullanılması, dünya bor rezervlerinin önemli bir bölümünün Türkiye’de yer almasından dolayı, ileri teknoloji malzemelerinin hammaddesi olan bor bileşikleri üzerinde daha fazla çalışma yapılmasını gerektirmektedir.

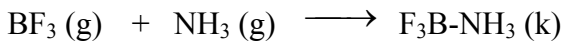
Bor, yoğunluğu 2.34 g/cm^3 olan, 2100 ile 2200°C arasında eriyen ve bu erimiş kütle soğutulduğunda çok sert ve kırılğan bir ürünün elde edildiği bir elementtir. Oda sıcaklığında zayıf bir iletken olmasına rağmen sıcaklık arttırıldığında iletkenliği de çok artar. Borun bu özelliği metallerin tam aksinedir. Sıvı bor 2550°C ’de kaynar. Bor havada ısıtılırsa, yeşil alevle yanarak bor oksit (B_2O_3) meydana gelir.

Bor oksidin hidrojen florür ile reaksiyonundan bor florür elde edilir. Elde edilen bor florür suda hidroliz olur.

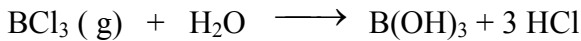


Bor florür halojen tuzlarının aksine bir asit florürü, bor oksidin florürü gibi hareket etmektedir. Böyle bir reaksiyon, bor elementinin ametal özellik gösteren bir element olarak kabul edilmesini sağlamaktadır.

Borun elektronegatifliği yüksek olan azot, oksijen ve halojenler gibi elementlerle yaptığı bileşikler önemlidir. Bor halojenürlerle BX_3 molekülünü oluşturur. Bu bileşikler Lewis asidi olarak davranırlar.

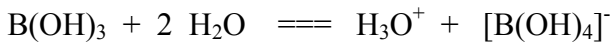


Bor halojenürler hidroliz olurlar.



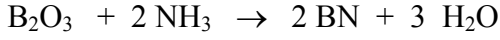
Bor halojenürler alkolde benzer şekilde solvoliz olurlar. Borun bağlandığı halojenür atomunun yarı çapı büyüdükçe solvoliz yatkınlığı artar.

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 alkolle reaksiyona girerek borat esterlerini oluşturur. Su çekici olması nedeniyle sülfürik asit, reaksiyonun ürünler yönüne kaymasını sağlar.

Bor azot ile reaksiyon vermeye yatkındır en basit azotlu bileşiği olan bor nitrür (BN), bor oksidin B_2O_3 amonyakla yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir.



Norbid adı verilen borkarbür B_4C çok sert bir madde olup zımpara taşı olarak kullanılır. Bu, bor ile karbonun elektrikli fırında muamele edilmesi ile elde edilir.

Borun aşırı asidik oksitleri, bazı metallerin lehimlenmesinde, lehimden önce oksit tabakasının temizlenmesinde kullanılır.

Borun, hidrojen ile birçok hidrobora serisi elde edilir. Bununla beraber BH_3 serisi henüz elde olunmamakla beraber, B_2H_6 , B_4H_{10} , B_6H_{10} , B_5H_{11} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ gibi birçok serileri 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, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ise katıdır. Boranlar B_nH_{n+4} 'ü dayanıklıdır. Bu bileşiklerin bazı türevleri turbo jet ve roket motorlarında çok yüksek enerji sağlayan yakıtlar olarak kullanılır.

Kimya laboratuvarlarında kullanılan cam malzemelerin çoğu pyrex camdan imal edilmektedir. Pyrex cam imalatında bor silikat halindeki bor bileşikleri kullanılmaktadır. Bor bileşikleri modern seramik teknolojisinde ve polimer kimyasında da önemli bir yer tutmaktadır. Seramik yapımında kullanılan bor bileşikleri, özellikle bor nitrid oldukça önemlidir.

Bor bileşiklerinin polimerleri ise, farklı maddelerle reaksiyona sokulan borun monomeri sentezlendikten sonra polimerleştirilmesi ile elde edilmektedir.

Literatürde daha çok borun alkenli polimerlerine ve bor bileşiklerinin kendisiyle oluşturduğu polimerlere rastlanmaktadır^[1]. Bor ayrıca fosfor, kükürt ve silisyum ile de çeşitli lineer ve halkalı bileşikler vermektedir.

Bor bileşiklerinin titanyum ve kadmiyum gibi bazı geçiş metalleri ile verdikleri kompleksler de mevcuttur^[2].

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 ve trimerik fosfazendir. Bu özelliği dolayısı ile üzerinde çalışmalarının çokça yapıldığı ilginç bir konu olmuştur.

Borazin bileşiklerinin organometal bileşiklerinde olduğu gibi sistematik bir adlandırma şekli yoktur. Fakat genel olarak ilk önce bor atomu üzerindeki, daha sonra azot

atomu üzerindeki süstitüentler söylenerek sonuna borazin kelimesi getirilerek adlandırılır. Örneğin B-trikloro-N-trimetilborazin (B-Cl-NCH₃-)₃ gibi.

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 ^[3].

Daha sonraki çalışmalarda Niberg ve Bolz, Stock'un gerçekleştirdiği reaksiyonda, sıcaklığın borazinin verimini artırdığını keşfettiler. Reaksiyon süresinin verime etkisi direkt olarak görülmemektedir. Fakat katı yan ürünün hidrojen çekmesinden dolayı reaksiyonun hızını ürünler yönüne kaydırmaktadır. Ayrıca Niberg ve Bolz reaksiyon şartlarına bağlı olarak H₂B-NH₂ (Borazin reaksiyonunda ara ürün)'nin belirli bir miktarının (BH-NH)_x dönüşümsüz olarak polimerleştiğini tespit etmişlerdir ^[3].

Borazin oluşumu için diboran ve amonyağın yüksek sıcaklıkta hızlı bir şekilde ısıtılırken reaksiyona basıncın etkisi üzerinde durulmamıştır. Stock, Pohland, Wiberg ve Bolz reaksiyonu 1 atm' de gerçekleştirmişlerdir.

Schlesener ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda basıncın artması ile verimin de, arttığını tespit etmişlerdir ^[3].Yapılan çalışmalarla amonyağın fazlasının verimi düşürdüğü anlaşılmıştır. Daha sonraki çalışmalar 1 atm'de 250°C civarlarında 1:2 mol oranında diboranın ve amonyağın hızlıca ısıtılmasıyla yaklaşık % 50 verimle borazin elde edilmiştir.

Borazinin Yapısı ve Özellikleri

Borazin renksiz bir sıvıdır. Elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle tayin edilebilen molekül formülü B₃N₃H₆ dır. Borazindeki tekli bağların uzunluğu 1.54 Å°, çift bağların uzunluğu 1.36 Å°dır. Dipol momentleri 0.67 Debye'dir. Borazin ve benzenin fiziksel sabitlerini karşılaştırdığımızda dikkat çeken bir benzerlik vardır. Bu özellikler karşılaştırmalı olarak Tablo 1'de verilmiştir ^[4].

Tablo 1. Borazin ve benzenin fiziksel özelliklerin karşılaştırılması

Özellikler	Borazin	Benzen
Molekül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	80.5	78.1
Kaynama noktası (°C)	55	80
Erime noktası (°C)	-57	-60
Kaynama noktasında sıvı yoğunluğu (g/cm ³)	0.81	0.81
Erime noktasında kristal yoğunluğu (g/cm ³)	1.00	1.01
Yüzey gerilimi (dyn/cm)	31.1	31.0

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 borazin ve benzenin kimyasal özellikleri birbirinden tamamen farklıdır. Örneğin; borazin HCl ile bor atomu üzerinden reaksiyona girerek B-trikloroborazini verdiği halde, benzen HCl ile reaksiyon vermez. Yine borazin Br₂ ile B-tribromoborazin 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 bağı zayıflatır ve elektronegatiflik farkından dolayı elektropozitif süstitüentlerin azot atomuna, elektronegatif süstitüentlerin ise bor atomuna saldırdığı görülür [5].

Oda sıcaklığında sıvı borazin uzun süre saklandığından herhangi bir sebep olmaksızın patladığı görülmüştür. 340°C'de borazinin prolizi incelediğinde yüksek halkalı bor-azot bileşiklerinin oluşturduğu gözlenmiştir. Bu bileşikler ise naftalin ve bifenilin analogudur.

Borazin oda sıcaklığında oksijen ile reaksiyon vermez. Bir elektrik arkında oksijen ile patlar. Borazin suda bozunur. B-trihidroksiborazin (B-OH₃)₃ olduğu iddia edilmiş fakat böyle bir bileşiğin izolasyonu ve karakterizasyonu gerçekleştirilememiştir.

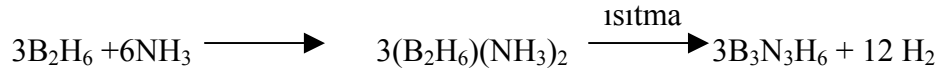
Borazin Sentezi

Borazin sentezinde kondenzasyon reaksiyonunun kullanımı bor hidrürün elde edilmesindeki zorluklardan dolayı başlangıçta pek fazla tercih edilmemiştir. Bununla beraber daha uygun hazırlama teknikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Önce metal hidroboratlar borhidrür kaynağı olarak kullanılırken daha sonraları NH₃ yerine NH₄Cl (amonyum klorür) kullanılmıştır. Reaksiyon ortamı olarak da susuz eter çözültisi kullanılmıştır [6].

Borazin sentezinde kullanılan metotlar aşağıda verilmiştir.

1. Stock ve Pohland Sentezi

Borazin, ilk olarak aşağıdaki reaksiyona göre Stock tarafından diboranın amonyak ile ısıtılmasıyla sentezledi.

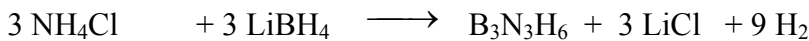


2. Brown - Laubengayer Sentezi

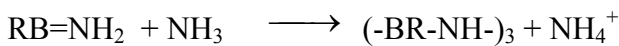
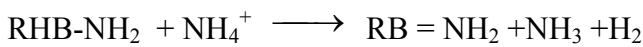
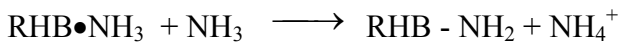
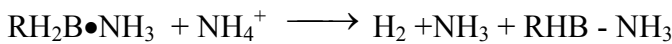
Borazin hazırlanmasında en önemli gelişme, Brown ve Laubengayer tarafından yeni bir metodun bulunması ile olmuştur. Bu yolla NH₄Cl, BCl₃ ile klorbenzende reaksiyona sokulmakta ve B-trikloroborazin elde edilmektedir. Daha sonra ise LiBH₄ veya NaBH₄ ile kolaylıkla indirgenerek borazin elde edilmektedir.



Benzer bir elde ediliş reaksiyonu da şöyledir.



Yukarıdaki sentez reaksiyonlarında borazin oluşma mekanizması daha henüz tam olarak belirlenememekle beraber aşağıdaki mekanizma öngörülmüştür.



Borazin reaksiyonlarına ait mekanizma çalışmaları son derece zordur. Borazin 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.

Elde edilen katılma ürünlerinin termal olarak bozunmaları mümkündür ve şu üç yoldan birisiyle gerçekleşebilir.

1. Borazin halka sistemi korunurken HX ayrılır. Bununla beraber katılma ve ayrılmanın stereokimyasal mekanizması farklıdır.

2. Borazine metanol ilave edilerek proliz edilirse borazin halkası korunur. Fakat B-H değişimiyle B-trimetoksi borazin elde edilir.

3. H₂O ile proliz edilirse, borazin halkasının önemli ölçüde bozunduğu görülmüştür.

Brown ve Laubengayer tarafından gerçekleştirilen diğer bir metot da pyrex bir borunun ortasına amonyum klorür konulmuş ve ısıtıldıktan sonra azot gazıyla beraber bortriklorür (BCl₃) gazı geçirilerek pyrex borunun soğuk kısımlarında beyaz kristaller halinde B-trikloroborazinin elde edilmiştir [7].

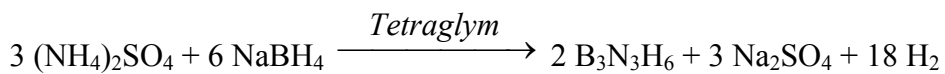
Elde edilen B-trikloroborazinin erime noktası 84.5°C, molekül ağırlığı 183.9 g/mol'dur. Susuz benzen, sikloheksan, karbon disülfür, karbon tetraklorür, kloroform, dietileter ve klorbenzende çözünen bileşik piridin ve nitro benzende çözünmemektedir.

3. Wideman ve Sneddon Sentezi

Wideman ve Sneddon 1994 yılında borazini daha önceki sentezlerden farklı olarak laboratuvar şartlarında daha yüksek verimle elde etmişlerdir. Bu sentezde iki farklı yol ve metaryal kullanılmıştır [8].

I.Yol

İlk olarak sodyum bor hidrür (NaBH₄) ve amonyum sülfat (NH₄SO₄) tetraglym çözeltisi içerisinde kaynatılmış ve meydana gelen borazin sıvı azot tuzaklarında tutulmuştur. Oluşan ürünün havada bozunmasını engellemek için azot atmosferi kullanılmıştır.

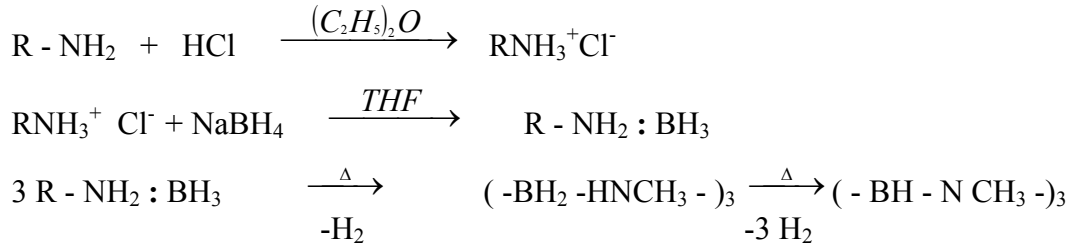


II.Yol

Amonyak ve bor hidrürün reaksiyonu sonucu oluşan aminoboranın ($H_3N \bullet BH_3$), sodyum bor hidrür ($NaBH_4$) ile tetraglym çözeltilisinde azot atmosferinde kaynatılarak borazin elde edilmiş ve sıvı azot tuzaklarında tutulmuştur.

4. Schaeffer - Anderson Sentezi

Bu yöntemle bir primer amin tuzundan çıkılarak THF' li ortamda oda şartlarında 3 saat ısıtılarak öncelikle bir organoboran bileşiği elde edilir ^[9]. Bu bir ara bileşiktir. Bu organoboran bileşiği daha sonra ortamdan alınır ve önce 100 °C'de, daha sonra 200 °C'de ısıtılarak azot üzerinden süstitüe olmuş borazin bileşiği elde edilir ^[6].



Bölümümüzde gerçekleştirilen bir çalışmada ^[10,11] borazin, B-trikloroborazin ve N-trimetilborazin sentezlendikten sonra, IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Borazinlerin hava ve neme karşı duyarlı olması çalışmalarını sınırlayan en önemli etkenler olmuştur.

Borazin ve Borazin Bileşiklerinin Kullanıldığı Yerler

Borazinin prolizinde bor nitrür bileşikleri oluşur. Bor nitrür karbon C_2 molekülü ile izoelektroniktir. Bu nedenle katı haldeki bor nitrürün yapısı ve katı haldeki karbon arasında büyük benzerlikler vardır. Laboratuvar şartlarında bor nitrür grafit yapısındadır. Grafit de birbirini izleyen düzlemlerdeki karbon atomları çapraz konumdadırlar. Bor nitrürde 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. Makinelerin hareket eden parçaları arasındaki sürtünmeyi azaltmak amacıyla kaydırıcı olarak kullanılır. Grafit elektriği iyi iletmediği halde bor nitrür yalıtkandır. Bu farklılığın nedeni; P orbitallerinin oluşturduğu değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığının bor nitrürde büyük olmasıdır.

Yüksek basınç (60 k.bar) 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, bu nedenle aşındırıcı zımpara ve taşlarla, kesici aletlerin yapımında kullanılır. Elmas kullanıldığında karbürlerin oluşmasının istenmediği hallerde aşındırıcı olarak bor nitrür kullanılır ^[12].

Ayrıca çeşitli borazin bileşiklerinden çıkılarak elde edilen bor nitrür bileşikleri çeşitli seramik malzemeleri ve ateş tuğlası yapımı ile fiber optik üretiminde kullanılmaktadır ^[13-17]. Özellikle seramik üretiminde bu bileşiklerden geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Ayrıca bor-azot bağlı bileşikler uzay teknolojisine de girmiştir. Bugün bilgisayar teknolojisinin bu kadar gelişmesi ve elektronik aletlerin oldukça küçülmesinde bor bileşiklerinin de katkısı vardır.

Kaynaklar

- [1] Lynch, A.T., Sneddon, L.G., 1989,. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 6201-6209.
- [2] Koch, H.J., Roesky, H.W., 1992, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 31, 598 -599
- [3] Niedenzu, K., Dawson, J.W., 1965, *Boron-Nitrogen Compounds*, Springer-Werlag, Berlin, Chap. III.
- [4] Greenwood, N.N., Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, 2001, Butterworth Heinemann Publish., Second Edition, Oxford, Chap. 6.
- [5] Huheey, J.E., *Inorganic Chemistry*, Second Edition, Harper and Row Publishers, 1978, New York.
- [6] Schaeffer, G.W., Anderson, E.R., 1949, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2143.
- [7] Brown, C.A., Laubengayer, A.W., 1955, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3699-3700.
- [8] Wideman, T., Sneddon, L.G., 1995, *Inorg. Chem.*, 34, 1002-1003.
- [9] Nöth, H., Beyer, H., 1960, *Chem. Ber.*, 93, 928.
- [10] Görgülü A. O., Arslan, M., Aslan, F., Öztürk A.İ., 1998, *12. Ulusal Kimya Kongresi*, Edirne.
- [11] Görgülü A. O., Arslan, M., 2003, The synthesis of borazines and derivatives, *F.Ü.Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(3) (Kabul edildi).
- [12] Özkar, S., Tunali, N., 1993, *Anorganik Kimya*, Ankara.
- [13] Paciorek, K.J.L., Kratzer, R.H., 1988, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 9(7-8), 993-1000.
- [14] Paine, R.T., Narula, C.K., 1990, *Chem. Rev.*, 90, 73-91.
- [15] Hamilton, E.J.M., and et all., 1993, *Science*, 260, 659-661.
- [16] Rice, R.W., 1983, *Ceramic Bulletin*, 62(8), 889-892.
- [17] Narula, C.K. and et all., 1987, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5556-5557.