

66934

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BORAZİN VE BAZI BORAZİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ

A.ORHAN GÖRGÜLÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ

1997

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BORAZİN VE BAZI BORAZİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ

A. ORHAN GÖRGÜLÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez tarihinde, aşağıda belirtilen jüri tarafından oy birliği /
oy çokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

İMZA

İMZA

İMZA

DANIŞMAN

Doç. Dr. Mustafa ARSLAN

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****BAZI BORAZİN VE BORAZİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ****A. Orhan GÖRGÜLÜ****Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Anabilim Dalı****1997 : Sayfa : 54**

Borazin, borun azot ile yaptığı halkalı yapıya sahip bir bileşiktir. Bor ile azot arasında konjüge çift bağ vardır. Bu bakımdan benzenin inorganik analogudur. Fiziksel ve yapısal özellikleri benzene benzer, ancak kimyasal olarak daha aktıdır. Borazinler, teknolojik önemi olan BN (bor nitrür)' e geçiş bileşiği olarak, seramik ve fiber optik yapımında kullanılan önemli bir bileşik grubudur.. dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 60' ının Türkiye' de bulunması bor ve bor bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaştırılmasını gerektirmektedir.

Yapılan bu çalışmada literatürde yer alan borazin elde etme metotları dikkate alınarak borazin ($B_3N_3H_6$) sentezlendi. Ayrıca B-trikloroborazin ($B_3Cl_3N_3H_3$) ve N-trimetilborazin [$B_3N_3(CH_3)_3H_3$] elde edildi. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler : Borazinler, B-trikloroborazin, N-trimetilborazin

SUMMARY**Master Thesis****THE SYNTHESIS OF SOME BORAZINES AND DERIVATES****Fırat University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Department of Chemistry****1997 : Page : 54**

Borazines is a compound that boron combines with nitrogen as ring system. There are conjugative double bond between boron and nitrogen. Thus, borazine, the inorganic analogue of benzene, is similar in physical properties and structure but chemically much more reactive the prototype of aromatic system. Borazines are used as the transition compound to BN, which has technologic important, and in the producing of ceramic and fiber optic. Türkiye has approximately 60 % of boron reserved of the World. For these reason. The studies on the boron and boron compounds must be increased.

In this study, borazine ($B_3N_3H_6$) was synthesized according to literature procedures. In additon, B-trichloroborazine ($B_3Cl_3N_3H_3$) and N-trimethylborazine [$B_3N_3(CH_3)_3H_3$] were obtained. Reaction products were characterized by using IR and elementel analysis techniques.

Key Words : Borazine. B-trichloroborazine, N- trimethylborazine

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgilerini esirgemeyen bilgi ve hoş görülerinden yararlandığım sayın hocam Doç. Dr. Mustafa ARSLAN' a hayat boyu saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Misir AHMETZADE' ye teşekkürü bir borç bilirim.

A. Orhan GÖRGÜLÜ

İÇİNDEKİLER

Sayfa NO

	ÖZET -----	III
	SUMMARY -----	IV
	TEŞEKKÜR -----	V
	İÇİNDEKİLER -----	VI
	ŞEKİLLERİN LİSTESİ -----	IX
	TABLoların LİSTESİ -----	XI
1.	GİRİŞ-----	1
2.	BORAZINLER-----	5
2.1.	Borazinin Yapısı ve Özellikleri -----	7
2.2.	Borazin Sentezi -----	9
2.2.1.	Stock ve Pohland Sentezi -----	10
2.2.2.	Brown - Laubengayer Sentezi -----	10
2.2.3.	Wideman ve Sneddon Sentezi -----	12
2.2.4.	Schaeffer - Anderson Sentezi -----	13
2.3.	Borazin Reaksiyonları -----	13
2.3.1.	Simetrik Sübstitüe Borazinleri -----	13
2.3.1.1.	Kondenzasyon Reaksiyonuyla Sübstitüe Borazinlerin Elde Edilmesi -----	13
2.3.1.1.1.	Borhidrür ve Aminlerin Kondenzasyonu.-----	14
2.3.1.1.2.	Amonyak ve Aminlerle Organoboranların Kondenzasyonu -----	15

2.3.1.1.4.	Amino Boranların Kondenzasyonu. -----	17
2.3.1.2	Borazin Halkasının Yer Değiştirme Reaksiyonları -----	18
2.3.1.2.1.	B-H Bağının Süstitüsüyonu -----	18
2.3.1.2.2.	B-X Bağının Süstitüsüyonu -----	18
2.3.1.2.2.1.	Halojenin Hidrojenle Yer Değiştirmesi -----	18
2.3.1.2.2.2.	Halojenin Diğer Bir Halojenle Yer Değiştirmesi -----	19
2.3.1.2.3.	B - Alkilleme ve Arilleme -----	19
2.3.1.2.4.	Aminoliz -----	20
2.3.1.2.5.	Metal Tuzlarıyla Metatez Reaksiyonları -----	21
2.3.1.2.6.	B - Halojenoborazinlerin Diğer Bazı Reaksiyonları -----	21
2.3.2.	Asimetrik Süstitüe Borazinler -----	22
2.4.	Poli ve Polimerik Borazinler -----	24
2.5.	Borazinin Fizikokimyasal Özellikleri -----	28
2.6.	Borazinin Spektral Özellikleri -----	30
2.7.	Borazin ve Borazin Bileşiklerinin Kullanıldığı Yerler -----	34
3.	METERYAL ve METOD -----	36
3.1.	Kullanılan Araç ve Gereçler -----	36
3.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler -----	36
3.3.	Spektrumlar -----	37
3.4.	Çözücülerin Saflaştırılması -----	37
3.4.1.	Mutlak Dietil Eter -----	37
3.4.2	Mutlak Etil Alkol -----	38
3.4.3.	Tetraglym -----	38
3.4.4.	Tetrahidrofuran (THF) -----	39

3.4.5.	Piridin -----	39
3.4.6.	Kloroform -----	40
3.5.	Reaktiflerin Sentezi -----	40
3.5.1.	Hidrojen Klorür Gazı Eldesi -----	40
3.5.1.1	Derişik Sülfürik Asit ve Amonyum Klorür' den -----	40
3.5.1.2	Derişik Sülfürik Asit ve Derişik Hidroklorik Asit' den -----	40
3.5.1.3	Der. H ₂ SO ₄ , NaCl' den -----	41
3.5.2	Metil Amin Hidrojen Klorür Sentezi -----	42
3.6.	Borazinlerin Sentezleri -----	43
3.6.1.	NaBH ₄ ve (NH ₄) ₂ SO ₄ den B ₃ N ₃ H ₆ nın Sentezi -----	43
3.6.2.	N - Trimetilborazinin Sentezi -----	43
3.6.3.	B - Trikloroborazinin Sentezi -----	44
4.	Bulgular ve Tartışma -----	46
4.1.	NaBH ₄ ve (NH ₄) ₂ SO ₄ den B ₃ N ₃ H ₆ nın Karakterizasyonu -----	46
4.2.	B - Trikloroborazinin Karakterizasyonu-----	48
4.3.	N - Trimetilborazinin Karakterizasyonu -----	50
	KAYNAKLAR -----	52

Sekillerin Listesi

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1.	Titanyumun bor bileşiğiyle yaptığı komplekse örnekler -----	5
Şekil 2.1.1.	Borazin ve benzenin yapılarının karşılaştırılması -----	7
Şekil 2.1.2.	Borazin halkasında formal yüklerin dağılımı -----	8
Şekil 2.1.3.	Naftalin (I) ve bifenilin (II) analogları -----	9
Şekil 2.1.4.	Borazinin ve benzenin bazı reaksiyonlarının karşılaştırılması-----	9
Şekil 2.3.1.1.4.1.	2 - süstitüe 1,3,2 benzodiazoborilidin trimerizasyonu -----	17
Şekil 2.3.1.2.2.2.1.	Halojen yer değıştirme reaksiyonlarında SbF ₃ ve SbCl ₃ kullanıldığında oluşan ürünler-----	19
Şekil 2.3.1.2.3.1.	Karışık B - organokloroborazin türevleri -----	20
Şekil 2.3.2.1.	1,3,5 - trimetil - 2,4 - dimetilborazinin HX ile reaksiyonu -----	22
Şekil 2.3.2.2.	B tris (dietilamino) - N - trietilborazinin etilamin ile reaksiyonu -----	23
Şekil 2.6.1.	Naftalinin (I) ve bifenilin (II) analogları -----	25
Şekil 2.6.2.	N - lityum süstitüeborazinin B - halojenoborazinler ile reaksiyonu -----	25
Şekil 2.6.3.	Şekil 2.6.2 de oluşan ürünün polimer şekli -----	26
Şekil 2.6.4.	Diborazinil yapısının B - tris(dialkilamino)borazinin prolizi ile eldesi-----	26
Şekil 2.6.5.	B - B zincirli polinükleotid borazinler -----	26

Şekil 2.6.6.	Başka atomların köprü oluşturmasıyla iki yada daha çok borazinin bağlı olduğu poli nükleetid borazinler -----	27
Şekil 2.6.7.	B - trialkoksiborazinin polimerleşmesi -----	27
Şekil 2.6.8.	Karbon köprülü poli nükleetid borazinler -----	28
Şekil 2.7.1.	Bor nütürün grafit ve elmas yapıları -----	35
Şekil 3.4.7.1.	HCl gazı eldesi deney düzeneği -----	41
Şekil 4.1.1.	NaBH ₄ IR spektrumu -----	46
Şekil 4.1.2.	(NH ₄) ₂ SO ₄ IR spektrumu -----	47
Şekil 4.1.3.	B ₃ N ₃ H ₆ IR spektrumu -----	47
Şekil 4.2.1.	B-trikloroborazinin IR spektrumu -----	49
Şekil 4.3.1.	N- trimetilborazinin IR spektrumu -----	50

Tabloların Listesi

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Borazinin 200 °C' de verim üzerine basıncın etkisi -----	6
Tablo 2.1.1. Borazin ve benzenin fiziksel özelliklerin karşılaştırılması -----	7
Tablo 2.5.1. Bazı simetrik süstitüe borazinin B - N bağının infrerot absorbsiyonları -----	31
Tablo 2.5.2. B - trikloroborazinin IR - spektrumuna ait önemli pik değerleri----	32
Tablo 2.5.3. Bazı borazinin tek protonlarının kimyasal kaymaları -----	32
Tablo 2.5.4. Bazı süstitüe borazinindeki azot atomunun bağl elektronegatifliği -----	33

1. GİRİŞ

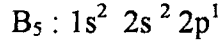
Dünya bor rezervlerine toplu olarak bakıldığında Türkiye, hem rezervlerin en az %60'ına sahip oluşu hem de tüketici merkezlerine yakınlığı bakımından rakipsizdir. Bu nedenle bor cevheri ve sanayii yurdumuz için kalkınmayı hızlandırıcı bir potansiyel olarak görülmektedir.

Bor yeryüzünde inorganik tuzlar ve mineraller halinde yaklaşık olarak % 0.001 oranında bulunur. Organik bor bileşikleri ve bor hidrürler doğada bulunmazlar. Bor bileşiklerinin M.Ö. 2000 yılında ilk defa Babiller tarafından kullanıldıkları bilinmektedir. 1808 yılında Gay Lusac ve Thenurd tarafından borik asidin $[B(OH)_3]$ potasyum tarafından indirgenmesinden bor elde edilmiştir. 1955' den günümüze kadar bor ve bileşikleri hakkında yapılan çalışmalar artarak devam etmektedir. Bazı araştırmacılara göre bor kimyası henüz başlangıç safhasındadır.

Günlük yaşantımıza her yönüyle giren borun, önemli iki minerali tinkal ($Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 10 H_2O$) ve kolemenittir ($2 CaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$). Türkiye dünyanın en zengin tinkal rezervine sahip oluşu bir şans olarak değerlendirmeli, bor kimyası ve teknolojisi yönünden de dünya ülkeleri arasında, üstün ve ayrıcalıklı bir konuma gelmesi üzerinde durulmalıdır.

Bor ve bileşiklerinin çok değişik alanlarda kullanılması, dünya bor rezervlerinin önemli bir bölümünün Türkiye'de yer almasından dolayı yurdumuzda son yıllarda, bor bileşikleri ve teknolojisi üzerinde daha fazla çalışma yapma ihtiyacının duyulmasına sebep olmaktadır. Halen Etibank'a bağlı İzmir Cumaovası'nda Bor Ürünleri Araştırma Enstitüsü faaliyet göstermektedir.

Bor atomu periyodik cetvelin III-A grubu II. periyot elementi olup atom numarası 5 tir.



Elektronik yapısına sahip bor sp^2 hibritleşmesi yapar. Yapısında bulunan elektron boşluğundan dolayı bor bileşikleri Lewis asididirler.

Bor doğada başlıca

Borik asit H_3BO_3

Boraks $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$

Kolemanit $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5 H_2O$

Kernit $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$

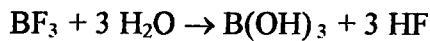
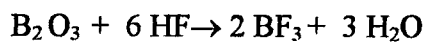
Pandermit $Ca_2B_6O_{11} \cdot 3 H_2O$

Borasil $Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$ şeklinde bulunmaktadır.

Bunlardan son ikisi Bandırmada çıkarılmaktadır.

Bor elementine aynı zamanda bazı kompleks alüminyum silikat minerallerinde de rastlanabilir. Tabiatta serbest halde bor elementine hiçbir zaman rastlanmaz. Borun metallerle çok az ortak özellikleri olmasından dolayı ametal olarak vasıflandırılır.

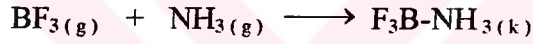
Bor oksidin hidrojen florür ile reaksiyonunda bor florür elde edilir. Elde edilen bor florür suda hidroliz olur.



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.

Bor elementinin yoğunluğu 2.34 g/cm^3 olup 2100 ile $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında erir ve bu ergimiş kütle soğutulduğunda çok sert ve kırılgan bir ürün elde edilir. Oda sıcaklığında zayıf bir iletken olmasına rağmen sıcaklık artırıldığında iletkenliği de çok artar . Borun bu özelliği metallerin tam aksinedir. Sıvı bor $2550 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaynar. Bor havada ısıtılırsa, yeşil alevlerle yanarak, asit reaksiyonlu bor oksit B_2O_3 meydana gelir.

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.

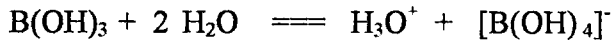


Bor halojenürler hidroliz olurlar.



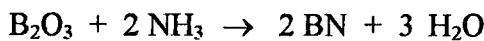
Bor halojenürler alkolde de benzer şekilde solvoliz olurlar. Borun bağlandığı halojenür atomunun yarı çapı büyüdükçe solvoliz yatkınlığı artar .

Borun oksijenli bileşiklerinden en basiti borik asittir $[\text{B}(\text{OH})_3]$. Borik asit zayıf bir asittir ve proton transferi 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 nedeniyle sülfürik asit reaksiyonun ürünler yönüne kaymasının 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 fırınında muamele edilmesi ile yapılır.

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

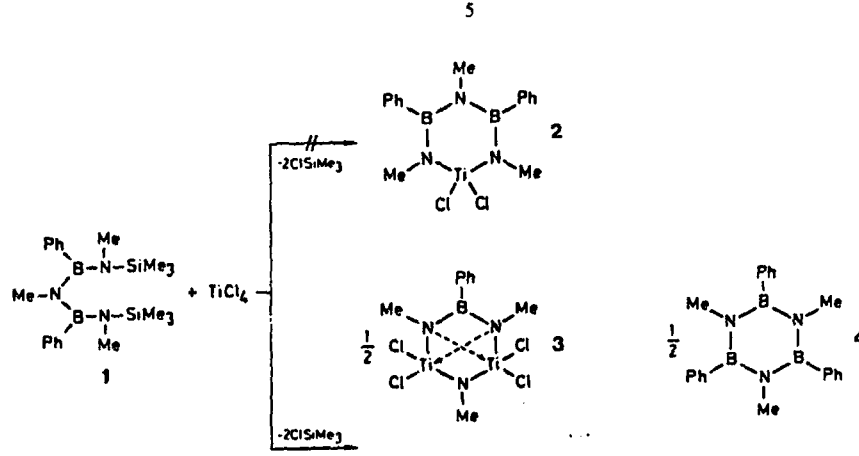
Borun, hidrojen ile birçok hidroboran serisi elde edilir. Bununla beraber BH_3 serisi henüz elde olunmamakla beraber, B_2H_6 , B_4H_{10} , B_6H_{10} , B_5H_{11} , $B_{10}H_{14}$ gibi birçok serileri mevcuttur. Böyle bileşiklere boran adı verilir. Bu bileşik serilerinin çok yüksek yanma ısıları olup yanma hızları çok fazladır. B_2H_6 gaz, B_5H_9 sıvı, $B_{10}H_{14}$ 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 camın imalatında borsilikat halindeki bor bileşikleri kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri modern seramik teknolojisinde ve polimer kimyasında da önemli bir yer tutmaktadır. Seramik yapımında kullanılan bor bileşikleri, özellikle bor nitrür 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 (Lynch, Sneddon, 1989). 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 mevcuttur (Koch, Roesky, 1992).



Şekil 1.1. Titanyumun bor bileşiğiyle yaptığı komplekse örnekler

2. BORAZİNLER

Borazin, borun azot ile yaptığı halkalı yapıya sahip bir bileşiktir. Organik kimyanın çok önemli halka sistemi benzen halkasıdır. Benzen iki önemli analoguna sahiptir. Bunlar inorganik benzen olarak da adlandırılan borazin ve trimerik fosfazendir.

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 ($B-Cl-NCH_3$)₃ gibi.

Borazinler hakkında ilk çalışmalar, bu yüzyılın başında 1926'da Alfred Stock tarafından gerçekleştirildi. Stock boranlar, silanlar ve diğer buna benzer ametal bileşikleri ile ilk çalışmalarını yapmıştır. Modern inorganik kimyanın çok önemli bir tekniği olan hava ve neme hassas bileşiklerin üretimi için vakum tekniklerini kullanmış ve diboran ile amonyakı ısıtarak borazini sentezlemiştir. (Stock, Pohland, 1926).

Borazin ve onun türevleri altı üyeli olan bor-azot heterosiklik bileşiği benzen ve onun türevlerine benzemesi dolayısıyla üzerinde çalışmalarının çokça yapıldığı ilginç bir konu olmuştur.

Daha sonraki çalışmalarda Niberg ve Bolz, Stock'un gerçekleştirdiği reaksiyonda, sıcaklığın borazinin verimini artırdığını keşfettiler. Reaksiyon zamanının verime etkisi direk olarak görülmemektedir. Fakat katı yan ürünün hidrojen çekmesinden dolayı reaksiyonun hızını ürünler yönüne kaydırmaktadır. Ayrıca Niberg ve Bolz reaksiyon şartlarına bağlı olarak $H_2B - NH_2$ (Borazin reaksiyonunda ara ürün)'nin belirli bir miktarının $(BH - NH)_x$ dönüşümsüz olarak polimerleştiğini tespit etmişlerdir (Wiberg, Bolz, 1940).

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.

Schlesinger ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda basıncın artması ile verimin de, arttığını tespit etmişlerdir (Schlesinger, vd, 1938). Elde edilen sonuçlar Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Borazinin 200 °C' de verim üzerine basıncın etkisi

<u>Basıncı (atm)</u>	<u>Verim (%)</u>
1.8	27
4.1	33
4.8	38
11	41.

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.

2.1. Borazinin Yapısı ve Özellikleri

Borazin renksiz bir sıvıdır. Elementel analiz ve spektropik yöntemlerde tayin edilebilen molekül formülü $B_3N_3H_6$ olan bir maddedir. Borazindeki tekli bağların uzunluğu $1.54 \text{ \AA}$, çift bağların uzunluğu $1.36 \text{ \AA}$ 'dır. Dipol momenti 0.67 debye'dir.

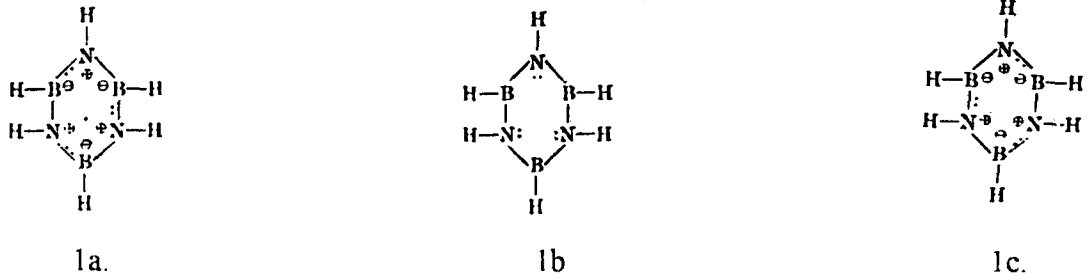


Şekil 2.1.1. Borazin ve benzenin yapılarının karşılaştırılması

Borazin ve benzenin fiziksel sabitlerini karşılaştırdığımızda dikkat çeken bir benzerlik vardır. Bu özellikler karşılaştırmalı olarak Tablo 2.1.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1.1. Borazin ve benzenin fiziksel özelliklerin karşılaştırılması

Sabitler	Borazin	Benzen
• Molekül Ağırlığı (g/mol)	80.5	78.1
• Kaynama Noktası (°C)	55	80
• Donma Noktası (°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



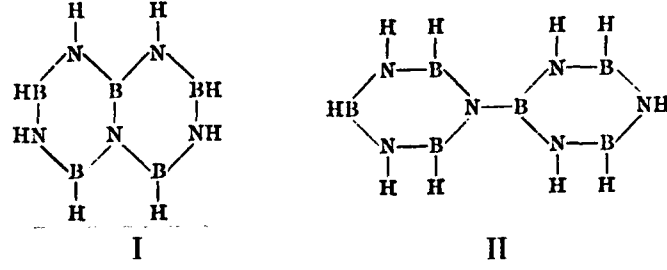
Şekil 2.1.2. Borazin halkasında formal yüklerin dağılımı

1a. ve 1c. yapısında 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 mono süstitüe brombenzeni verir.

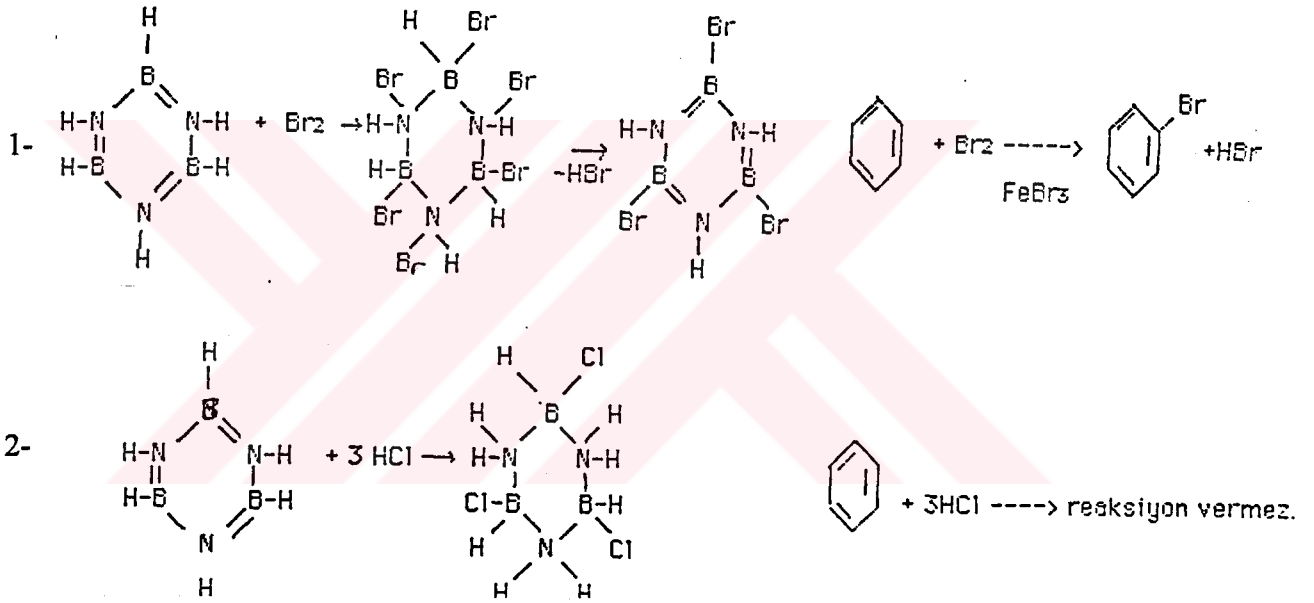
Her iki bileşikte halka atomlarının hepsi üzerinde dekolize olan π Elektron yoğunluğu mevcuttur. Bor ve azot atomlarının arasındaki elektronegatiflik farkından dolayı borazindeki π bulutu azot atomu üzerinde daha yoğundur. Bu kısmı lokalizasyon halkadaki π bağını zayıflatır ve elektronegatiflik farkından dolayı elektropozitif süstitüentlerin azot atomuna elektronegatif süstitüentlerin bor atomuna saldırdığı görülür. Böylece benzen ve borazin arasındaki fark ortaya çıkmış olur.

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.



Şekil 2.1.3. Naftalin (I) ve bifenilin (II) analogları

Borazin oda sıcaklığında oksijen ile reaksiyon vermez. Bir elektrik arkında oksijen ile patlar . Borazin suda bozunur. B-trihidroksiborazin ($B(OH)_3$) olduğu idda edilmiş fakat böyle bir bileşiğin izolasyonu ve karakterizasyonu gerçekleştirilememiştir.



Şekil 2.1.4. Borazin ve benzenin bazı reaksiyonlarının karşılaştırılması

2.2. Borazin Sentezi

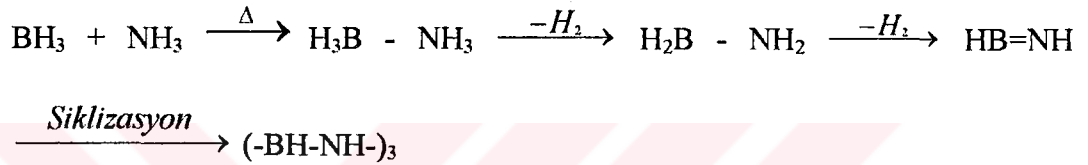
Borazin sentezinde kondenzasyon reaksiyonunun kullanımı borhidrürün elde edilmesindeki zorluklardan dolayı başlangıçta pek fazla tercih edilmemiştir. Bununla beraber daha uygun hazırlama teknikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Önce metal hidroboratlar borhidrür kaynağı olarak kullanılırken daha sonraları NH_3 yerine NH_4Cl

(amonyum klorür) kullanılmıştır. Reaksiyon ortamı olarak da susuz eter çözeltisi kullanılmıştır (Schaeffer, v.d , 1949).

Borazin sentezinde kullanılan metotlar aşağıda verilmiştir.

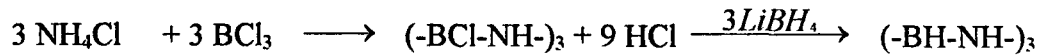
2.2.1. Stock ve Pohland Sentezi

Stock diboran ile amonyağı ısıtarak borazini sentezledi

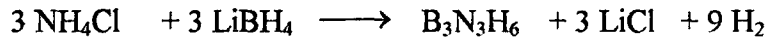


2.2.2. Brown - Laubengayer Sentezi

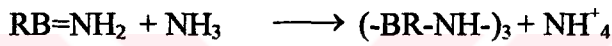
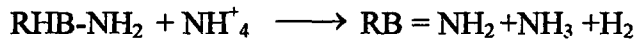
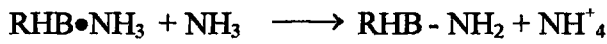
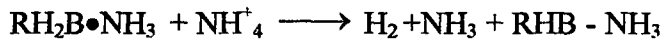
Borazin hazırlanmasında en önemli gelişme, Brown ve Laubengayer tarafından yeni bir metodun bulunması ile olmuştur. Bu yolla NH_4Cl , BCl_3 ile klorbenzende reaksiyona sokulmakta ve B-trikloroborazin elde edilmektedir. Daha sonra ise LiBH_4 veya NaBH_4 ile kolaylıkla indirgenerek borazin elde edilmektedir.



Benzer bir elde ediliş reaksiyonu da şöyledir.



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



Borazin reaksiyonlara 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 (BCl_3) gazı geçirilerek pyrex borunun soğuk kısımlarında beyaz kristaller halinde B-trikloroborazinin elde edilmesi sağlanmıştır (Brown, Laubengayer, 1955).

Elde edilen B-trikloroborazinin erime noktası 84.5°C , molekül ağırlığı 183.9 gr/mol' dur. Susuz benzen, sikloheksan, karbondisülfid, karbontetraklorür, kloroform, dietileter ve klorbenzende çözünen bileşik piridin ve nitrobenzende çözünmemektedir.

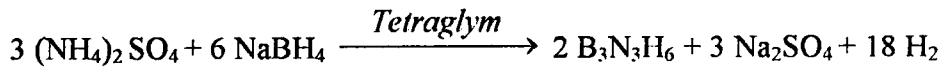
2.2.3. Wideman ve Sneddon Sentezi

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 (Wideman, Sneddon, 1995).

1.Yol

İlk olarak sodyum borhidrür (NaBH_4) ve amonyum sülfat (NH_4SO_4) tertraglym çözeltisi içerisinde kaynatılmış ve meydana gelen borazin sıvı azot tuzaklarında tutulmuştur. Oluşan ürünün havada bozunmasını engellemek için azot atmosferi kullanılmıştır.



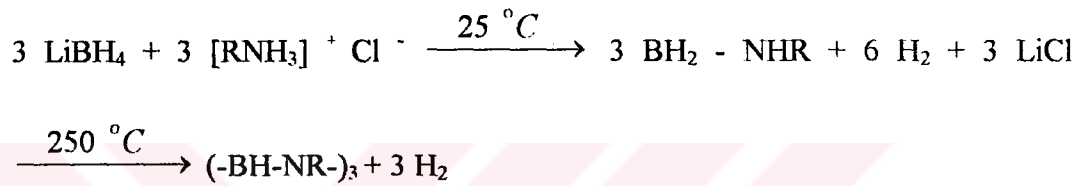
2.Yol

Amonyak ve borhidrürün reaksiyonu sonucu oluşan aminoboranın ($\text{H}_3\text{N}\bullet\text{BH}_3$), sodyum borhidrür (NaBH_4) ile tetraglym çözeltisinde azot atmosferinde kaynatılarak borazin elde edilmiş ve sıvı azot tuzaklarında tutulmuştur.

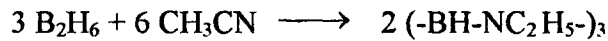
2.3.1.1.1. Borhidrür ve Aminlerin Kondenzasyonu.

1938'de Schlesinger, Ritter ve Burg yaptıkları bir çalışmada metil amin ile diboranın kondenzasyon reaksiyonunu gerçekleştirerek N-trimetilborazini elde etmişlerdir (Schlesinger, v.d, 1938).

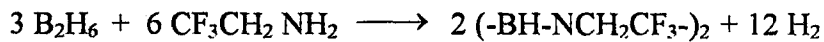
Benzer şekilde metil-hidrobortlarla (LiBH_4 , NaBH_4) alkilamonyum tuzları kullanarak aynı reaksiyon gerçekleştirilmiştir (Schaeffer, Anderson, 1949)



Eğer bu reaksiyon kaynar eter ortamında gerçekleştirilirse tek kademede meydana gelir. Hatta reaksiyon primer aminlerle NaBH_4 arasında gerçekleştirilirse daha iyi sonuçlar elde edilmektedir. Emeleus ve Wade diboran ile alkilnitrillerin reaksiyonundan N-alkilborazinleri elde etmişlerdir (Emeleus, Wade, 1960).

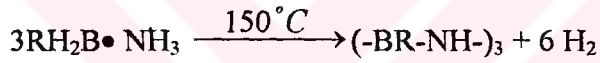


Diboranlar halojenleşmiş alkil aminlerle çok kolay reaksiyon verir. Oluşan ürünün termal bozunmasıyla süstitüe borazinler elde edilmiştir (Leffler, 1964).



2.3.1.1.2. Amonyak ve Aminlerle Organoboranların Kondenzasyonu

Schlesinger, Horvitz ve Burg, NH_3 ve metil aminle metildiboranın reaksiyonundan B-metilborazinleri elde ettiler. Yan ürün olarak simetrik olmayan borazinler oluştu (Schlesinger, v.d,1936). Benzer reaksiyonlarla da B-trimetil-N-trimetilborazin, B-trimetil-N-trifenilborazin elde edilmiştir. Örneğin trialkilamin-alkilboranlar, amonyak ve eser halde amonyum klorür katalizörlüğünde 100-150°C' de dietilenglikolün dimetil eter çözeltisinde reaksiyona sokularak B-trialkilborazin elde edilmiştir (Hawthorne, 1959).

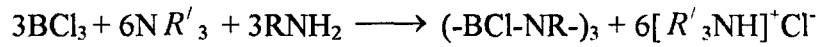


Reaksiyonda kullanılan NH_4Cl katalizörünün ne şekilde rol oynadığı bilinmemektedir.

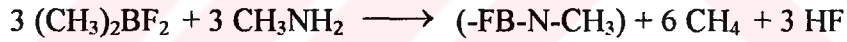
2.3.1.1.3. Halojenoboranların Aminlerle Kondenzasyonu

Bor triklorürün amonyakla olan reaksiyonu bor-azot kimyasının ilk çalışmasıdır. 1889 'da Rideal bor triklorürün anilinle reaksiyonundan beyaz bir katı madde elde etti. Ampirik formülünün BClNC_6H_5 olarak tespit etti. 50 yıl sonra Jones ve Kinney bu çalışmada elde edilen beyaz katı ürünün trimerik yapıya sahip olduğunu buldular (Jones, Kinney, 1939). Kinney'in bu çalışmasına ek olarak bor triklorürün primer aromatik aminlerle reaksiyonlarından B-trikloro-N-triarilborazinlerin. oluştuğu tespit edildi. Brown ve Laubengayer bor triklorür ve amonyum klorür ile olan daha önceki çalışmasında da

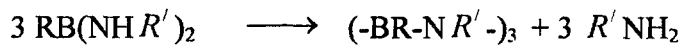
elde edilen B-trikloroborazin, borazin kimyasının önemli bir çıkış maddesidir. Emeleus ve Videla sıcak tüp kullanılarak metal katalizörleri beraberliğinde B-trikloroborazin veriminin artırılabilirliğini söylemişlerdir. N-alkil-B-trikloroborazinler primer alkilamonyum halojenürler kullanılarak Brown ve Laubengayer tekniğiyle, kolaylıkla sentezlenebilir. Oluşan HCl' yi tutmak için tersiyer amin kullanılmaktadır.



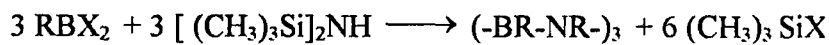
Analog reaksiyon olarak, bor tribromür kullanılarak B-tribromoborazin elde edilir. Bununla beraber bor triflorür ve bor triyodürün bu tip bir reaksiyon vermediği gözlenmiştir. Brown ve Laubengayer tekniğiyle bor triflorürde B-F' nin bağ kuvveti uygun olduğu halde reaksiyon gerçekleşmez. Niberg ve Horeld metil aminin dimetilfloroboranla reaksiyonundan metan ayrılmasıyla B-trifloro-N-trimetilborazini elde etti (Wiberg, Horeld, 1951).



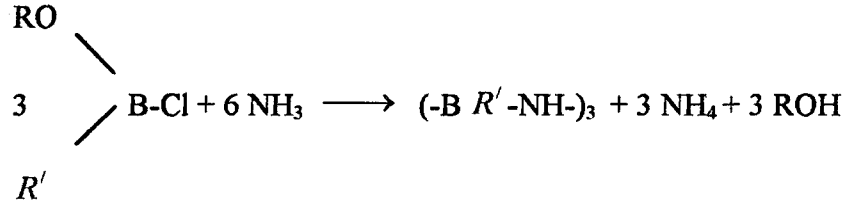
Aminler ile boranların kondenzasyonundan oluşan süstitüe borazinlerin temel maddesi organohalojenürboranlardır. Örneğin organohalojenürboranların amonyak veya primer aminlerle reaksiyonundan B-triorganoborazin ürünleri oluşur. Ara ürün olarak (bisamino)organoboranın meydana geldiği anlaşılmıştır (Mikhailov, Aronovich, 1957).



Bu metoda bağlı olarak dihaljenürorganoboranların RBX_2 , (trimetilsilil) aminlerle reaksiyonundan borazinler elde edilir.

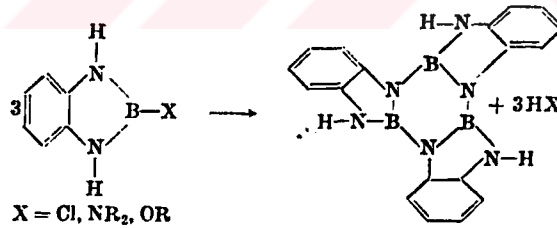


Benzer bir çalışmayı Mikhaïlov ve Kosiroma alkoksi (aril)boran ile amonyanın reaksiyonundan B-triorganoborazin elde etti (Mikhaïlov, Kosiroma, 1957)



2.3.1.1.4. Amino Boranların Kondenzasyonu

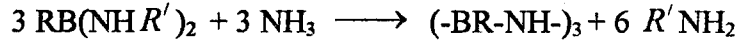
Değişik amino boranların termal bozunması araştırıldığında elde edilmek istenen sübstitüe borazinler için, uygun bir metod olduğu bulundu. İlginç bir borazintürevi 2-Sübstitüe 1,3,2 benzodiazaborilidinin trimerizasyonundan elde edilmiştir (Beyer, v.d, 1962).



Şekil 2.3.1.1.412 - sübstitüe-1,3,2- benzodiazaborilidinin trimerizasyonu

Aynı bileşik bor triklorürün yüksek sıcaklıkta fenilendiamin ile reaksiyonundan direkt olarak da elde edilmiştir (Schuup, Brown, 1955). Daha sonra aynı sentez trialkoksiboranın o-fenilendiamin ile reaksiyonundan da elde edilmiştir.

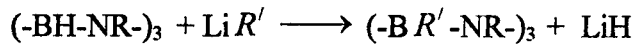
N-sübstitüe bis(amino)boran susuz amonyakla reaksiyonuna sokulursa düşük sıcaklıklarda borazin oluşur.



2.3.1.2 Borazin Halkasının Yer Değiştirme Reaksiyonları

2.3.1.2.1. B-H Bağının Sübstitüsyonu

Çoğunlukla borazinin B-H bağının alkillenme ve arillenmesinde Grignard ve organolityum reaktifleri kullanılır.



Schlesinger, Ritter ve Burg , Borazin ve N-trimetilborazinin trimetil borazinle olan reaksiyonları üzerinde çalıştılar. Bundan başka metildiboran ve B-metilborazin türevlerini sentezlediler. Borazinin bor atomuna bağlı hidrojenin ayrılıp yerine trimetilboranın metil grubunun geçtiği anlaşılmıştır.

Borazinin bromlanmasıyla 2,4-dibromoborazin oluşur. Burada B-H bağı direkt olarak halojenlenir.

2.3.1.2.2. B-X Bağının Sübstitüsyonu

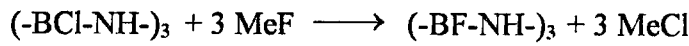
2.3.1.2.2.1. Halojenin Hidrojenle Yer Değiştirmesi

B-X hidrojen diğer bir halojen ve alkil veya aril ile yerdeğiştirebilir. Halojenin halojenle yerdeğiştirmesinde bazı güçlükler bulunmaktadır. B-trikloroborazinin LiAlH_4 ile indirgenmesindeki zorluklardan dolayı NaBH_4 kullanılmaktadır (Hohnstedt, Haworth, 1960).

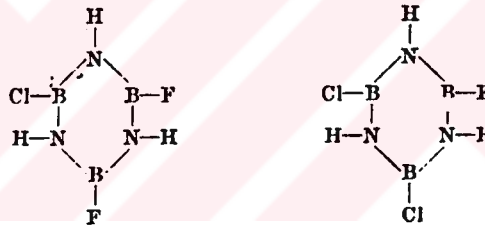


2.3.1.2.2.2. Halojenin Diğer Bir Halojenle Yer Değiştirmesi

B-trikloroborazinin metilflorürle transhaleojenasyonu sonucu borazinin B'ye bağlı klor atomuyla metil grubundaki flor atomu yer değiştirir. Genellikle halojen değiştirme işleminde metil halojenürler kullanılır.



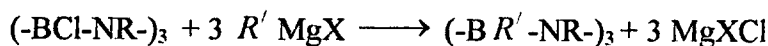
Halojen yer değiştirme reaksiyonlarında SbF_3 kullanıldığında B-trifloroborazin elde edilmekte, SbF_3 ve SbCl_3 karışımı kullanıldığında ise 2,4 difloro 6-kloroborazin ve 2-floro -4 ,1, 6 - kloroborazin elde edilmektedir (Laubengayer, v.d, 1963).



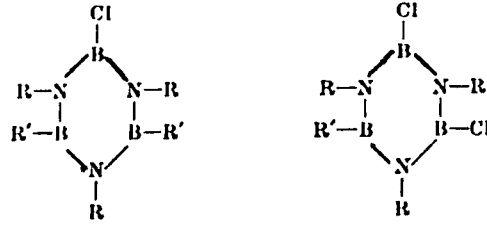
Şekil 2.3.1.2.2.2.1. Halojen yer değiştirme reaksiyonlarında SbF_3 ve SbCl_3 kullanıldığında oluşan ürünler.

2.3.1.2.3. B - Alkilleme ve Arilleme

Bor atomuna bağlı halojenin organik gruplarla süstitusyonunda, çoğunlukla Grignard metodu kullanılır.



Reaktiflerin oranları ayarlanarak karışık B-organokloro türevleri de elde edilebilir.

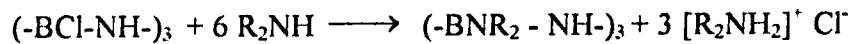


Şekil 2.3.1.2.3.1. Karışık B - organokloroborazin türevleri

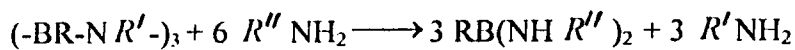
Niedenzu ve Dawson B-trikloroborazinden Fridel-Crafts reaksiyonuyla klorbenzenin kaynama sıcaklığında benzen ve alüminyum klorürden B-trifenilborazin elde etmişler, fakat reaksiyon nasıl gerçekleştiğini tam olarak açıklayamamışlardır (Niedenzu, Dawson, 1959).

2.3.1.2.4. Aminoliz

Primer ve sekonder aminler B-trikloroborazine reaksiyona girerek borazindeki klorlarla yer değiştirir.



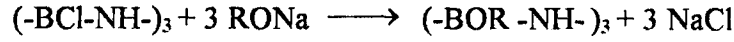
Primer ve sekonder aminler, B-trialkilborazinlerle reaksiyona girerek halkayı parçalayabilir.



Reaktifler stokiometrik olarak kullanılırsa borazin halkası parçalanmadan kalır.

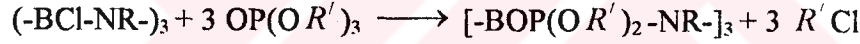
2.3.1.2.5. Metal Tuzlarıyla Metatez Reaksiyonları

B-trikloroborazin ile değişik metal tuzları arasında metatetik reaksiyonlar gerçekleşebilir. Bor atomuna bağlı klorlar Na^+ , K^+ , Pb^{+2} , Ag^{+1} 'ün uygun alkoksi, ariloksi CN^- , CNO^- , CNS^- ve N_3^+ tuzlarıyla yer değiştirirler.

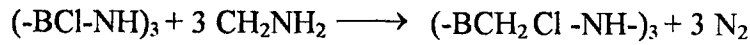


2.3.1.2.6. B - Halojenoborazinlerin Diğer Bazı Reaksiyonları

B-halojenoborazinler fosforik esterlerle 1/3 oranında karıştırılıp ısıtılırsa fosforillenmiş borazinler elde edilir.



Diazometanla B - trikloroborazin reaksiyona sokulursa halka korunurken klormetil türevleri elde edilir.



Buna benzer bir metot ta B-trikloroborazinin organik oksitlerle reaksiyonundan B-kloroalkoksiborazinler elde edilir.



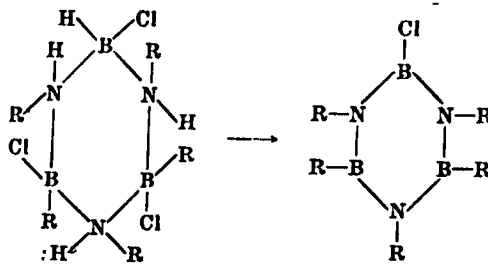
B-trikloroborazinin organometalik türevlerle reaksiyonunda $(-\text{BOSiR}_3 - \text{NR}'-)_3$ bor-oksijen, silisyum bağlı veya bor-silisyum bağlı $(-\text{BSiR}_3 - \text{NR}'-)_3$ ekzosiklik borazinler elde edilmiştir.

2.3.2. Asimetrik Sübstitüe Borazinler

Borazinlerin hazırlanmasında en önemli problemlerden birisi asimetrik sübstitüe borazinlerin sentezi ve onların reaksiyonlarıdır. Asimetrik sübstitüe olmuş borazin türevleri oldukça azdır. 2,4-dibromoborazin uzun zamandır bilinmektedir. Asimetrik metillenmiş borazinlerin oluşumu 1936-1938' li yıllarda gerçekleştirilmiş, ancak elde edilmeleri oldukça zor olmuştur (Wiberg, Bolz, 1940).

Bor halojenürlerin organometaller vasıtasıyla organik gruplarla kısmi yer değiştirmeleri gerçekleştirilmiş, ancak verim çok düşük olmuştur. N-üzerinde bulunan sübstitüentlerin sterik etkisi dolayısıyla bor atomunun Grignard reaktifleriyle alkillenmesi asimetriktir. Örneğin B-trikloro-N-trimetilborazinin n-bütil Grignard bileşiğinin eşdeğer miktarda reaksiyonundan yüksek miktarda asimetrik ürün elde edilmiştir. Gutmann, Meller ve Schlegel, B-trikloro-N-trimetil borazinin n-bütilMgX ile reaksiyonundan önemli ölçüde asimetrik ürün elde etmişlerdir (Gutmann, v.d,1963)

1,3,5-trimetil -2,4-dimetilborazinin hidrojen halojenürle olan reaksiyonu gerçekten ilginçtir. Ürün olarak 1,3,5,2,4-pentametil -6-kloroborazin meydana gelmektedir.

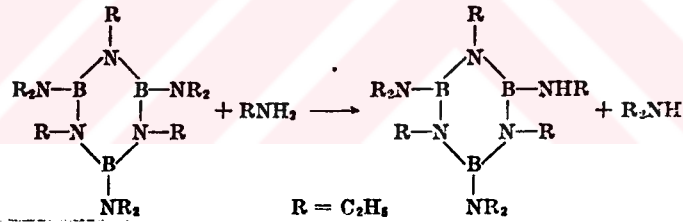


Şekil 2.3.2.1. 1,3,5 - trimetil - 2,4 - dimetilborazinin HX ile reaksiyonu

Bu metotla B-mono ve halojeno süstitüe borazinlerin sentezleri gerçekleştirilmiştir (Gutmann, v.d, 1963)

Çok yaygın olmayan bir başka asimetrik süstitüe borazin eldesi halkada B-H bağının bulunması şeklindedir. Bu da Brown- Laubengayer sentezi ile 2,4-disüstitüe anilin gibi geniş hacimli aminlerle olan reaksiyon sonucunda meydana gelir. Asimetrik süstitüe borazin eldesinde borazin halkasında geniş hacimli süstitüentlerin olması gerekir.

B-tris(dietilamino)-N-trietilborazin ve etil aminin eşdeğer miktarları reaksiyona sokulursa hemen hemen kantitatif ölçüde asimetrik bileşik elde edilir.



Şekil 2.3.2.2. B tris(dietilamino)-N-trietilborazinin etilamin ile reaksiyon ürünleri

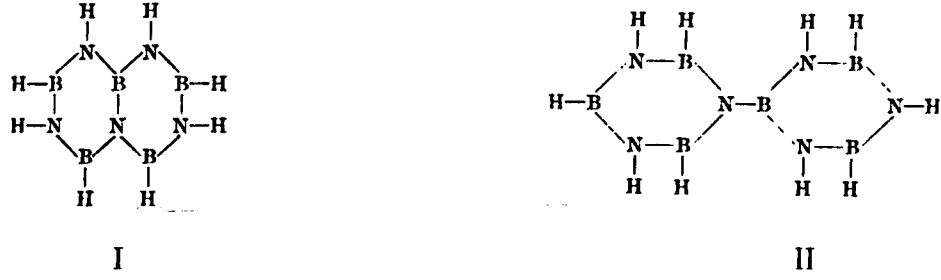
2.4. Poli ve Polimerik Borazinler

Stock'un borazin üzerindeki çalışmalarında, sıvı haldeki borazinin yüksek sıcaklıklarda dehidratasyonu ile $B_3N_3H_6$ ve $(BNH)_3$ arasındaki bileşiklerin polimerik madde oluşturma eğiliminde oldukları tespit edilmiştir. Daha sonraki yıllarda da bu maddelerin kimyasal yapısı hakkında çalışmalar yapılmıştır (Stock, 1963).

Borazin halkalarının birbirlerine bağlanmasıyla, benzenin aynı tür yüksek homologları türünden olan bileşikler oluşturduğu tahmin edilmektedir. Nitekim borazin, tıpkı benzenin benzenle birleşerek meydana getirdiği bifenil ve naftalin gibi, benzenin çeşitli homologlarını oluşturur.

Sonuç olarak B-trikloroborazinin Brown-Laubengayer sentezinde yan ürün olarak uçucu olmayan maddeler oluşur. Bunların polimerik borazinler olduğu tahmin edilmektedir. Geçmiş yıllarda polinükleotid borazinler hakkında bir çok çalışmalar yapılmıştır. İki yada daha çok borazinin birbiriyle direkt olarak kaynaşması veya bir köprüyle birbirlerine bağlanmasıyla oluşan maddelere polinükleotid borazinler denir (Brown, Laubengayer, 1955).

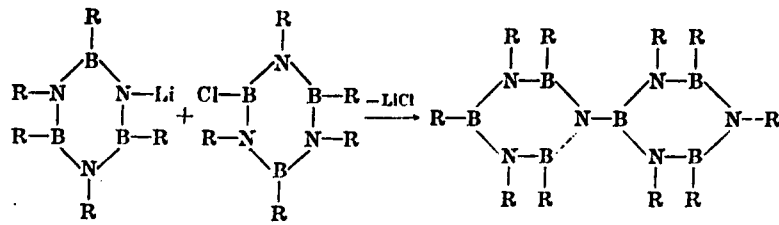
Laubengayer ve arkadaşları 340 ve 440 °C aralığında gaz halindeki borazinin ısısal bozunmasını araştırdılar. Naftalin ve bifenilin analogunu keşfettiler. Oda sıcaklığında uçucu olmayan fakat 90°C' de uçucu olan naftalin ve bifenilin analogunun proliz ürünlerinin kütle spektrumu Şekil 2.6.1' de gösterilen bileşiklerin amino türevleridir. (Laubengayer, v.d, 1961). Uçucu olmayan kalıntının IR spektrumu değerleri bunu destekler niteliktedir.



Şekil 2.6.1. Naftalinin (I) ve bifenilin (II) analogları

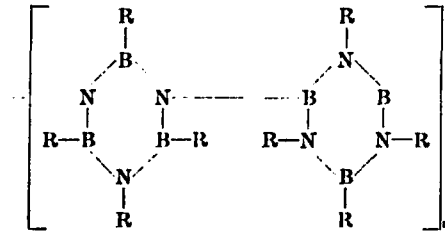
Ayrıca uçucu olmayan kalıntının B-H ve N-H içeren bor nitrür bileşiği olduğu anlaşılmıştır.

Polinükleotid borazinlerin bifenil tipleriyle yapılan çalışmalarda N-Lityum süstitüe borazinler, B-halojenoborazinler ile reaksiyonunda, iki borazinden LiCl eliminasyonu ile yeni bir molekülün oluştuğu belirlendi (Wagner, Bradford, 1962). Bu aynı zamanda bir kondenzasyon reaksiyonudur.



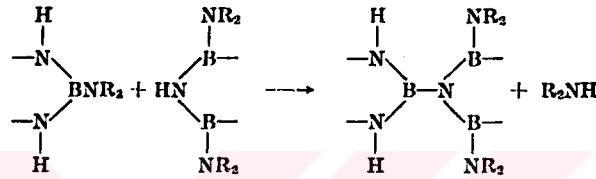
Şekil 2.6.2. N-lityum süstitüeborazinin, B-halojenoborazinler ile reaksiyonu

Polimerik borazinlerin hazırlanmasında çıkış maddesi olarak oluşan kondenzasyon ürünü kullanılmaktadır.



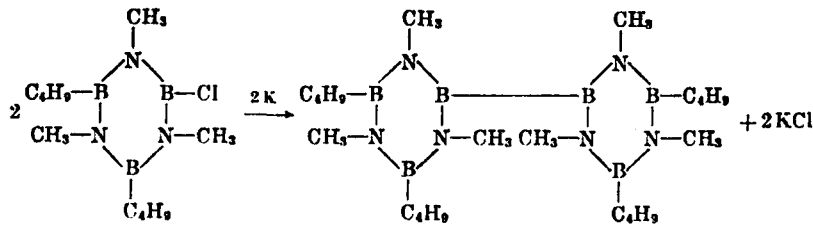
Şekil 2.6.3. Polinükleotid borazinin polimer şekli

Diborazinil yapısı B-tris(dialkilamino)borazinin prolizi ile elde edilebilir (Gerrard, v.d, 1962)



Şekil 2.6.4. Diborazinil yapısının B - tris(dialkilamino)borazinin prolizi ile eldesi

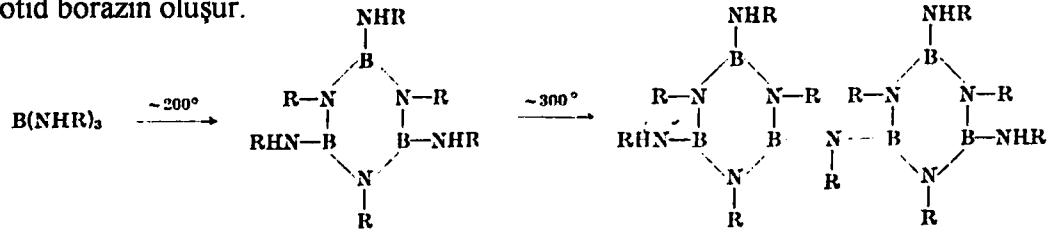
Diborazinil veya polinükleotid boraziner, birinci borazinin azot atomu ile ikinci borazin halkasının azot atomundan bağlı bileşikler tespit edilememiştir. Bununla beraber Gutmann ve arkadaşları B-B zincirli polinükleotid boraziner sentezlemişlerdir (Gutmann, v.d, 1964).



Şekil 2.6.5 B - B zincirli polinükleotid boraziner

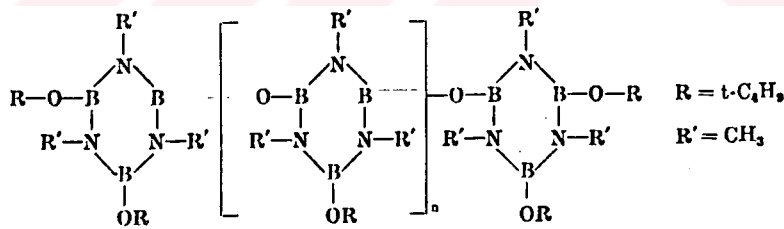
Başka atomların köprü oluşturmasıyla iki veya daha çok borazinin bağlı olduğu polinükleotid boraziner sentezlenmiştir. Bu tip reaksiyonları ilk olarak Aubrey ve Lappert çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmalarda tris(primeramino)borazinerin temel

bozunmalarını araştırdılar. 200 °C civarında B-triamino-N-trisüstitüe borazinler (Şekil 2.6.6) elde edildi (Aubrey, Lappert, 1959). Isıtılmaya devam edilirse amin elimine olarak polinükleotid borazin oluşur.



Şekil 2.6.6. Başka atomların köprü oluşturmasıyla iki yada daha çok borazinin bağlı olduğu polinükleotid borazinler

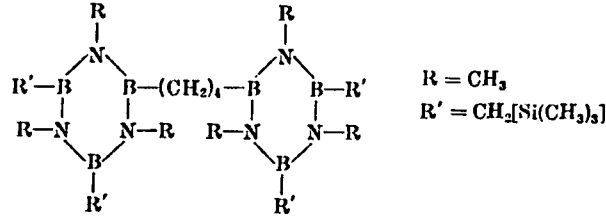
Bu çalışmalara benzer çalışmalar, Gutmann, Meller ve Schlegel tarafından yapılmıştır (Gutmann, v.d, 1963). B-trialkoksi borazinin asit katalizli reaksiyonlarından polimerini yapmışlardır (Larcomche, Turner, 1963). Örneğin B-tris(t-bütoksi)-N-trimetilborazinin ısıtılmasıyla bor oksijen köprülü polimerik borazinler elde edilmiştir.



Şekil 2.6.7. B - trialkoksiborazinin polimerleşmesi

Bu tür oksijen köprülü borazinler, B-aminoborazinin, dimetilformamit ile kondenzasyonu sonucu elde edilir (Toeniskoetter, Kılıg, 1964).

Karbon köprülü polinükleotid borazinler B-monohalejeno borazin ile Grignard reaksiyonundan elde edilir. Fakat böyle bileşikler düşük sıcaklıkta bile kararlı değildir. Hidroliz olur (Harris, 1958).



Şekil 2.6.8. Karbon köprülü polinükleotid borazinler

2.5. Borazinin Fizikokimyasal Özellikleri

Borazin bileşiklerinin fizikokimyasal araştırmalarının çoğu inorganik heterosikliklin elektronik yapısı ve molekül yapısının açıklanmasıyla alakalıdır. Örneğin Lonsdale ve Toor, % 40 1,3,5-tribrombenzen olan veya % 30'u benzen olan B- trikloroborazinin diyamanyetik anizotropisini buldular (Lonsdale, Toor, 1959). Bu, yalnız borazin için kullanılamaz, fakat aromatik karakterin bir ölçüsü olarak molekül düzeyinde diamanyetik anizotropisi olarak alınabilir. B-trimetil-N-trimetilborazin ve B-trifenil borazinin duyarlılık ölçüleri benzer benzen türevleriyle karşılaştırıldı. Organik katılarda elektrik iletkenliğinin mekanizması henüz anlaşılamamasına rağmen borazin ve benzen arasındaki benzerlik tespit edildi (Okamoto, Gordon, 1963). Borazinlerin yapısı, elektron akseptörü diye adlandırılır. Diğer uygun moleküllerle π bağının moleküller arası yük transfer kompleksleri oluşturacağı ifade edilir. Champion ve arkadaşları B-trimetil-N-trimetil borazinin ve tetrasyano etilenin, kloroformdaki 1:1 molar çözeltisinin UV' de bir geniş band buldular ($\Sigma_{\text{max}} = 2000\text{-}500$, $\lambda_{\text{max}} = 461$) (Champion, v.d, 1961). B-trimetil-N-trimetil borazin ile 2,3-disiyano-p-benzenin karışımında, bir yük transfer bandının $I_p = 8.6$ (iyonlaşma potansiyeli), deneysel olarak tayini daha önceki çalışmalarla uyum halindedirler. Moleküller arası yük transfer kompleksleşmesinin oluşumu sonucunda gözlenen absorpsiyonu ifade edildi. Akseptör moleküller arası bazı metilli borazinlerin

reaksiyonları çalışıldı. Örneğin iyodun pikrik asit, p-benzen ve kloranilin, yük transfer komplekslerinin varlığını gösterir. Yukarıda ifade edildiği gibi, aromatik sistemlerde mevcut olan yük transfer bandlarının olduğu, spektral bölgede reaksiyon ürünlerine ait UV' de yeni bandlar görüldü (Foster, 1962).

Bir çekirdeğin quatropol rezonans çalışmasında, B-trikloroborazinin ^{35}Cl 'in quatropol titreşimleri oda sıcaklığında ve sıvı azot sıcaklığında 19.937 ve 19.639 ± 0.01 Me olarak bulundu (Nakamura, v.d,1961). B-trikloroborazinin X ışını kristal analizi kristal latisinde bütün klor atomlarını eş olarak gösterdiğinden dolayı, yalnız bir rezonans görülecektir. Borazinde B-Cl bağının uzunluğu $1.75 \text{ \AA}$ bor triklorürdeki (BCl_3) ile yaklaşık aynıdır. Her iki bileşikteki klor atomlarının atomik çevreleri 21.6 Me dir. Bor triklorürdeki bir ^{35}Cl 'in rezonansı ile bulunanlar bir birine çok benzer.

Borazin halkasında ise, kısmi aromatiklik karakterden dolayı farklılıklar olacaktır. Kekule rezonans yapıları B-Cl bağlarının iyonik karakterini arttıracaktır. Klor atomları üzerindeki π elektronlarının delekolizasyonundaki azalmadan dolayı quatropol rezonans titreşiminde bir azalmaya neden olur. Analiz sonuçlarından borazin sistemlerinin aromatik karakter taşıdığı görüldü. Bununla beraber negatif bor ve pozitif yüklü azot atomları ifade etmediğinden önemlidir. Bor atomu üzerindeki π elektronları yoğunluğu 0.478 , azot atomu üzerindeki π elektronları yoğunluğu 1.522 dir (Chalvet, v.d, 1964). Bu sonuçlar bor ve azot atomlarının elektronegatifliklerine uygundur. Bununla beraber elektronegatiflik farkından dolayı σ elektronları kısmen bor atomlarından azot atomuna kayar π elektronları da azot atomundan bor atomuna kayar.

2.6. Borazinin Spektral Özellikleri

Borazinin azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti azot atomundan bor atomuna kayarak B - N arasında çift bağ meydana getirdiği ultraviole spektrumundan anlaşılmıştır (Becher, Frick, 1957). Benzene benzer şekildedir. Ultraviole sonuçlarına bağlı olarak B-trimetilborazinde % 64 - 68 oranında çift bağ olduğu tespit edilmiştir (Lonsdale, Toor, 1950). B-trimetil-N-trifenilborazinde aromatik süstitüent ve B-N bağının π elektronları arasında karşılıklı geçiş yoktur. Bu da kolaylıkla halkaların aynı düzlemde olmasından dolayı sterik etki ile açıklanabilir (Ring, Koski, 1961). Çift bağ karakteri borazin bileşiklerinde en yüksek değer olarak % 79 B-trikloroborazinde belirlenmiştir. Süstitüe olmamış borazinde ($B_3N_3H_6$) ise, bu değer % 47 olarak bulunmuştur (Watanabe, v.d, 1960). Süstitüe borazinin aromatiklik karakterini tespit etmek ise oldukça zordur.

B-N bağının asimetrik IR absorpsiyon bandı direkt olarak bağ derecesine bağlıdır. Tablo 2.5.1'de aromatiklik derecesinin azalışına göre borazinin IR değerleri verilmiştir (Becher, Frick, 1958).

Tablo 2.5.1. Bazı simetrik süstitüe borazinlerin B - N bağının infreret absorbsiyonları

B - süstitüe	N - Süstitüe	ν_{BN} cm^{-1}
Fenil	Hidrojen	1472
Hidrojen	Hidrojen	1465
Klor	Hidrojen	1445
Fenil	Metil	1405
Hidrojen	Fenil	1401
Klor	Fenil	139
Klor	Fenil	1373

N-metillenmesi azot atomunun elektron verici özelliğini artırır. Bu değerlerden B-trikloro-N-trimetilborazinin IR spektrumunda 1087 cm^{-1} de N-CH_3 'e ait pik, $915-980 \text{ cm}^{-1}$ de B-Cl gerilme titreşimlerine ait bir dublet tespit edilmiştir (Watanabe, v.d, 1960). B-trikloroborazinin IR spektrumuna ait belli bazı önemli pik değerleri Tablo 2.5.2' de verilmiştir.

Tablo 2.5.2. B-trikloroborazinin IR spektrumuna ait önemli pik değerleri

Absorpsiyon (cm^{-1})	Titreşimler
3442	N - H
1452 (omuz)	B - N
1442	
1037 (omuz)	N - H
1032	
744	B - Cl ve N- H
706	B- Cl ve N - H

Çeşitli borazinin proton manyetik rezonans spektrumları çekildiğinde N-H ve B-H protonlarına ait kimyasal kayma değerleri Tablo 2.5.3 verilmiştir (İto, v.d. 1960).

Tablo 2.5.3. Bazı borazinin tek protonlarının kimyasal kaymaları

Bileşikler	Kimyasal Kayma (pm)	
	B-H Proton (ppm)	N-H Proton (ppm)
N-trimetil borazin (-BH-NCH ₃) ₃	-3.05	
B-trikloroborazin (-BCl-NH-) ₃		- 3.93
Borazin (- BH-NH-) ₃	- 3.07	-4.05

Borazin halkasındaki azotun elektronegatifliği, N- trietilborazindeki metil ve etilin kimyasal kaymalar arasındaki ilişkisinden hesaplandı. Buna Dailey - Shoolery formülü de denir.

$$E=0.695 (T_{CH_3} - T_{CH_2}) + 1.71$$

Burada E elektronegatifliği, T kimyasal kaymayı gösterir. Bu formülden elde edilen bağıl elektronegatiflik değerleri Tablo 2.5.4' de verilmiştir.

Tablo 2.5.4. Bazı süstitüe borazinlerdeki azot atomunun bağıl elektronegatifliği

Bileşikler	Elektronegatiflik (E)
(-BCl-NC ₂ H ₅ -) ₃	3.46
(-BBr-NC ₂ H ₅ -) ₃	3.56
(-BC ₆ H ₅ -NC ₂ H ₅ -) ₃	3.24

Aynı zamanda bu değerler borazindeki B-N çift bağ karakterinin varlığını, B-üzerinde bulunan süstitüentlerin IR spektrumundan B-süstitüentlerin etkisini IR spektrumu da destekler Br >Cl > C₆H₅ göre süstitüentlerin etkisi artar (Mooney, 1962).

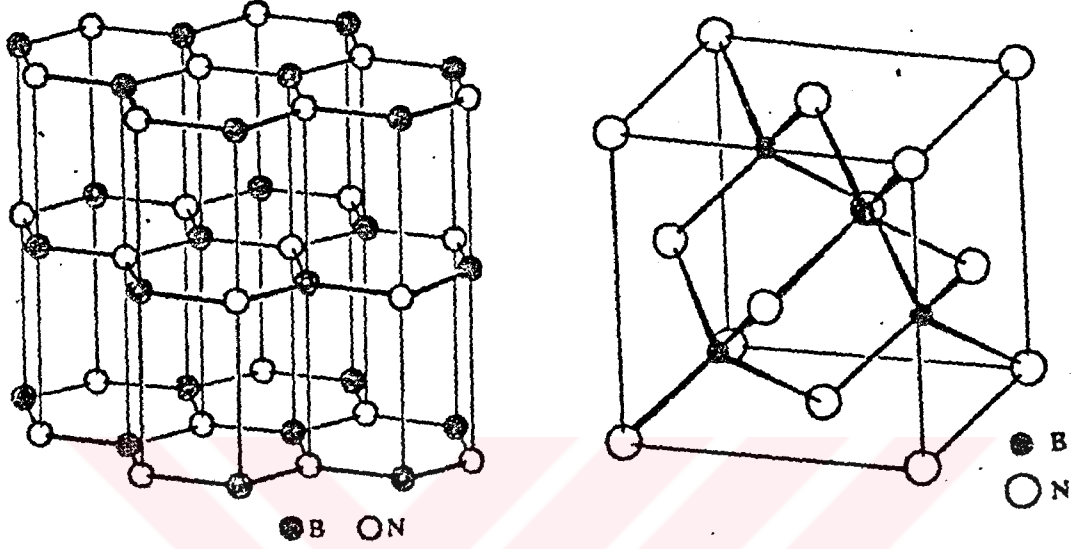
Aril borazinların kimyasal kaymalarının yüksek alanda olması dikkat çekicidir. Becher ve Frick' in tespit ettiği temel ultraviole değerler, süstitüe borazinlerinki gibi borazin halkasının aromatik gruba dikey düzlemde olduğu şeklindedir (Becher, Frick, 1957). Proton magnetik rezonans değerleri bulunan bu değerleri teyit etmektedir. Çünkü

aromatik halkanın sterik etkisi metil gruplarından elektron akışını engeller, tümüyle halka düzleminden daha yukarıda olur (Waugh, Fessenden, 1957). Borazinlerin elektron - spin rezonans spektrumları yoktur (Chapman, v.d, 1963).

2.7. 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 nitrür de 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 madde 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 (Şekil 2.7.1). Sertliği elmasınkine yakındır, bu nedenle aşındırıcı zımpara ve taşlarla, kesici aletlerin yapımında kullanılır. Elmas kullanıldığında karbürlerin oluşmasının istenmediği hallerde aşındırıcı olarak bor nitrür kullanılır (Özkar, Tunali, 1993).



Şekil 2.7.1. Bor nitrürün grafit ve elmas yapıları

Ayrıca çeşitli borazin bileşiklerinden çıkılarak elde edilen bor nitrür bileşikleri seramik yapımında ve fiber optik yapımında kullanımı önemli boyuttadır. Özellikle seramik üretiminde bu bileşiklerden geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Ayrıca bor - azot bağlı bileşikler uzay teknolojisine de girmiştir.

3. METERYAL ve METOD

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda balonlar. Soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, büretler ve kılcal borular, sıvı azot tuzakları

- Mekanik ve manyetik karıştırıcılar
- Vakum pompası
- Soğutucu olarak; Su - buz banyolar, Julobo FT 401 model kriyostat, sıvı azot, sıvı azot - aseton karışımı, soğutulmuş alkol

- Tartım için; Mettler 431 AR model terazi ve Chyo JL 180 model terazi
- Isıtma için; Su banyoları, ısıtıcı mantolar, termostat ve yağ banyosu
- Döner buharlaştırıcı
- Azot gazı ve argon gazı

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Reaktant olarak ; NaBH_4 (Merck), NH_4Cl (Merck), NH_4SO_4 (Merck), BCl_3 (Fluka)

Çözücü olarak ; Mutlak eter , mutlak etil alkol, mutlak THF, kloroform, klorbenzen (Merck), tetraglym (fluka)

Çöktürücü olarak ; Piridin (Merck)

IR spektrumları için ; KBr

3.3. Spektrumlar

IR spektrumları için Mattson 1000 FT - IR spektrometresi

3.4. Çözücülerin Saflaştırılması

3.4.1. Mutlak Dietil Eter

Eterin içerdiği başlıca safsızlıklar su, etil alkol ve peroksitlerdir. Peroksitler havanın ve ışığın etkisiyle oluşurlar. Eterde peroksitlerin varlığı nişastalı iyodür çözeltisinden iyodu açığa çıkarmaları ile anlaşılabilir. Eşit miktarda eter ve % 2' lik potasyum iyodür çözeltisi ile 1 - 2 damla seyreltik hidroklorik asit ile çalkalandı, kahverengi veya mavi renk peroksitlerin varlığını gösterir. Peroksitler derişik Fe(II) tuzlarının çözeltileri ile çalkalanarak uzaklaştırılabilir. Örneğin 1 litre eter için 5 - 10 gr Fe(II) tuzunun 10 - 20 ml lik çözeltisi kullanılabilir. Derişik Fe(II) çözeltisi, 60 gr kristalize Fe(II) sülfat, 6 ml derişik sülfürik asit ve 110 ml su dan hazırlandı.

Mutlak (absolü) eter hazırlamak için 1 lt eter önce yukarıda anlatılan 100 ml Fe (II) çözeltisi ile kuvvetlice çalkalandı. Sonra 150 - 200 gr susuz kalsiyum klorür ile 24 saat ara sıra çalkalayarak) bekletildi. Böylece su ve alkol uzaklaştırılmış oldu. Eter, büyük bir kırmalı süzgeç kağıdından yeni bir şişeye süzüldü. İçine yaklaşık 7 gr sodyum metali tel halinde çekildi. Sıkıca kapatılan şişe karanlık bir yerde saklandı.

3.4.2. Mutlak Etil Alkol

Preparatif çalışmalarda yüksek saflıkta etil alkole sık sık ihtiyaç duyulur. Etil alkol safsızlık olarak su içerir. Ticari alkol yaklaşık olarak % 95' liktir. Bazen %99.5 saflıkta alkol temin edilebilir. Ticari alkolden mutlak alkol şöyle hazırlanabilir. Saf kalsiyum oksit bir elektrik fırınında 6 saat kuvvetli ısıtıldı, hava ile temas ettirmeden soğutuldu. Bu işlem alkölü kullanmadan hemen önce yapıldı. 1 lt ticari alkol, 2 lt lik yuvarlak bir pyrex balona kondu. 250 g yeni hazırlanmış kalsiyum oksit ilave edildi. Balona etkin bir geri soğutucu takıldı, su banyosu üzerinde 6 saat yavaşca kaynatıldı ve bir gece dinlenmeye bırakıldı. Dinlendirilen alkol su banyosu üzerinde damıtıldı. İlk damıtılan 10 - 15 ml lik kısım atıldı. Daha sonra kalsiyum oksit üzerinden damıtılan alkole bakır(II) sülfat kondu ve bakır(II) sülfat üzerinden damıtıldı. Çok saf mutlak etil alkol elde etmek için bir çok yöntem vardır. Örneğin 50 - 60 g mutlak alkolden magnezyum rendeleriyle hazırlanan magnezyum etilat 1.5 lt etil alkole ilave edilerek bütün su magnezyum hidroksit halinde uzaklaştırılır. Çok saf etil alkol kuvvetli higroskopikdir.

3.4.3. Tetraglym

Tetraglym su ile tamamen karışır ve çok iyi bir çözücüdürler. Kaynama noktası 275 °C dir. Susuz potasyum karbonat veya kalsiyum sülfat üzerinde kurutularak ayrışsal damıtıldı. Daha sonra sodyum metali üzerinden damıtılarak saflaştırıldı. Devamlı kuru kalması için içine sodyum teli çekildi.

3.4.4. Tetrahidrofuran (THF)

Ticari çözücü % 99 dan daha saftır ve peroksit oluşmasını önlemek için katkı maddesi de içerir. Peroksit, alümina kolonundan geçirilerek uzaklaştırılır veya dietil eter saflaştırılmasında olduğu gibi Fe(II) sülfat kullanılarak uzaklaştırılır. İkinci yöntem kullanıldığında bir süre kalsiyum sülfat üzerinde kurutulur ve sonra kalsiyum hidrür üzerinde geri soğutucu altında kaynatılır, sonra da ayrımsal damıtılır. Saf tetrahidrofuran, kalsiyum hidrür üzerinde saklanır. Diğer bir yöntem ise THF nin içerisinde bulunan su ve peroksiti uzaklaştırmak için THF nin içerisine kuvvetli bir baz konulur (KOH), 24 saat bekletilir. Daha sonra süzülerek alınır ve damıtılır. İçerisine sodyum metali tel halinde çekilerek bırakılır ve 24 saat sonra tekrar sodyum metali üzerinden damıtılır. Devamlı kuru kalması için içerisine sodyum teli çekilir. Çalışmamızda bu metot kullanılmıştır.

3.4.5. Piridin

Piridin çabuk nem kapam bir maddedir. Çok kuru piridin elde etmek için, piridin önce sodyum hidroksit ile birlikte geri soğutucu altında kaynatıldı. Nem kapmamasına dikkat edilerek damıtıldı. Suyu 94.5 ta kaynayan bir hidrat verir. Saf piridin kaynama noktası 115.5 °C (760 mm Hg) dir.

3.4.6. Kloroform

Ticari çözücünde stabilizör olarak % 1 etil alkol vardır. Bu aşağıdaki işlemlerden biriyle uzaklaştırılır: Kloroform, beş - altı kere hacminin yarısı kadar suyla çalkalandı, en az bir gün kalsiyum klorür üzerinde kurutuldu ve sonra damıtıldı. Kloroform, iki - üç kere bir miktar % 5 lik sülfürik asitle çalkalandı, suyla yıkandı, susuz kalsiyum klorür veya potasyum karbonat üzerinde kurutuldu ve damıtıldı. Kloroform , sodyumla kurutulamaz, bir patlama olabilir. Saf kloroform 61°C (760 mm Hg) de kaynar.

3.5. Reaktiflerin Sentezi

3.5.1. Hidrojen Klorür Gazı Eldesi

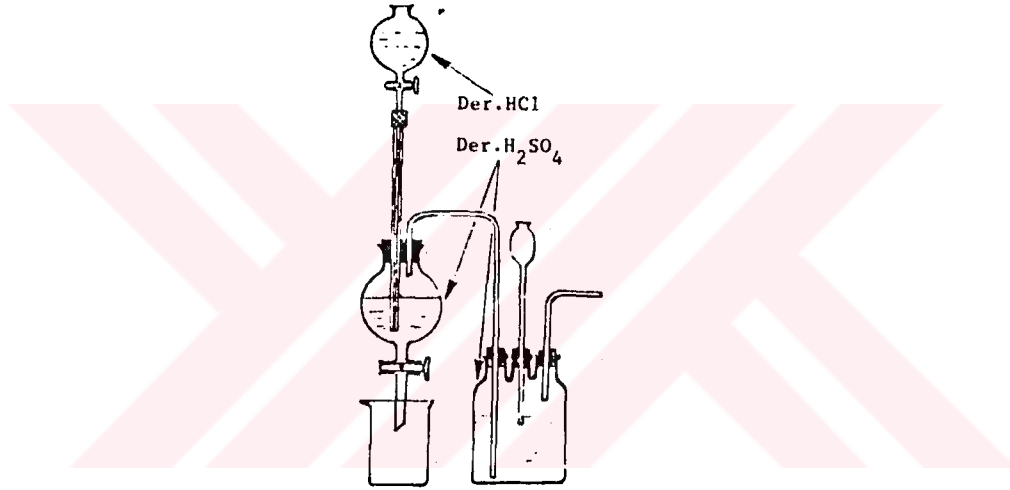
3.5.1.1. Derişik Sülfürik Asit ve Amonyum Klorür' den

Kipp cihazında amonyum klorür, derişik sülfürik asit ile etkileştirilerek hazırlanır. Gaz derişik sülfürik asit dolu bir yıkama şişesinden geçirilerek kurutulur. Bu yıkama şişesinden sonra, emniyet için bir boş yıkama şişesi daha bulundurulur.

3.5.1.2. Derişik Sülfürik Asit ve Derişik Hidroklorik Asit' den

Düzenek Şekil 3.4.7.1 de gösterildiği şekilde deney düzeneği hazırlanır. Huniler 100 ve 500 ml liktir, üstteki küçük huni 35 - 40 cm uzunluğunda bir kılcal boru ile büyük huninin altına kadar uzatılır. Huni ile cam borunun bağlantısı bir vakum lastiği parçası ile yapılır. Kılcal boru derişik hidroklorik asit ile dolduğundan hidrostatik basıncı ile HCl, H₂SO₄ içine akar. Yıkama şişesinde H₂SO₄ vardır, asidin yüzeyine kadar daldırılmış bir

huni de emniyet borusu olarak kullanılır. Büyük huninin içine 150 ml der. H_2SO_4 , küçük huninin içine 100 ml der. HCl konur. Kılcal boru H_2SO_4 ün yüzeyine çıkana kadar küçük huni yukarı kaldırılır ve kılcal boru HCl ile doldurulduktan sonra huninin kapağı kapatılır. HCl gazının açığa çıkma hızı, HCl nin H_2SO_4 e damlama hızıyla kontrol edilir. İşleme eşit hacimde HCl ve H_2SO_4 kullanılabilece kadar devam edilir. Sonra seyrelmiş H_2SO_4 yenilenerek işleme devam edilir. 100 ml der. HCl den 31 - 33 g HCl gazı elde edilir.



Şekil 3.4.7.1 HCl gazı eldesi deney düzeneği

3.5.1.3. Der. H_2SO_4 , NaCl' den

Bir balona 100 g NaCl kondu ve Balonun ağzına rodajlı T şeklinde bir cam boru takıldı. Cam borunu üst ucuna 500 ml lik bir damlatma hunisi takılarak, damlatma hunisine der. H_2SO_4 kondu. T şeklindeki cam borunun diğer ucuna içinde der. H_2SO_4 olan bir yıkama şişesi ve daha sonra da emniyet için boş bir yıkama şişesi takıldı.

Damlatma hunisinin musluğu yavaşça açılarak, kontrollü bir şekilde der. H_2SO_4 damlatıldı. Elde edilen HCl gazı, reaksiyon kabına verildi.

3.5.2. Metil Amin Hidrojen Klorür Sentezi

Bir reaksiyon balonuna NH_4Cl (25 g 470 mmol) ve formaldehit (50 g 600 mmol) kondu ve bir termometre ve bir eğik soğutucu takıldı. Balon bir hava banyosunda $104\text{ }^{\circ}C$ ye kadar ısıtıldı ve artık bir sıvı damıtılmayınca kadar bu sıcaklıkta tutuldu. (5 - 10 dk) Damıtılan sıvı yaklaşık 1 g metilal ve metilformamitden ibarettir. Balondaki kalıntı oda sıcaklığına gelince trompta emildi, bu sırada NH_4Cl (yaklaşık 6 g) ayrıldı. Süzüntü su banyosunda yarısına kadar deriştirildi. Bu sırada 2 g kadar NH_4Cl daha kristalleşerek ayrıldı. Trompta süzöldükten sonra tekrar su banyosunda deriştirildi. Soğutulunca oluşan metil amin hidrojen klorür (yaklaşık 10 g) süzöldü, süzüntü tekrar deriştirildi ve 2 g daha metil amin hidrojen klorür elde edildi. Ana çözelti su banyosunda buharlaştırıldı ve vakum desikatöründe NaOH üzerinde 24 saat tutuldu

Yarı katı kalıntıya dimetil amin hidrojen klorürü uzaklaştırmak için kloroform katıldı, metil amin hidrojen klorür (2 g) süzölerek kloroformla yıkandı .Kloroformlu çözeltinin buharlaştırılması ile 3 g dimetil amin hidrojen klorür kazanıldı. Bir balonda ham metil amin hidrojen klorüre 25 ml mutlak etanol katıldı ve geri soğutucu altında 50 dakika ısıtıldı. Berrak çözelti aktarıldı ve soğutuldu. Ayrılan metil amin hidrojen klorür süzölerek alındı. Balondaki kalıntıya tekrar mutlak etanol katılıp çekme işlemi 4 - 5 defa yapıldı 10 g ürün elde edildi. Verim %50 dir.

3.6. Borazinlerin Sentezleri

3.6.1. NaBH_4 ve $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ den $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ nın Sentezi

Reaksiyon için 8.08 g (0.21 mol) NaBH_4 ve 10 g (0.075 mol) $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ 'ın karışımı 350 ml tetraglym ile karıştırıldı. 2 lt lik üç boyunlu yuvarlak dipli bir bolona bir termometre, bir geri soğutucu ve bir de karıştırıcı takıldı. Geri soğutucunun çıkışına dört adet sıvı azot tuzacı ve standart vakum bağlandı. Reaksiyon karışımı yavaş yavaş 135°C ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklığa 1 saatte ulaşıldı. Daha sonra 2 - 5 torr basınç altında, reaksiyona hidrojen ve borazin gazı çıkışı bitinceye kadar devam edildi. Sırasıyla sıvı azot tuzaklarının sıcaklıkları -45°C , -78°C , -196°C olacak şekilde ayarlandı. Dördüncü tuzak ise vakum pompasını korumak için sıvı azotta tutuldu.

Reaksiyonu takiben borazin sıvı azot tuzaklarında sıvılaştırılarak elde edildi. Borazin daha çok -78°C deki tuzakta toplandı. Diğer tuzaklarda ise muhtemelen olabilecek yan ürünler bulunur. Fakat borazinin bulunduğu tuzakta başka bir ürüne rastlanmadı. -78°C deki tuzakta 1.6 g borazin elde edildi.

Ürün IR spektrumu ve elementel analiz ile karakterize edildi.

Reaksiyon sonucunda reaksiyon karışımının analizi yapıldığında tetraglymde kalan bor bileşiklerinin aynı tür olduğunu gösterdi. Diğer deneylerde bu reaksiyon karışımları tekrar kullanıldığında verimin bir miktar arttığı gözlemlendi. Verim % 60 dır.

3.6.2. N - Trimetilborazinin Sentezi

1.Yöntem: Geri soğutucu karıştırıcı ve damlatma hunisi takılmış 150 ml lik bir cam balona 4.033 g $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$ ve NaBH_4 eterdeki 0.476 M lık çözeltisinden 50 ml

ilave edildi. Hidrojen gazı çıkışı durduktan sonra karışım 3 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Eter uzaklaştırıldı. Cam balonun içindekiler 250 °C de 4 saat ısıtıldı. Ürün yüksek vakumda fraksiyonlu damıtma ile saflaştırıldı (işlem normal destilasyon cihazları kullanılarak da yapılabilir). Ürün hemen hemen kantitatifdir. Kaynama noktası 28 °C 15 mm Hg 133 °C 760 mm Hg . Ürün IR spektrumu ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi.

2.Yöntem: 11.8 mmol $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$, 15 ml THF içinde çözüldü. 250 ml lik üç boyunlu balona konuldu. Karıştırılan süspansiyona 5,3 mmol toz halindeki NaBH_4 ilave edildi. Bu esnada hidrojen gazı çıkışı meydana gelmektedir. Ayrıca 10 - 15 ml daha THF ilave edilerek ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Reaksiyona girmeyen fazla $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$ ve NaCl süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı. Süzme işleminden sonra kurutmak için THF vakumda dönerli buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Buharlaştırma işlemi hızlı bir şekilde yapıldı . Elde edilen ürün N-trimetil borazin genellikle yüksek derecede saftır. IR spektrumu ve elementel analiz ile karakterize edildi.

3.6.3. B-Trikloroborazinin Sentezi

1 lt lik üç boyunlu bir balona bir mekanik karıştırıcı takıldı. Mekanik karıştırıcının yağ konan kısmı yarısına kadar civa ile dolduruldu ve civanın üzerine gliserin yağı konuldu. Bu işlem BCl_3 gazının gliserin ile etkileşmesini ve mekanik karıştırıcıdan BCl_3 gazının çıkışını önlemek için yapıldı. Üç boyunlu balonun bir ağzına su soğutmalı geri soğutucu onun ucuna da sıvı azot - aseton ile soğutulan ikinci bir geri soğutucu takıldı. BCl_3 gazını reaksiyon kabına taşımak için kullanılan azot gazı (% 99.99 luk bir azot tüpünden sağlandı) önce derişik sülfürik asitten geçirilerek saflaştırıldı. BCl_3 gazı,

saflaştırılan azot gazı vasıtasıyla BCl_3 ün 1M lık diklormetan çözeltisinden geçirilerek elde edildi. Balonun üçüncü ağzına BCl_3 gazının reaksiyon ortamına girmesi sağlandı,

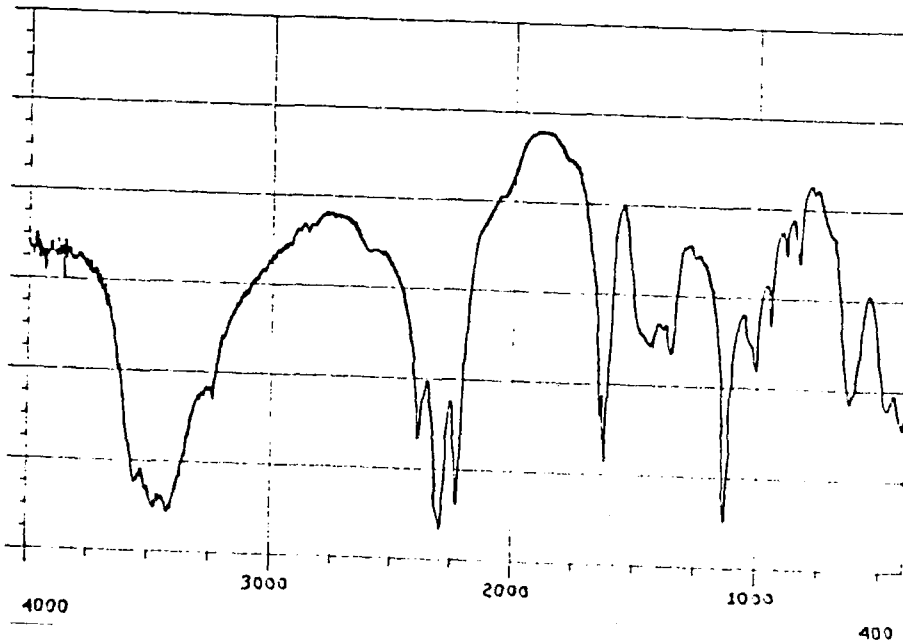
Yukarıda anlatılan şekilde hazırlanan reaksiyon balonuna 2.675 g (0.05 mol) kuru NH_4Cl ve 300 ml kuru klorbenzen konuldu. 5 g (0.05 mol) BCl_3 ihtiva den BCl_3 ün 1 M lık diklormetan çözeltisi iki boyunlu bir balona kondu ve balonun bir ağzına derişik sülfürik asitten geçirilerek kurutulmuş azot gazı rodajlı bir cam boru vasıtasıyla bağlandı. Balonun diğer ağzına ise yine rodajlı bir cam boru takıldı ve bununda ucuna bir rodajlı adaptör takılarak reaksiyon balonuna bağlandı. Azot tüpünün vanası yavaşça açıldı ve reaksiyon kabı çözücünün geri soğutma sıcaklığına kadar yavaş yavaş ısıtıldı. Bu arada reaksiyon balonuna BCl_3 gazının gelmesiyle birlikte karıştırıcı hızlı bir şekilde çalıştırıldı. Reaksiyona 10 saat devam edildi. Reaksiyon balonu oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve içindekiler nemsiz bir cam süzgecinde süzüldü. Süzüntü alınarak içindeki çözücü oda sıcaklığında vakum destilasyonu ile uzaklaştırıldı. Ürün vakum süblimasyonu ile saflaştırıldı. 0.058 mol B-trikloroborazin elde edildi. Erime noktası tayini yapıldı ve erime noktası $84\text{ }^\circ\text{C}$ olarak tespit edildi. Ürün, IR spektrumu ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi. Verim %36 dır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

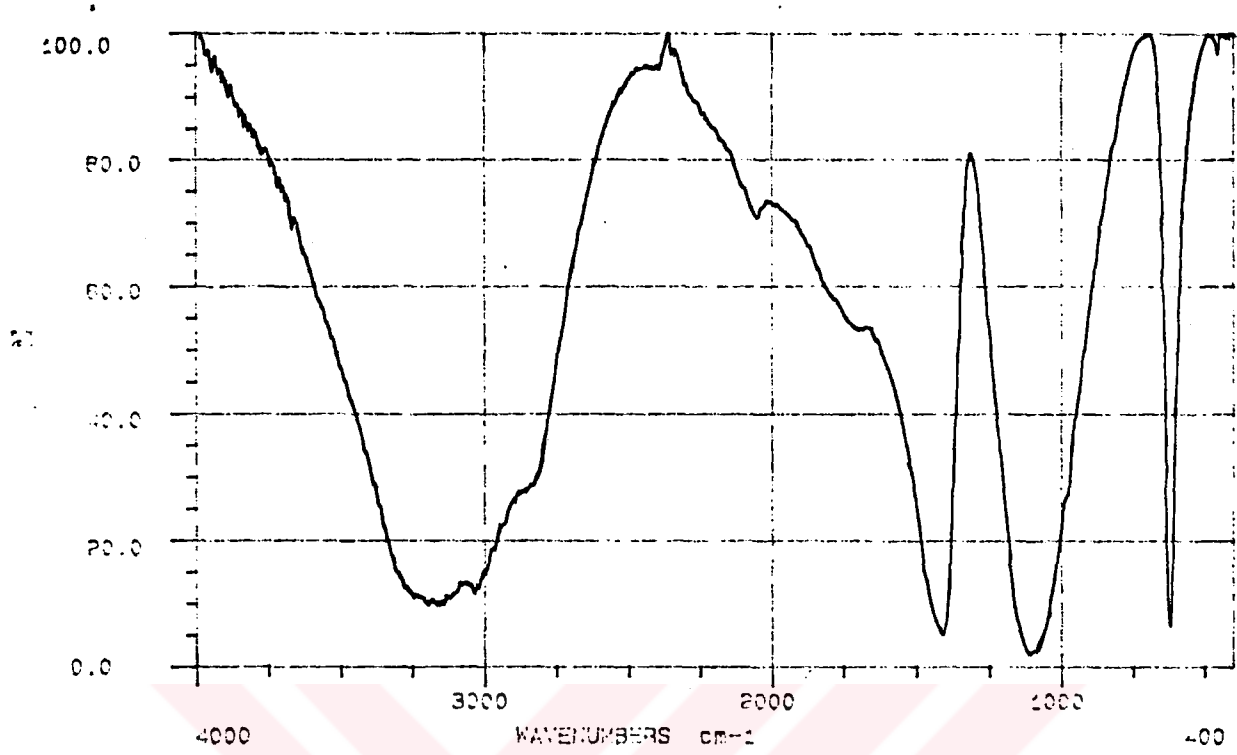
Literatürde, ülkemizde borazinler konusunda herhangi bir çalışmanın olduğuna rastlanmamıştır. Bu bakımdan yapılan bu çalışma ülkemiz açısından ilk olma özelliğine sahiptir. Bu itibarla kimyasal maddelerin temini, deneylerin yapılması ve ürünlerin karakterizasyonu hususlarında çeşitli zorluklarla karşılaşmıştır. Özellikle ^{11}B ve ^{15}N -NMR cihazlarının ülkemizde olmaması dolayısı ile karakterizasyon için IR ve elementel analiz tekniklerinden faydalanılmıştır.

4.1. NaBH_4 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ den $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ nin Karakterizasyonu

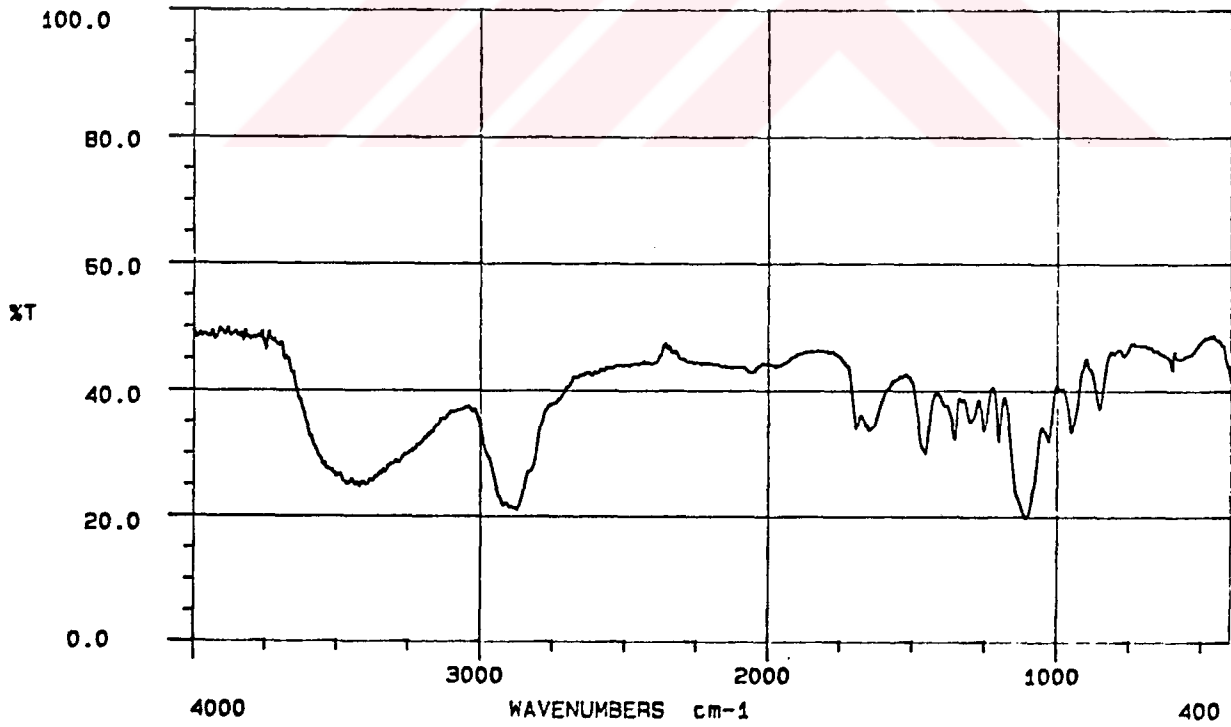
Sentez için kullanılan çıkış maddeleri ve reaksiyon sonunda elde edilen ürünün IR spektrumları Şekil 4.1.1-3 de gösterilmiştir.



Şekil 4.1.1. NaBH_4 IR spektrumu



Şekil 4.1.2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ IR spektrumu



Şekil 4.1.3 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ IR spektrumu

Spektrumlar incelendiğinde ürünün spektrumunda 3450 cm^{-1} N-H gerilme titreşimini , 1040 cm^{-1} N-H eğilme titreşimini 1465 cm^{-1} deki pik BN çift bağına ait gerilme titreşimini vermektedir. Ancak çıkış maddelerinde de aynı bölgede (1400 cm^{-1}) pik olduğundan bileşiğin oluşup oluşmadığı hususunda kesin bilgi vermemektedir. Bununla birlikte 2902 cm^{-1} deki meydana gelen pik B-H gerilme titreşimine aittir.

Ürünün gerçekleştirilen ve hesaplanan , H ve N in elementel analiz değerleri aşağıda verilmiştir.

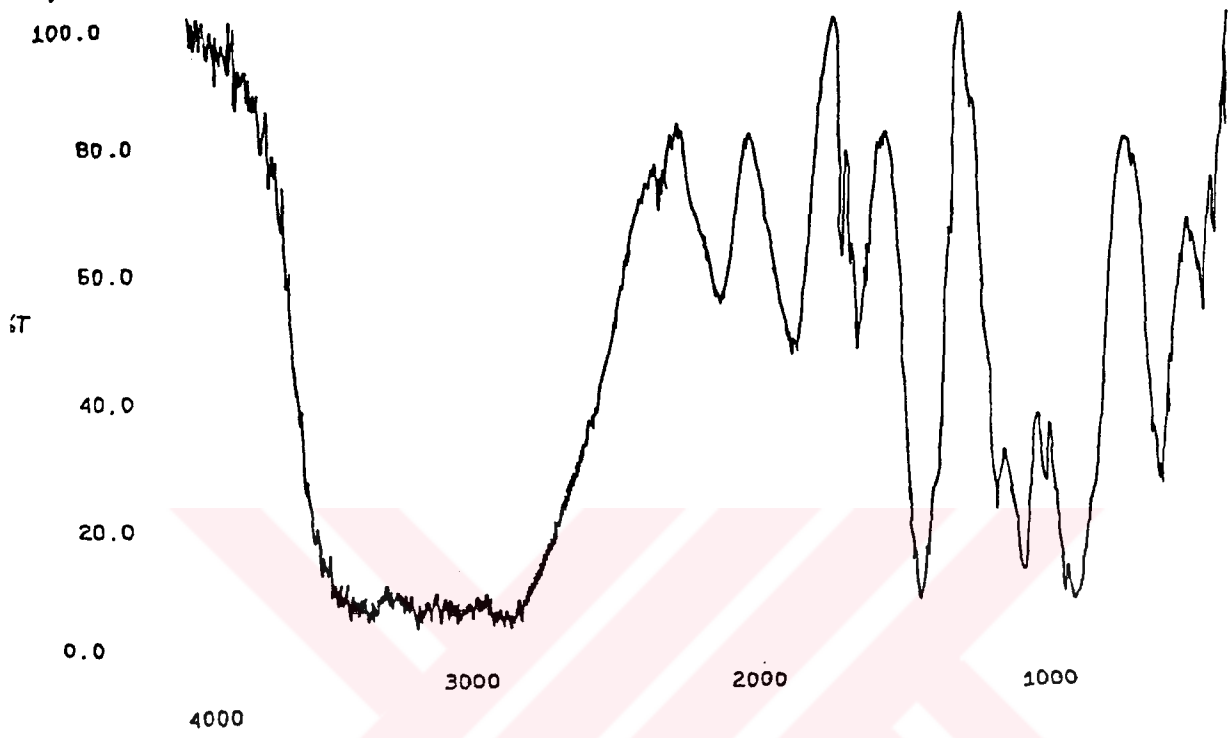
	<u>Hesaplanan</u>	<u>Deneysel</u>
H	7.51	7.46
N	52.17	51.94

Bu verilere göre hesaplanan ve deneysel olarak bulunan değerlerin uyum içinde olduğu söylenebilir.

4.2. B-Trikloroborazinin Karakterizasyonu

BCl_3 ile NH_4Cl ' ün reaksiyonundan elde edilen N-trikloroborazine ait IR spektrumu Şekil 4.2.1 gösterilmiştir.

Spektrum incelendiğinde $300 - 4000\text{ cm}^{-1}$ deki pik N-H gerilme titreşimine aittir. Özellikle 1446 cm^{-1} deki pik BN çift bağına ait gerilme titreşimi borazinler için karakteristiktir. 655 cm^{-1} deki pik B-Cl bağı gerilme titreşimine aittir. 1063 cm^{-1} N-H eğilme titreşimini göstermektedir.



Şekil 4.2.1. B-trikloraborazinin IR spektrumu

Ürüne ait H ve N un elementel analiz değerleri aşağıda verilmiştir.

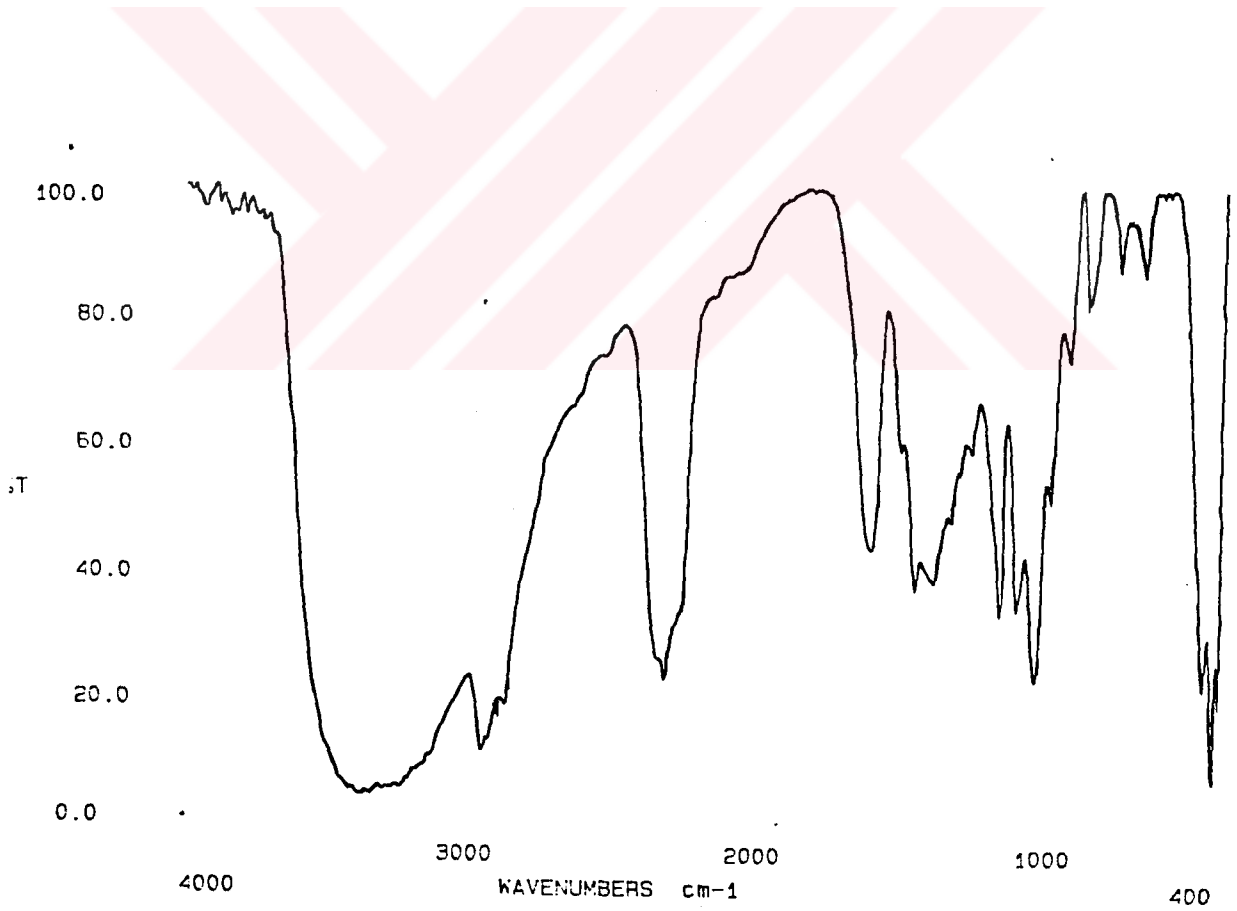
	<u>Hesaplanan</u>	<u>Deneysel</u>
H	1.64	1.61
N	22.84	22.79

Elementel analiz verileri hesaplanan ve deneysel olarak bulunan değerlerin uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar da istenilen bileşiğin meydana geldiğini ifade eder.

4.3. N-Trimetilborazinin Karakterizasyonu

$\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$ ve $\text{NaBH}_4 \text{N}$ ün reaksiyonundan elde edilen N-trimetilborazine ait IR spektrumu Şekil 4.3.1 de gösterilmiştir.

Spektrum incelendiğinde, ürünün spektrumunda 1089 cm^{-1} N- CH_3 bağına ait gerilme titreşimini, $917\text{-}984 \text{ cm}^{-1}$ B-Cl gerilme titreşimlerine ait bir dublet, 2915 cm^{-1} B-H gerilme titreşimini, 2850 cm^{-1} C-H gerilme titreşimini vermektedir.



Şekil 4.3.1. N- trimetilborazinin IR spektrumu

Ürünün gerçekleştirilen ve hesaplanan H,N ve C un elementel analiz değerleri aşağıda verilmiştir.

	<u>Hesaplanan</u>	<u>Deneysel</u>
H	9.87	9.84
N	34.29	34.26
C	29.39	29.37

Elementel analiz verileri hesaplanan ve deneysel olarak bulunan değerlerin uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar da istenilen bileşiğin meydana geldiğini ifade eder.

KAYNAKLAR

- KOCH, H.J., ROESKY, H.W., 1992, **Angew. Chem. Int. Ed. Eng.**, 31, 598 -599.
- LYNCH, A.T., SNEDDON L.G., 1989,. **J. Am. Chem . Soc.**, 111, 6201-6209.
- JAKSON, A.J., ALLEN, W.C., 1992, **J. of of Polymer Sci. Part A**, 30, 577-581.
- STOCK, A., POHLAND,E., 1926, **Ber. Dtsch. Chem. Ges.**, 59, 2215.
- WIBERG, E., BOLZ,A., 1940, **Ibid**, 73, 209.
- SCHLESINGER, H.I., v.d, 1938, **Ibid**, 60, 1296.
- SCHAEFFER, G.W., v.d , 1949, **J. Am. Chem. Soc.**, 71, 2143.
- BROWN, C.A., LAUBENGAYER, A.W., 1955, **J. Am. Chem. Soc.** ,77, 3699-3700.
- WIDEMAN, T., SNEDDON. L.G., 1995, **Inorg. Chem.**, 34, 1002-1003.
- NÖTH, H., BEYER, H., 1960, **Chem. Ber.**, 93, 928.
- SCHAEFFER, G.W., ANDERSON, E. R., 1949, **Ibid** , 71, 2143.
- SCHLESINGER, vd, 1938, **Ibid** , 60, 1296
- EMELEUS, H.J., WADE, K., 1960, **J. Chem. Soc.(London)**, 2614.
- LEFFLER, A. J., 1964, **Inorg. Chem.**, 3, 145.
- SCHLESINGER, I., v.d., 1936, **J. Am. Chem. Soc.**, 58, 409.
- HAWTHORNE, M.F., 1959, **J. Chem. Soc.**, 81, 5836.
- JONES, R.G., KINNEY, C.R., 1939 , **J. Am. Chem. Soc.**, 61, 1378.
- WIBERG, E., HORELD G., 1951, **Ber. Chem. Ges.**, 73.209.
- MIKHAİLOV, B.M., ARONOVİCH,P.M.,1957, **Bull. Acad. Sci. USSR**, 1123.

- MIKHAILOV, B.M., KOSIROVA, T.V., 1957, **Bull. Acad. Sci. USSR**, 1125.
- BEYER, H., v.d, 1962, **J. Org.Chem.**, 27, 4701
- SCHUUP, L., BROWN, C., 1955, **N. Meeting of Am. Chem. Soc. Minneapolis**, 48.
- HOHNSTEDT, L.F., HAWORTH, D.T., 1960, **Ibid**, 82, 89.
- LAUBENGAYER, A.N., v.d, 1963, **Inorg. Chem.**, 2, 519.
- NIEDENZU, K., DAWSON, J.N., 1959, **Angew. Chem. Ges.**, 71, 651.
- WIBERG, E., BOLZ, A., 1940, **Ber. Chem. Ges.**, 73, 209.
- GUTMANN, V., v.d, 1963, **Mh. Chem.**, 94, 1071.
- LONSDALE, K., TOOR, E.W., 1959, **Acta Crystallogr. (Copenhagen)**, 12, 1048.
- OKAMATO, Y., GORDON, A.J., 1963, **Chem. And Ind.**, 528.
- CHAMPION N. G.S., v.d, 1961, **J. Chem. Soc. (London)**, 5060.
- FOSTER, R., 1962, **Nature**, 195, 490.
- NAKAMURA, D., v.d, 1961, **Bull. Chem. Soc. Japan**, 34, 142.
- CHALVET, O., v.d, 1964, **Advances in Chemistry**, 42, 251.
- BECHER, H.J., FRICK, S., 1957, **Z. Physik Chem. (NF)**, 12, 241.
- RING, M.A., KOSKI W.S., 1961, **J. Chem. Physics**, 35, 381.
- WATANABE, H., v.d, 1960, **J. Amer. Chem. Soc.**, 82, 3294.
- BECHER, H.J., FRICK, S., 1958, **Z. Anorg. Allg. Chem.**, 83, 295.
- WATANABE, H., v.d, 1960, **Spektrochim. Acta**, 16, 78.
- ITO, K., v.d, 1960, **Bull. Chem. Soc. Japan**, 33, 1580.
- MOONEY, E.F., 1962, **Spektrochim. Acta**, 18, 1355.
- WAUGH, J.S., FESSENDEN, R.N., 1957, **J. Amer. Chem. Soc.**, 79, 846.

- CHAPMAN, D., v.d, 1963, **J. Chem. Soc. (London)**, 3140.
- STOCK, A., 1963, **Hydrides of Boron and Silicon** , Cornell Uni. Press Ithaca N.Y.
- LAUBENGAYER, A.W., v.d, 1961, **Ibid**, 83, 1337.
- WAGNER, R.I., BRADFORD, J.L., 1962, **Inorg. Chem.**, 1, 93.
- GERRARD, W., v.d, 1962, **J. Chem. Soc. (London)**, 113.
- GUTMANN, V., v.d, 1964, **Mh. Chem.**, 95, 314.
- AUBREY, D.W., LAPPERT, M.F., 1959, **J. Chem. Soc. (London)**, 2927.
- TOENISKOETTER, R.H., KILLIG, K A., 1964, **J. Amer. Chem. Soc.**, 86, 690.
- HARRIS, J.J., 1958, **Universty of Florida**.
- ANGELICI, R.J., 1977, **Synthesis and Technique in Inorg. Chem.**, Washington.
- NIEDENZU, K., DAWSON, W.J., 1969, **Boron-Nitrogen Compounds**, New York .
- ÖZKAR, S., TUNALI, N., 1993, **Anorganik Kimya**, Ankara.
- ERDİK, E., 1987, **Genel Organik Kimya**, Ankara
- ÖZDEMİR, H.İ. ,1981, **Genel Anorganik ve Teknik Kimya**, İstanbul.