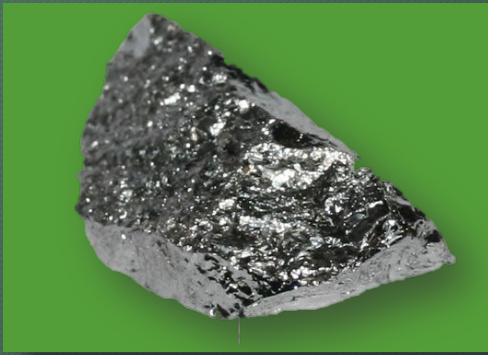
ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

ХИМИЯ БОРА



Селезенев Р. В.

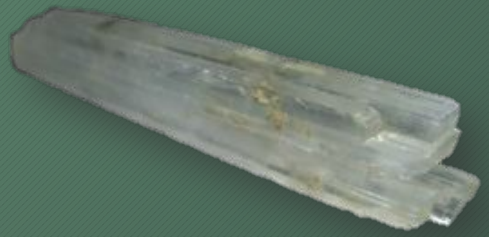
Основные минералы

кернит
$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$

колеманит
$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$

датолит
$2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$

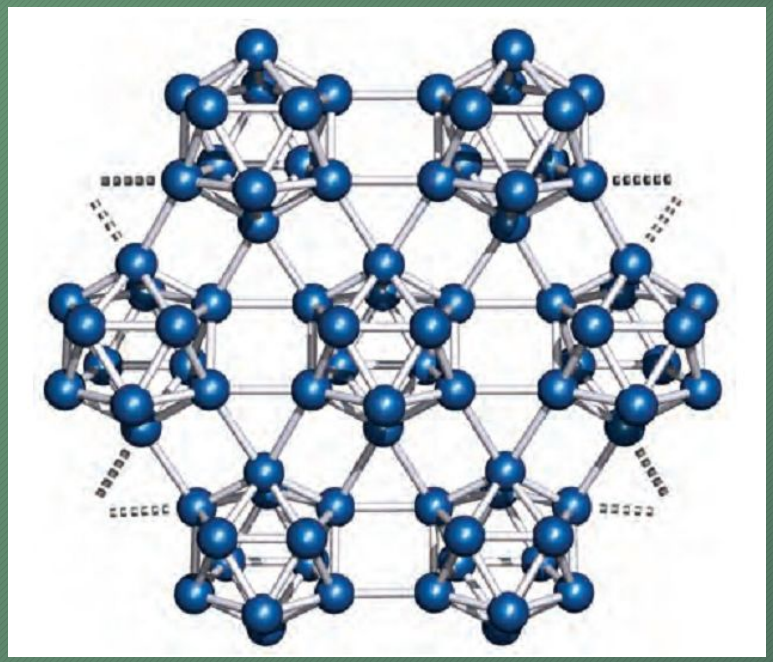
бура
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$



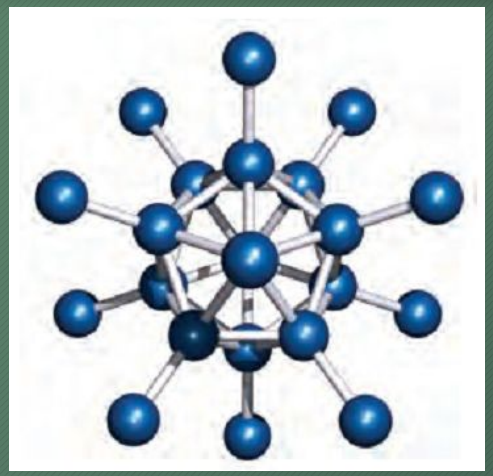
индерит
$2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$

улексит
$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$

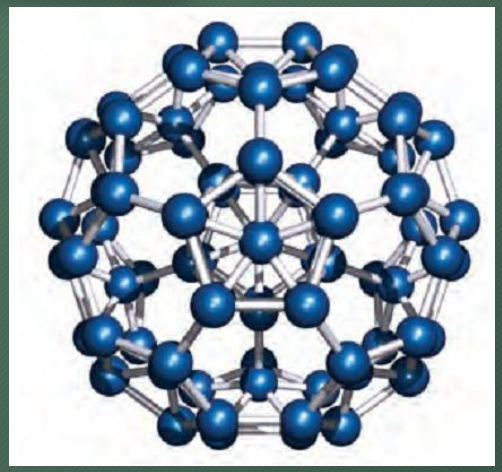
Структура



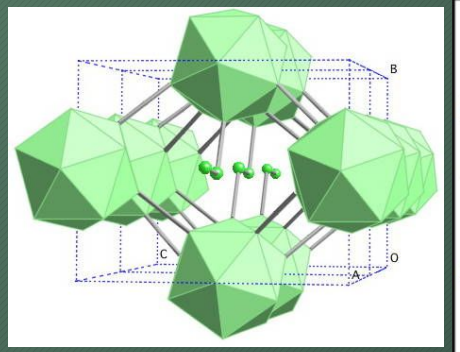
часть слоя α-ромбоэдрического бора

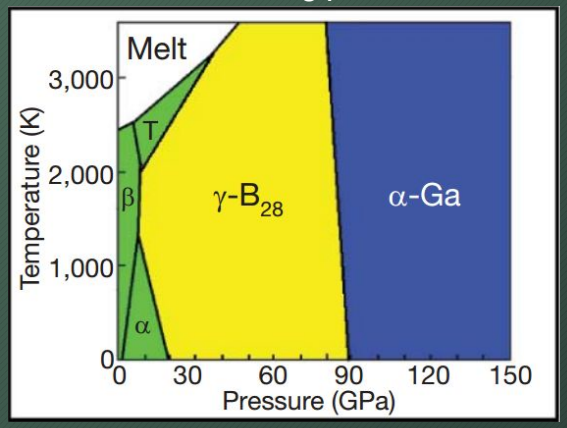


B_{12}



B_{84}





Получение

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

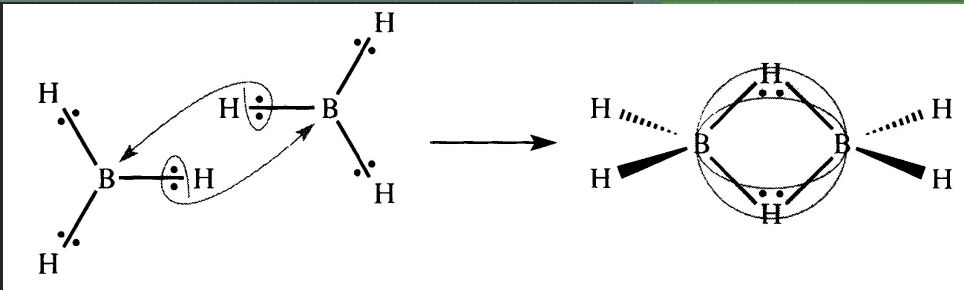
Атомные и физические свойства

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

Простое вещество

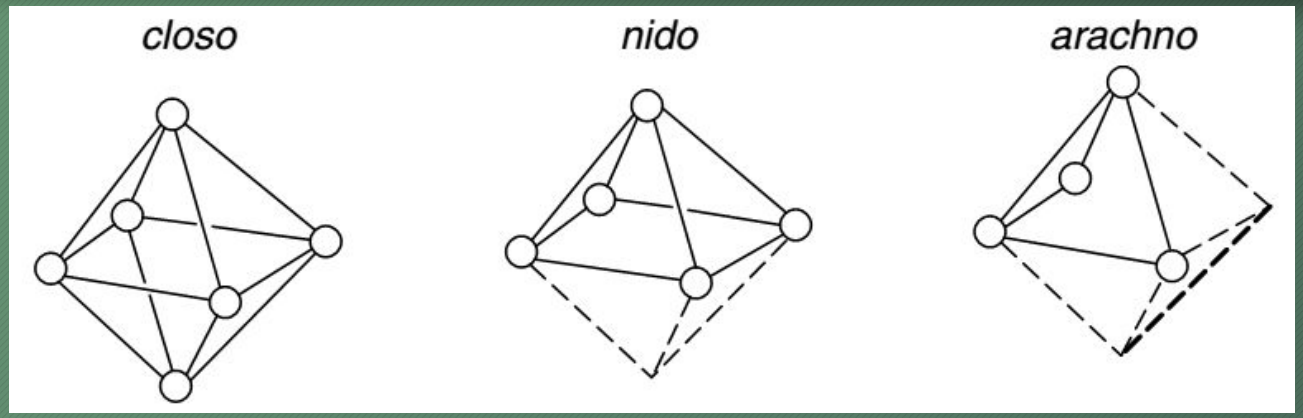
- при комнатной температуре довольно инертен и взаимодействует только с фтором
- при нагревании реагирует с большинством неметаллов (исключая водород), металлов и NH_3
- при значительном нагревании способен восстанавливать кремний и фосфор из их оксидов
- при 600°С начинает реагировать с водой
- медленно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

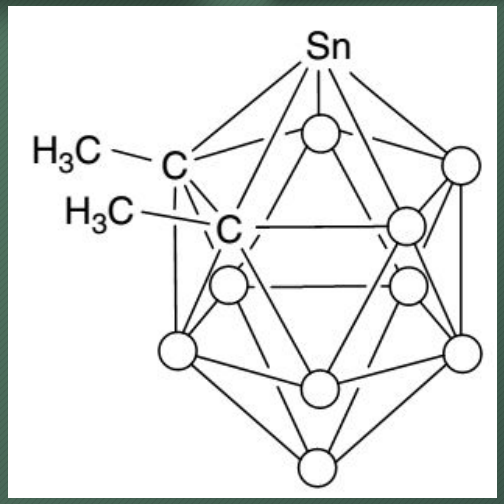
Бораны



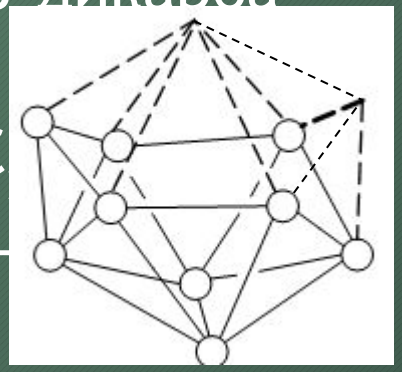
- общие формулы B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6}, анионы $B_nH_n^{2-}$
- имеют 3-хмерные кластерные структуры, в которых КЧ бора колеблется от 5 до 7
- простейшим бораном является диборан B_2H_6
- все нейтральные бораны и анионы классифицируются, в соответствии со структурой, на несколько классов:
  - клозо-бораны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

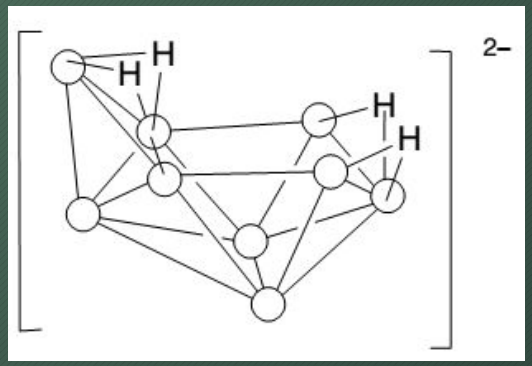
Бораны
НОМЕНКЛАТУРА





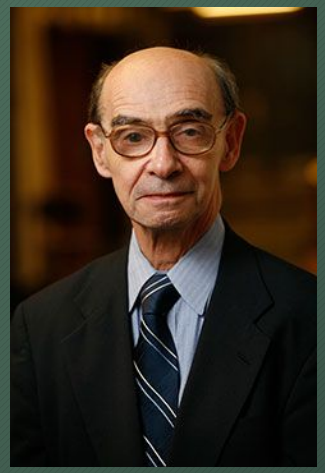
- 2,3-диметил-1-станна-2,3-дикарба-*клозо*-додекаборан(12)
- *клозо*-2,3-(CH_3)-1,2,3-SnC
- тридекагидро-*арахно*-нон
- *арахно*-$[B_9H_{13}]^{2-}$



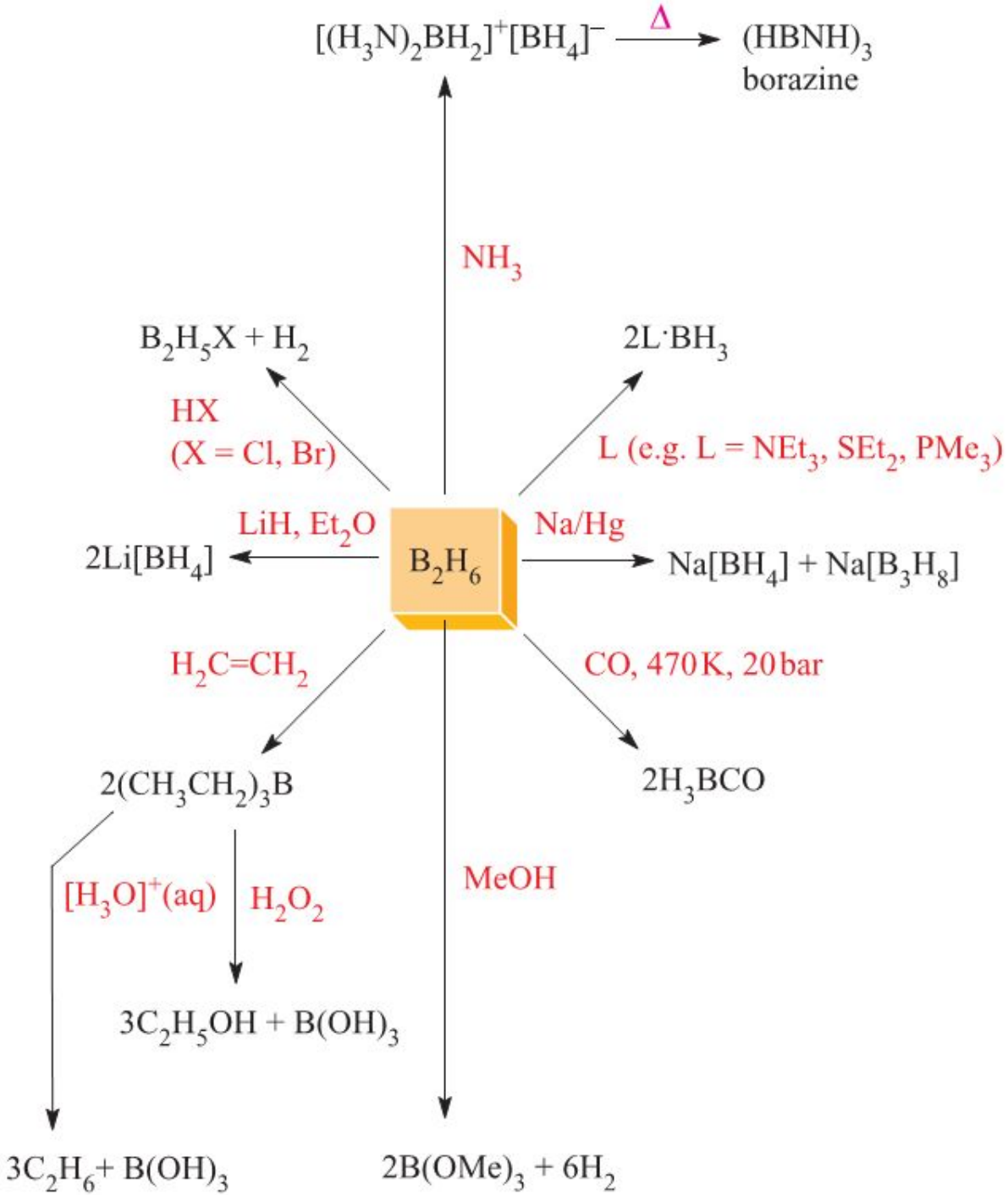


Бораны
ПОЛУЧЕНИЕ

- 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

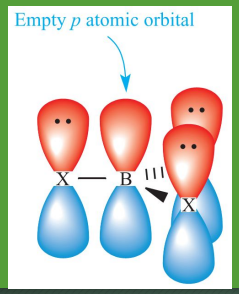
Property	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Mp (°C)	−127.1	−107	−46	−49.9
Bp (°C)	−99.9	12.5	91.3	210
B-X Bond length, Å	1.30	1.75	1.87	2.10
B-X Bond Energy, kJ mol^{-1}	646	444	368	267

- хлор, бром и иод могут образовывать с бором *клозо*-соединения, например, B_8Cl_8, B_9I_9 и др.

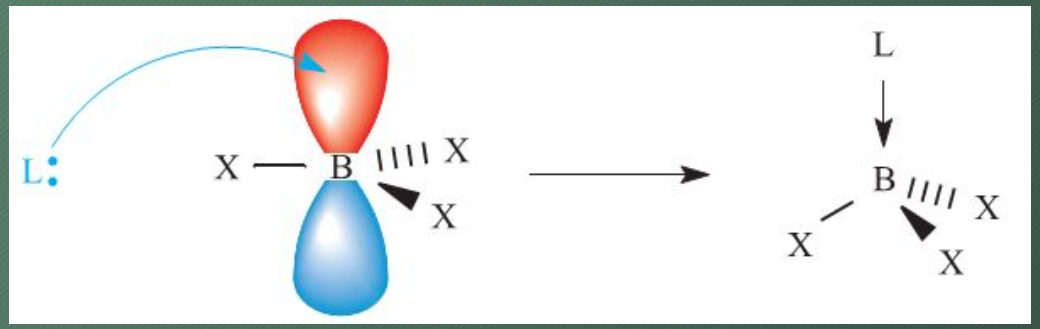
Галогениды бора
ПОЛУЧЕНИЕ

- фторирование оксида бора, борной к-ты или буры
- реакция борной к-ты с фторсульфоновой к-той в конц. серной к-те
- термическое разложение тетрафторобората диазобензола
- галогенирование бора, борной к-ты, 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



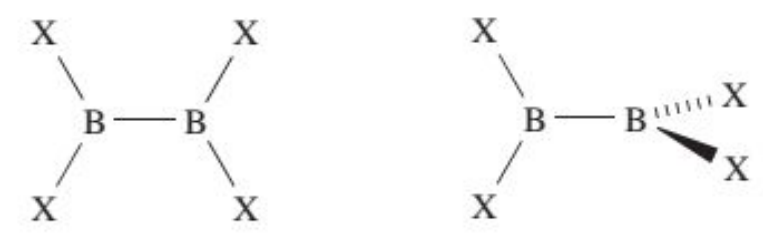
- галогениды реакционноспособны, в большинство реакций вступают в качестве к-т Льюиса
- образуют комплексы с эфирами и другими основаниями Льюиса:



- 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

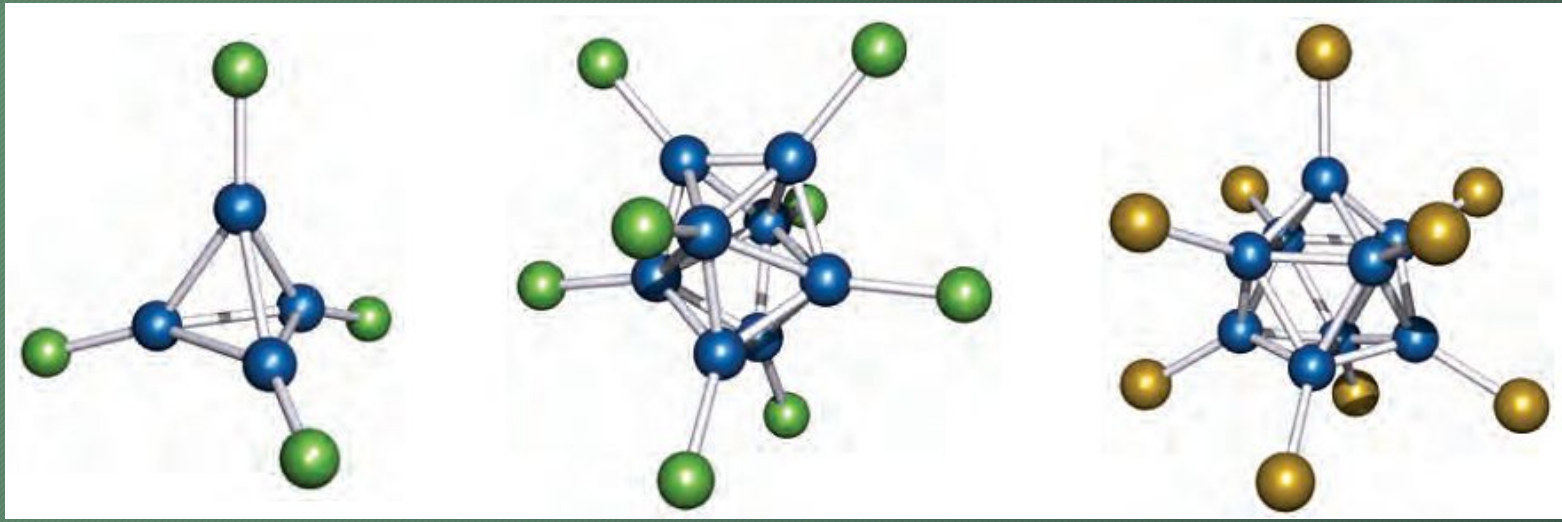
Галогениды бора
СУБГАЛОГЕНИДЫ

- 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 (X=Cl, n=4, 8-12; X=Br, n=7-10; X=I, n=8, 9)

Галогениды бора
СУБГАЛОГЕНИДЫ



- больший 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

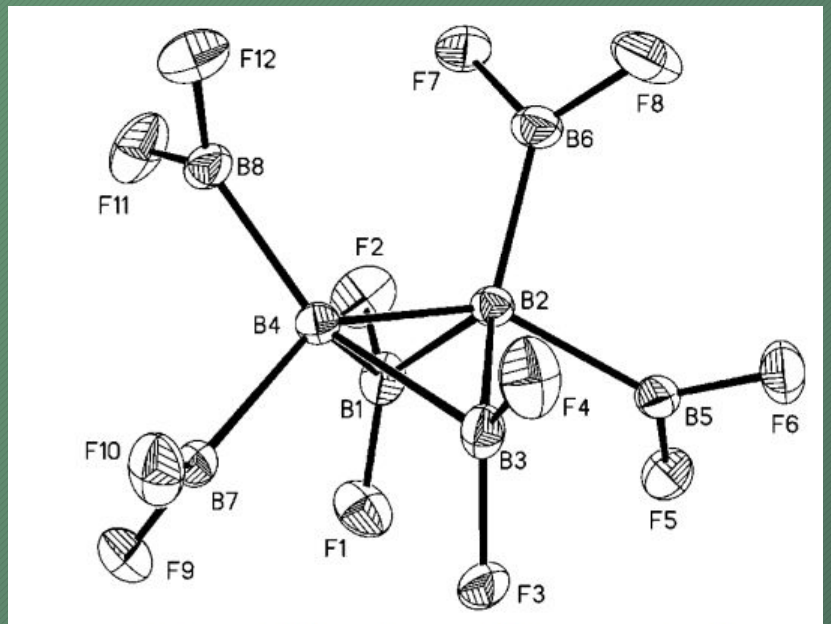


Figure 1. Structure of B_8F_{12} in the crystal. The numbering scheme

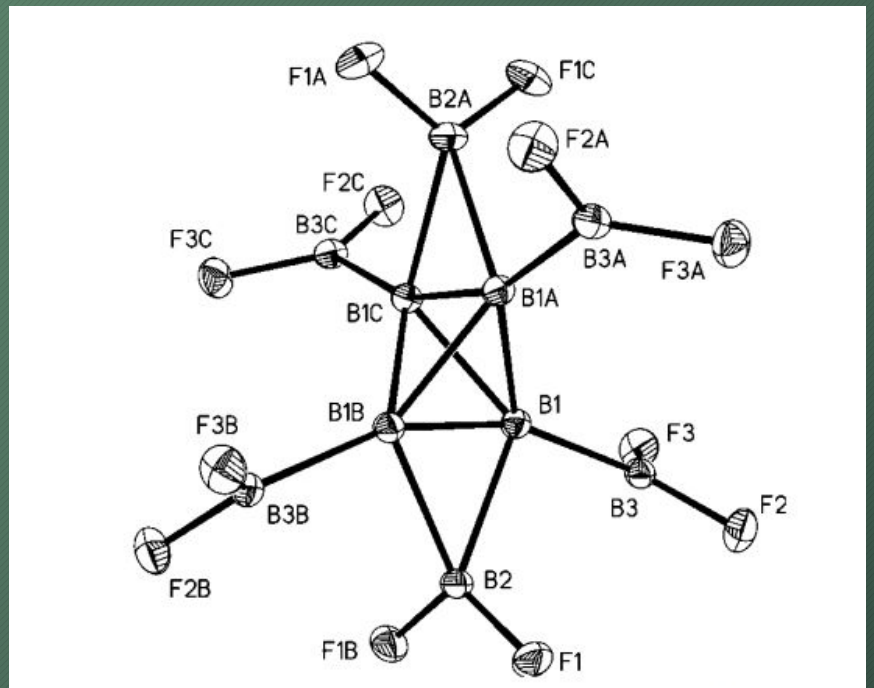
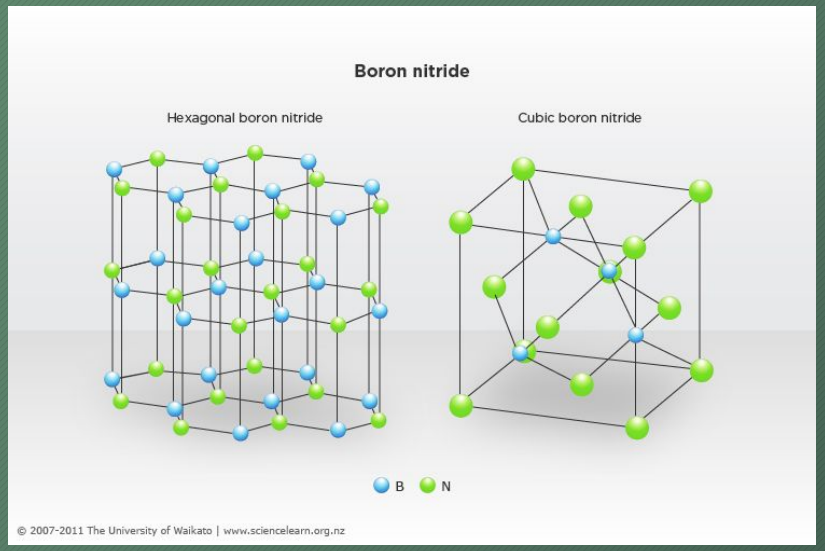
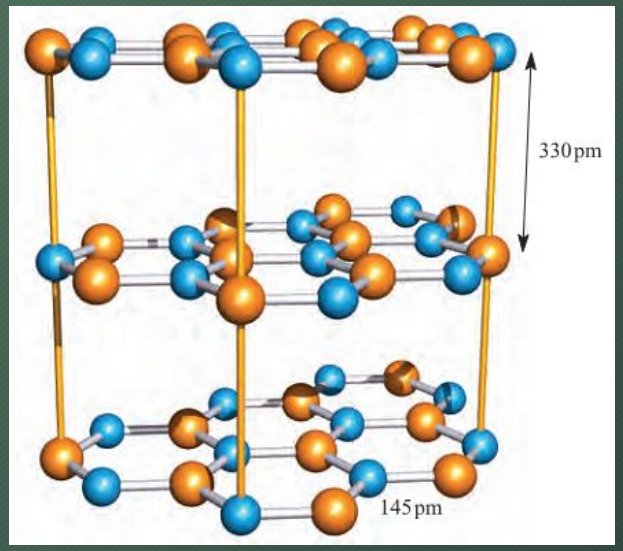


Figure 2. Structure of $B_{10}F_{12}$ in the crystal. Bond lengths [Å]: B1-B1A

Соединения бора с азотом
НИТРИДЫ

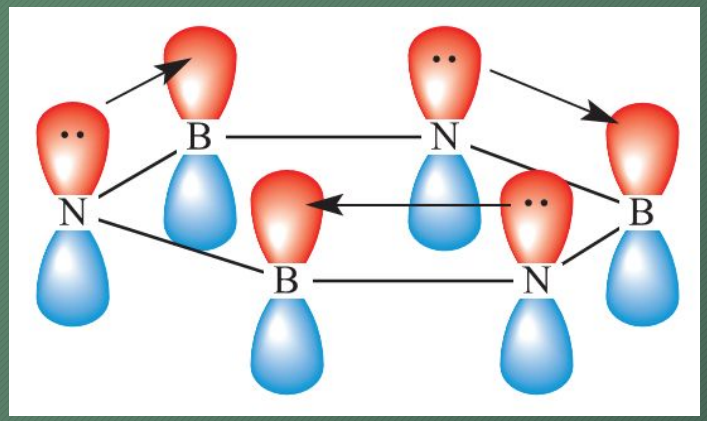
- группа B—N изоэлектронна группе C—C, эл-ть C равна среднему арифм. от эл-ти B и N
- нитрид бора получают взаимодействием буры или борной к-ты с NH_4Cl, оксида бора с аммиаком, трифторида или трихлорида бора с аммиаком
- при нагревании BN с Li_3N или Mg_3N_2 при 2000 К и >50 кбар получается кубическая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

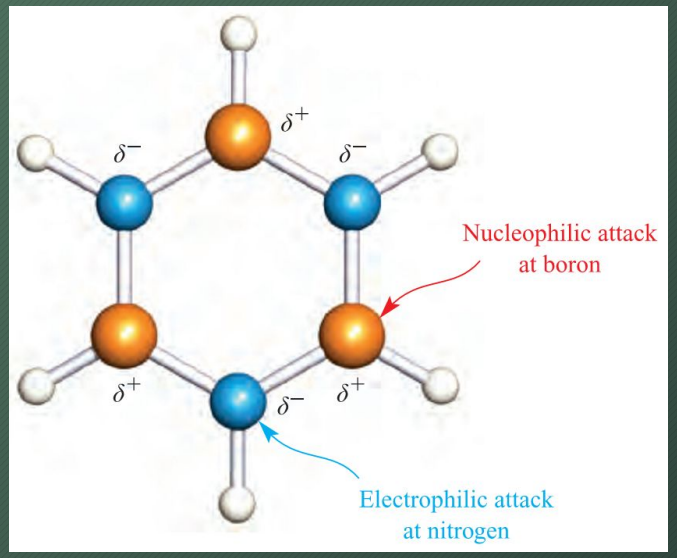




Соединения бора с азотом
БОРАЗОЛ (БОРАЗИН)

- 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 изоструктурен бензолу, но по химическому поведению он не имеет ароматического характера



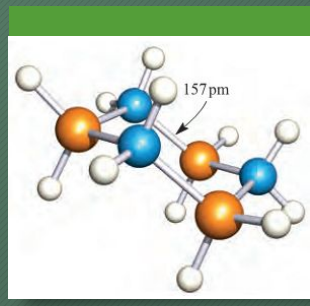


Соединения бора с азотом
БОРАЗОЛ

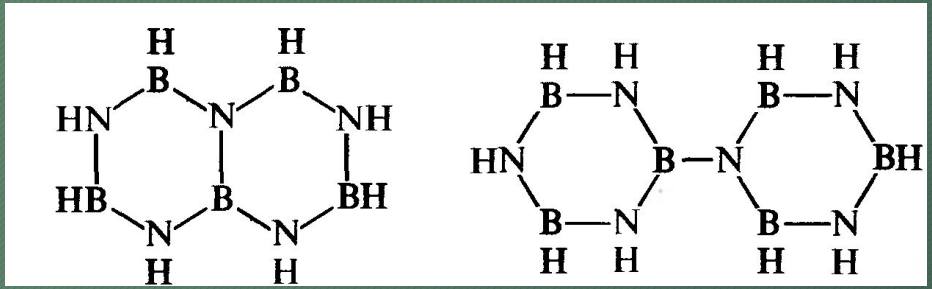
Свойство	$B_3N_3H_6$	C_6H_6
Молекулярная масса	80,5	78,1
Т. пл., °С	−57	6
Т. кип., °С	55	80
Критическая температура	252	288
Плотность (ж. при т. пл.), $г \cdot см^{-3}$	0,81	0,81
Плотность (тв), $г \cdot см^{-3}$	1,00	1,01
Поверхностное натяжение при т. пл., $дин \cdot см^{-1}$ [a]	31,1	31,0
Межатомные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

[a] 1 дин = 10^{-5} Н.

Соединения бора с азотом
БОРАЗОЛ

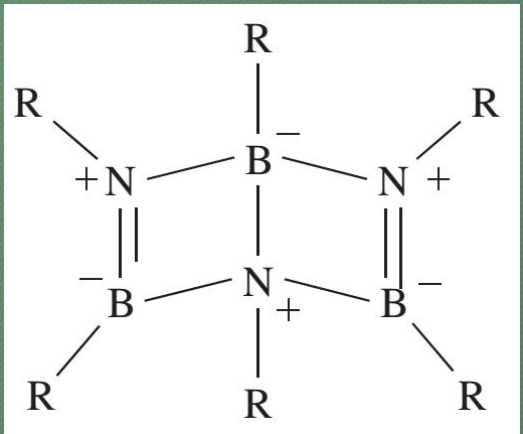


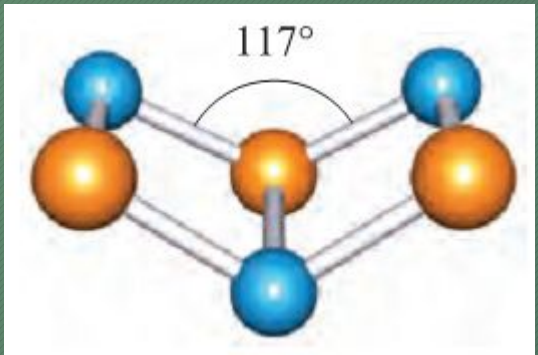
- легко реагирует с нуклеофилами (H_2O, MeOH, HX)
- термолиз боразолов приводит к образованию полиборазиновых аналогов нафталина, бифенила и т.д.

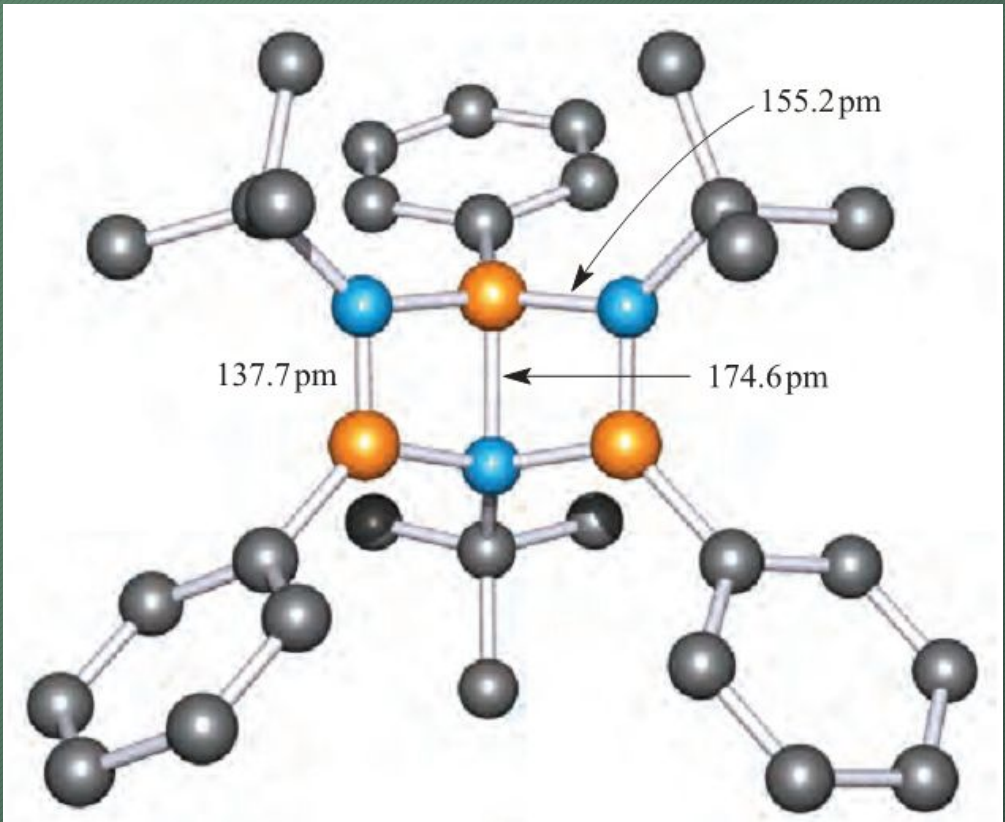


- восстановление хлорпроизводных боразола $NaBH_4$ приводит к образованию структур, подобных бензолу Дьюара

Соединения бора с азотом
БОРАЗОЛ



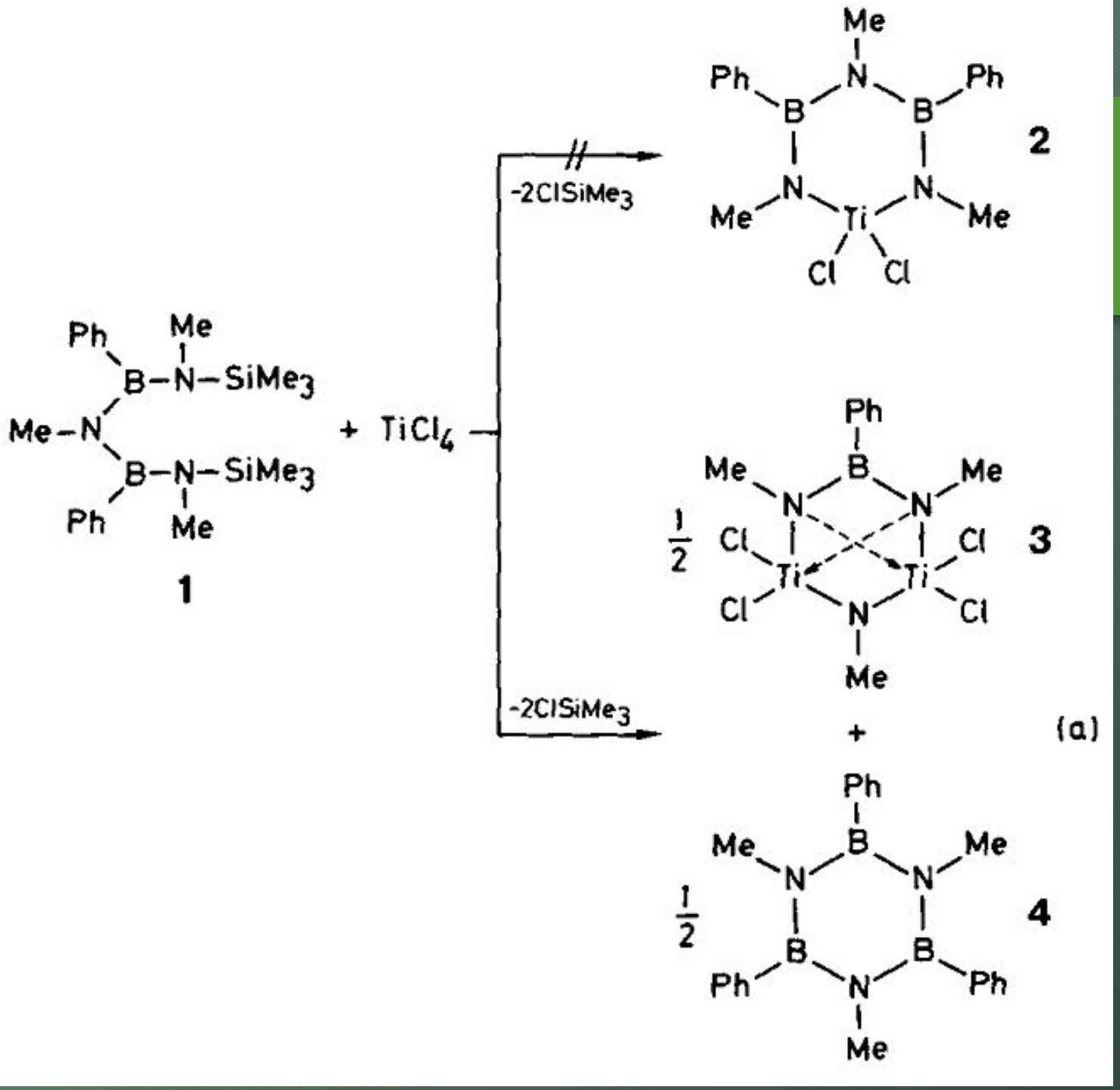




1,3,5-трис(*трет*-бутил)-2,4,6-трифенил-1λ^4,3λ^4,5-триазо-2λ^4,4λ^4,6-триборабицикло[2.2.0]гексен-2

Сое
БОРА

- сравн
метал



Оксид бора

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

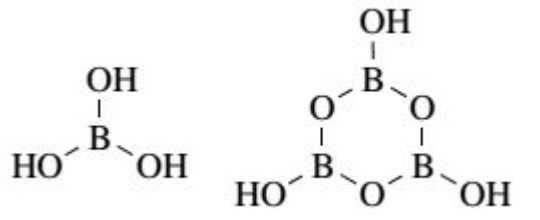
Property	Vitreous form	Crystalline forms	
		B_2O_3-I	B_2O_3-II
Mp (°C)	Softens 300–325	455–475	510
Bp (°C)	2316 (extrap.)	–	–
Density (g mL^{-1})	1.84	2.46	2.95
B-O geometry	trigonal	trigonal	tetrahedral

- при комнатной температуре существует в стеклообразной форме, медленно взаимодействует с водой, образуя ортоборную к-ту
- плавленый B_2O_3 (>1270 K) взаимодействует с парами воды, образуя HBO_2

Борные кислоты

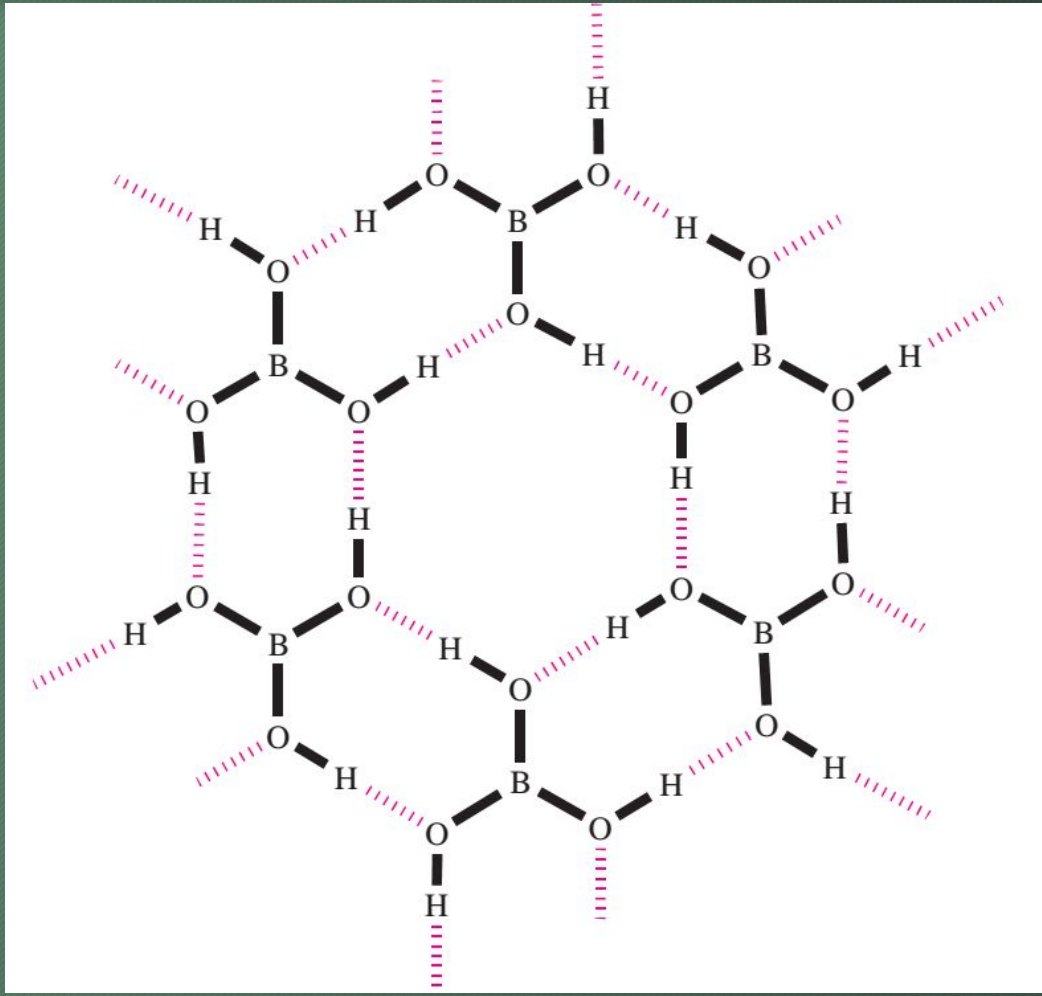
- метаборная кислота существует в нескольких модификациях, в зависимости от способа получения

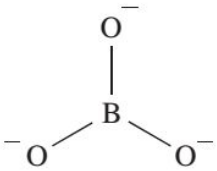
Property	H_3BO_3	HBO_2-III	HBO_2-II	HBO_2-I
Mp (°C)	170.9	176	200.9	236
Density (g mL^{-1})	1.517	1.784	2.045	2.49



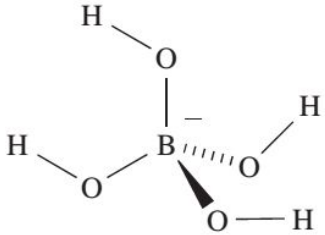
- твердая ортоборная к-та имеет слоистую структуру

Борные кислоты

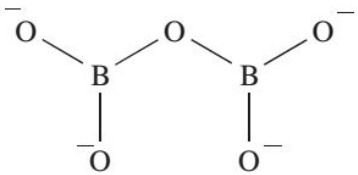

H
O
B
O
H
O
H
O
B
O
H
O
H
O
B
O
H
O



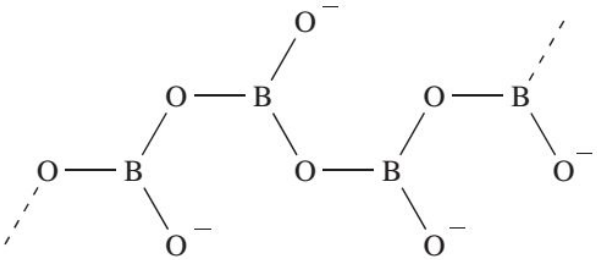
$[BO_3]^{3-}$



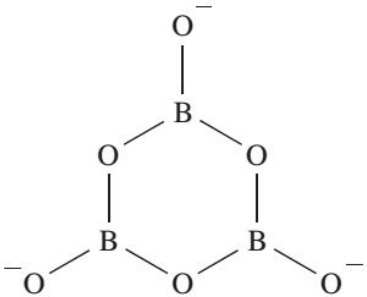
$[B(OH)_4]^{-}$



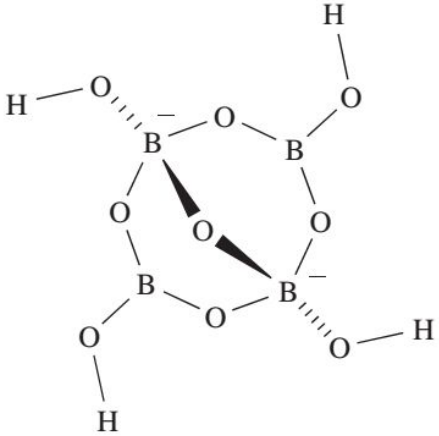
$[B_2O_5]^{4-}$



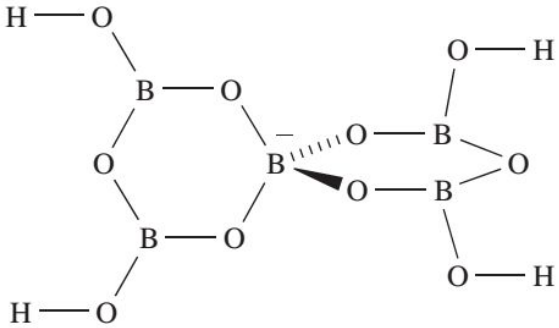
$[\{BO_2\}_n]^{n-}$



$[B_3O_6]^{3-}$



$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$



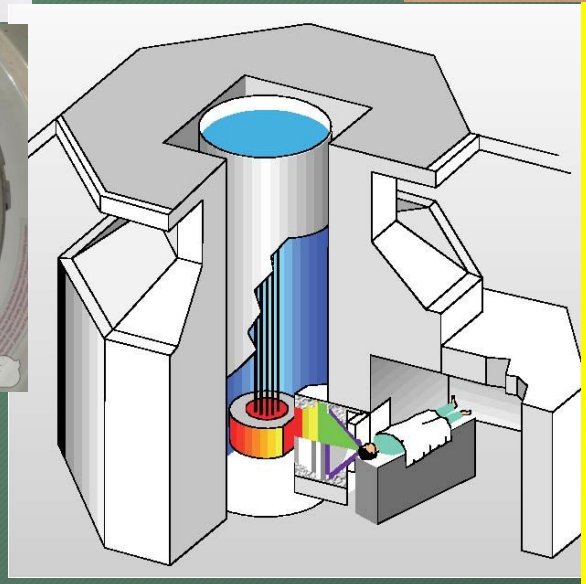
$[B_5O_6(OH)_4]^{-}$

Применение

TETRABOR® Boron Carbide Paste
F220 TS
750 ml
812M783/9

БЕЗ ХЛОРА
Персоль
КИСЛОРОДНЫЙ ОТБЕЛИВАТЕЛЬ
EXTRA
OXY POWER FRESH
УДАЛЯЕТ ПЯТНА
КОФЕ, ЧАЯ, ВИНА, ЯГОД,
ФРУКТОВ И СОКОВ

отзовик



Thermal insulation
Vacuum
Electrical insulation
MgB_2
Liquid hydrogen at 21 K

Борановый лазер

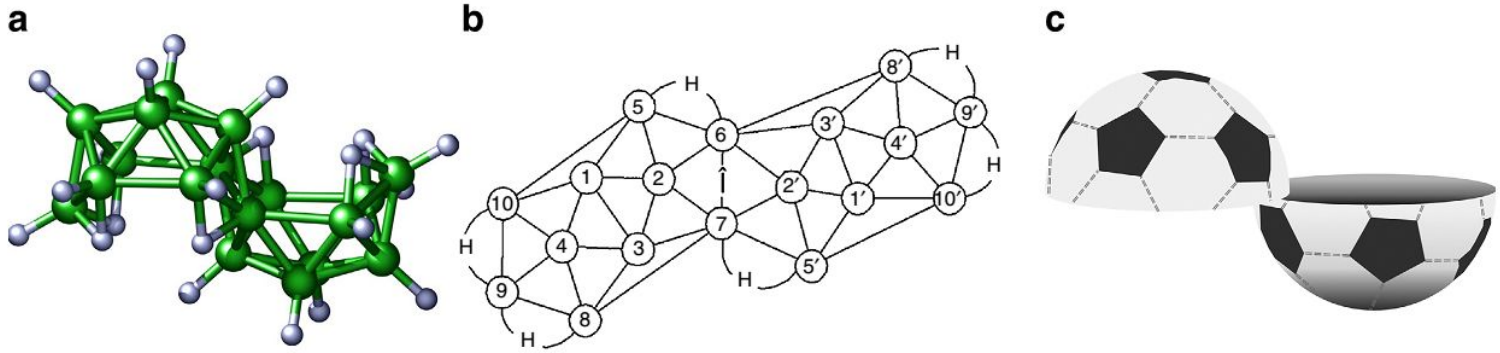
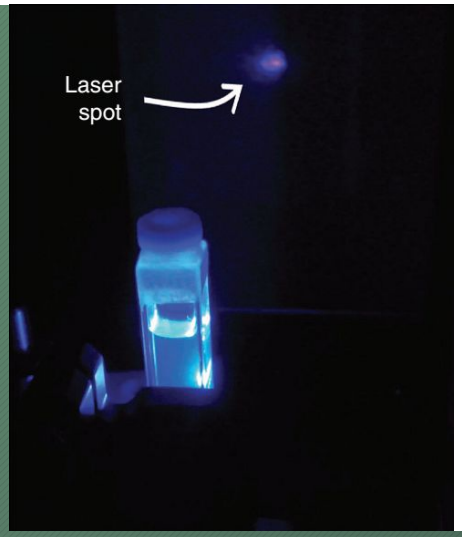


Figure 1 | The molecular structure of *anti*-$B_{18}H_{22}$. (**a**) structure as defined by single-crystal X-ray diffraction[45]. (**b**) Aerial view showing numbering and connectivities. (**c**) Split football visual analogy.



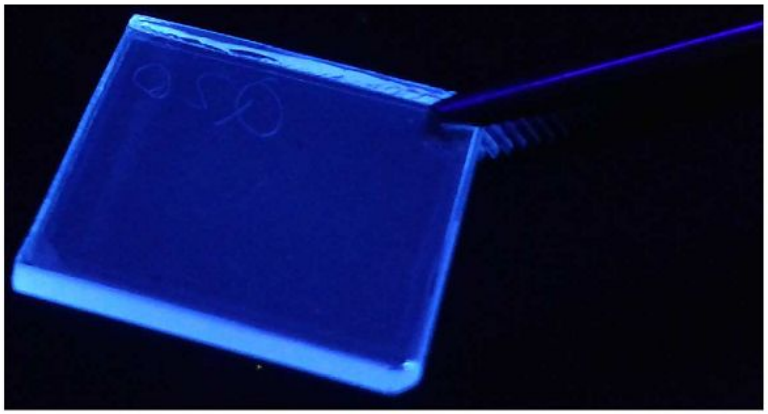


Figure 4 | Borane in solid matrix. Photograph of polystyrene thin-film doped with *anti*-$B_{18}H_{22}$ 25 mM under ultraviolet irradiation (256 nm).