

3. skupina PS, ns^2np^1

Bor, hliník, gallium, indium, thallium

- B je nekov, Al, Ga, In a Tl jsou typické kovy
- chemie B je typická tvorbou boranů, tvoří řadu sloučenin s kovalentní vazbou
- sloučeniny ostatních prvků jsou vesměs iontové
- elektropozitivita ve skupině roste směrem dolů
-

Některé vlastnosti prvků 3. sk. PS

	B	Al	Ga	In	Tl
el. konfigurace	(He) $2s^2 2p^1$	(Ne) $3s^2 3p^1$	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2 4p^1$	(Kr) $4d^{10}$ $5s^2 5p^1$	(Xe) $5d^{10}$ $6s^2 6p^1$
elektronegativita	2,0	1,5	1,8	1,5	1,4
poloměr (pm)					
atomový	98	143	141	166	171
iontový M(III)	-	54	62	80	89
kovalentní	82	125	126	142	144
nejstálější oxidační čísla	III	III	I, III	I, III	I, III
teplota tání, C	3180	660	30	157	304
teplota varu, C	3650	2476	2400	2080	1457
hustota, g.cm ⁻³	2,35	2,70	5,90	7,31	11,85

Bor

Výskyt boru:

borax (tinkal) $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

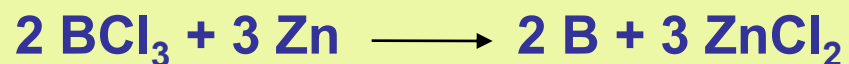
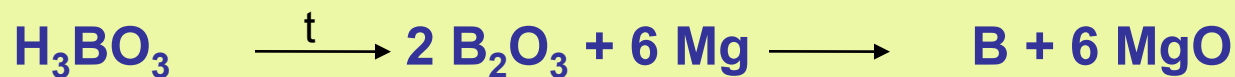
kernit $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

colemanit $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$

boracit $6\text{MgO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2$

sassolin H_3BO_3

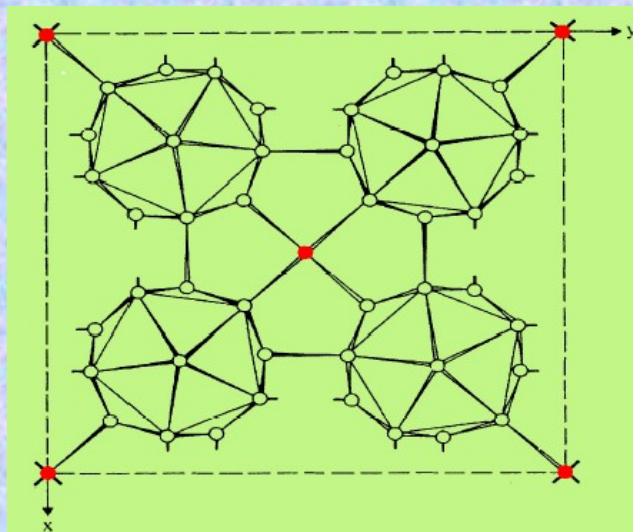
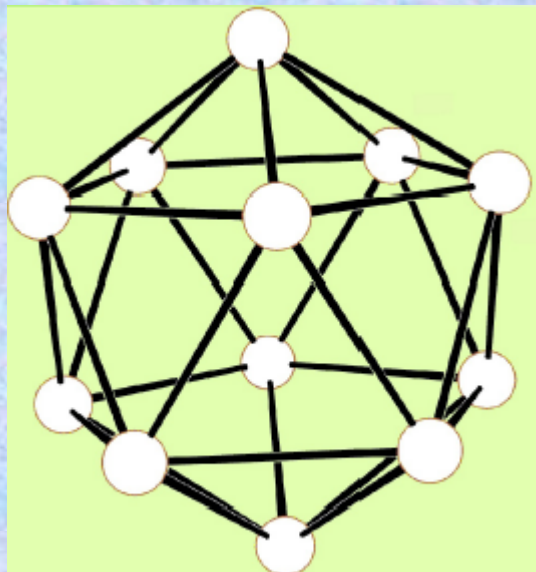
Výroba boru:



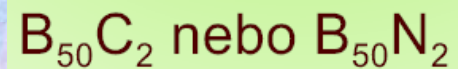
Vlastnosti boru

- ❖ chemie B se podobá chemii Si – **diagonální podobnost**
- ❖ je velmi tvrdý v Mohsově stupni tvrdosti má **č. 9 – 10**
- ❖ atom boru má k dispozici **čtyři vazebné orbitaly**, ale jen tři valenční elektrony ⇒ **B je typicky trojvazný**, snadno přijímá další elektronový pár, pak **je čtyřvazný**
- ❖ chemie boru je určena malým rozměrem jeho atomu a vysokými hodnotami ionizační energie i elektronegativity
- ❖ bor vytváří ohromné množství zajímavých sloučenin
- ❖ typická je tvorba vícestředových elektronově deficitních vazeb (**viz borany**)
- ❖ existence těchto vazeb vede k polovodivosti boru

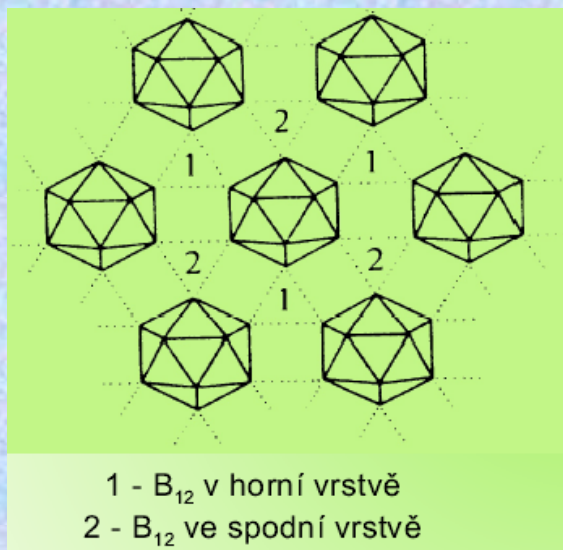
Elementární bor



“ α -tetragonální bor”



Ikosaedr (dvacetistěn) B_{12}



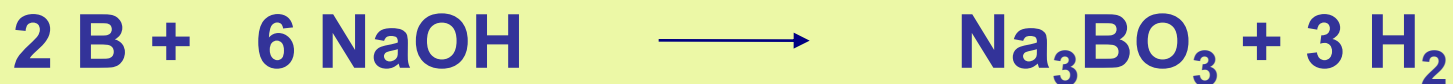
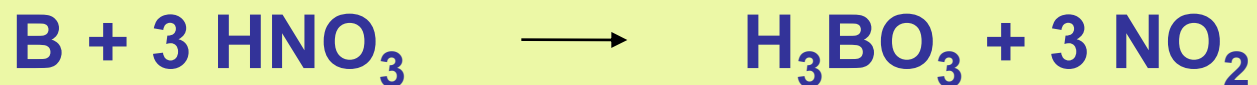
α -trigonální bor



Reaktivita boru

- ❖ krystalický bor je chemicky velmi málo reaktivní;
- ❖ v amorfním práškovém stavu se jeho reaktivita zvyšuje.
- ❖ Za zvýšené teploty pak reaguje např. s kyslíkem, dusíkem, halogeny i sírou za vzniku B_2O_3 , BN , BX_3 a B_2S_3

Vroucí kyselina dusičná i roztavené louhy bor oxidují.

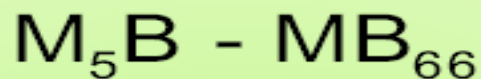


Použití elementárního boru

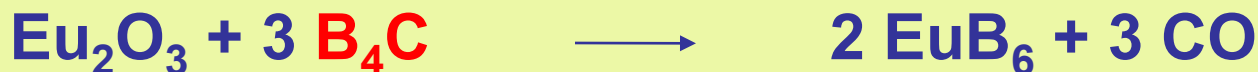
- Bor se používá jako přísada do některých slitin (moderátory v jaderné energetice)
- Existuje i vláknitá forma boru s wolframovým jádrem, používaná v kosmické technice.
- Výroba technicky užitečných sloučenin, např. **nitridy boru** jsou velmi tvrdé **a** mají význam při povrchové úpravě kovů

Sloučeniny boru

Boridy - binární, často i nestechiometrické sloučeniny boru s kovy



je jich známo více jako 200, velmi tvrdé materiály

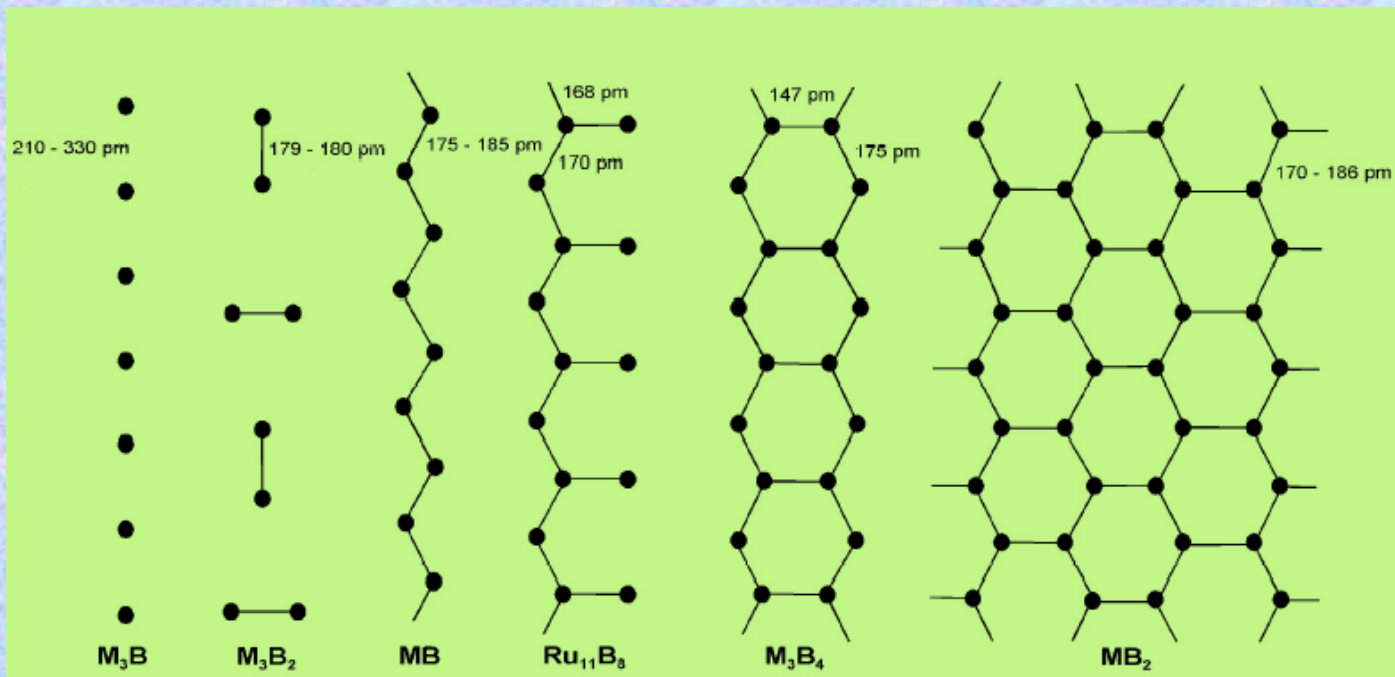


nejčastější způsob výroby (v elektrické peci)

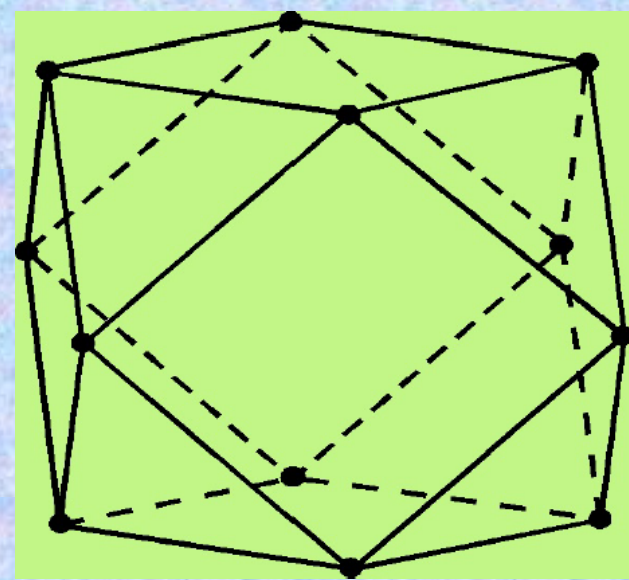
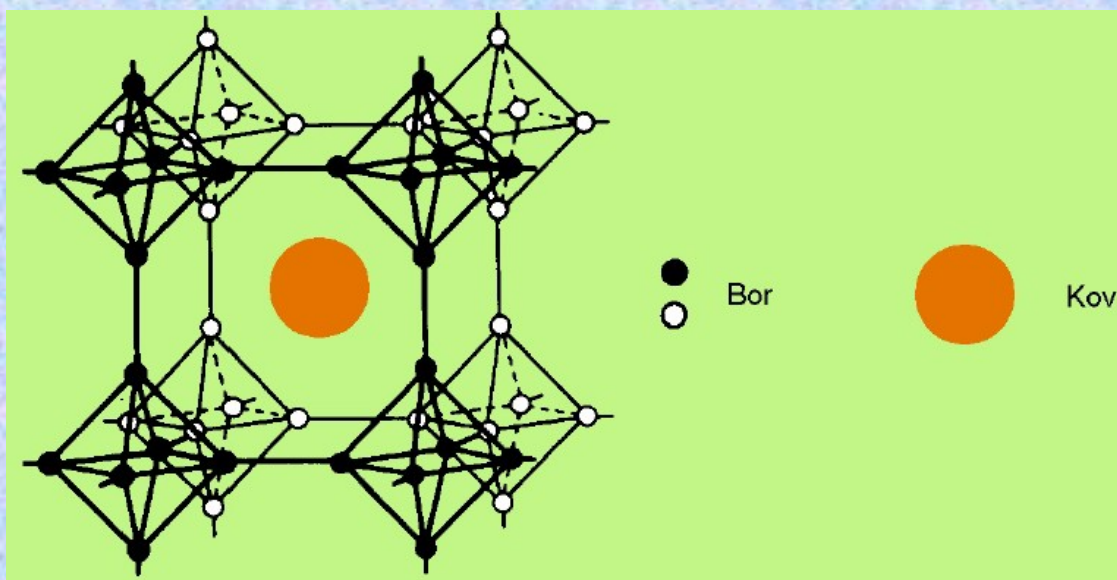
Využití boridů:

- brusné materiály
- extrémně namáhané materiály pro výrobu lopatek turbín, raketových trysek apod.

Struktura boridů



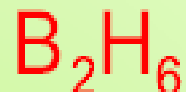
kubooktaedr



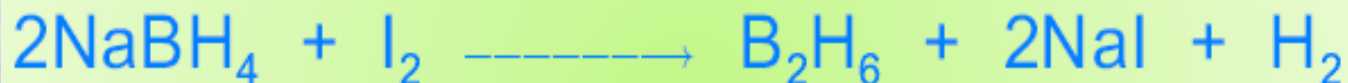
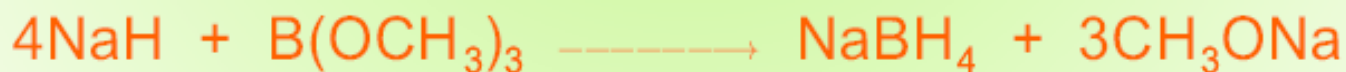
Binární sloučeniny boru - borany

Borany - velmi rozsáhlá skupina sloučenin boru s vodíkem

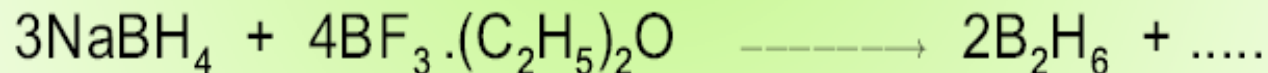
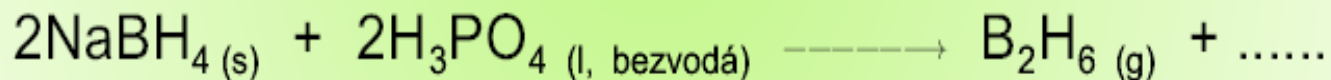
(W.N. Lipscomb – Nobelova cena 1976)



Příprava
a výroba

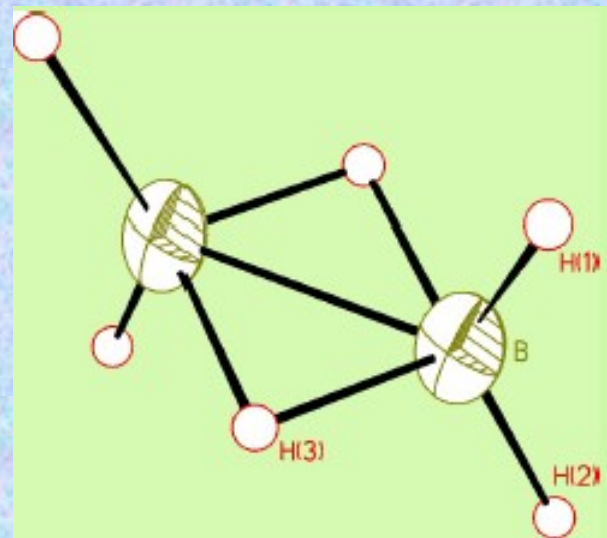
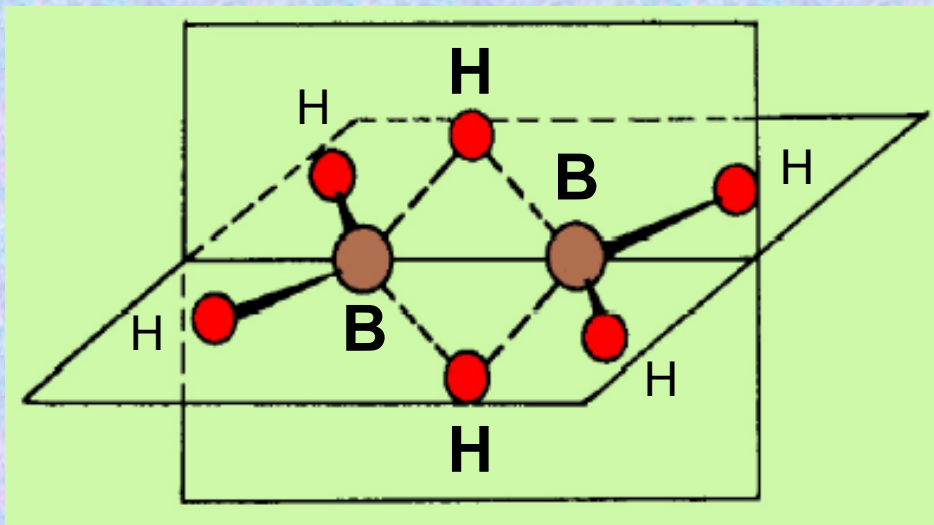


diglym - $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$



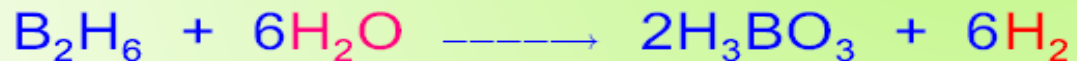
Binární sloučeniny boru - borany

Diboran B_2H_6



vazba B-H-B - třířředová delokalizovaná elektronově deficitní vazba
(tři atomy jsou vázány nikoli čtyřmi, ale jen dvěma elektrony)

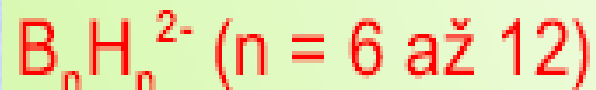
Reakce
diboranu



Binární sloučeniny boru - borany

Ostatní borany

(vedle vazeb B – H – B se v nich vyskytují i podobné vazby B – B – B)



closo-borany $B_n H_{n+2}$

(closo = klec)

nido-borany $B_n H_{n+4} \quad n/(n+1)$

(nidus = hnízdo)

arachno-borany $B_n H_{n+6} \quad n/(n+2)$

(arachne = pavučina)

hypho-borany $B_n H_{n+8} \quad n/(n+3)$

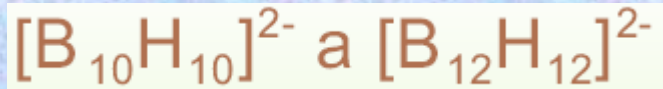
(hyphe = síť)

conjuncto-borany

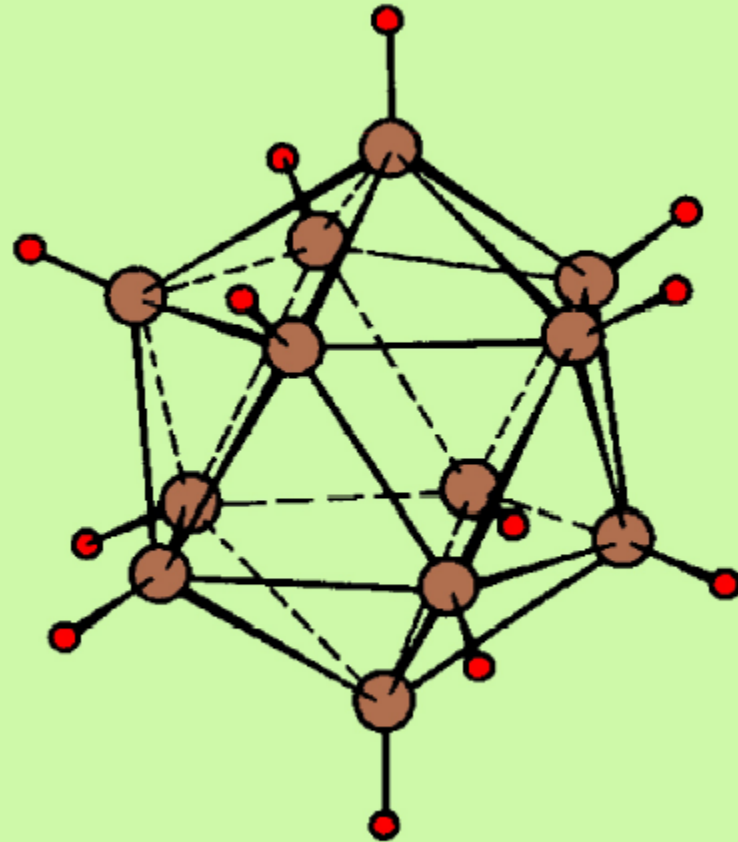
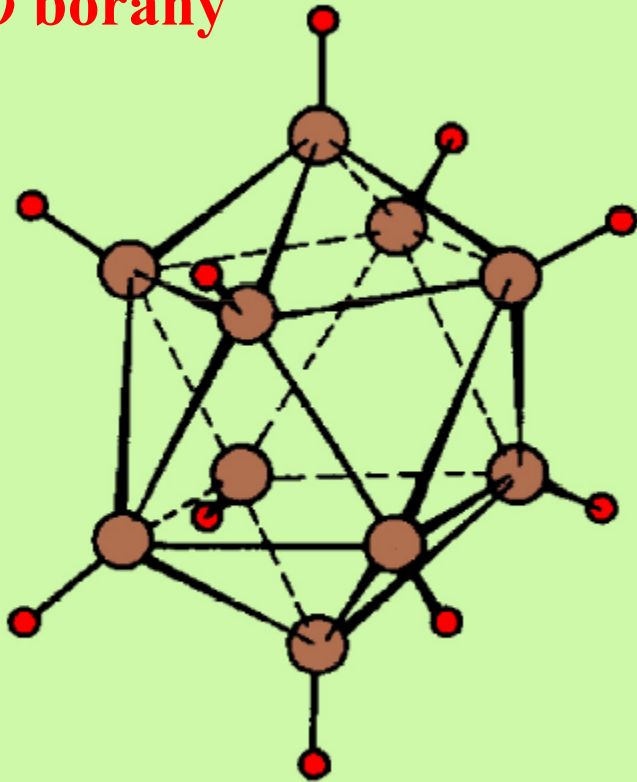
vznikají spojením předchozích typů

Binární sloučeniny boru - borany

anionty

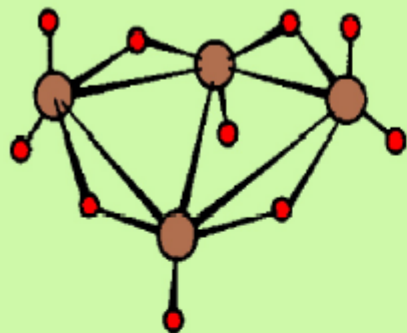


closo borany

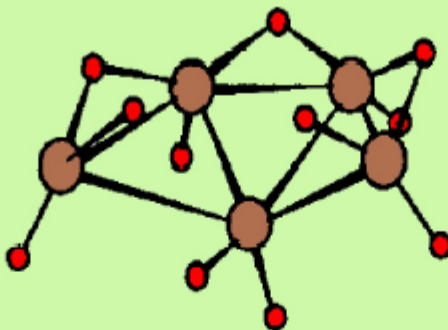


Binární sloučeniny boru - borany

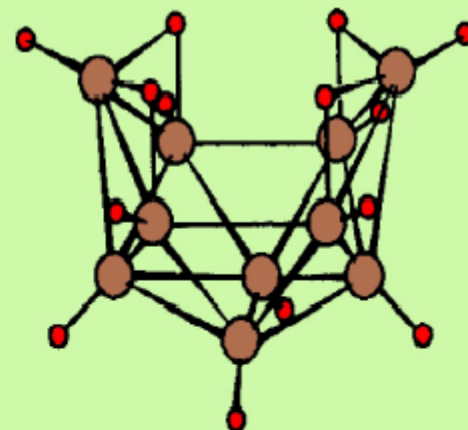
nido - borany



tetraboran(10) B_4H_{10}

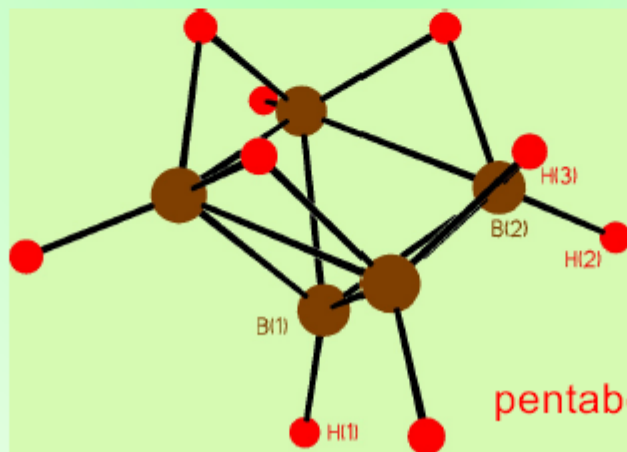


pentaboran(11) B_5H_{11}



dekaboran(14) $B_{10}H_{14}$

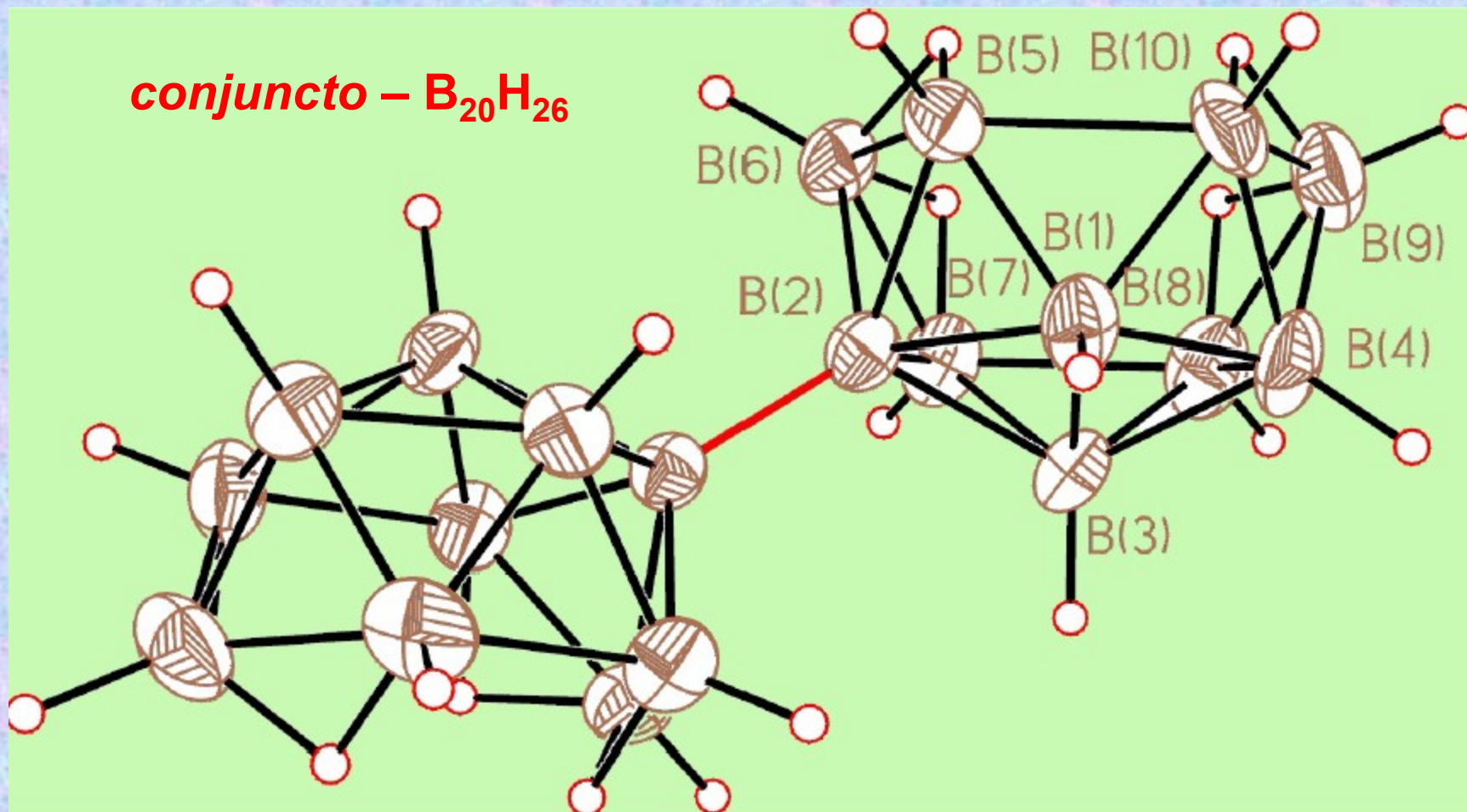
arachno - borany



pentaboran(9) B_5H_9

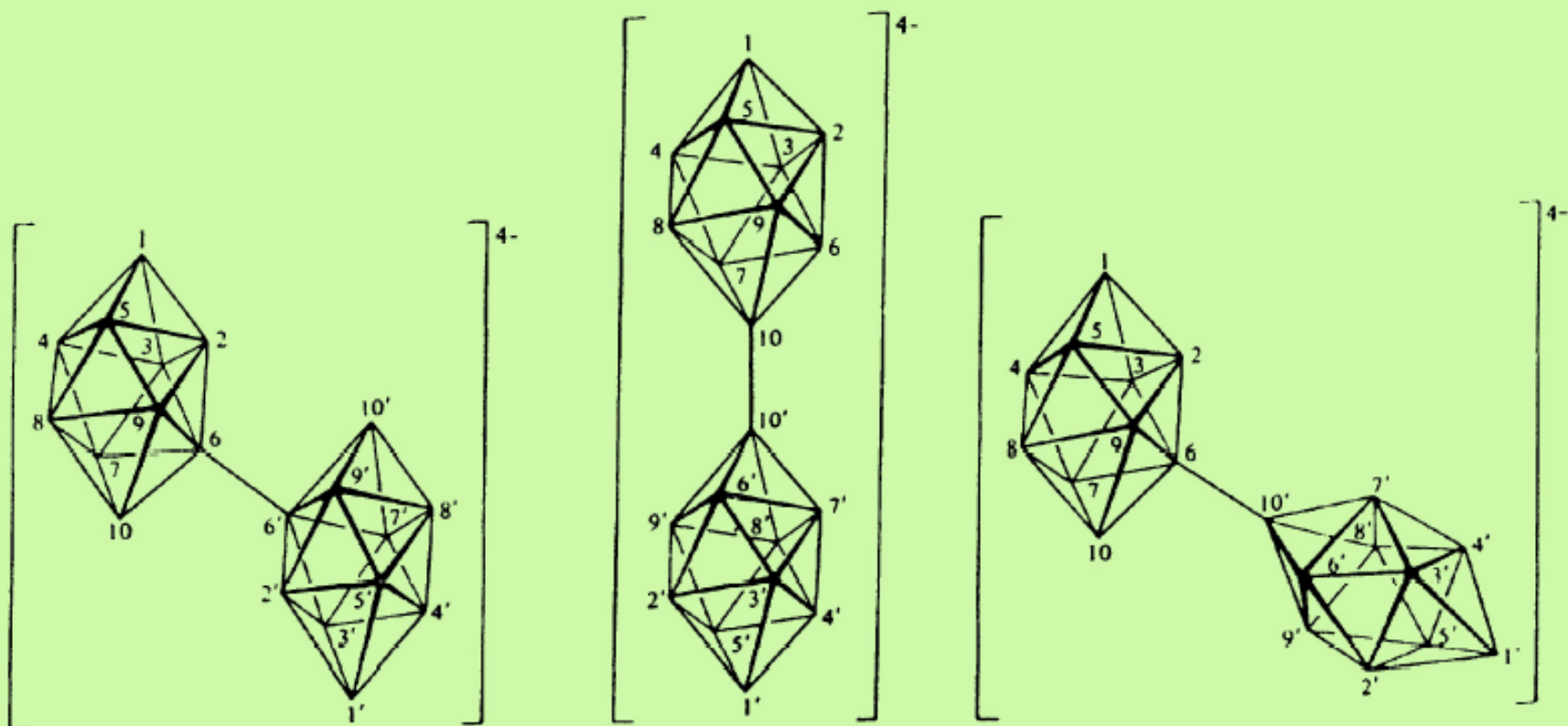
Binární sloučeniny boru - borany

conjuncto – $B_{20}H_{26}$



Binární sloučeniny boru - borany

izomery *conjuncto* – $B_{20}H_{18}^{4-}$



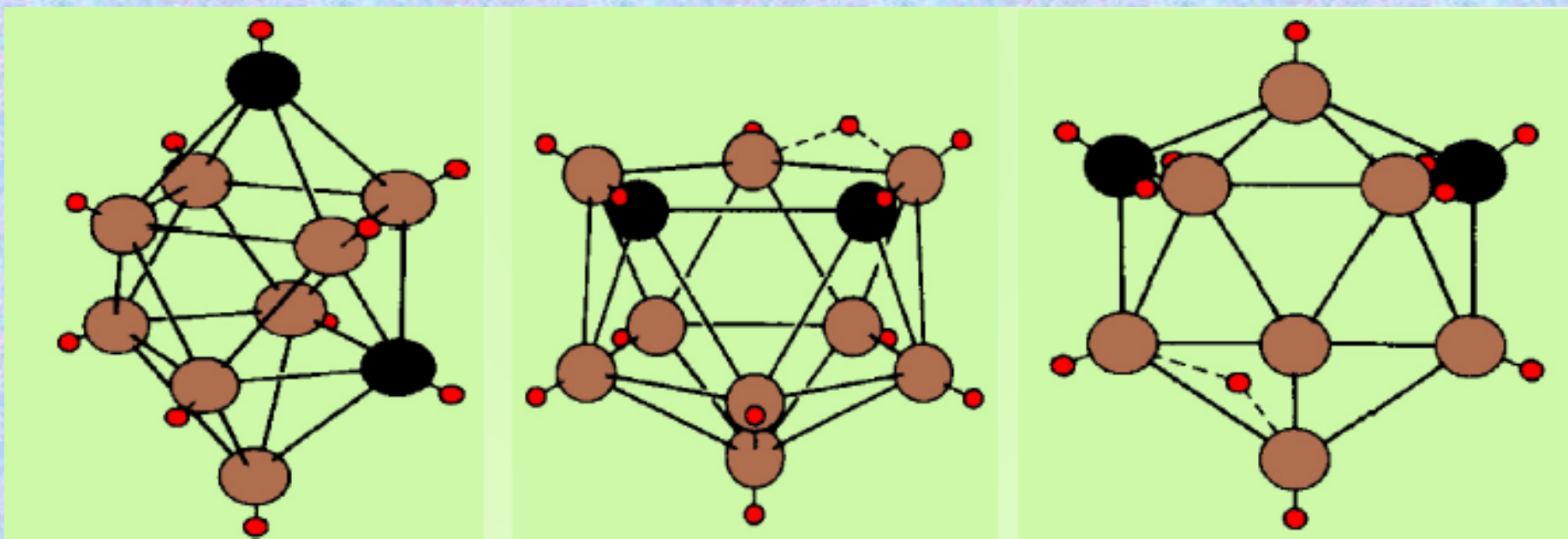
6 - 6

10 - 10

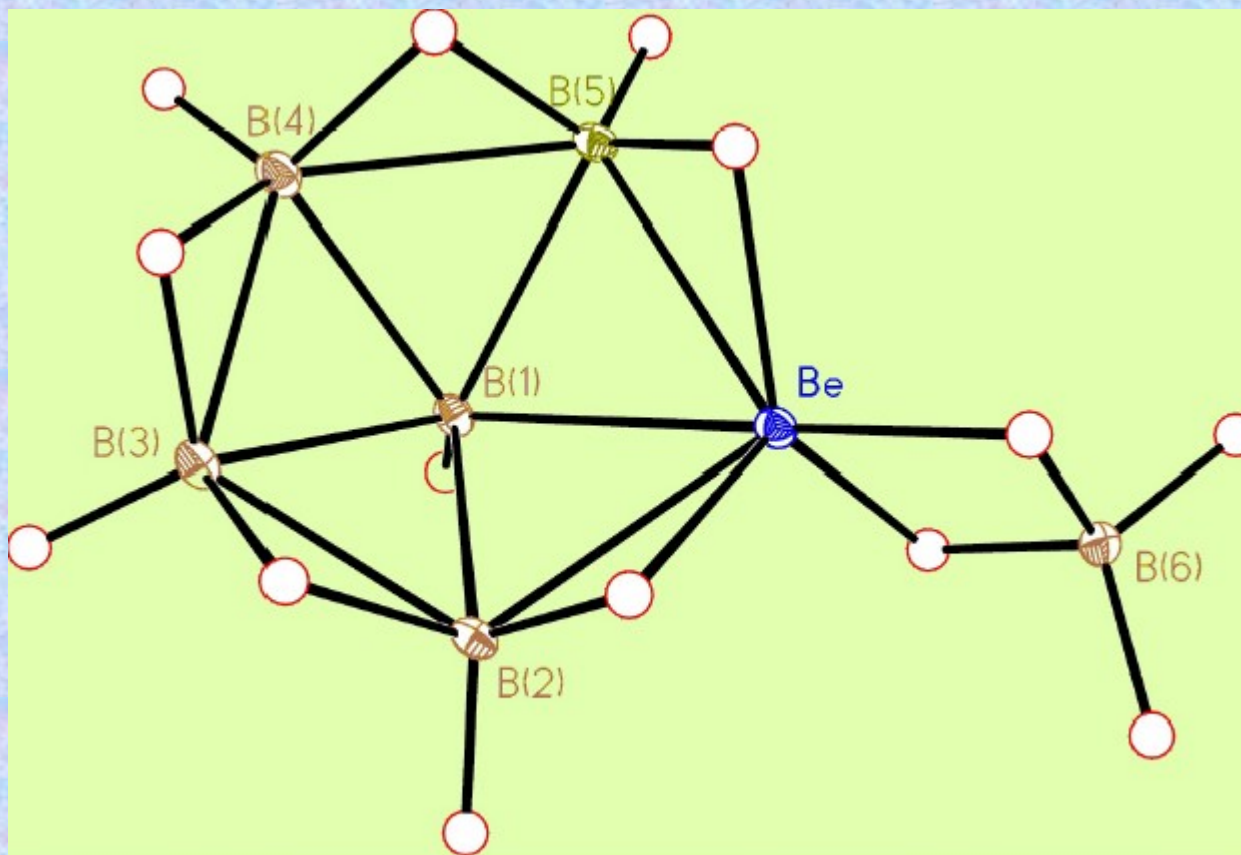
6 - 10

Ostatní sloučeniny boru na bázi boranů

Karborany – atomy boru jsou nahrazeny atomem uhlíku \Rightarrow jde o anionty

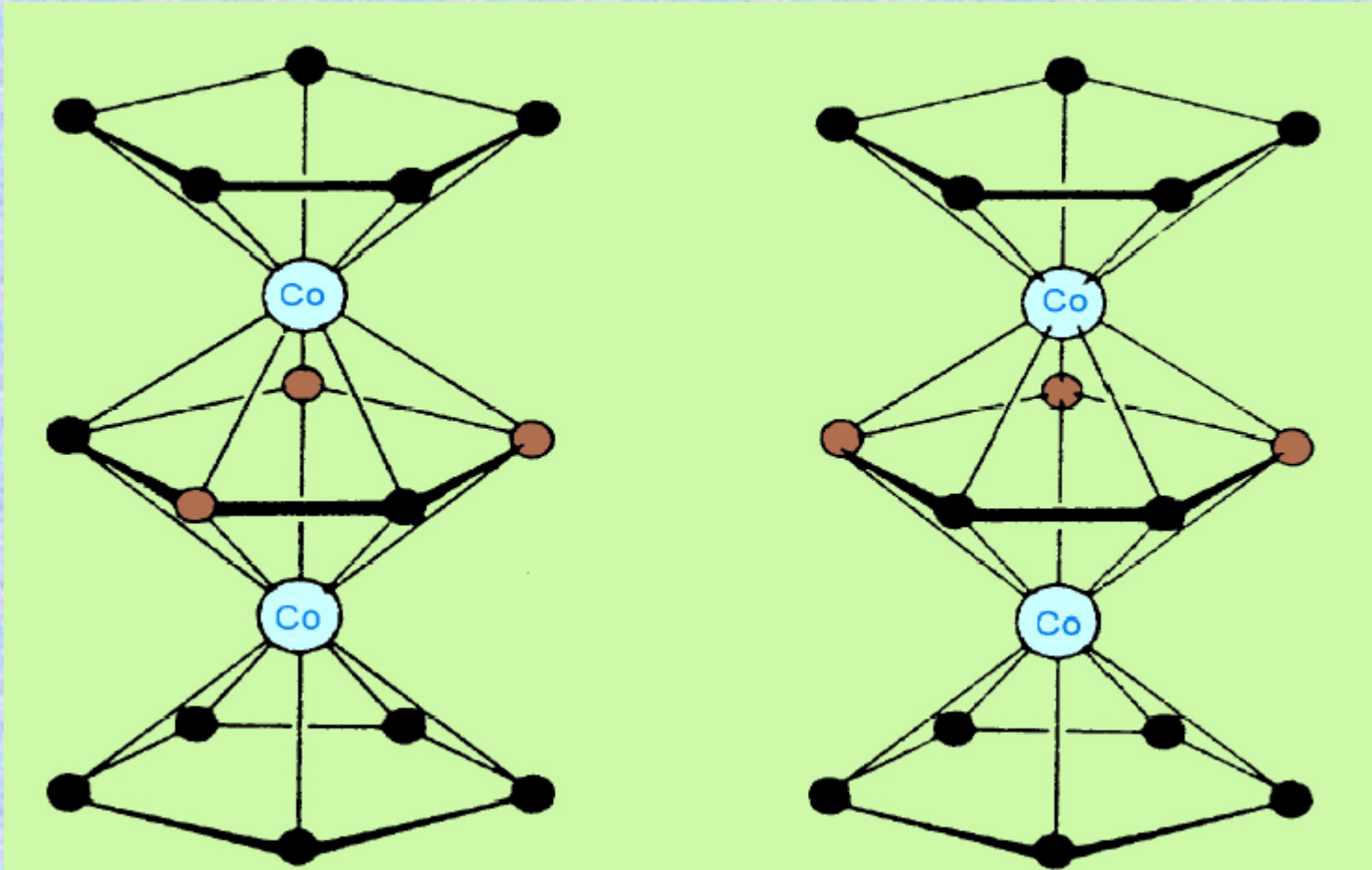


Ostatní sloučeniny boru na bázi boranů

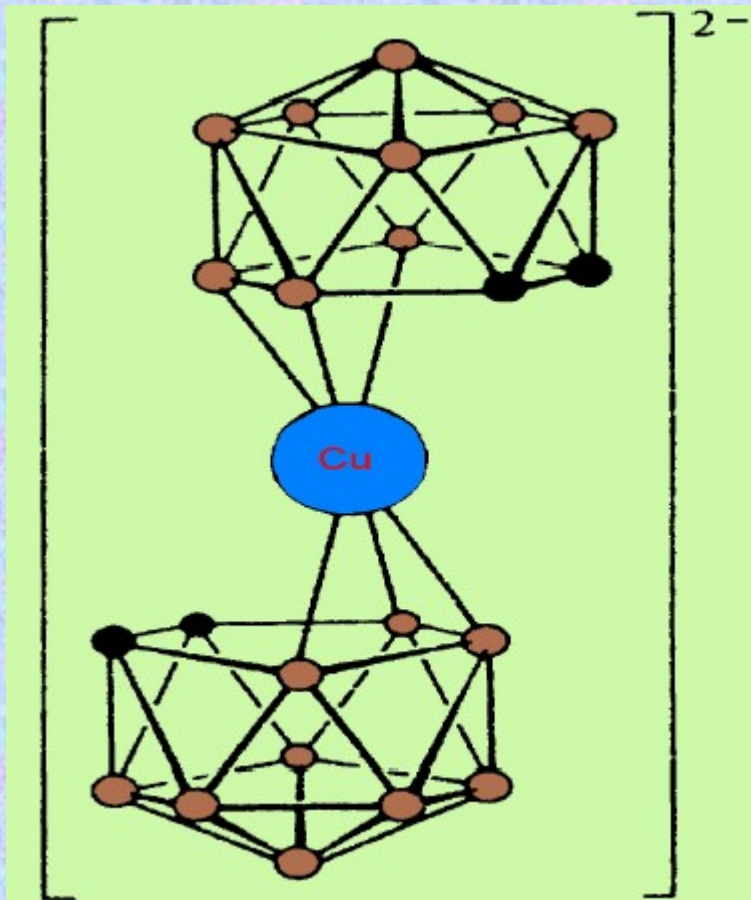


Ostatní sloučeniny boru na bázi boranů

Bimetalo - karborany



Ostatní sloučeniny boru na bázi boranů



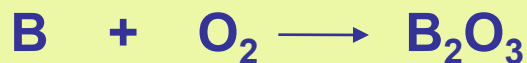
Podobný chloroderivát dikarbolidu
kobaltu $\text{H}\{\text{DKCoCl}_7\}$

je silnou kyselinou - slouží k **extrakci**
 ^{137}Cs z odpadních roztoků po
vyhořelém jaderném palivu.

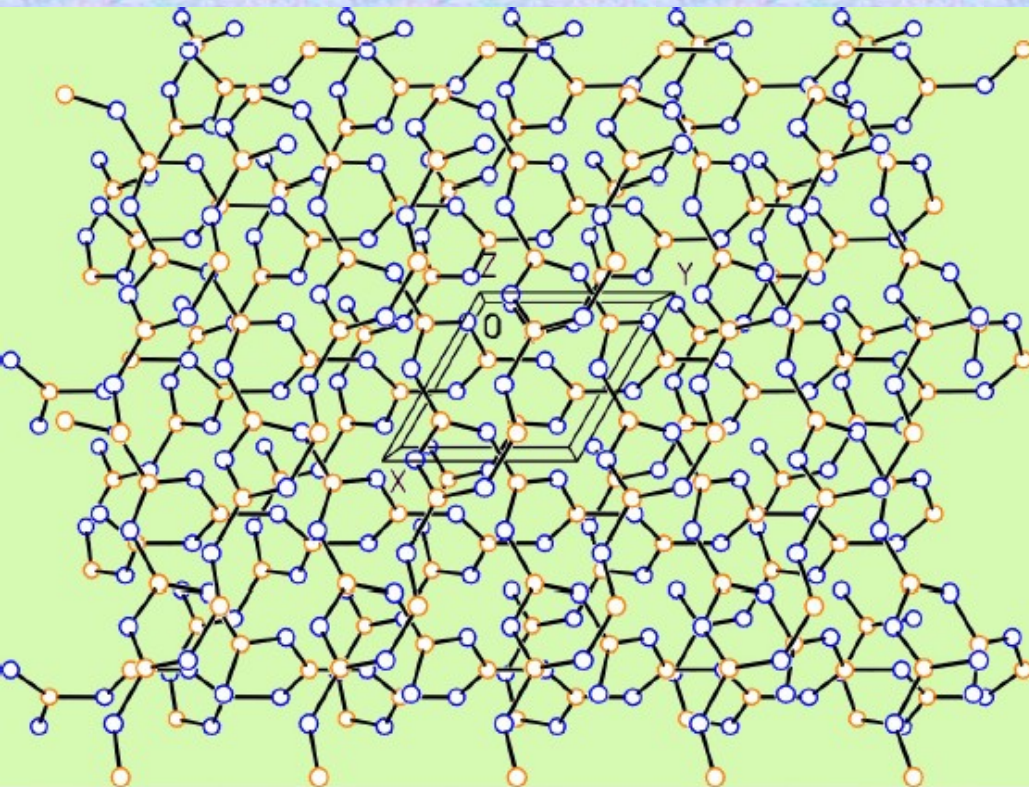
posunuté “sendvičové
komplexy”

Kyslíkaté sloučeniny boru

Oxidy



B_2O_3 – polymer, který také vzniká opatrnou dehydratací H_3BO_3 (reakce je vratná)

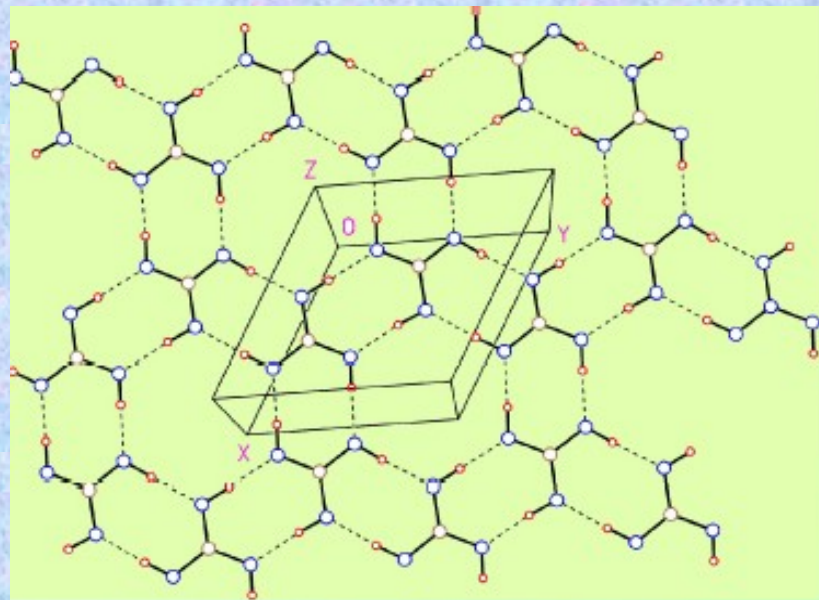


- amorfni obtížně krystalující látka
- má polymerní charakter
- sestává z planárních nepravidelně uspořádaných skupin BO_3 spojených přes atom kyslíku
- v krystalické formě jsou základními jednotkami tetraedry BO_4 navzájem spojené do řetězců.

Kyslíkaté sloučeniny boru

Kyselina trihydrogenboritá (orthoboritá) - H_3BO_3

Příprava



- má vrstevnatou strukturu
- vrstvy jsou tvořeny trojúhelníkovými jednotkami BO_3 , jež jsou vzájemně propojeny vodíkovými můstky
- vzdálenosti ve vrstvách jsou daleko kratší než vzdálenosti mezi vrstvami (\Rightarrow snadná štěpitelnost)

Reakce a alkoholy

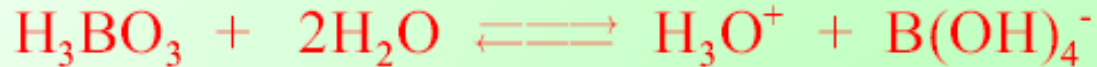


(trimethylester kyseliny borité – plamen barví zeleně)

Kyslíkaté sloučeniny boru

Čistá kyselina boritá je bílá krystalická látka, která se rozkládá při teplotě 169 °C.

jednosytná kyselina



Ve vodných roztocích se chová jako mimořádně slabá kyselina o $\text{pK}_a = 9,0$ (je tedy slabší kyselinou než voda - **titruje se v přítomnosti mannitu.**

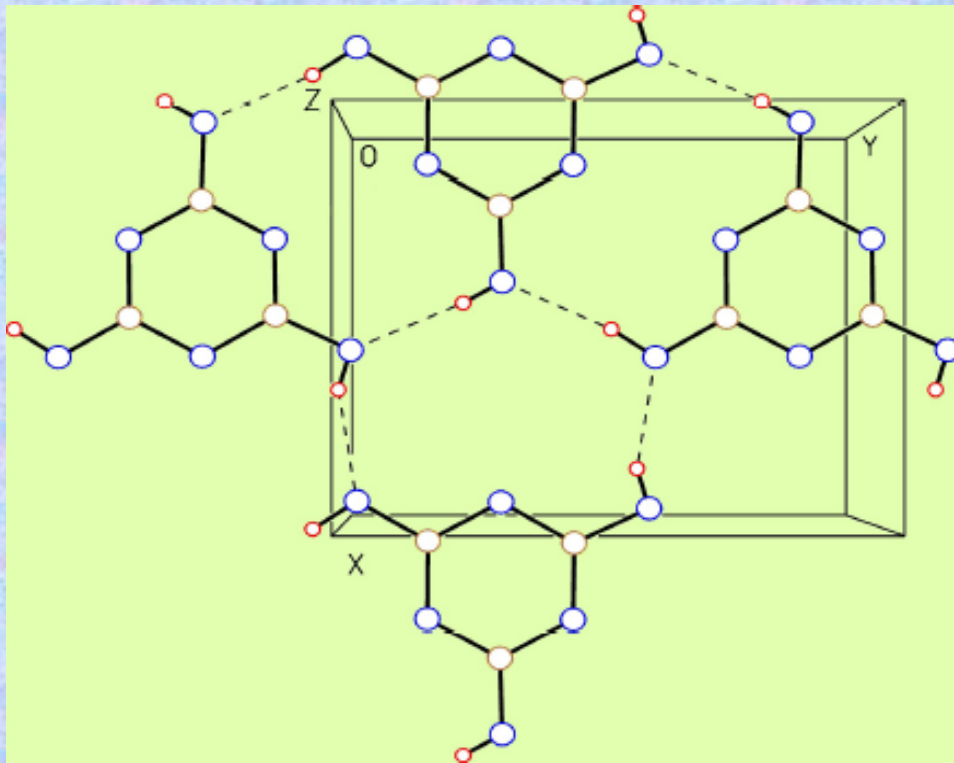
Užití kyseliny orthoborité

- 3% vodný roztok jako borová voda
- pohlcuje neutrony - její roztok v koncentraci do 16 g/kg (t.j. 1,6% roztok) se proto využívá jako **chladio a moderátor v tlakovodních jaderných reaktorech.**

Kyslíkaté sloučeniny boru

Kyselina hydrogenboritá (metaboritá) – $(\text{HBO}_2)_n$

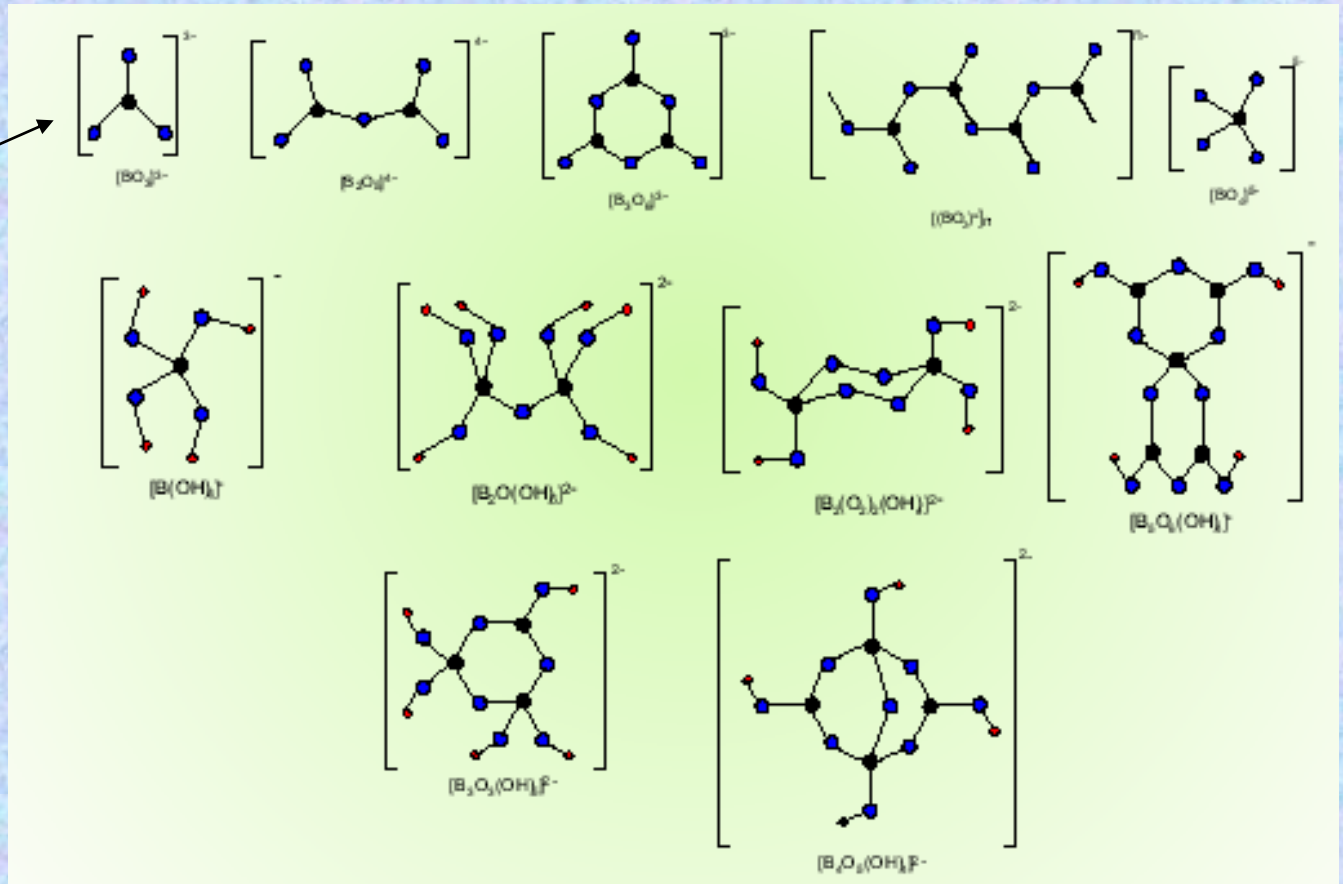
- vzniká velmi opatrnou dehydratací kyseliny trihydrogenborité při 180°C
- jde o polymerní látku skládající se z trimerních jednotek $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$,
- podobá se kyselině trihydrogenborité.



Kyslíkaté sloučeniny boru

Boritany – jejich struktury mají mnoho společného se strukturou křemičitanů

málo se vyskytuje

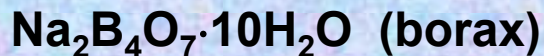
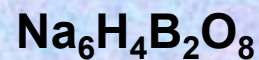
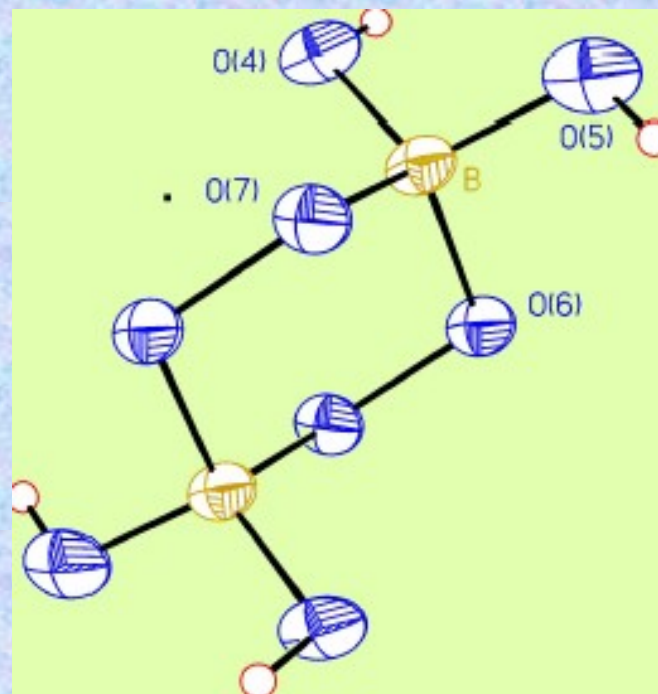
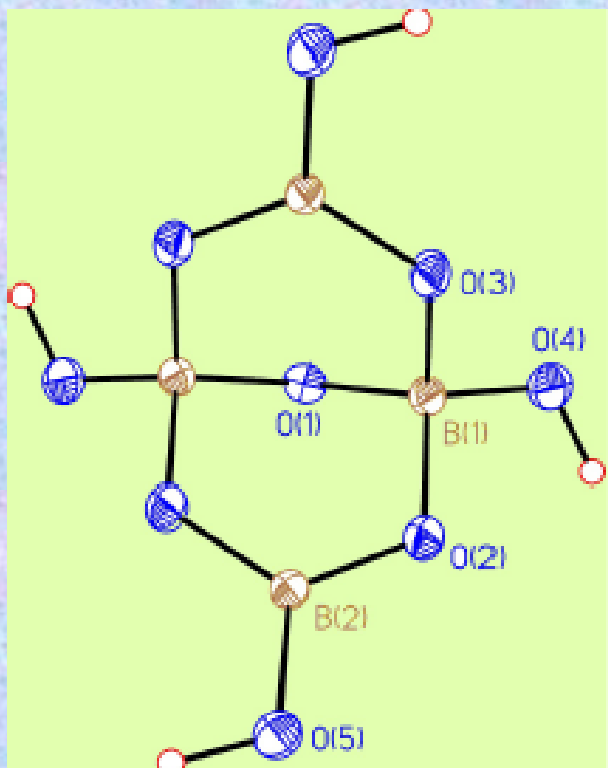


Základní stavební jednotky boritanů:

- **planární skupina BO_3** nebo **tetraedr BO_4** navzájem propojené přes sdílené kyslíkové atomy do řetězců nebo kruhů
- v řadě případů jsou ve struktuře obsaženy obě základní jednotky

Kyslíkaté sloučeniny boru

Boritany



Peroxoboritany

- jsou odvozeny od boritanů (např. $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$)
- obsahují peroxidickou skupinu **-O - O -** vázanou na atom boru
- mají výrazné oxidační schopnosti a používají se do pracích prášků

Sloučeniny boru se sírou

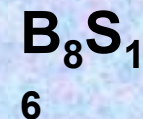
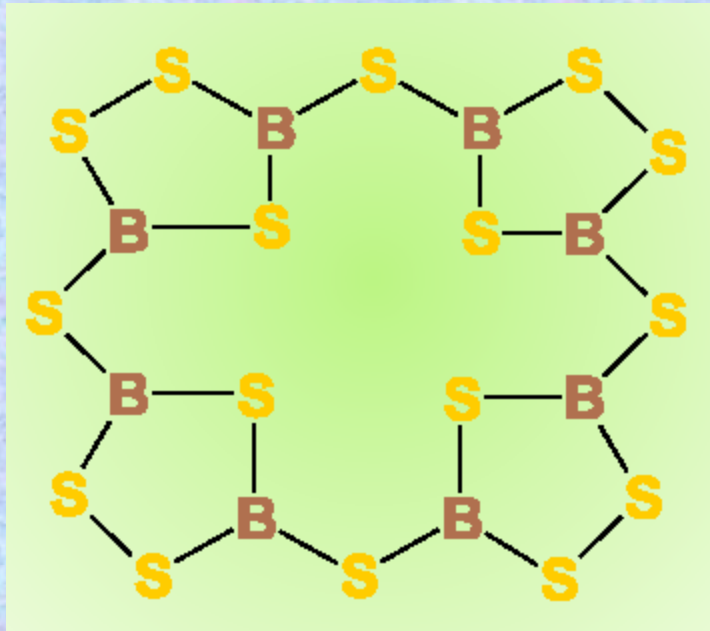
Sulfidy boru

(vznikají přímou syntézou)

Sulfid boritý B_2S_3 bílá krystalická látka, snadno se rozkládající vodou:



Další sulfidy



6

Halogenidy boru

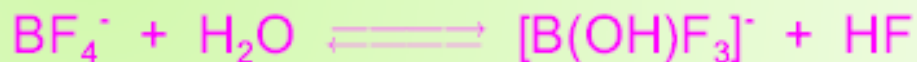
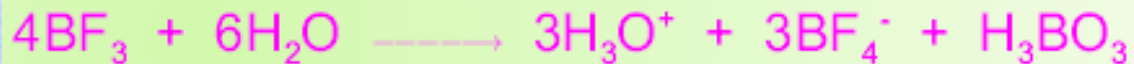
Halogenidy boru BX_3 (X = F, Cl, Br, I)

BF_3 je plyn, BCl_3 a BBr_3 kapaliny a BI_3 je pevná látka

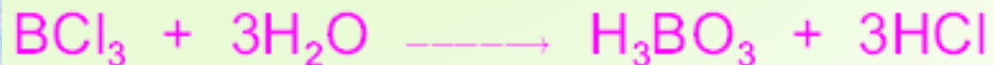
Příprava výroba



Reakce halogenidů boru



vznik a hydrolýza
tetrafluoroboritanů



hydrolýza BCl_3



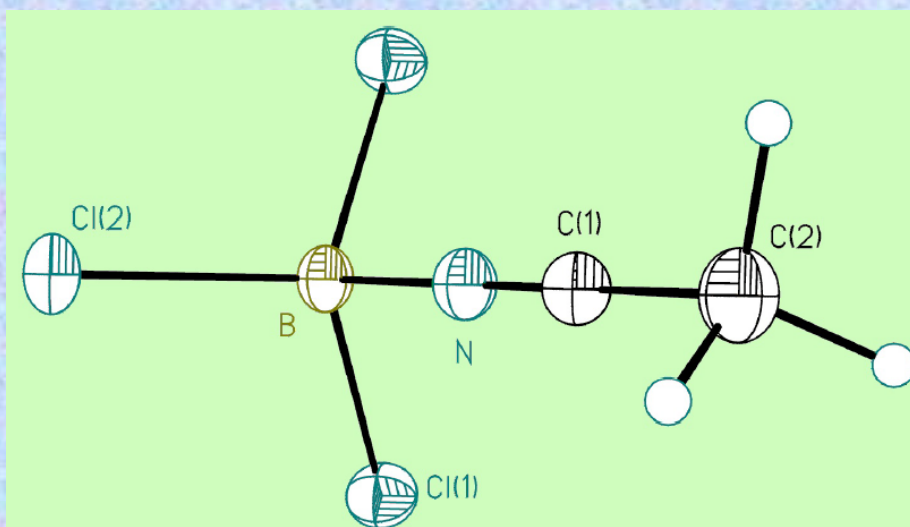
jiná možnost přípravy HBF_4

Aduky halogenidů boru



tvorba aduktů

$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ – kapalina, umožňující pohodlné skladování BF_3



adukt BCl_3 s acetonitrilem



Sloučeniny boru s vazbou B – C a B – N

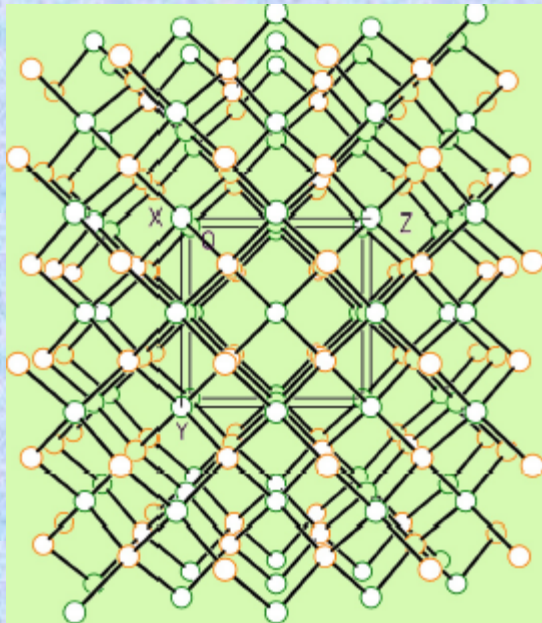
Karbid boru B_4C

Organokovové sloučeniny boru

Reakcí halogenidů boru s Grignardovým činidlem v bezvodém prostředí vznikají (R = alkyl)



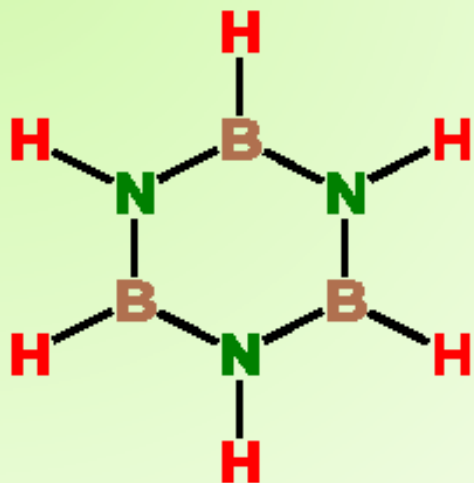
Nitrid boru BN



- velmi stabilní bílá látka
- vyznačuje se extrémní tvrdostí
- vzniká při hoření boru v atmosféře dusíku nebo žháním mnoha sloučenin boru a dusíku (např. borazolu)

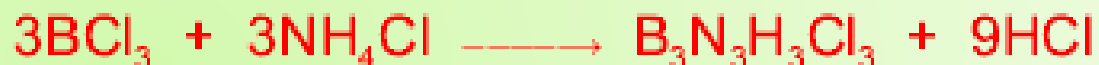
Cyklické sloučeniny boru s vazbou B – N

Borazol $B_3N_3H_6$



- pseudoaromatická sloučenina isoelektronická s benzenem
- benzenu se podobá svou reaktivitou
- totální hydrogenace vede k $B_3N_3H_{12}$

Příprava a výroba

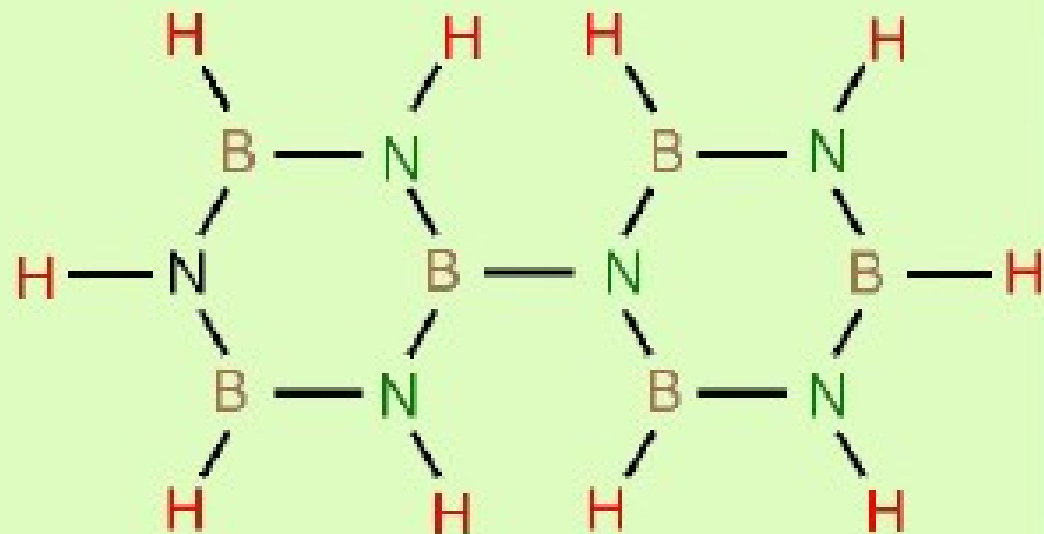
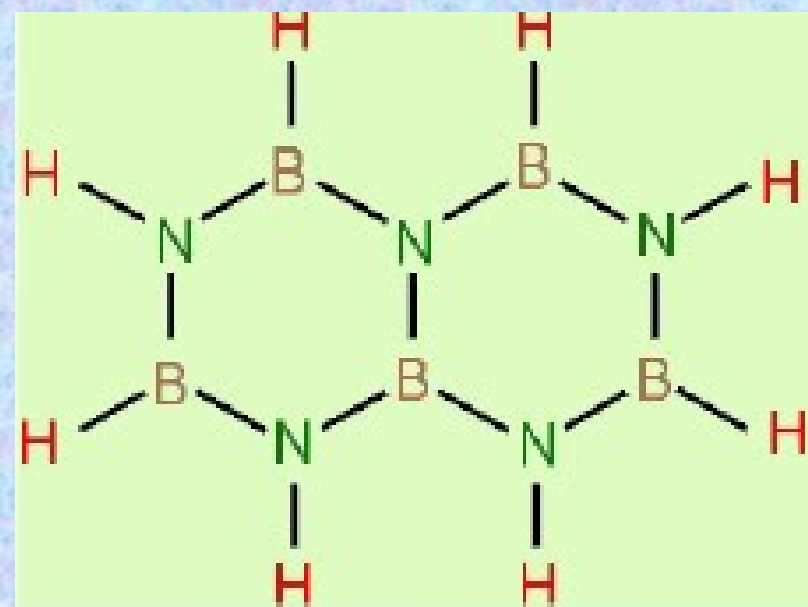


Reakce borazolu, např. hydrolýza



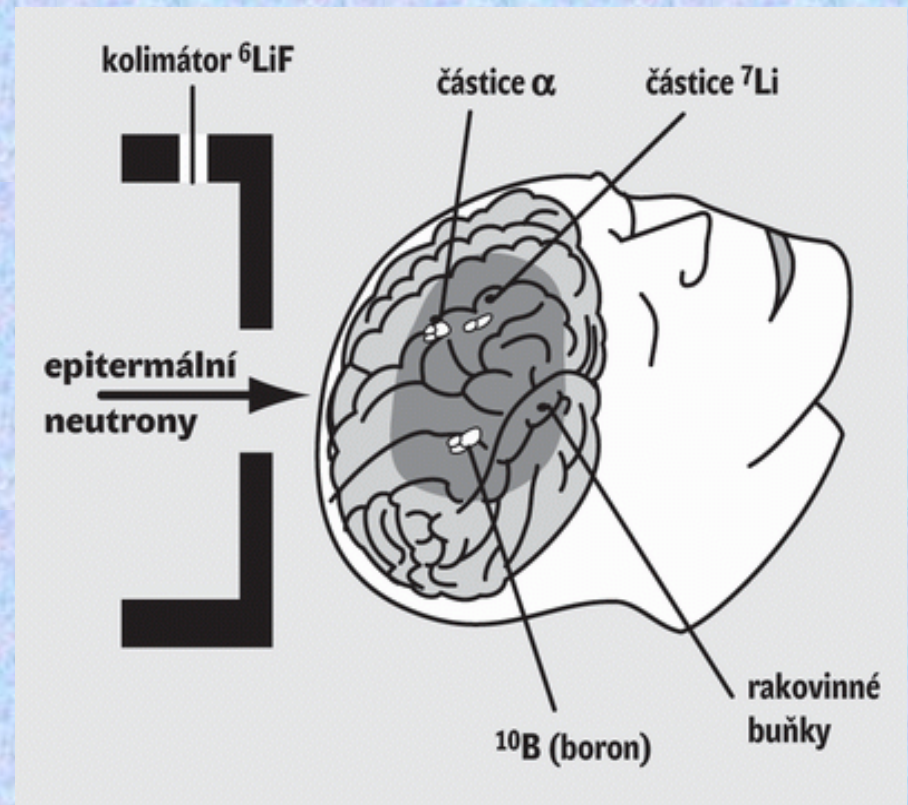
Cyklické sloučeniny boru s vazbou B – N

BN analoga naftalenu a bifenylylu



Využití sloučenin boru v terapii nádorů

Borová neutronová záchytová terapie - NBCT



-U mozkových nádorů je nejprve do pacientova těla injekčně vpravena borová sloučenina, která má tu specifickou vlastnost, že se koncentruje v nádorové tkáni.

-Dobře navržený svazek neutronů o vhodné střední energii je pak správně nasměrován na pacientův tumor.

-Díky silné absorpci neutronů v nádorové tkáni nasycené borem dokáže přibližně půlhodinové ozáření postižené části mozku selektivně zničit nádorové buňky.