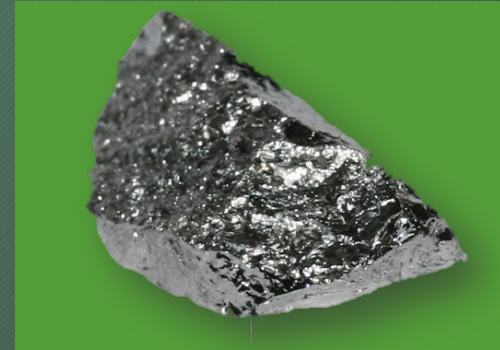


ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

ХИМИЯ БОРА

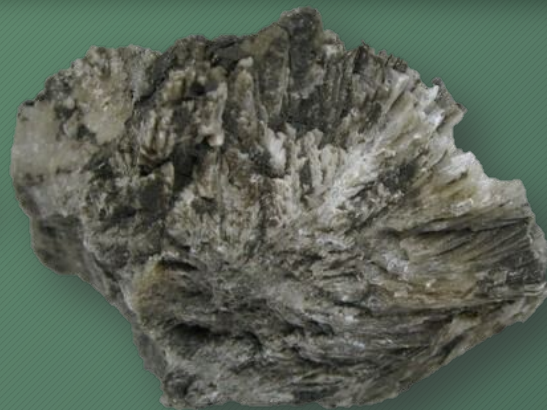


Селезенев Р. В.

Основные минералы



кернит
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



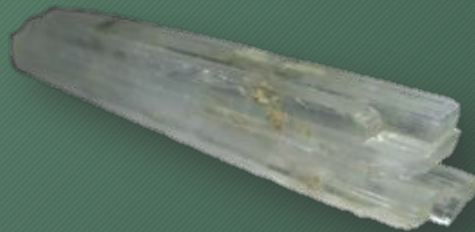
колеманит
 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



датолит
 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



бура
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

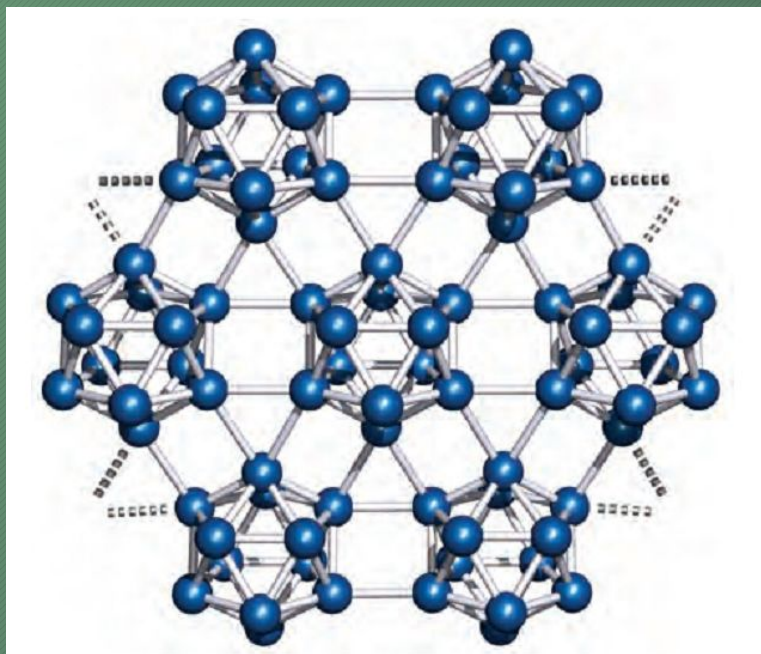


индерит
 $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

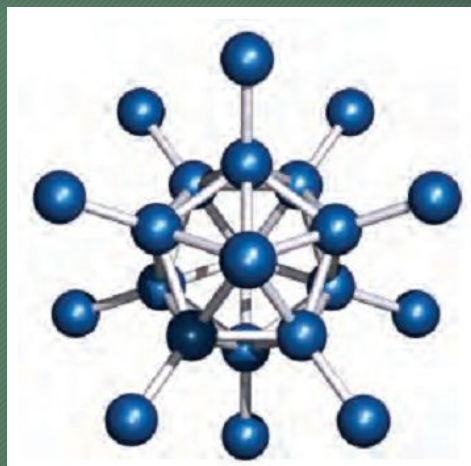


улексит
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

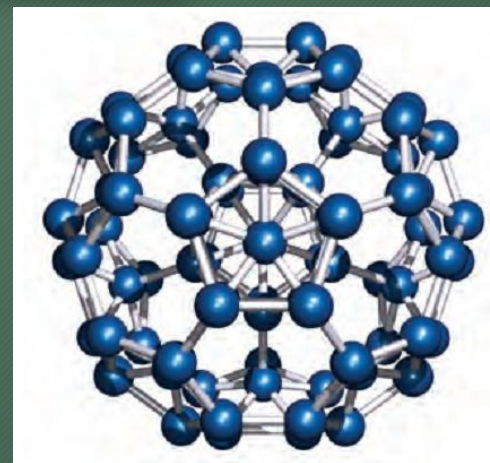
Структура



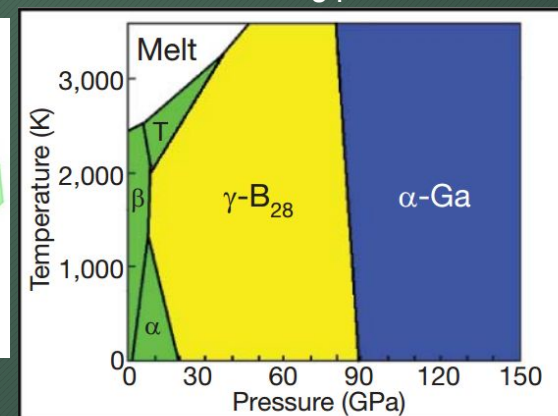
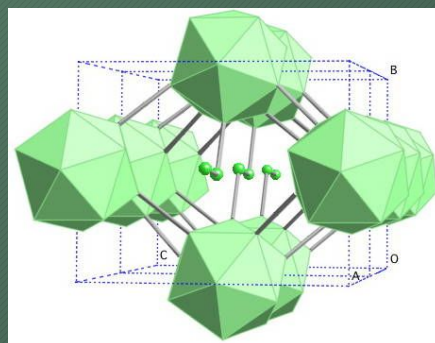
часть слоя α -ромбоэдрического бора



B_{12}



B_{84}



Получение

- металлотермия (чистота 95—98 %)
- электролитическое восстановление боратов в расплаве KCl/KF при $800^{\circ}C$ (чистота 95%)
- восстановление летучих соединений бора водородом на Ta нити при $1500^{\circ}C$ (чистота 99,9%)
- термическое разложение галогенидов и гидридов при $900^{\circ}C$

Атомные и физические свойства

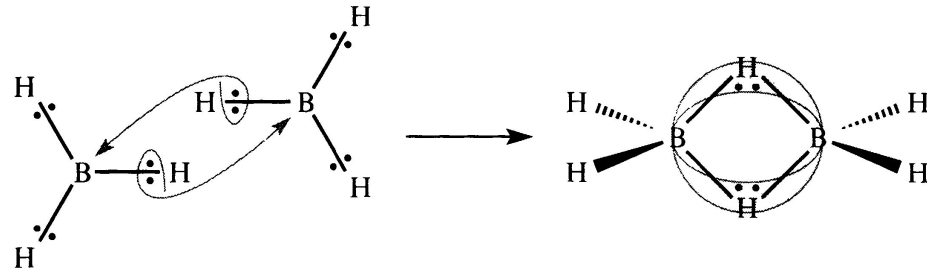
| Свойство | В |
|------------------------------|-------------|
| Электронная конфигурация | $2s^2 2p^1$ |
| Электроотрицательность | 2,01 |
| Атомный радиус, пм | 97 |
| Ионный радиус, пм (3+) | 11 |
| Температура плавления, °С | 2300 |
| Температура кипения, °С | 3658 |
| Плотность, г/см ³ | 2,34 |

Простое вещество



- при комнатной температуре довольно инертен и взаимодействует только с фтором
- при нагревании реагирует с большинством неметаллов (исключая водород), металлов и NH_3
- при значительном нагревании способен восстанавливать кремний и фосфор из их оксидов
- при 600°C начинает реагировать с водой
- медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей
- в горячей конц. HNO_3 , H_2SO_4 , «царской водке» растворяется с образованием борной кислоты

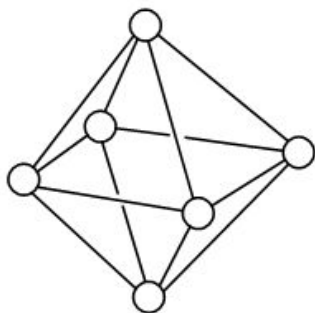
Бораны



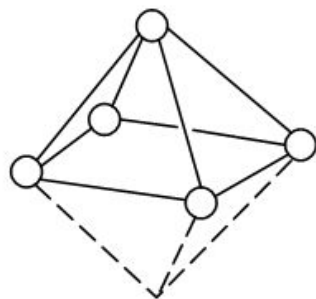
- общие формулы $B_n H_{n+4}$ и $B_n H_{n+6}$, анионы $B_n H_n^{2-}$
- имеют 3-мерные кластерные структуры, в которых КЧ бора колеблется от 5 до 7
- простейшим бораном является диборан B_2H_6
- все нейтральные бораны и анионы классифицируются, в соответствии со структурой, на несколько классов:
 - клозо-бораны
 - нидо-бораны
 - арахно-бораны
 - гифо-бораны
 - фиско-бораны
 - ретикуло-бораны
 - конъюнкто-бораны

Бораны НОМЕНКЛАТУРА

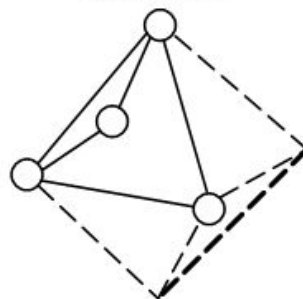
closo



nido



arachno

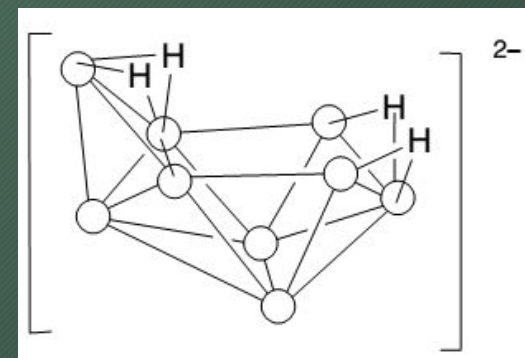
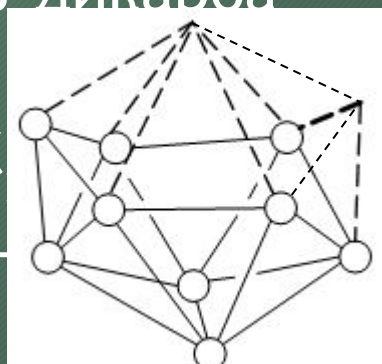
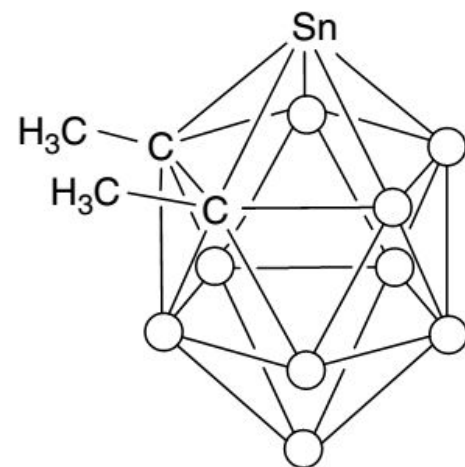


- 2,3-диметил-1-станна-2,3-ликамба-
клого-додекаборан(12)

- *клого*-2,3-(CH₃)-1,2,3-SnC

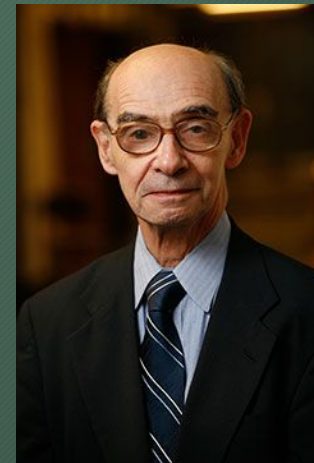
- тридекагидро-*арахно*-нон

- *арахно*-[B₉H₁₃]²⁻

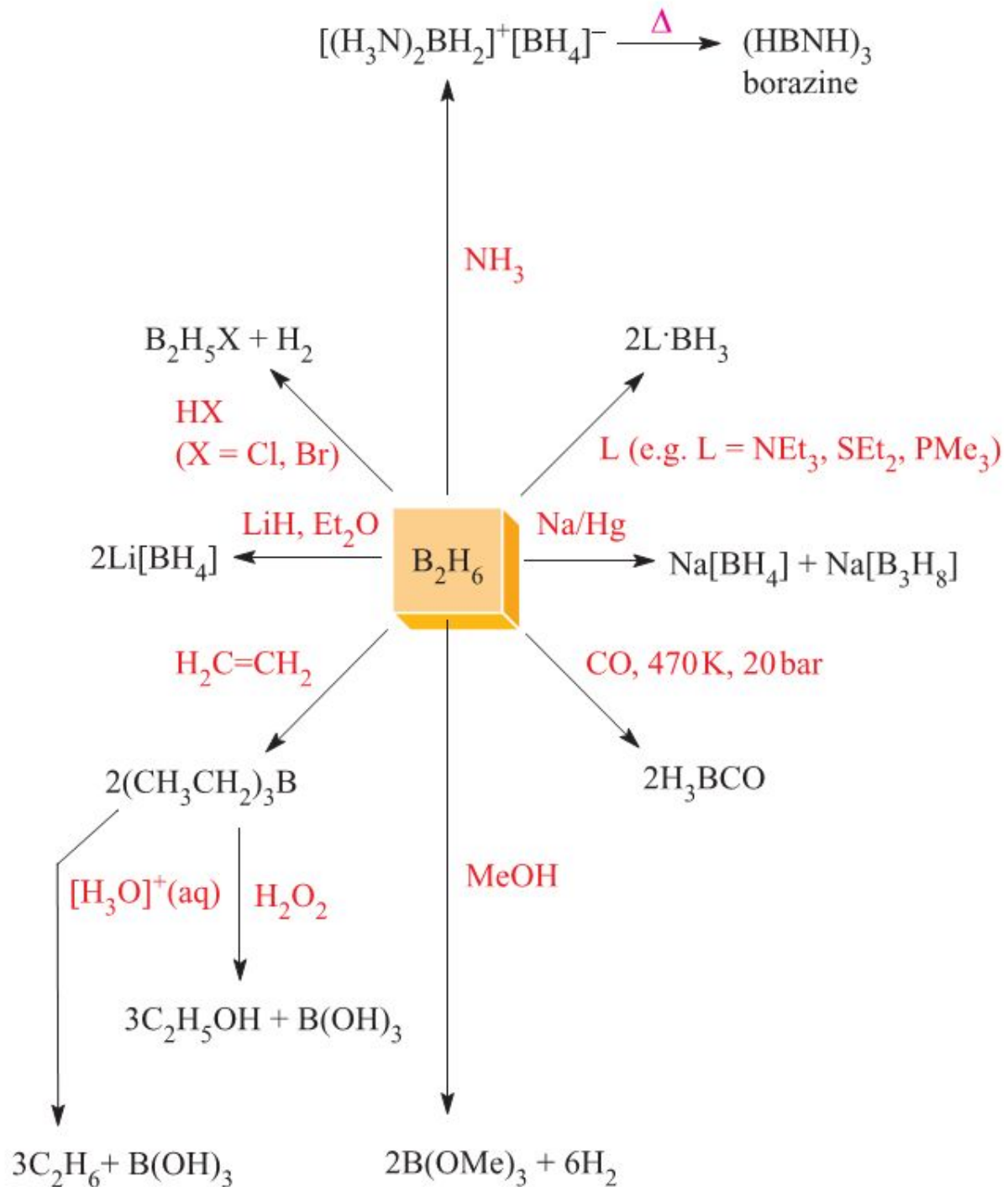


Бораны ПОЛУЧЕНИЕ

- метод Штока
- метод Шора
- взаимодействие гидроборатов с б/в ортофосфорной кислотой или иодом в диглиме
- восстановление трифторида бора твердым гидридом натрия
- метод Шеффера
- фотолиз *нидо*-боранов
- метод Снеддона



Бораны СВОЙСТВА



Галогениды бора

- делятся на две категории: тригалогениды и субгалогениды
- наиболее устойчивы мономерные тригалогениды

| Property | BF ₃ | BCl ₃ | BBr ₃ | BI ₃ |
|---------------------------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|
| Mp (°C) | -127.1 | -107 | -46 | -49.9 |
| Bp (°C) | -99.9 | 12.5 | 91.3 | 210 |
| B-X Bond length, Å | 1.30 | 1.75 | 1.87 | 2.10 |
| B-X Bond Energy, kJ mol ⁻¹ | 646 | 444 | 368 | 267 |

- хлор, бром и иод могут образовывать с бором клозо-соединения, например, B₈Cl₈, B₉I₉ и др.

Галогениды бора

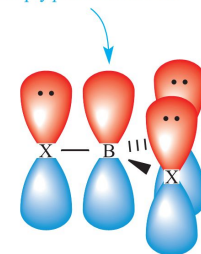
ПОЛУЧЕНИЕ

- фторирование оксида бора, борной кислоты или буры
- реакция борной кислоты с фторсульфоновой кислотой в конц. серной кислоте
- термическое разложение тетрафторбората диазобензола
- галогенирование бора, борной кислоты, буры (Cl_2 , Br_2)
- хлорирование и бромирование карбида бора (B_4C)
- иодид бора синтезируют обменной реакцией между галогенидом бора и иодоводородом, а также...
- иодированием тетрагидробората натрия

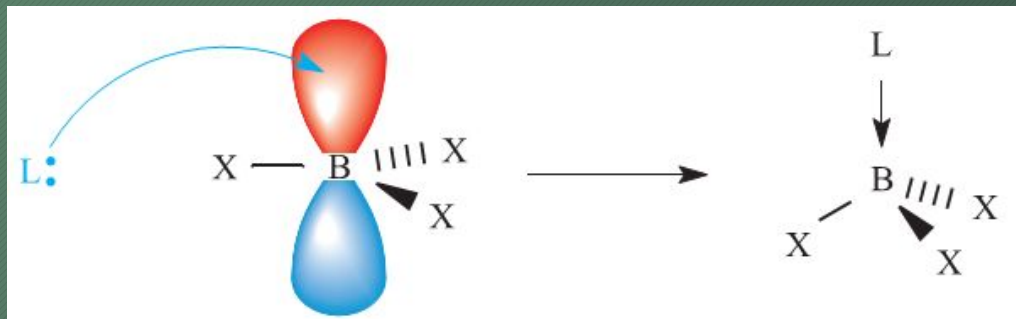
Галогениды бора

СВОЙСТВА

Empty *p* atomic orbital



- галогениды реакционноспособны, в большинство реакций вступают в качестве к-т Льюиса
- образуют комплексы с эфирами и другими основаниями Льюиса:

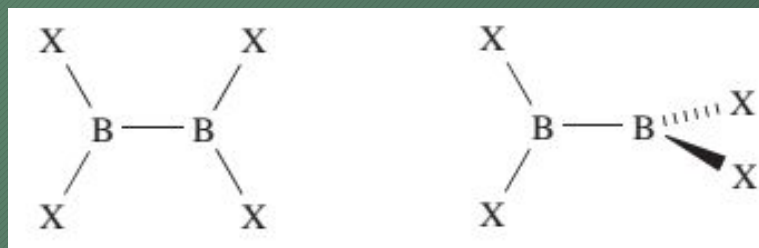


- если в основании есть подвижные атомы водорода (H_2O , NH_3 , AsH_3 , амины, спирты и т. д.), то реакция идет выделением галогеноводорода
- нагревание с ЩМ, ЩЗМ и водородом приводит к образованию бора

Галогениды бора

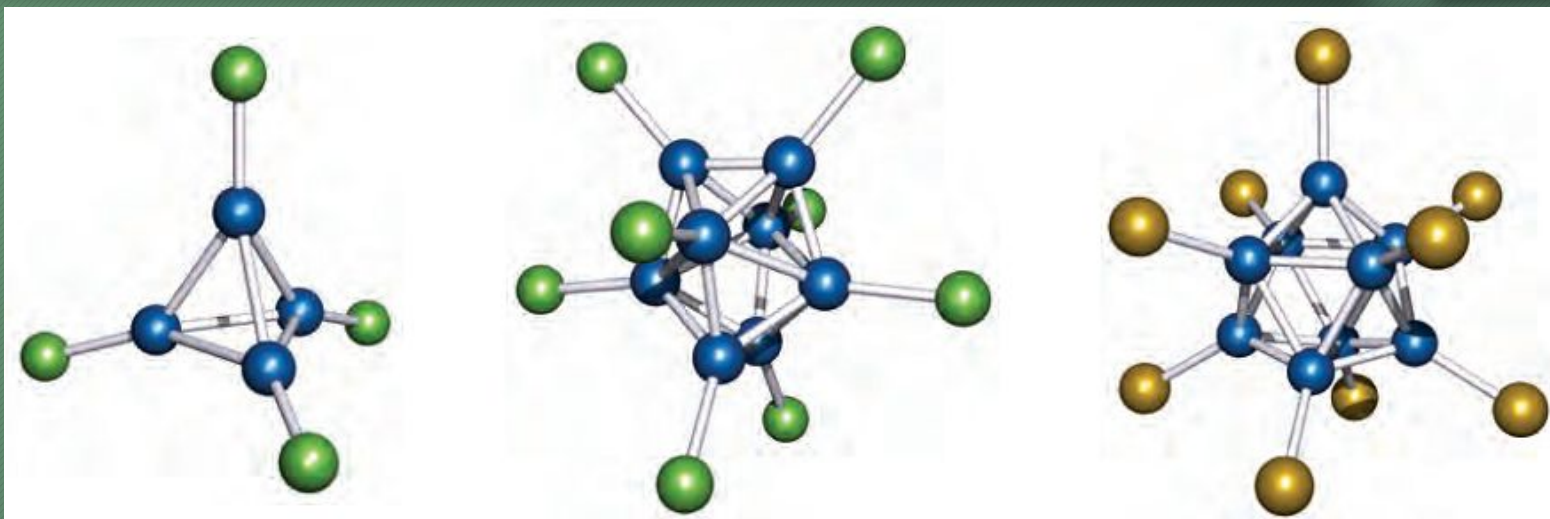
СУБГАЛОГЕНИДЫ

- при соконденсировании паров BCl_3 и меди на поверхности, охлаждаемой жидким азотом получается бесцветная нестабильная жидкость (при 25°C) B_2Cl_4
- реакция с SbF_3 приводит к образованию B_2F_4



- термическое разложение B_2X_4 приводит к образованию BX_3 и кластеров состава B_nX_n ($\text{X}=\text{Cl}$, $n=4, 8-12$; $\text{X}=\text{Br}$, $n=7-10$; $\text{X}=\text{I}$, $n=8, 9$)

Галогениды бора СУБГАЛОГЕНИДЫ



- большой выход B_9X_9 можно достичь, используя в качестве прекурсора декаборан(14)
- пропускание электрического разряда через BCl_3 в присутствии ртути приводит к образованию B_4Cl_4
- все кластерные галогениды представляют собой б/цв газы или белые порошки
- есть сведения о получении B_8F_{12} (желтая жидкость) и $B_{10}F_{12}$ (б/цв газ)

Галогениды бора СУБГАЛОГЕНИДЫ

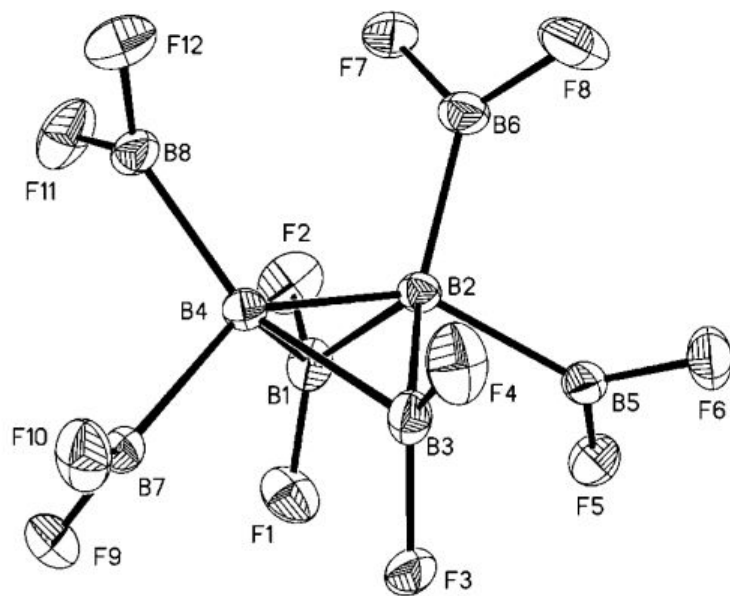


Figure 1. Structure of B_8F_{12} in the crystal. The numbering scheme

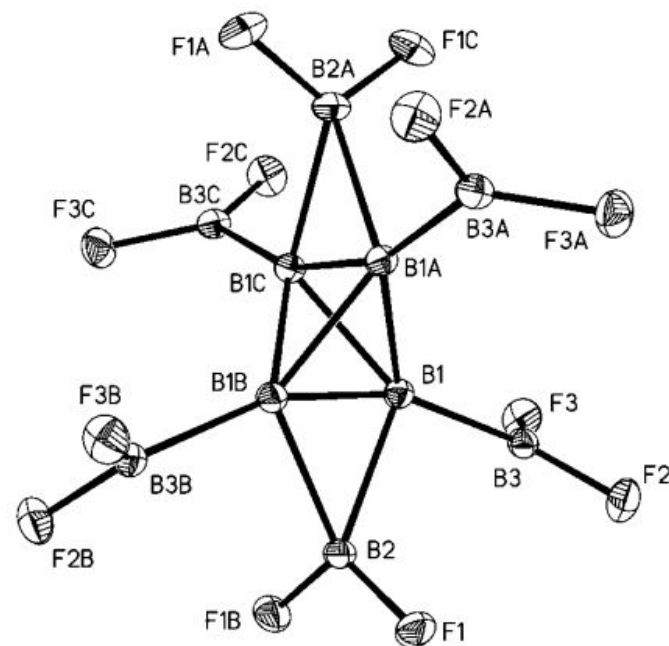


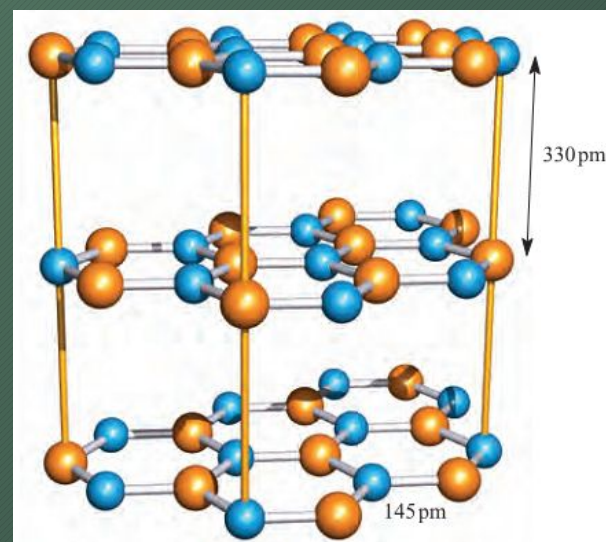
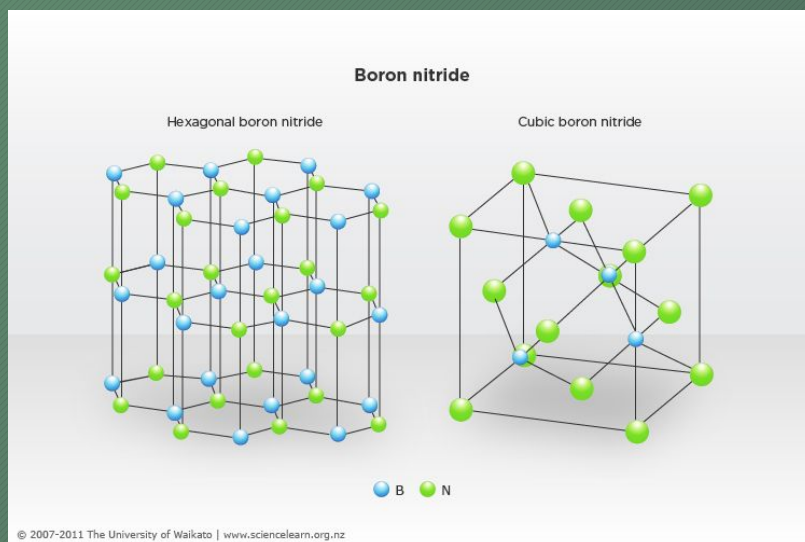
Figure 2. Structure of $B_{10}F_{12}$ in the crystal. Bond lengths [\AA]: B1-B1A

Соединения бора с азотом

НИТРИДЫ



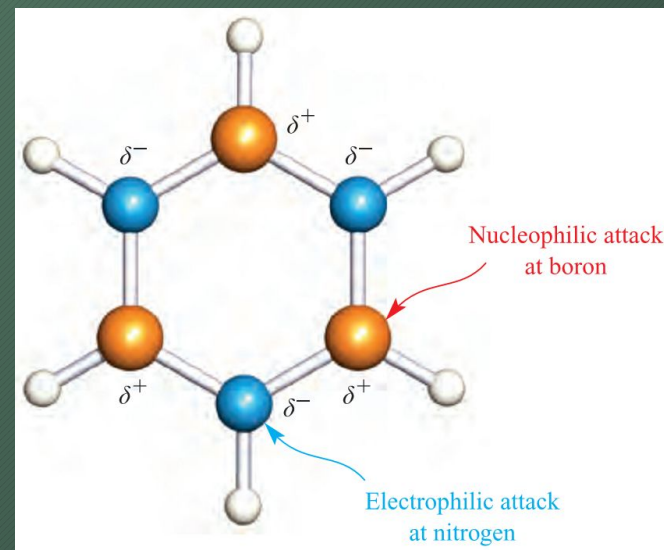
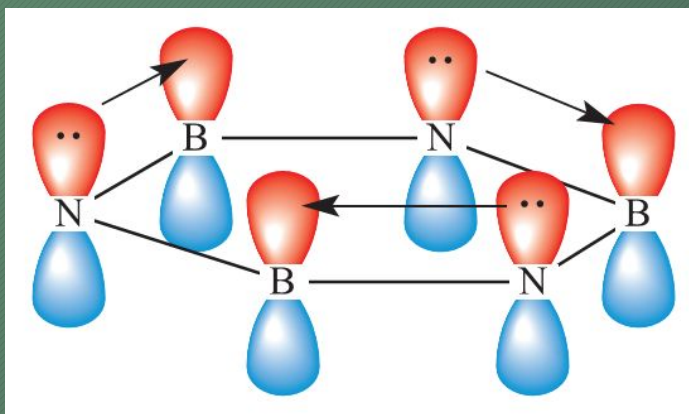
- группа В—N изоэлектронна группе С—С, эл-ть С равна среднему арифм. от эл-ти В и N
- нитрид бора получают взаимодействием буры или борной к-ты с NH_4Cl , оксида бора с аммиаком, трифторида или трихлорида бора с аммиаком
- при нагревании BN с Li_3N или Mg_3N_2 при 2000 К и >50 кбар получается кубическая модификация — боразон



Соединения бора с азотом

БОРАЗОЛ (БОРАЗИН)

- впервые выделен Штоком и Поландом в 1926 году из смеси продуктов реакции B_2H_6 с NH_3
- в настоящее время его получают восстановлением BCl_3
- боразол изоэлектронен и изоэлектронен бензолу, но по химическому поведению он не имеет ароматического характера



Соединения бора с азотом

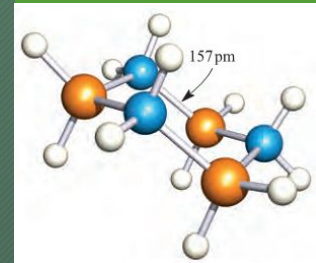
БОРАЗОЛ

| Свойство | $B_3N_3H_6$ | C_6H_6 |
|---|-------------------------------------|------------------------|
| Молекулярная масса | 80,5 | 78,1 |
| Т. пл., °С | -57 | 6 |
| Т. кип., °С | 55 | 80 |
| Критическая температура | 252 | 288 |
| Плотность (ж. при т. пл.), $г \cdot см^{-3}$ | 0,81 | 0,81 |
| Плотность (тв), $г \cdot см^{-3}$ | 1,00 | 1,01 |
| Поверхностное натяжение при т. пл., $дин \cdot см^{-1}$ а) | 31,1 | 31,0 |
| Межатомные расстояния, нм | B-N 0,144 B-H 0,120 N-H 0,102 | C-C 0,142 C-H 0,108 |

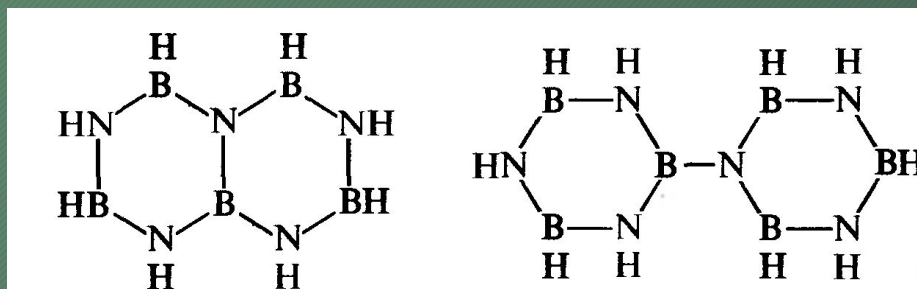
а) 1 дин = 10^{-5} Н.

Соединения бора с азотом

БОРАЗОЛ



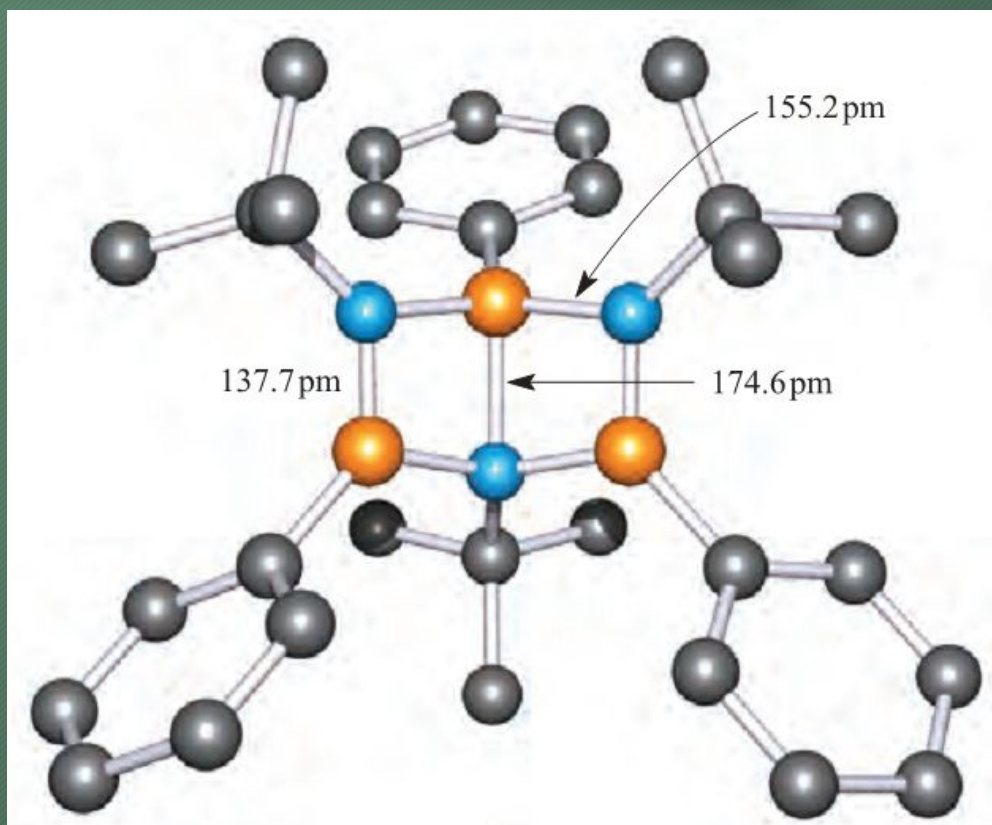
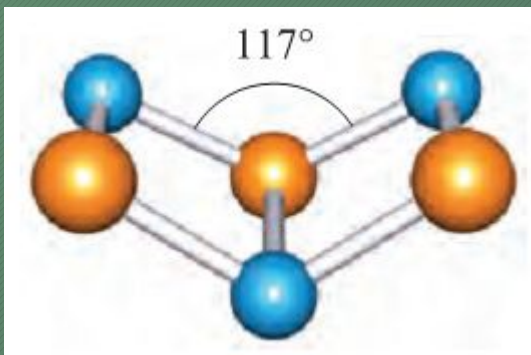
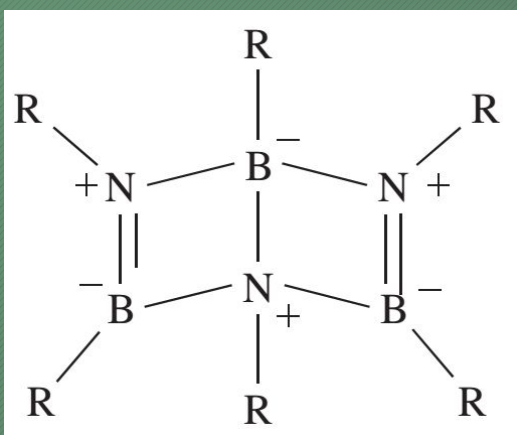
- легко реагирует с нуклеофилами (H_2O , MeOH , HX)
- термоллиз боразолов приводит к образованию полиборазиновых аналогов нафталина, бифенила и т.д.



- восстановление хлорпроизводных боразола NaBH_4 приводит к образованию структур, подобных бензолу Дьюара

Соединения бора с азотом

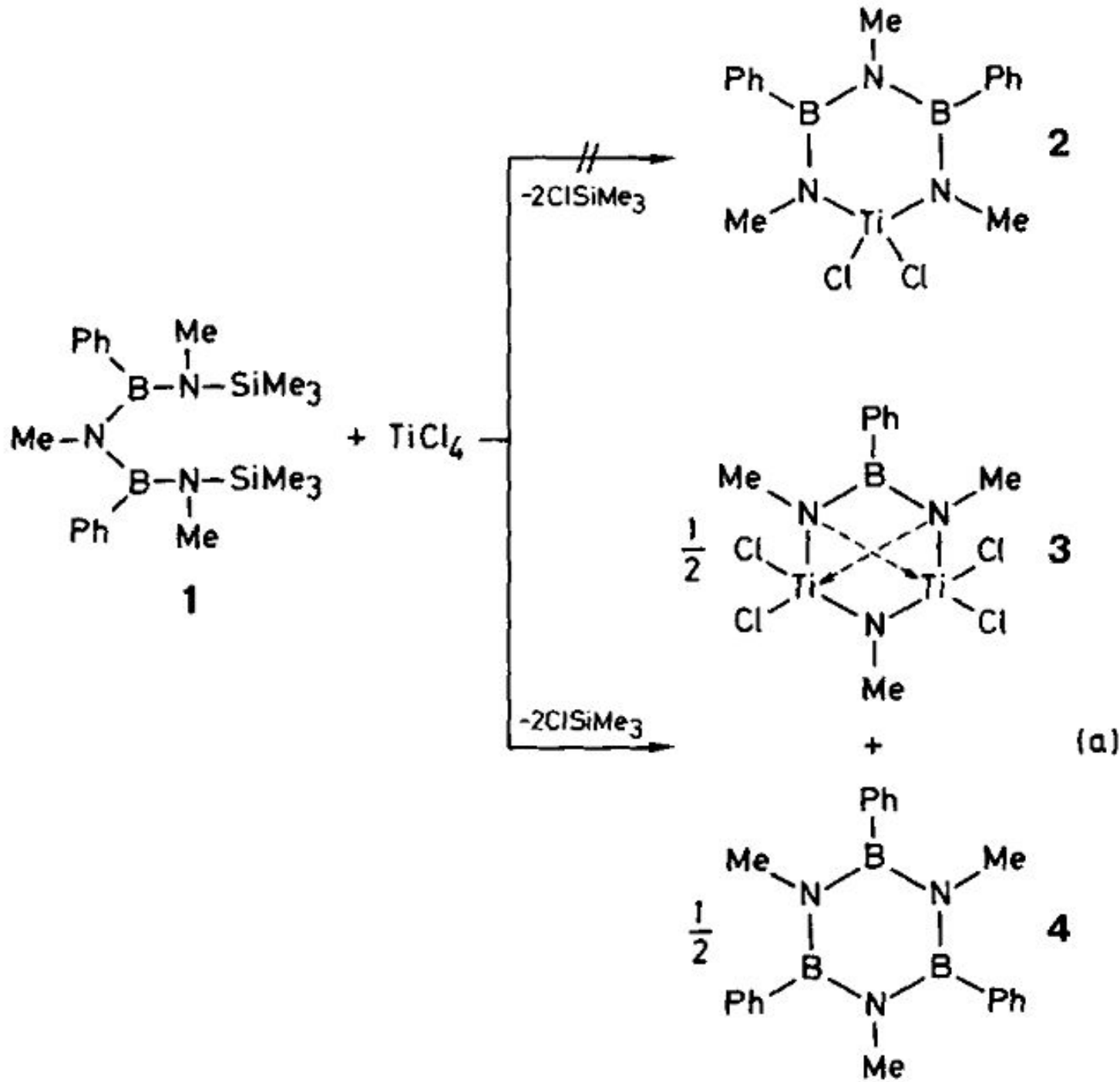
БОРАЗОЛ



1,3,5-трис(*трет*-бутил)-2,4,6-трифенил-1 λ^4 ,3 λ^4 ,5-триазо-2 λ^4 ,4 λ^4 ,6-триборабicyclo[2.2.0]гексен-2

Соединения бора

- сравнительная металлургия



Оксид бора



- оксид бора получают осторожной дегидратацией борной к-ты, которую, в свою очередь, получают из буры обработкой р-ром серной к-ты

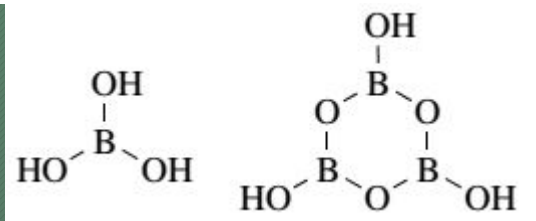
| Property | Vitreous form | Crystalline forms | |
|-------------------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | | B ₂ O ₃ -I | B ₂ O ₃ -II |
| Mp (°C) | Softens 300–325 | 455–475 | 510 |
| Bp (°C) | 2316 (extrap.) | – | – |
| Density (g mL ⁻¹) | 1.84 | 2.46 | 2.95 |
| B-O geometry | trigonal | trigonal | tetrahedral |

- при комнатной температуре существует в стеклообразной форме, медленно взаимодействует с водой, образуя ортоборную к-ту
- плавленный B₂O₃ (>1270 K) взаимодействует с парами воды, образуя HBO₂

Борные кислоты

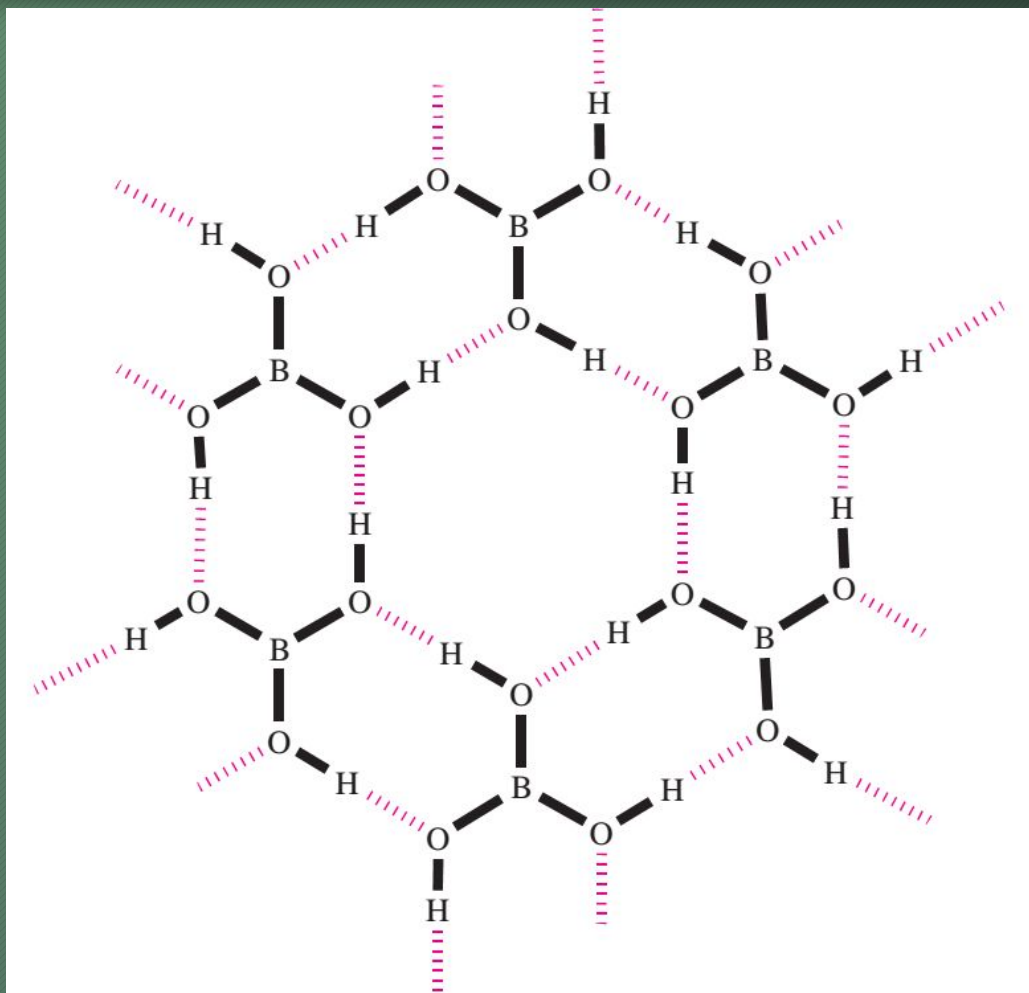
- метаборная кислота существует в нескольких модификациях, в зависимости от способа получения

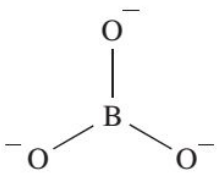
| Property | H_3BO_3 | HBO_2 -III | HBO_2 -II | HBO_2 -I |
|-------------------------------|-----------|--------------|-------------|------------|
| Mp (°C) | 170.9 | 176 | 200.9 | 236 |
| Density (g mL ⁻¹) | 1.517 | 1.784 | 2.045 | 2.49 |



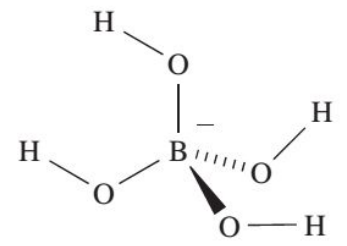
- твердая ортоборная к-та имеет слоистую структуру

Борные кислоты

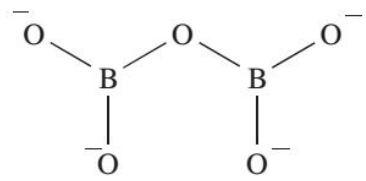




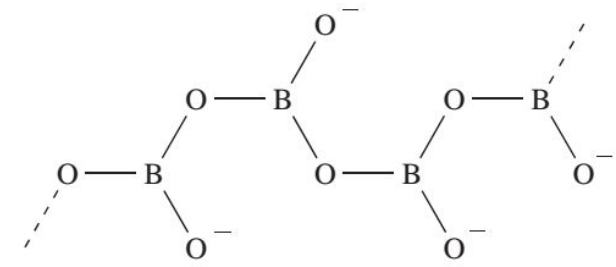
$[\text{BO}_3]^{3-}$



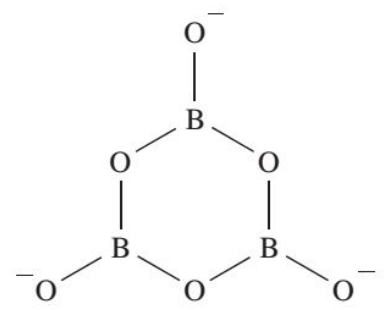
$[\text{B}(\text{OH})_4]^{-}$



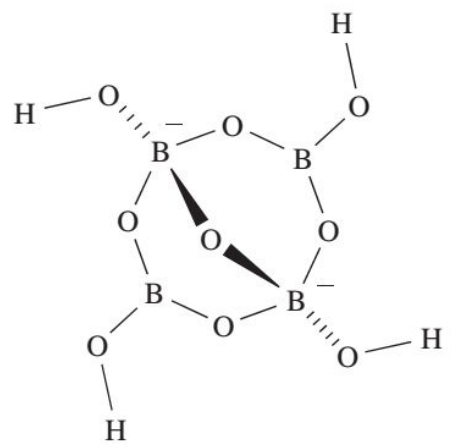
$[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$



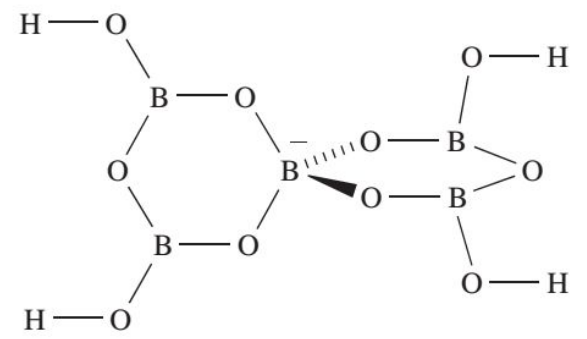
$[\{\text{BO}_2\}_n]^{n-}$



$[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$

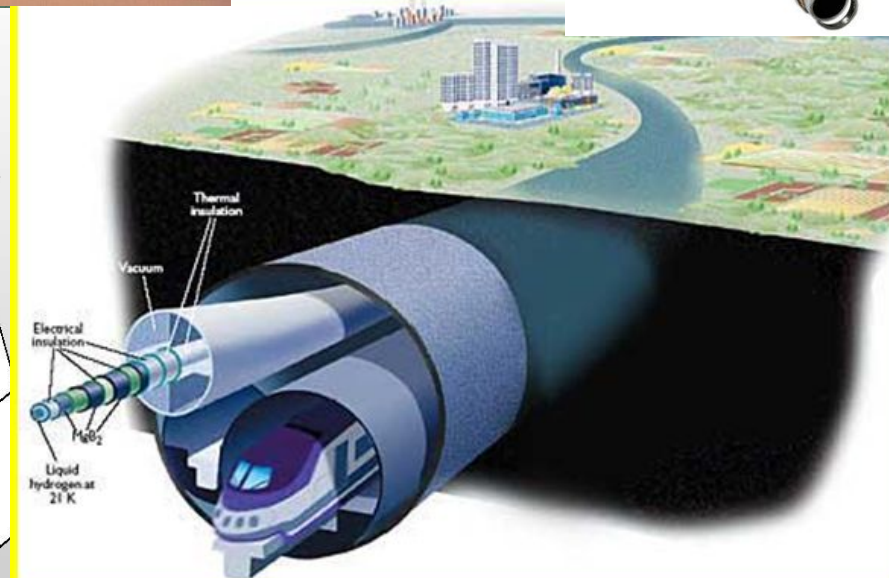
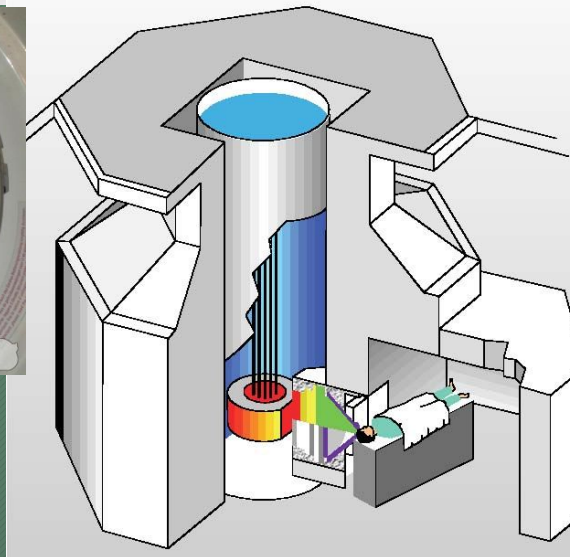
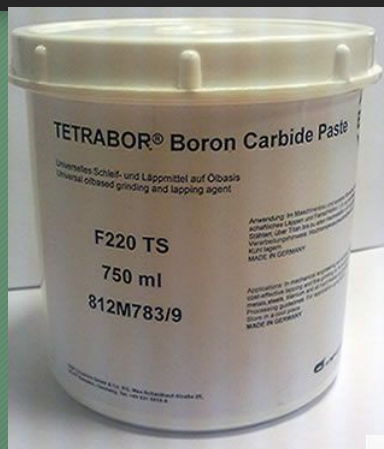


$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$



$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-}$

Применение



Борановый лазер

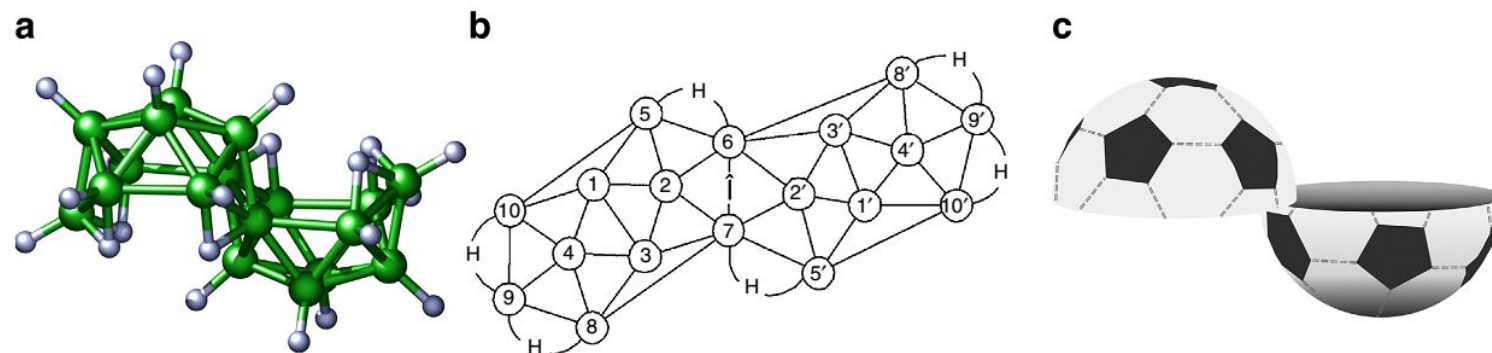


Figure 1 | The molecular structure of $anti-B_{18}H_{22}$. (a) structure as defined by single-crystal X-ray diffraction⁴⁵. (b) Aerial view showing numbering and connectivities. (c) Split football visual analogy.

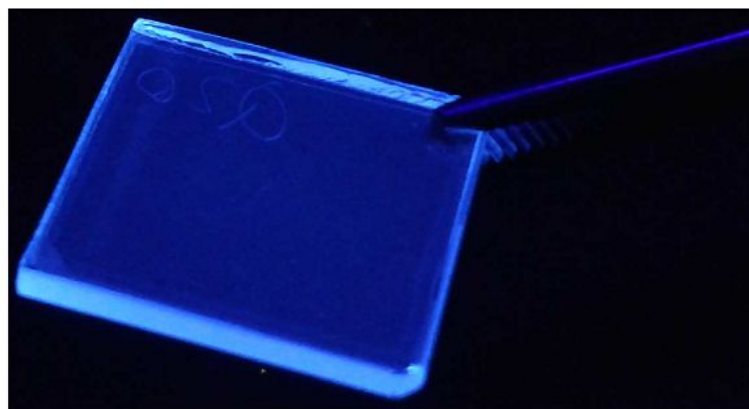
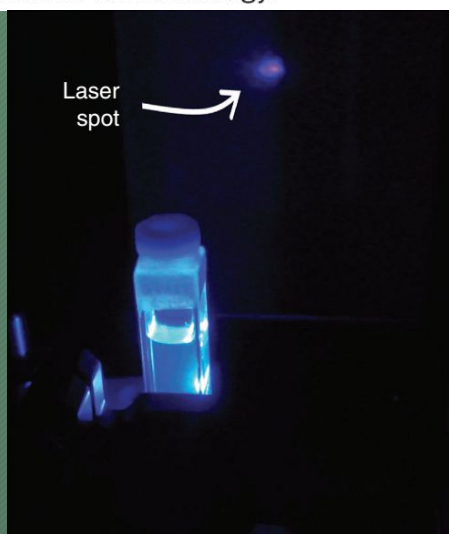


Figure 4 | Borane in solid matrix. Photograph of polystyrene thin-film doped with $anti-B_{18}H_{22}$ 25 mM under ultraviolet irradiation (256 nm).