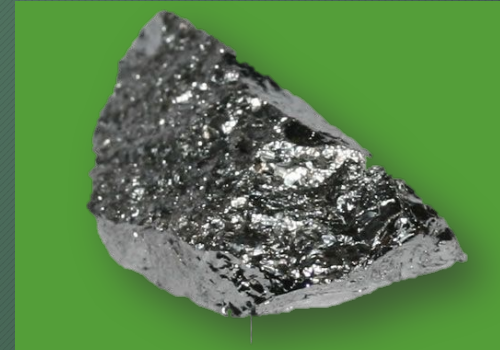


# ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

## ***ХИМИЯ БОРА***



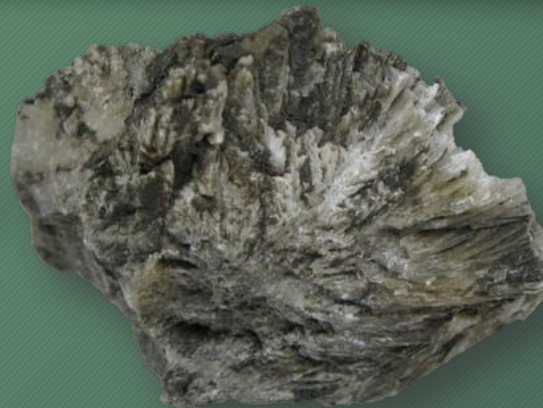
Селезнев Р. В.



# Основные минералы



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



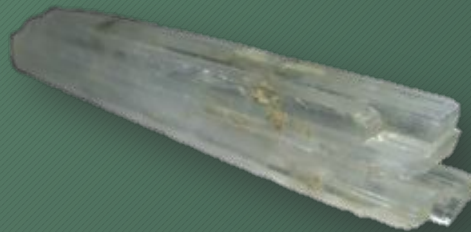
колеманит  
 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



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



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



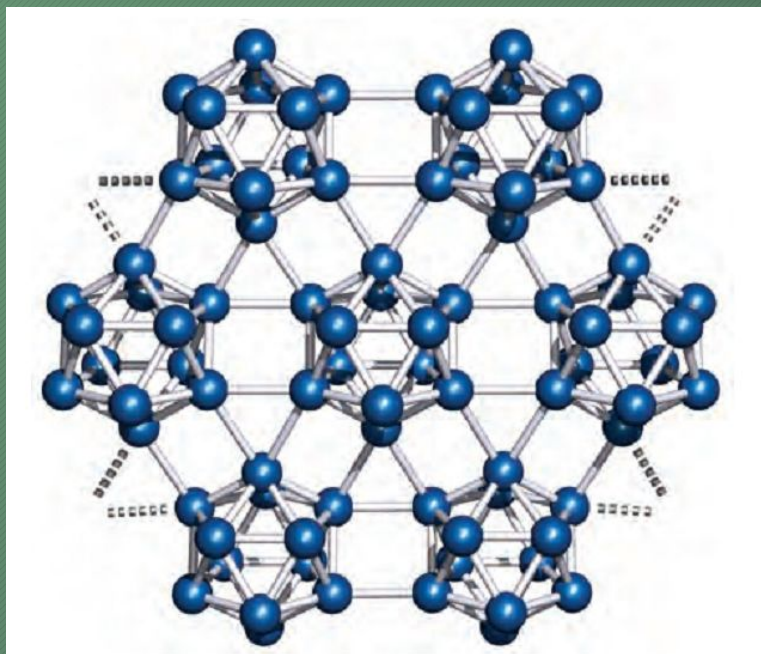
индерит  
 $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$



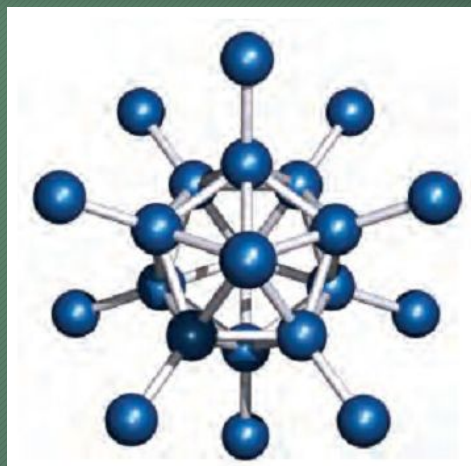
улексит  
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$



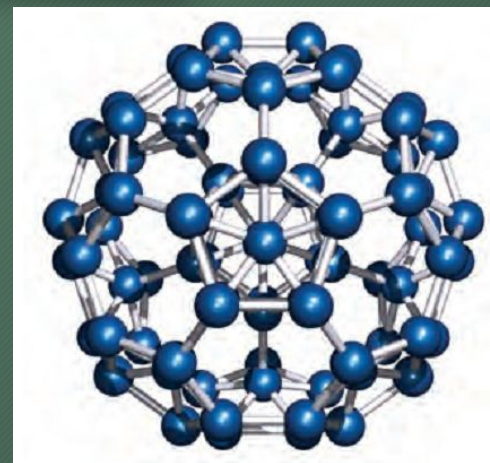
# Структура



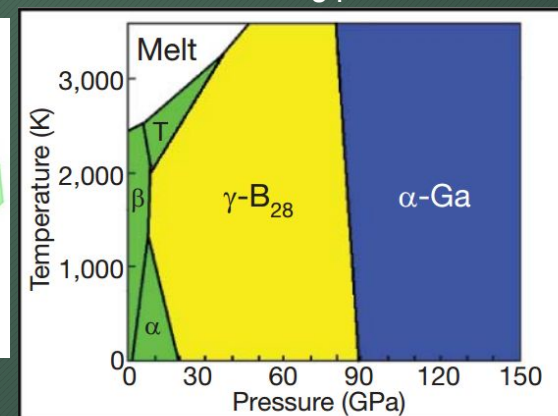
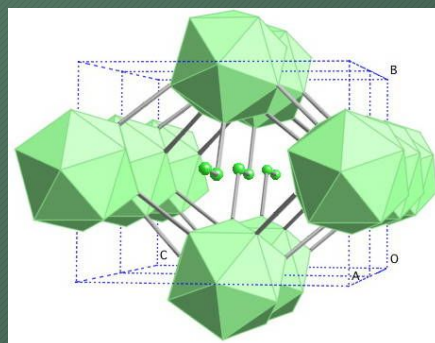
часть слоя  $\alpha$ -ромбоэдрического бора



$B_{12}$



$B_{84}$



# 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 <sup>3</sup>	2,34

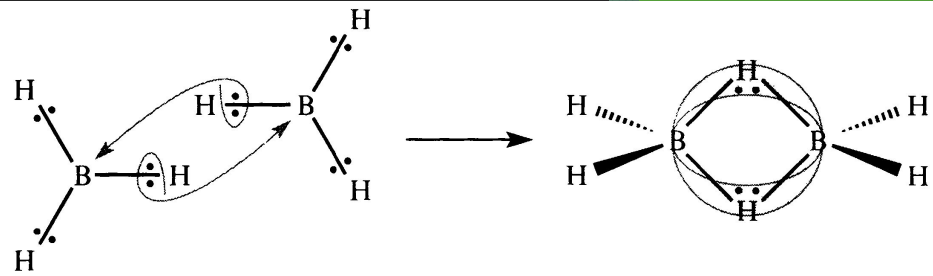
# Простое вещество



- при комнатной температуре довольно инертен и взаимодействует только с фтором
- при нагревании реагирует с большинством неметаллов (исключая водород), металлов и  $\text{NH}_3$
- при значительном нагревании способен восстанавливать кремний и фосфор из их оксидов
- при  $600^\circ\text{C}$  начинает реагировать с водой
- медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей
- в горячей конц.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , «царской водке» растворяется с образованием борной кислоты



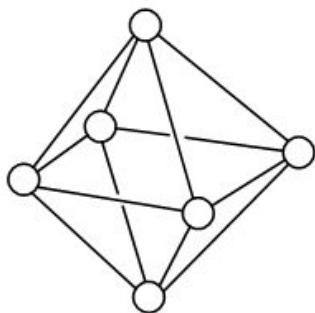
# Бораны



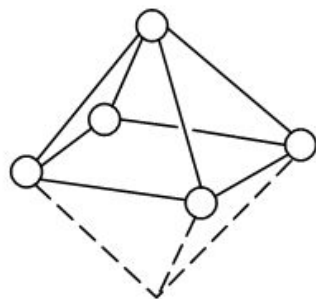
- общие формулы  $B_n H_{n+4}$  и  $B_n H_{n+6}$ , анионы  $B_n H_n^{2-}$
- имеют 3-мерные кластерные структуры, в которых КЧ бора колеблется от 5 до 7
- простейшим бораном является диборан  $B_2H_6$
- все нейтральные бораны и анионы классифицируются, в соответствии со структурой, на несколько классов: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

# Бораны НОМЕНКЛАТУРА

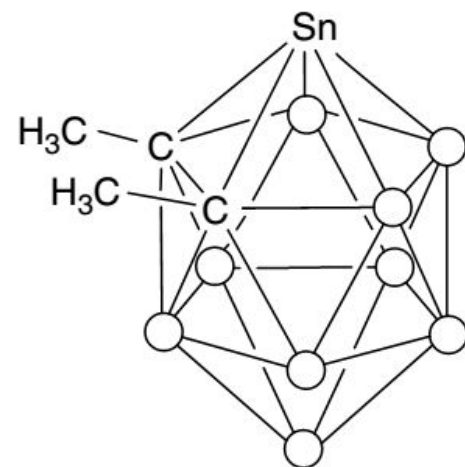
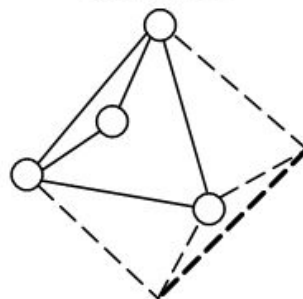
*closo*



*nido*



*arachno*

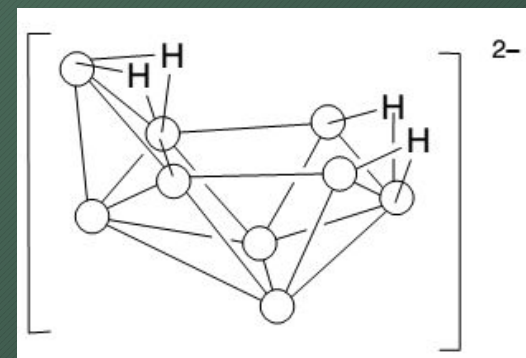
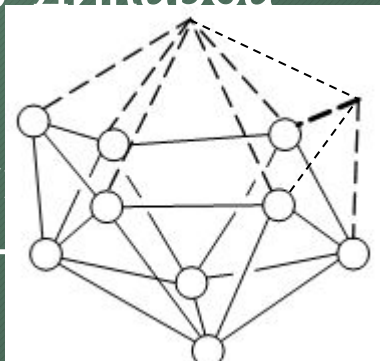


- 2,3-диметил-1-станна-2,3-дикарба-  
клого-додекаборан(12)

- *клого*-2,3-(CH<sub>3</sub>)-1,2,3-SnC

- тридекагидро-*арахно*-нон

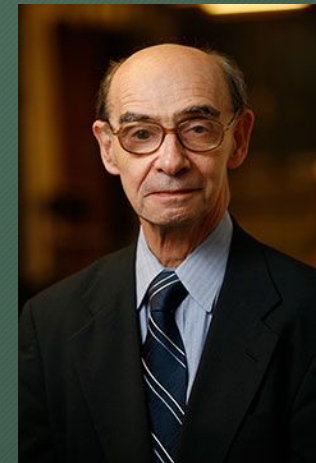
- *арахно*-[B<sub>9</sub>H<sub>13</sub>]<sup>2-</sup>



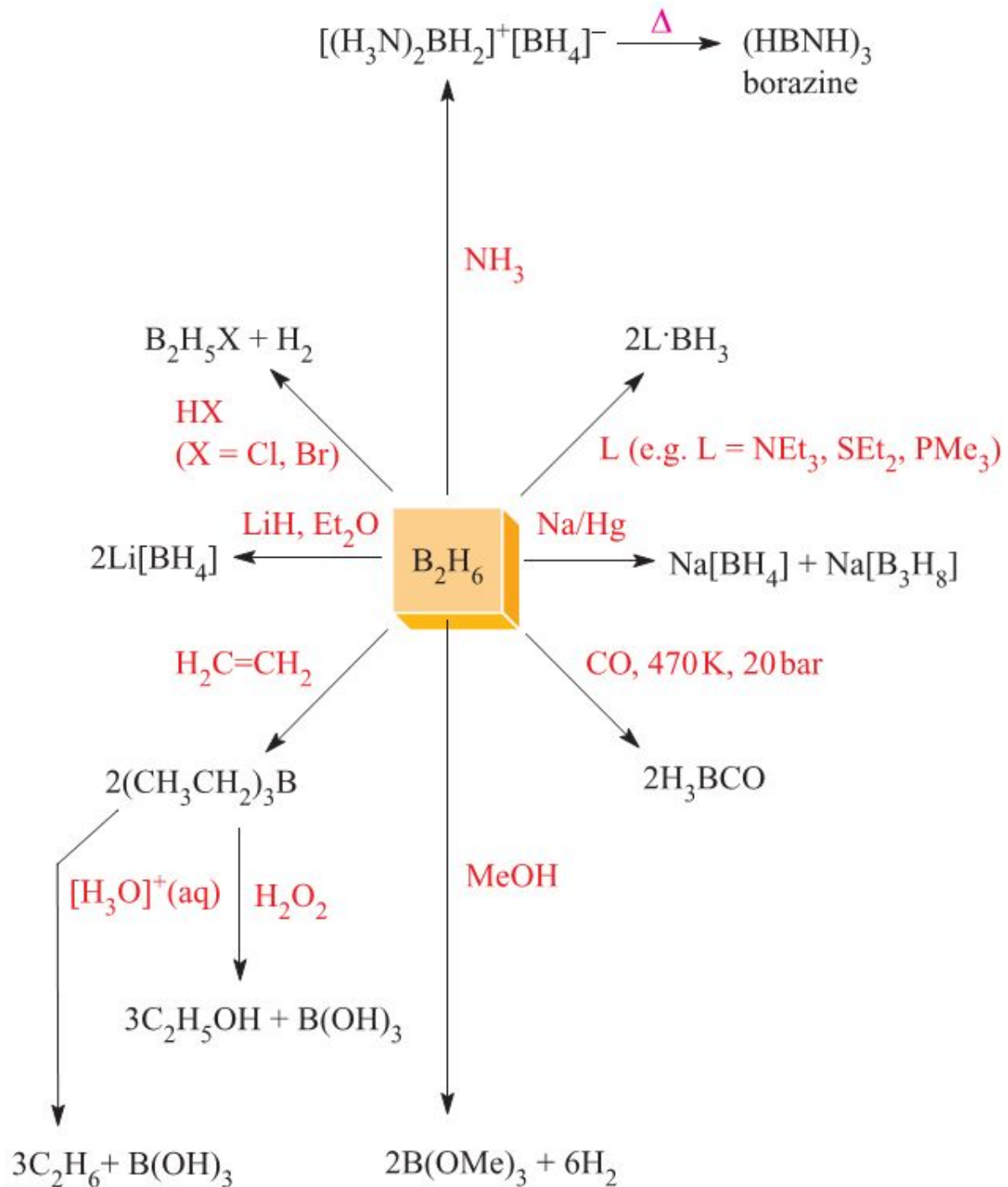


# Бораны ПОЛУЧЕНИЕ

- 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 <sub>3</sub>	BCl <sub>3</sub>	BBr <sub>3</sub>	BI <sub>3</sub>
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 <sup>-1</sup>	646	444	368	267

- хлор, бром и иод могут образовывать с бором клозо-соединения, например, B<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>, B<sub>9</sub>I<sub>9</sub> и др.

# Галогениды бора

## ПОЛУЧЕНИЕ

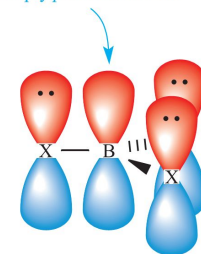
- фторирование оксида бора, борной кислоты или буры
- реакция борной кислоты с фторсульфоновой кислотой в конц. серной кислоте
- термическое разложение тетрафторбората диазобензола
- галогенирование бора, борной кислоты, буры ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ )
- хлорирование и бромирование карбида бора ( $\text{B}_4\text{C}$ )
- иодид бора синтезируют обменной реакцией между галогенидом бора и иодоводородом, а также...
- иодированием тетрагидробората натрия



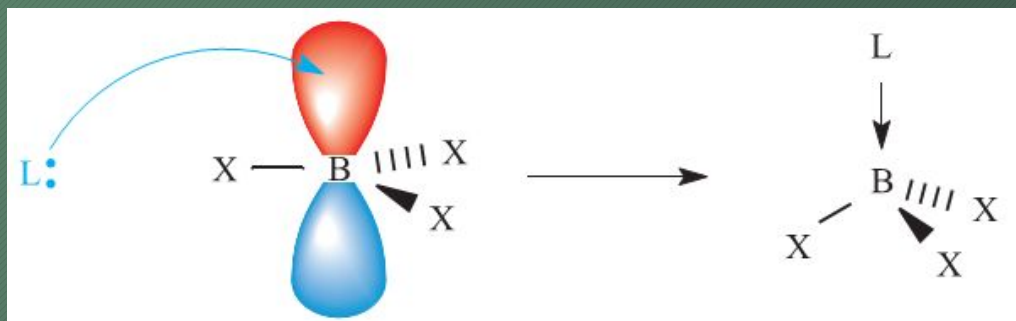
# Галогениды бора

## СВОЙСТВА

Empty *p* atomic orbital



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

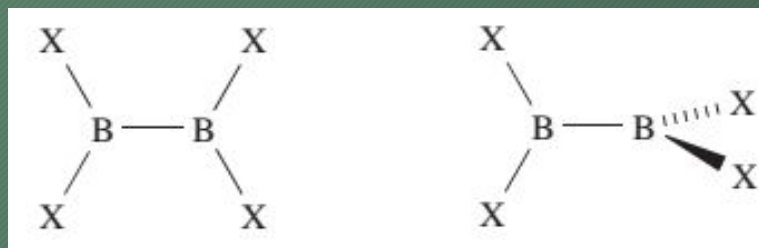


- если в основании есть подвижные атомы водорода (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, амины, спирты и т. д.), то реакция идет выделением галогеноводорода
- нагревание с ЩМ, ЩЗМ и водородом приводит к образованию бора

# Галогениды бора

## СУБГАЛОГЕНИДЫ

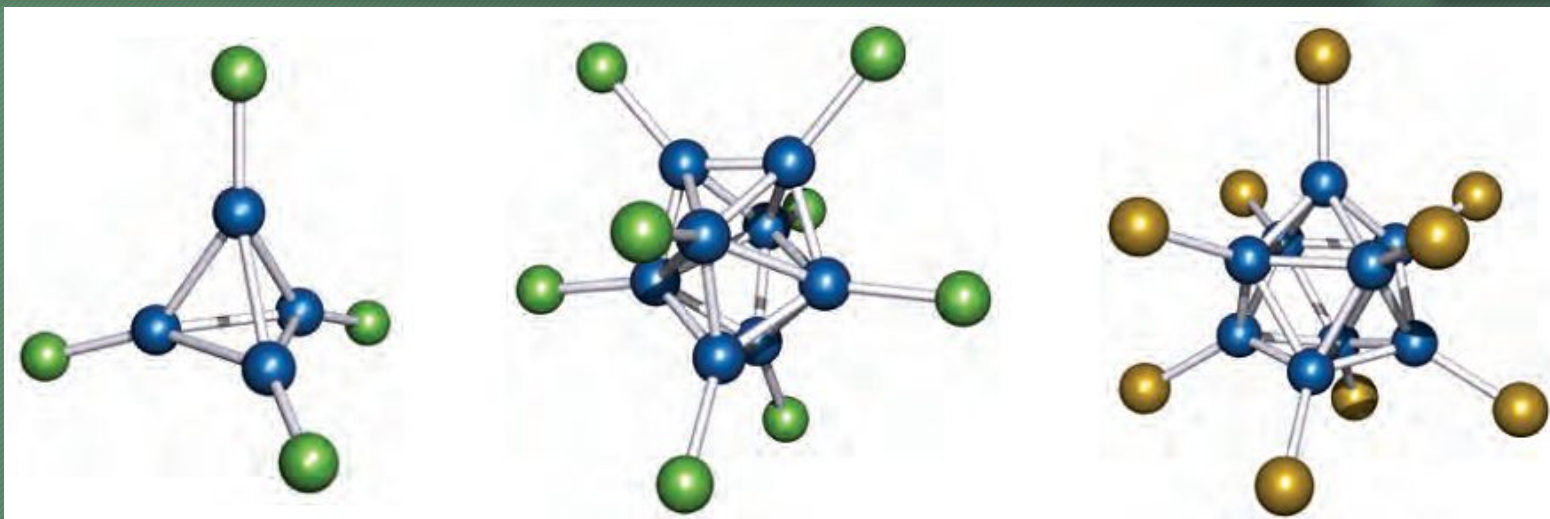
- при соконденсировании паров  $\text{BCl}_3$  и меди на поверхности, охлаждаемой жидким азотом получается бесцветная нестабильная жидкость (при  $25^\circ\text{C}$ )  $\text{B}_2\text{Cl}_4$
- реакция с  $\text{SbF}_3$  приводит к образованию  $\text{B}_2\text{F}_4$



- термическое разложение  $\text{B}_2\text{X}_4$  приводит к образованию  $\text{BX}_3$  и кластеров состава  $\text{B}_n\text{X}_n$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $n=4, 8-12$ ;  $\text{X}=\text{Br}$ ,  $n=7-10$ ;  $\text{X}=\text{I}$ ,  $n=8, 9$ )

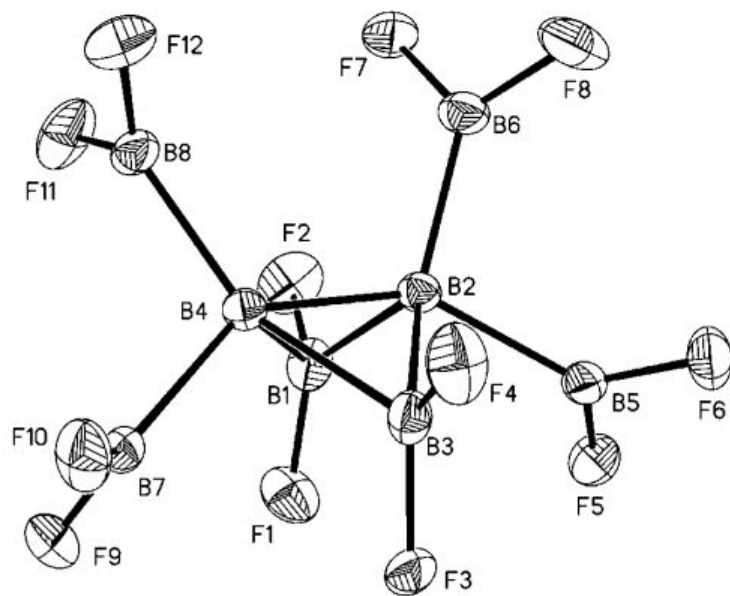


# Галогениды бора СУБГАЛОГЕНИДЫ

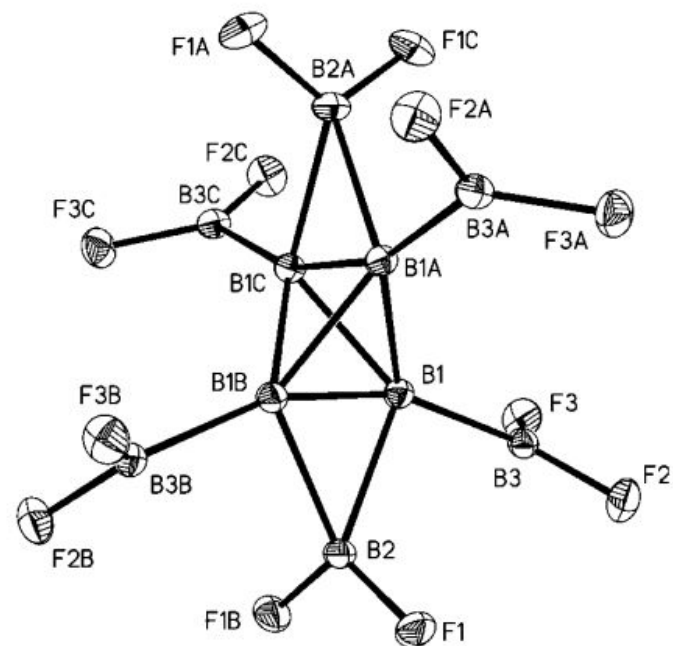


- большой выход  $B_9X_9$  можно достичь, используя в качестве прекурсора декаборан(14)
- пропускание электрического разряда через  $BCl_3$  в присутствии ртути приводит к образованию  $B_4Cl_4$
- все кластерные галогениды представляют собой б/цв газы или белые порошки
- есть сведения о получении  $B_8F_{12}$  (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 [ $\text{\AA}$ ]: B1-B1A

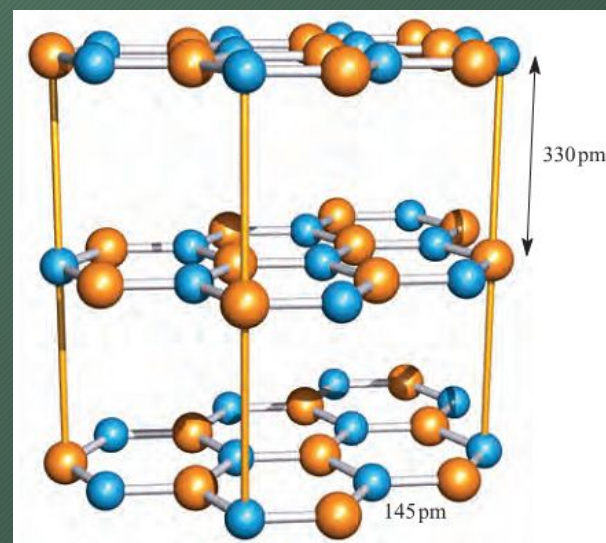
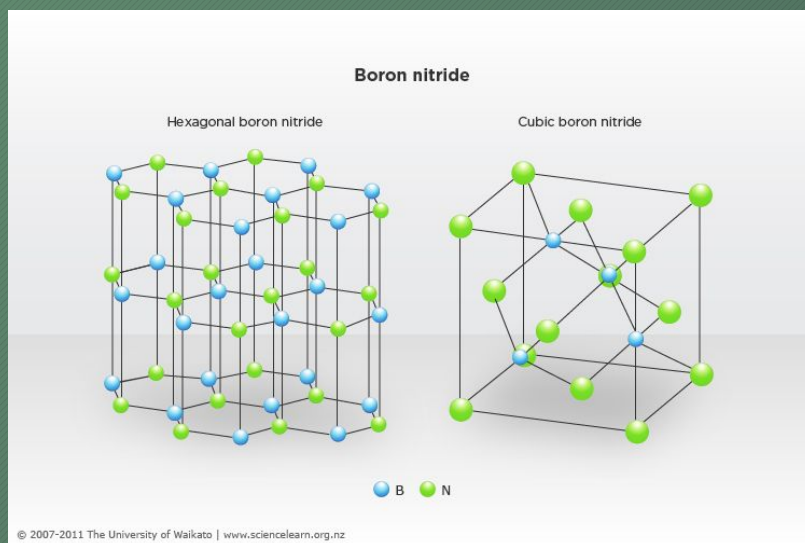


# Соединения бора с азотом

## НИТРИДЫ



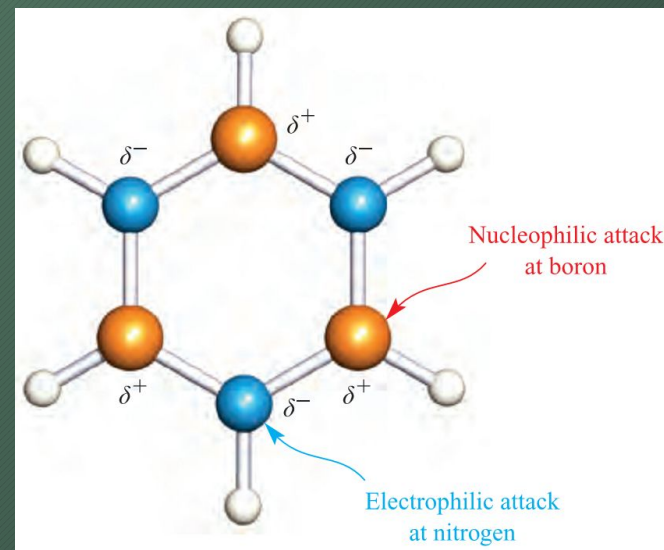
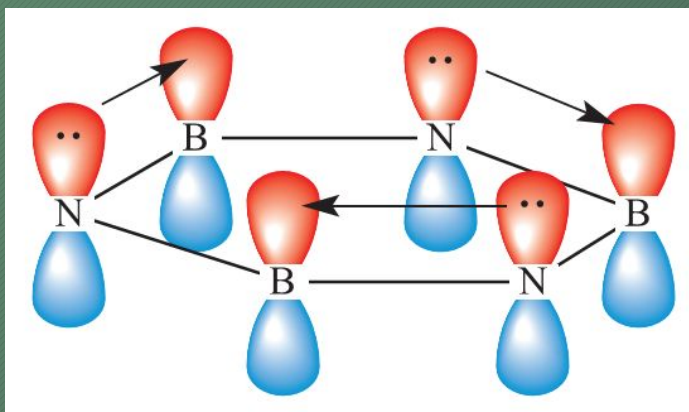
- группа В—N изоэлектронна группе С—С, эл-ть С равна среднему арифм. от эл-ти В и N
- нитрид бора получают взаимодействием буры или борной к-ты с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , оксида бора с аммиаком, трифторида или трихлорида бора с аммиаком
- при нагревании  $\text{BN}$  с  $\text{Li}_3\text{N}$  или  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  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

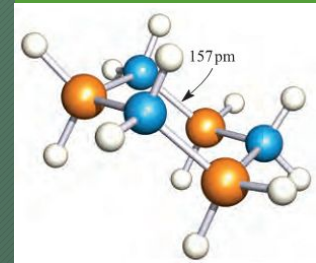
## БОРАЗОЛ

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

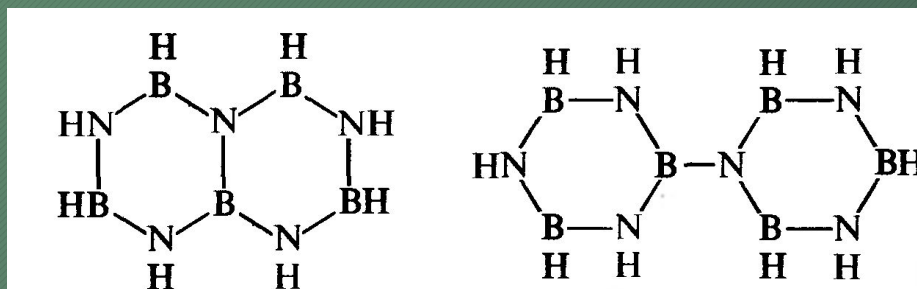
а) 1 дин =  $10^{-5}$  Н.

# Соединения бора с азотом

## БОРАЗОЛ



- легко реагирует с нуклеофилами ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{HX}$ )
- термоллиз боразолов приводит к образованию полиборазиновых аналогов нафталина, бифенила и т.д.

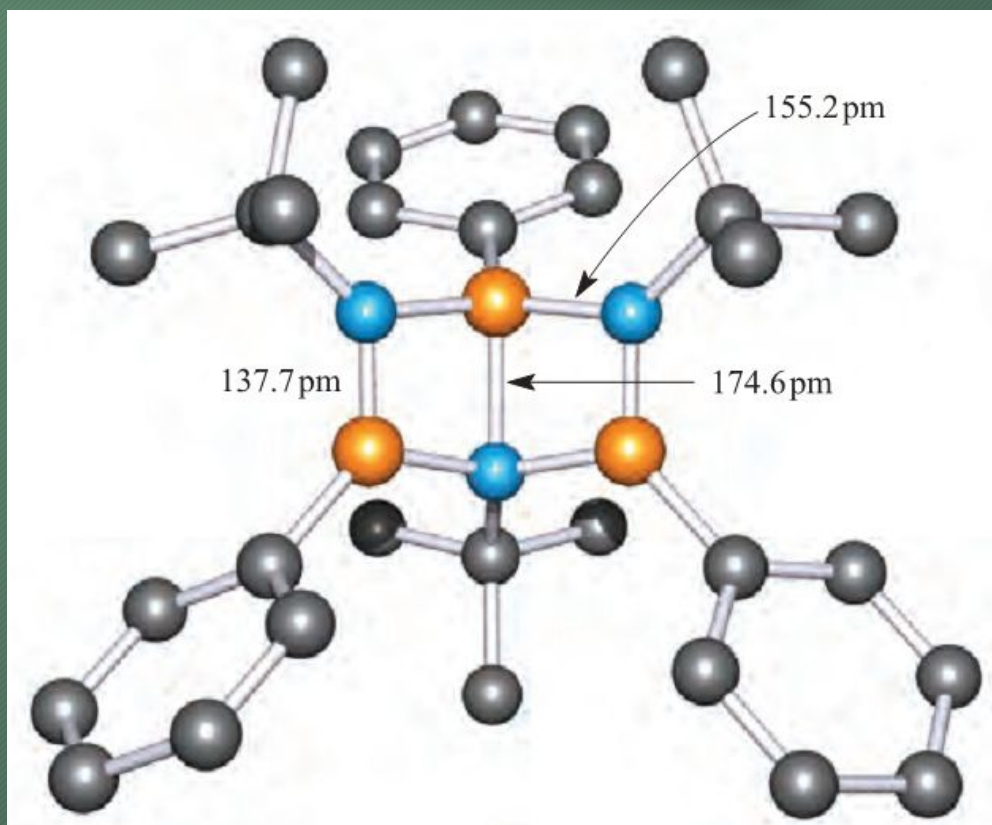
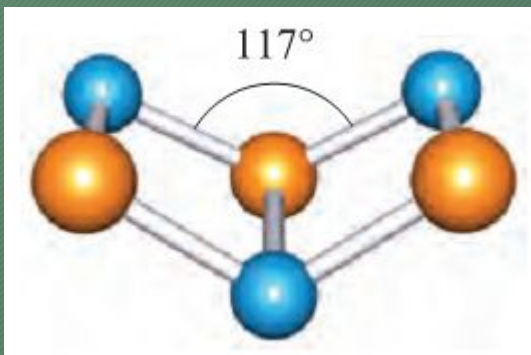
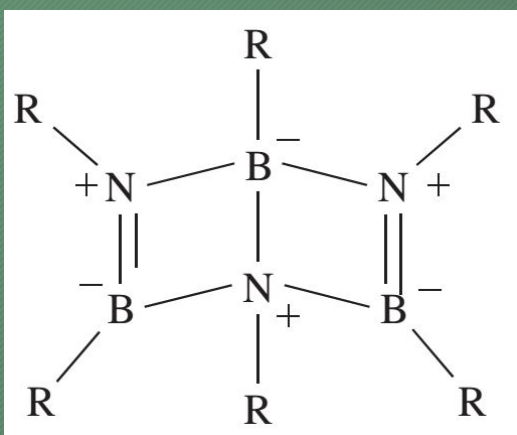


- восстановление хлорпроизводных боразола  $\text{NaBH}_4$  приводит к образованию структур, подобных бензолу Дьюара



# Соединения бора с азотом

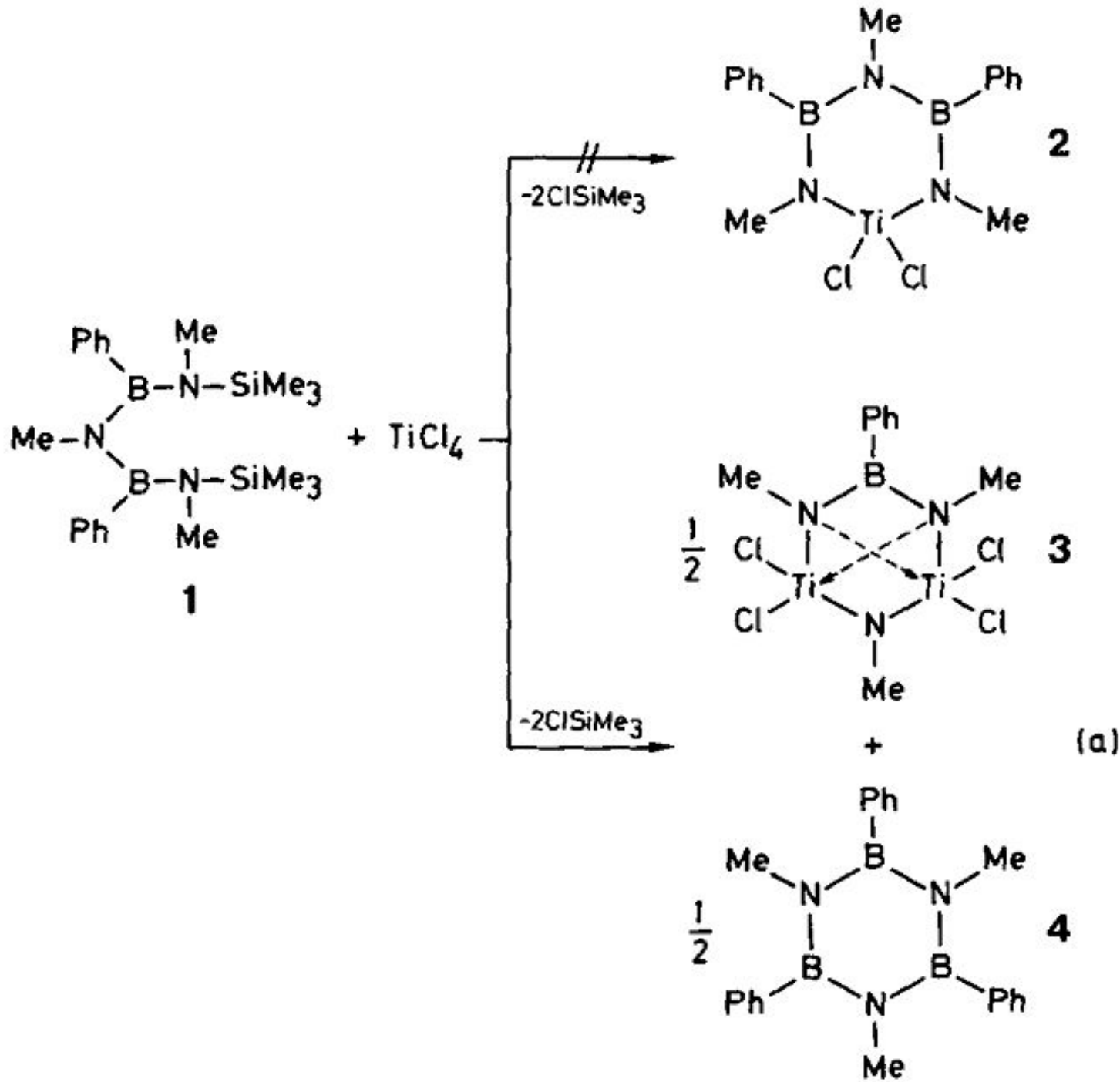
## БОРАЗОЛ



1,3,5-трис(*трет*-бутил)-2,4,6-трифенил-1 $\lambda^4$ ,3 $\lambda^4$ ,5-триазо-2 $\lambda^4$ ,4 $\lambda^4$ ,6-триборабцикло[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

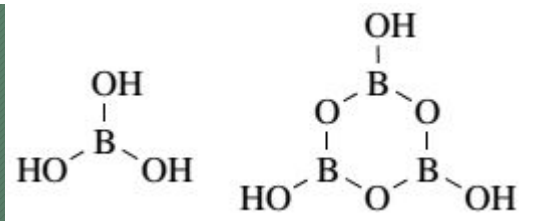
Property	Vitreous form	Crystalline forms	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -I	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -II
Mp (°C)	Softens 300–325	455–475	510
Bp (°C)	2316 (extrap.)	–	–
Density (g mL <sup>-1</sup> )	1.84	2.46	2.95
B-O geometry	trigonal	trigonal	tetrahedral

- при комнатной температуре существует в стеклообразной форме, медленно взаимодействует с водой, образуя ортоборную к-ту
- плавленный B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (>1270 K) взаимодействует с парами воды, образуя HBO<sub>2</sub>

# Борные кислоты

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

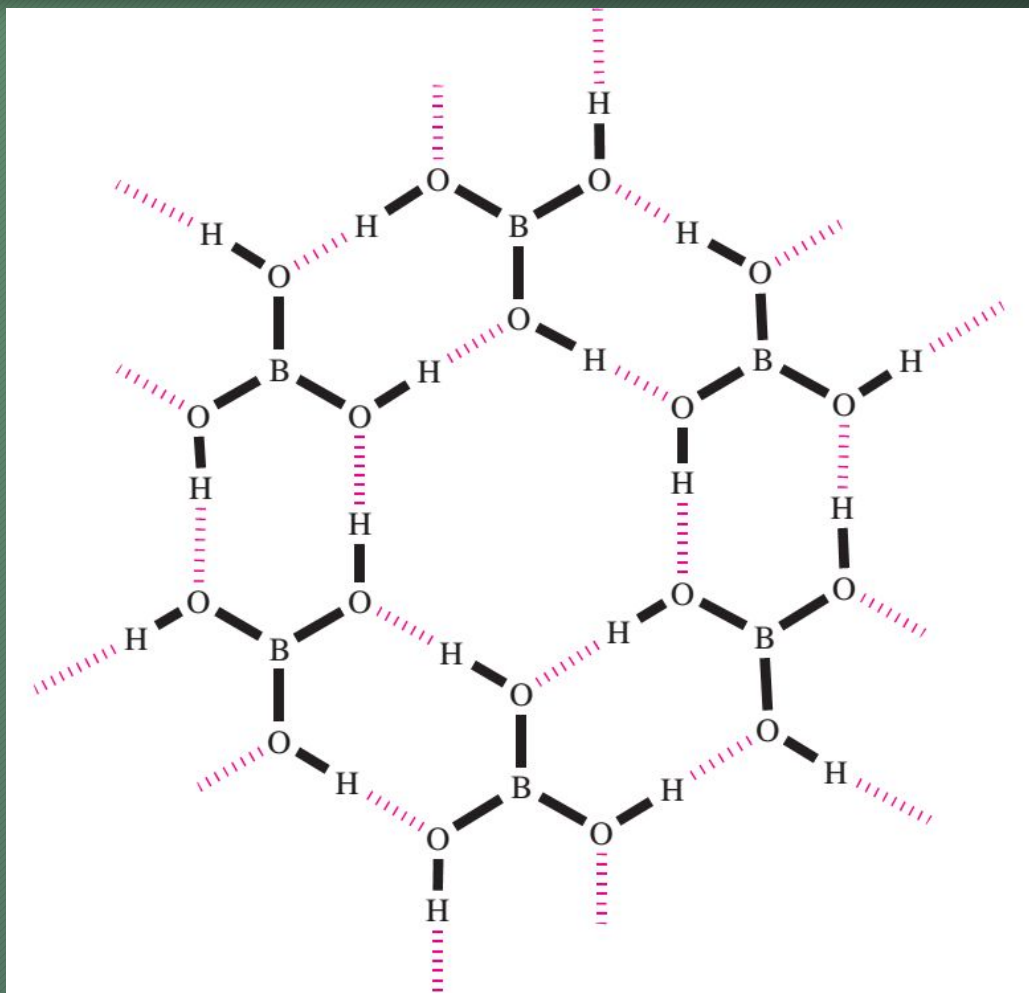
Property	$H_3BO_3$	$HBO_2$ -III	$HBO_2$ -II	$HBO_2$ -I
Mp (°C)	170.9	176	200.9	236
Density (g mL <sup>-1</sup> )	1.517	1.784	2.045	2.49

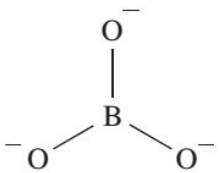


- твердая ортоборная к-та имеет слоистую структуру

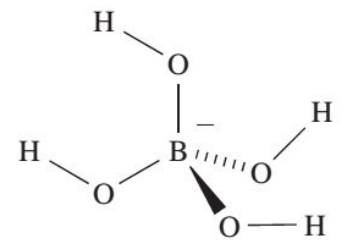


# Борные кислоты

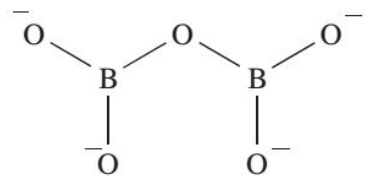




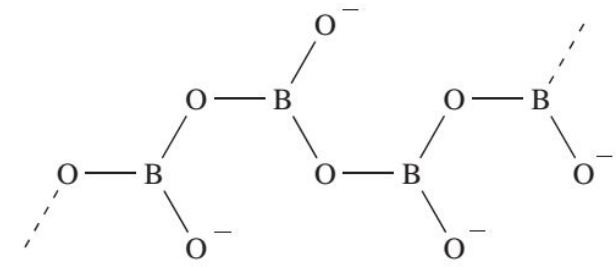
$[\text{BO}_3]^{3-}$



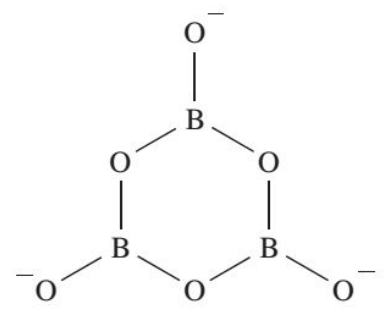
$[\text{B}(\text{OH})_4]^{-}$



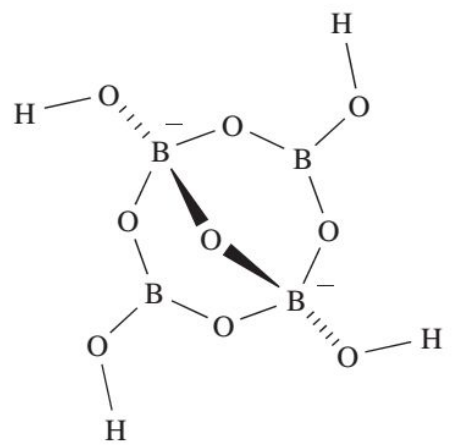
$[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$



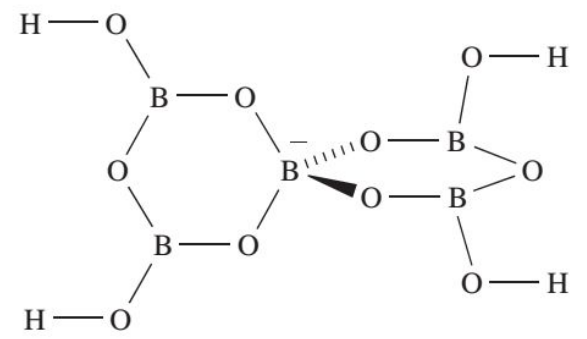
$[\{\text{BO}_2\}_n]^{n-}$



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



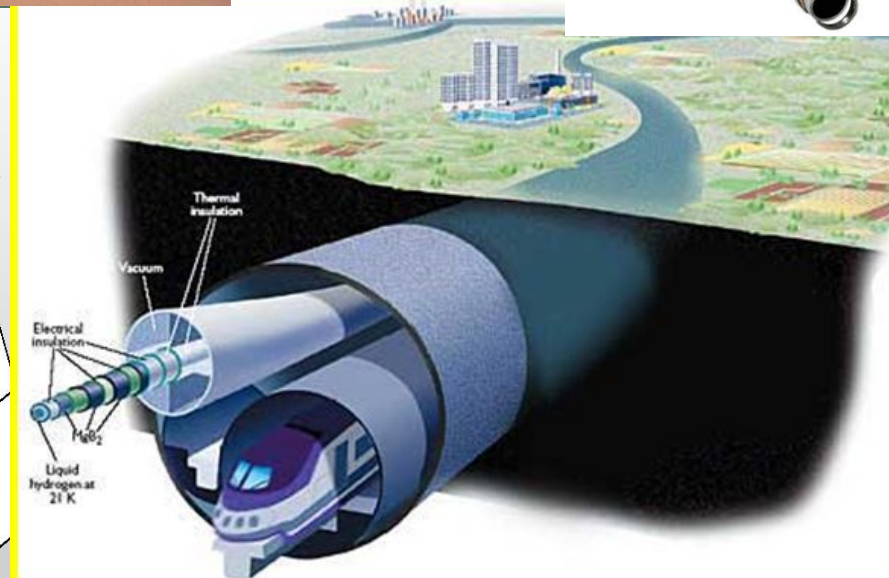
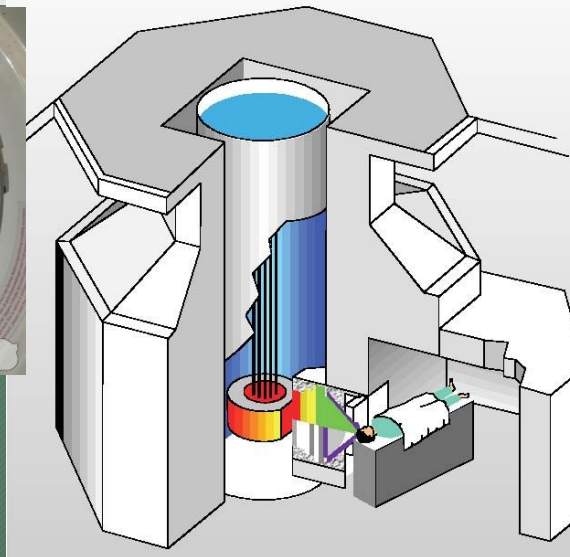
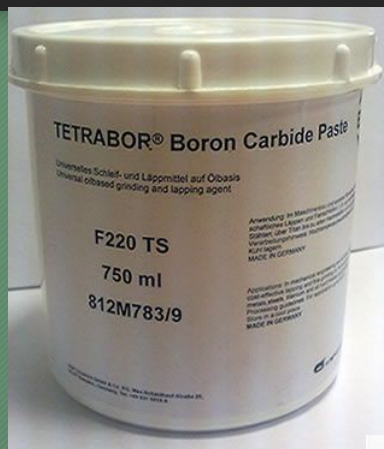
$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$



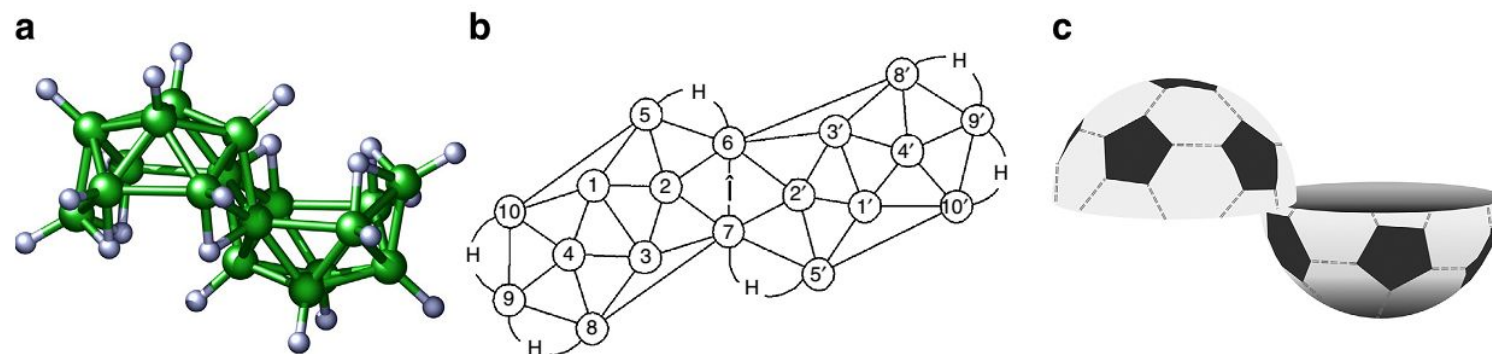
$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-}$



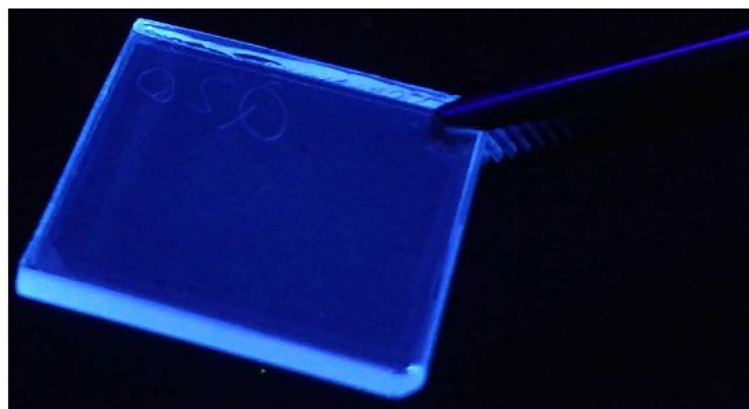
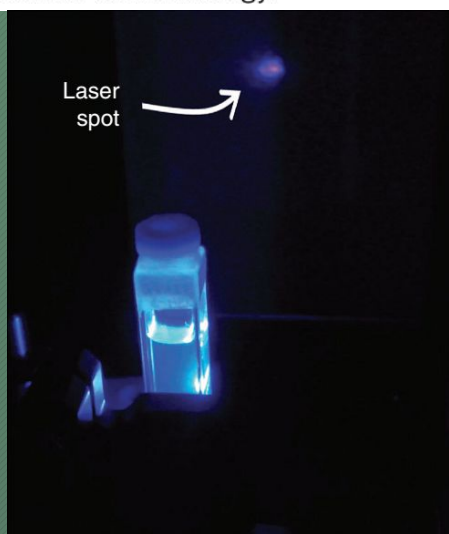
# Применение



# Борановый лазер



**Figure 1 | The molecular structure of *anti*-B<sub>18</sub>H<sub>22</sub>.** (a) structure as defined by single-crystal X-ray diffraction<sup>45</sup>. (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<sub>18</sub>H<sub>22</sub> 25 mM under ultraviolet irradiation (256 nm).