

شیمی ترکیبات بور

BORON

نوشته :

محمود نوروزی

دانشیار دانشکده فنی

مدتهاست علماء شیمی بمطالعه و تحقیق در ترکیبات عنصر بور Boron علاقه مخصوصی نشان میدهند این دل بستگی و علاقه از اینجا سرچشمه گرفته است که برای عنصر بور ترکیباتی نظیر B_2H_6 , B_4H_{10} و B_5H_9 و غیره شناخته شده است و با توجه باینکه عنصر «بور» در طبقه بندی جدول تناوبی نزدیک عنصر کربن قرار دارد میتوان انتظار داشت که از اتحاد و پیوستگی ملکولهای بور با هم مانند کربن آنچنان ترکیبات متعدد و فراوانی با خواص تازه و قابل توجه بوجود آورد که شیمی ترکیبات بور همان مقام شیمی ترکیبات کربن را بدست آورد.

امروزه با استفاده از فعل و انفعالات شیمیائی و تغییر دادن ترتیب قرار گرفتن الکترونها و هسته در ملکول سعی دارند خواص جسم را در جهت خواسته و میل خود تغییر دهند مثلاً ترکیباتی تهیه نمایند که در برابر هوا - آب و حرارت ثبات بیشتری از خود نشان دهند.

مطالعه درباره امکان تغییر شکل مولکولها و بدست آوردن خاصیت های جدید از بیش از یک قرن گذشته شروع شده است یعنی از زمانی که هنوز از ساختمان اتمی عناصر اطلاعات کافی در اختیار نبود.

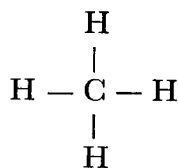
جدول تناوبی عناصر در سال ۱۸۶۹ از طرف شیمیدان آلمانی بنام Lothar Meyer و عالم مشهور روسی Dmitri Ivanovich Mendeleev بطور مستقل و جداگانه پیشنهاد شد. اگرچه این پیشنهاد انعکاس عمیقی از ساختمان الکترونیکی اتمهای عناصر میباشد لکن باید توجه داشت که Meyer و Mendeleev پیشنهاد خود را بر اساس آمارهای جمع آوری شده از نتایج تجربی بشماره پایه گزاری کرده بودند. در قرن گذشته بین علم شیمی و علم فیزیک فاصله زیادی وجود داشت زیرا از یک طرف علماء شیمی سرگرم بررسی و مطالعه تغییرات شیمیائی عناصر بکمک معلومات و بینش حاصل از قوانین تجربی جدول تناوبی بودند و از

سوی دیگر دانشمندان فیزیک کوشش و سعی داشتند تا پدیده‌های تازه را بنحوی توجیه نمایند.
در بین سالهای ۱۸۷۵ تا ۱۹۲۵ هرچه زمان بجلو میرفت فاصله ظاهری بین علم شیمی و علم فیزیک کم و کمتر می‌شد.

دانشمندان فیزیک با بدست آوردن توضیحات قانع کننده درباره طیف عناصر و اندازه گیری خواص الکترونها و مغز اتم، استعمال لوله‌های اشعه کاتد، پی بردن بذرات رادیواکتیو، انتخاب مدل خورشیدی برای اتم عناصر و بالاخره آشنائی با تئوری کوانتوم ساختمان اتم فاصله موجود را عملاً از بین بردند زیرا تناوبی بودن خواص عناصر با تئوری الکترونیک اتم قابل توضیح و با آن مطابقت کامل دارد.

Electron-Pair bond theory: بعد از پیدایش قانون تناوبی بودن خواص عناصر یکی از مسائل بسیار مهم که در برابر علماء شیمی قرار گرفته بود پی بردن با اهمیت و وظیفه پیوندهای شیمیائی بشمار میرفت. در سالهای ۱۸۵۰ تا ۱۹۰۰ علماء شیمی سرگرم مطالعه وضع و ترتیب قرار گرفتن اتمها در ترکیبات مختلف کوالنتی بودند و مدل‌های گوناگونی در این زمینه از طرف دانشمندان شیمی ارائه گردید ولی از بین تمام پیشنهادات رسیده تنها نظریه Gilbert N. Lewis که در سال ۱۹۱۶ انتشار یافت تا امروز اهمیت خاص خود را همچنان حفظ کرده است.

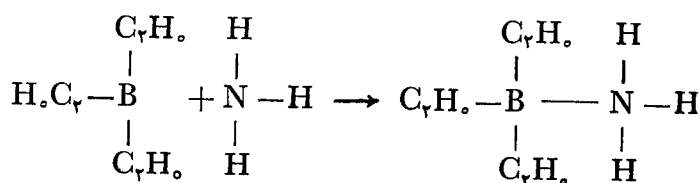
علمای شیمی آلی قبل از Lewis میدانستند که در ترکیب متان چهار اتم هیدروژن در چهار گوشه یک هرم چهار سطحی قرار دارند و اتم کربن در مرکز آن واقع شده است و فرمول متان چنین نوشته میشود:



هریک از خطوط اتصال معرف یک پیوند شیمیائی است و قدرت ترکیب یا ظرفیت عناصر با همین خطوط معین می‌شد مثلاً ظرفیت کربن چهار و ظرفیت هیدروژن و کلر یک میباشد.

Lewis هر یک از این خطوط را با یک زوج الکترون که بین اتمها قرار دارند مشخص ساخت بعلاوه بر اساس پیشنهاد Lewis هر اتصال دوتائی بمفهوم دو زوج الکترون بین اتمها و نیز اتصال سه تائی نشانی از وجود سه زوج الکترون محسوب میگردد.

با پیشنهاد Lewis پاره‌ای از اشکالات که بر اساس ظرفیت قابل توضیح نبود بخوبی توجیه شد مثلاً یکی از شیمییدانهای معروف انگلیسی بنام Edward Frankland پی برد که Boron triethyl با آمونیاک یک ترکیب اضافی درست میکنند.

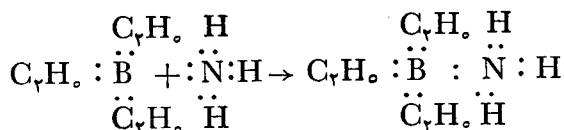


کار Edward Frankland توسط Alfred E. Stock دنبال شد و Lewis از روی نوشته های Stock

از فعل و انفعال بالا اطلاع حاصل کرد. Lewis با بررسی و غور در فرمول بالا کوشش کرد تا معلوم سازد چرا ازت و بور سه ظرفیتی ناگهان ظرفیت چهار قبول میکنند و خط اتصال اضافی B-N از کجا پیدا شده است.

Lewis مطلب را اینطور توجیه نمود: اتم نیتروژن در آمونیاک دارای یک زوج الکترون آزاد است

و خط اتصال B-N در ترکیب اضافی توسط همین دو الکترون آزاد تأمین خواهد شد.



در شیمی جدید این نوع اتصال را پیوند Coordination و ترکیب اضافی حاصل را ترکیب

Coordination می نامند.

بنظر میرسد که تئوری Lewis درباره ملکولهای آلی که در آنها الکترونها در منطقه بین دو اتم واقع

نشده اند کاملاً قادر به توضیح نیست مثلاً در سری ترکیبات معطره که بنزن C_6H_6 نمونه و سردسته آنهاست.

اگر چه تهیه ترکیبات معطره از خیلی پیش شناخته شده بودند ولی فقط در سال ۱۸۲۵

Michael Faraday موفق شد بنزن را از گاز زغال تهیه کند.

Benzaldehyde مثال دیگری از ترکیبات معطره طبیعی میباشد که از روغن بادام تلخ گرفته میشود

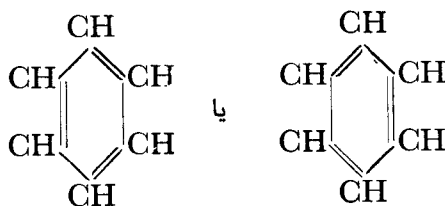
و یا اسید Salicylic در بسیاری از میوهجات طبیعی وجود دارد و شاید نامگذاری این ترکیبات تحت عنوان

ترکیبات معطره بدلیل بوی مطبوع اغلب این ترکیبات باشد.

حال اگر از نظریه شیمی جدید موضوع را مورد مطالعه و دقت قرار دهیم مسئله این است که شکل

حلقه بنزن را با استفاده از تئوری الکترونیکی به صورتی بخواهیم ترسیم نمایم آن شکل بصورت حلقه ای خواهد

بود شامل یک اتصال ساده و یک اتصال دوتائی یک در میان و یا متناوب.



تجربه نشان میدهد که طول اتصال ساده بین دو کربن C-C با اندازه ۱.۵٪ از طول اتصال دوتائی

بین دو کربن بلندتر است بنابراین براساس تئوری Lewis حلقه بنزن باید از حلقه ای با اضلاع نامساوی یعنی

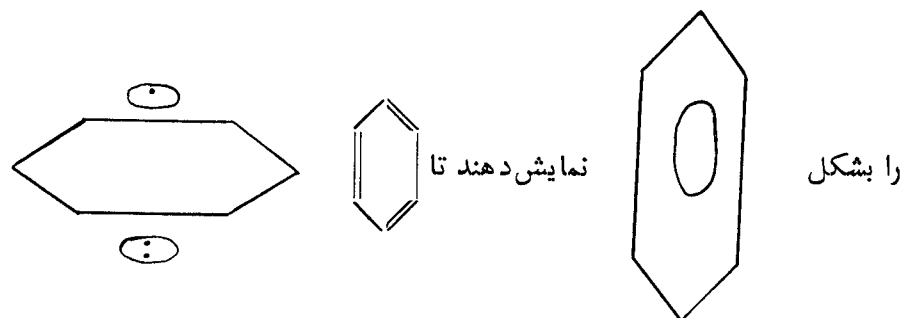
اضلاعی که متناوباً کوچک و بزرگ باشند تشکیل شده باشد اما مطالعه و تحقیق بیشتر روی شکل حلقه بنزن

نشان میدهد که آنچه گفته شد نادرست و حلقه بنزن از یک شش ضلعی منظم و فواصل بین کربن ها اندازه های

مساوی است. حال ببینیم تئوری Lewis چگونه موضوع را بطور قانع کننده ای توضیح خواهد داد. پاسخ

مذکور چنین است:

بر اساس تئوری Lewis تمام زوج الکترونها باید در ملکول بنزن بین هر دو اتم قرار داشته باشند و اگر چنین فرض شود از تعداد سی الکترون زوج ظرفیتی ۲۴ عدد آنها بین اتمها واقع شده‌اند که این اتصالها را بنام اتصال Sigma مینامند بعبارت دیگر اتصال Sigma یعنی اتصال بین اتمهای کربن - هیدروژن یا کربن - کربن. شش الکترونی که باقی میماند بالکترونها PI معروفند و خواص غیر معمولی بنزن به این الکترونها نسبت داده میشوند. این الکترونها بین هیچیک از اتمها قرار نگرفته‌اند بلکه آزادانه میتوانند در قسمت بالا یا پائین اتمهای کربن حرکت نمایند بهمین دلیل بسیاری از علماء شیمی ترجیح میدهند که حلقه بنزن



وجود الکترونها PI میتواند سبب ثبات غیر معمول حلقه بنزن باشد زیرا هر موقع وضع ایجاد نماید این الکترونها ضمن پیروی از قوانین مکانیکی موجی با تغییر محل سبب ثبات جسم میگردند و گسیخته شدن حلقه بنزن فقط با استعمال معرفهای قوی ممکن خواهد بود بعبارت دیگر حلقه ترکیبات معطره در فعل و انفعالات جانشینی بتوسط اسیدها - بازها - عوامل اکسید کننده یا احیاء کننده بدون تغییر باقی میماند.

شروع شیمی Boron: بور اولین مرتبه توسط Sir Humphry Davy بدست آمد. از تأثیر بور با اسید کلریدریک. Davy گازی بدست آورد با بوی بسیار نامطبوع. این گاز در هوا با شعله آبی مایل به سبز میسوزد. داوی با وسائلی که در اختیار داشت نتوانست مشخصات جسم حاصل را تعیین نماید لکن امروز محقق شده است که این جسم اولین Boron Hydride بود.

بسیاری از علماء شیمی قرن نوزده و منجمله Sir William Ramsay و Henri Moissan برای ترکیب و مشخص کردن ترکیبات هیدروژنه بور کوشش فراوان بعمل آوردند لکن سرانجام Alfred E. Stock با استفاده از روش تجربی مخصوصی موفق به مشخص ساختن اولین Boron-Hydrid گردید.

نوشته خود Stock در این باره چنین است «حدود سی سال پیش و بعد از اینکه تحصیلاتم در آلمان خاتمه یافت برای مدت یکسال در آزمایشگاه Moissan's Laboratory در پاریس کار کردم و سپس به آلمان مراجعت کردم و در آزمایشگاه شیمی دانشگاه برلن مشغول شدم. در این موقع سوژه ای که برای مطالعه و تحقیق در نظر گرفتم «هیدریدهای بور» بود. وقتی قصد و نیت خود را با Emil Fischer رئیس آزمایشگاه در میان گذاشتم او که درباره همین سوژه قبلاً از William Ramsay نوشته‌هایی دریافت کرده بود و میدانست در Ramsay's Laboratory روی هیدریدهای بور مطالعاتی شروع شده است مخالفت خود را با انتخاب من اعلام داشت و من نیز از آن صرف نظر کردم. لکن نتایج حاصله از مطالعات اولیه Ramsay بوسیله تجربیات بعدی مورد تأیید قرار گرفت در سال ۱۹۱۴ در Technishe Hochschule of Breslau آزمایشگاهی در اختیار

شخصی خود پیدا کردم و تصمیم گرفتم به نقشه اولیه خود جامه عمل بپوشانم باین منظور روش های تجربی بخصوصی را انتخاب کردم و از شکل های جدید دستگاهها استفاده نمودم و با کمک و مساعدت همکاران دانشمند و صمیمی موفق شدم که شیمی مشکل این رشته را روشن سازم. حاصل این کوششها توسط Stock و تحت عنوان «Hydrides of Boron and Silicon» برشته تحریر درآمد و دانشگاه Cornell در سال ۱۹۶۴ آنرا بطبع رساند.

برمورینیزیم Mg_3B_2 که Stock برای ترکیب با اسیدهای قوی و بمنظور تهیه Boron Hydride انتخاب کرده بود با مقداری سیلیس مخلوط شده بود ولی Stock بزودی متوجه شد که گازهای حاصل مخلوطی از هیدروورهای بور و سیلیسیم است. بنابراین ابتدا بجداکردن و تشخیص Silicon Hydride پرداخت. بدین منظور از تکنیک تخلیه شدید استفاده نمود و موفقیت Stock در شناسائی هیدریدهای بور در واقع مربوط با استفاده از صنعت تخلیه شدید بود. دستگاههای مورد استفاده Stock برای تخلیه نظیر دستگاههای امروزی بود لکن بایک اختلاف مهم. دستگاههای مورد استفاده Stock در ظروف سرباز محتوی جیوه بود و چون Stock از خطر ترکیب جیوه در آزمایشگاه فاقد تهویه اطلاع نداشت و همین امر سبب مسموم شدن او و همکارانش می شد. فعالیت های بعدی Stock بیشتر در زمینه جلوگیری از خطرات نامبرده و روش کار کردن با جیوه مصروف گردید.

Boron Hydrides: ساده ترین ترکیبات بور و هیدروژن که برای اولین بار در Stock's Laboratory

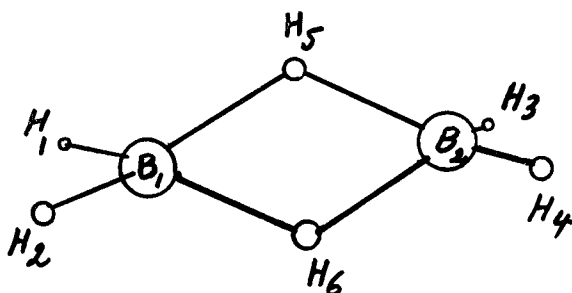
تهیه شد B_2H_6 است. جزئیات تهیه این جسم در سال ۱۹۱۳ توسط Stock و شاگرد او Kurt Friederici انتشار یافت. وقتی B_2H_6 را در اثر حرارت تجزیه نمایند قسمت زیادی از محصول بدست آمده B_2H_6 خواهد بود. B_2H_6 را Diborane می نامند. B_4H_{10} یا Tetraborane از تأثیر Mg_3B_2 با اسید کلریدریک تهیه شد و توسط Stock و Karl Massenez در سال ۱۹۱۲ گزارش گردید در تهیه این جسم مقدار زیادی B_4H_{10} بدست می آید و مقدار جزئی نیز از سایر هیدریدها. اگر خواص Diborane مورد مطالعه قرار گیرد باین نتیجه میرسیم که کار کردن با آن بسیار مشکل است زیرا با توجه باینکه نقطه جوش این جسم حدود $90^\circ C -$ است و این جسم در برخورد با هوا خود بخود و فوراً با شعله میسوزد و با تماس با آب بشدت هیدرولیز شده باسید بوریک مبدل میگردد استنباط میگردد که این جسم را نمیتوان در آب حل نمود و یا مثلاً در روزهای گرم تابستان آنرا از بشری به بشر دیگر انتقال داد. لکن Stock در مورد اجسام فرار از سیستم تخلیه شدید استفاده میکرد و موفقیت او در همین عمل بود.

ساختمان Diborane: در B_2H_6 Diborane حداقل تعداد زوج الکترونی که لازم است تا هشت

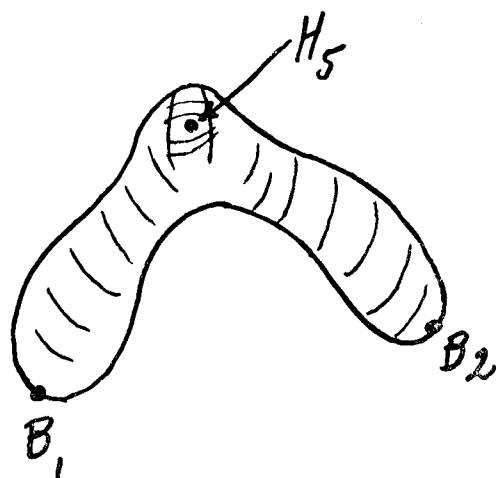
اتم باهم نگهداری شوند هفت است و حال آنکه در Diborane تعداد الکترونیهای زوج ظرفیتی فقط ۱۲ عدد میباشد بنابراین Diborane از نظر الکترونی کمبود دارد و لازم بود تئوری زوج الکترون توضیحی در این باره بدهد. بهمین دلیل پس از اعلام کشف Diborane توسط Stock از طرف محققین مستقلاً فعالیت هائی شروع شد.

دو نوع پیوند هیدروژنی در Diborane پیشنهاد گردید: هیدروژنهای واقع در انتهای π ملکول و

هیدروژنهای بصورت «پل». هیدروژنهای واقع در دو انتهای اتمهای بور حالت اتصال زوج الکترون معمولی دارند و از ۱۲ الکترون موجود در ملکول هشت عدد آنها اتصالهای انتهائی ملکول را تشکیل میدهند و چهار الکترون باقیمانده پیوندهای غیرمعمول را درست میکنند.



در حال حاضر W.N. Lipscome از دانشگاه Harvard موضوع اتصال بصورت پل را در مورد خیلی از ترکیبات دیگر بور تعمیم داده است. براساس این تئوری پیوند معمولی نظیر پیوند H_1 و B_1 (شکل بالا) به اتصال دو مرکزی معروف شده است زیرا مراکز دو اتم توسط زوج الکترونهاى مذکور بهم مربوط میشوند در صورتیکه اتصال «پل» را اتصال «سه مرکزی» می نامند چونکه در این حالت یک زوج الکترون به مرکز سه اتم اتصال می یابد. این اتصالهای «سه مرکزی» را «Banana Bonds» می نامند.

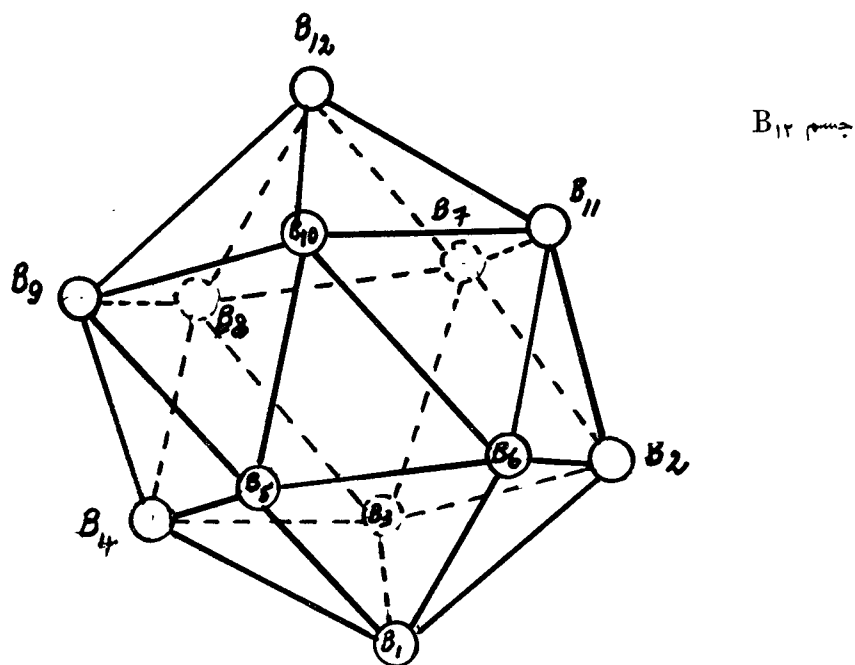


(اتصال سه مرکزی B—H—B)

اطلاعات بعدی درباره کمپلکس های ترکیبات هیدروژنه بور نشان داده است که نظیر کربن برای بور نیز ترکیبات زیادی میتوان پیش بینی نمود لکن یک اختلاف اساسی بین اتصالهای $B-B$ و $C-C$ در ترکیبات هیدروژنه آنها وجود دارد. اتصالهای اتمهای کربن یا بصورت زنجیر مستقیم و یا در وضع حلقه هائی دیده میشوند در صورتیکه اتصالهای اتمهای بور در سطوح چند جانبی و با نظم و ترتیب مختلفی قرار میگیرند سر دسته این سری سطوح بیست جانبی است که هر سطح آن یک مثلث متساوی الاضلاع است.

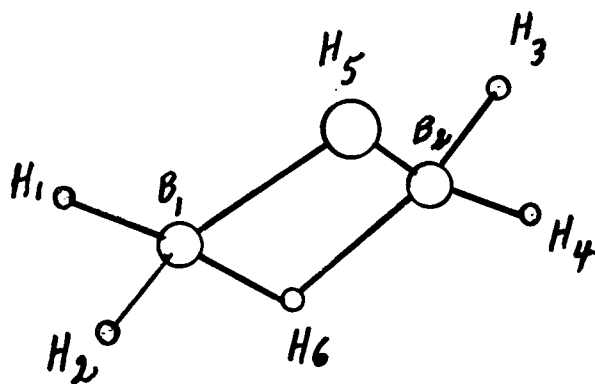
بلورهای این جسم از واحدهای B_{12} تشکیل شده اند که بطرز منظمی در شبکه قرار گرفته اند در اینجا نیز از اتصالهای سه مرکزی استفاده میشود منتهی در Diboranes اتصال بین $B-H-B$ بود لکن در اینجا اتصال سه مرکزی $B-B-B$ میباشد.

بور بصورت کریستال جسم فوق العاده ثابتی است نظیر الماس با نقطه ذوب بسیار بالا و در برابر بسیاری از معرفهای شیمیائی بی اثر میباشد.



اگر موضوع تقارن . ۲ سطحی را در نظر بگیریم ساختمان ترکیبات هیدروژنه بور آسانتر میگردد بطوریکه اگر دو قسمت از . ۲ سطحی را از آن جدا سازیم بیکه Diborane خواهیم رسید.

Diborane B_2H_4



Tetraborane نیز از جدا کردن قسمتی از . ۲ سطحی که شامل چهار اتم بور باشد نتیجه میشود در این ترکیب شش اتم هیدروژن انتهائی وجود دارد.

پیچیدهترین ترکیبات هیدروژنه بور که توسط Stock کشف شده است $B_{10}H_{14}$ Decaborane است . جسمی است جامد که توسط آب کمی هیدرولیز میشود ولی در هوا ثابت میباشد و از جدا کردن قسمتی

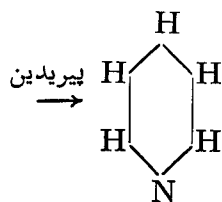
از چشم ۲ سطحی که مشتمل بر ده اتم بور باشد نتیجه میشود. در این ترکیب چهار پل هیدروژن وجود دارد.

میدانیم که قبل از سال ۱۸۲۵ یعنی قبل از کشف بنزن توسط Faraday ترکیبات زیادی از اجسام معطره شناخته شده بودند. بهمین گونه در شیمی ترکیبات بور شیمی دانها تقریباً از ۵ سال قبل از سال ۱۹۶۰ یعنی قبل از زمانی که Anthony R. Pitochelli و M. Frederick Hawthorn درباره یون $B_{12}H_{12}^{-2}$ گزارشهایی انتشار بدهند روی قسمتهای جسم ۲ سطحی کار میکردند. و باز همانطوریکه دامنه شیمی کربن بسیار وسیع میباشد ترکیبات بور نیز به جسم ۲ سطحی محدود نمیشود و ترکیبات هیدروژنه بور در سطوح چند جانی متعددی وجود دارد. آنیونهای دو ظرفیتی ترکیبات بور با فرمول کلی $B_nH_n^{-2}$ ($n=6$ تا $n=12$) گزارش شده اند. بیشتر این کارها در Du Pont توسط Earl L. Muetterties بعمل آمده است.

در آنیون $B_{12}H_{12}^{-2}$ اتصال از کل ۵ اتصال عبارتند از اتصالهایی که بین ۱۲ اتم بور و اتمهای هیدروژن انتهائی قرار گرفته اند و در حقیقت ثابت میباشند در صورتیکه ۲ اتصال دیگر میتوانند در تمام جسم ۲ سطحی تغییر محل بدهند این نوع تغییر محل در سه بعد را Lipscomp بنام Superaromaticity نامگذاری کرد.

$B_{12}H_{12}^{-2}$ در محلول آبی ثابت بوده و در برابر اسیدها - بازها و سایر معرفهای قوی و همچنین در حرارتی بالای ۵۰۰ درجه ثابت خود را حفظ می نماید.

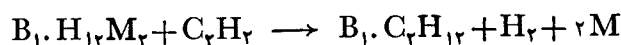
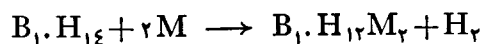
Carborane: میدانیم که در ترکیبات معطره یک یا چند اتم کربن ممکن است توسط عنصر دیگری (معمولاً ازت) جانشین گردد نظیر Pyridine. پیریدین از نظر ساختمانی شبیه بنزن است با این تفاوت که بجای یک عامل CH اتم N جانشین شده است.



از نظر ساختمان الکترونیک این مطلب قابل توضیح است زیرا در اتم ازت یکی از ۵ اتصال الکترونی با سیستم PI و دوتای دیگر با سیستم Sigma به حلقه چسبیده اند. اختلاف خواص پیریدین و بنزن بهمین زوج آزاد ازت و نامرتب پخش شدن آن ارتباط دارد بعلاوه تراکم بار مثبت اتم ازت و کوچکی اندازه آن در مقام مقایسه با کربن باید مورد توجه قرار گیرد.

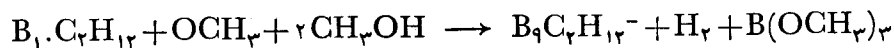
ترکیباتی از بور که در آنها بجای اتم B اتم کربن جانشین شده باشد نیز شناخته شده اند نظیر ترکیبی با فرمول $B_{10}C_2H_{12}$ که آنرا Carborane می نامند.

از ترکیب Decaborane $B_{10}C_2H_{12}$ و استیلن در دو نوبت بدست می آید در ضمن از یک جسمی که دهنده یک زوج الکترون باشد کمک گرفته میشود.

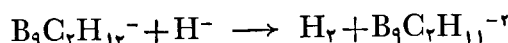


از نظر ساختمانی ترکیب بالا اینطور توجیه میگردد: در ملکول Dicarborane چهار پل هیدروژن بصورت هیدروژن ملکولی خارج میشوند و دو واحد CH به ملکول اضافه میگردد.

داخل شدن اتم کربن در ترکیبات هیدروژنه بور باعث میشود که ملکول از صورت قرینه خارج شود و همین امر سبب تغییرات عمیق شیمیائی خواهد شد مثلاً Carborane در نتیجه تأثیر با بازهای قوی نظیر Sodium Methoxide $CH_3O^- Na^+$ در متانول بدرجه پائین تری از ترکیب بور تنزل حاصل میکنند.

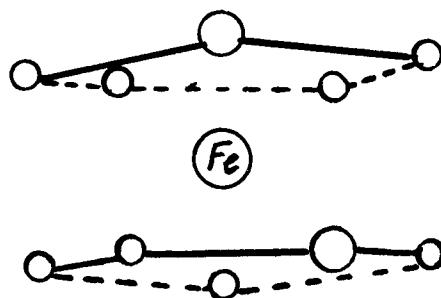


ایون حاصله با یک ایون هیدروژن ترکیب شده و یک آنیون Carborane بوجود میآید:



Carborane Sandwich Compounds: کشف Ferrocene در سال ۱۹۵۰ باعث تحقیقات

دامنه داری درباره ثبات و خواص غیرمنتظره این جسم، مشتقات آن و سایر Metallocene ها (که از ترکیب سایر فلزات حاصل میگرددند) گردید. Ferrocene با فرمول $Fe(C_5H_5)_2$ در عرف معمولی بنام Metal — Sandwich Compound معروفست.



اسکلت Ferrocene در اینجا فقط C—Fe نشان داده شده است

این جسم با دو حلقه پنج تایی کربن و یک اتم آهن میباشد. ترکیبات هیدروژنه بور بعنوان معرفهای شیمی آلی مورد استعمال دارد. از نظر تئوری و ساختمان ملکولی نیز مورد توجه دانشمندان واقع شده اند. از نقطه نظر مصارف صنعتی باید توجه داشت که چون تهیه این ترکیبات از راههای طبیعی گران تمام میشود تصور نمیرود از نظر استفاده های صنعتی بتوان از این ترکیبات استفاده زیاد نمود.

فهرست مراجع

- 1- Modern Approach to Inorganic Chemistry; by C. F. Bell, M.A.D. Phil; F.R.I.C. and K.A.K. Lott, B. Sc. Ph. D. 1962.
- 2- Chemistry, published by the American Chemical Society, November 1969, E.K. Meljon.