

# 3. skupina PS, $ns^2np^1$

Bor, hliník, gallium, indium, thallium

- B je **nekov** až **polokov** (v závislosti na struktuře),
- 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>B</b>	<b>Al</b>	<b>Ga</b>	<b>In</b>	<b>Tl</b>
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	<b>2180</b>	660	<b>cca 30</b>	157	304
teplota varu, C	3650	2476	2400	2080	1457
hustota, g cm <sup>-3</sup>	2,35	2,70	5,90	7,31	<b>11,85</b>

# Bor

## Výskyt boru:

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

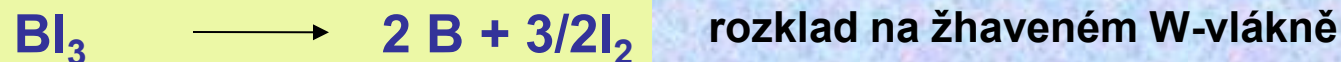
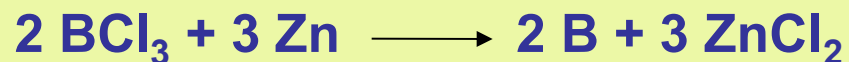
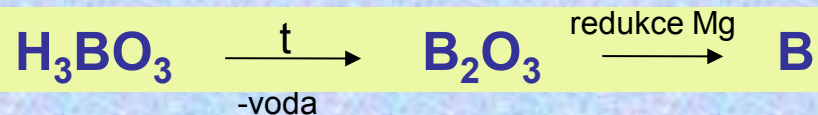
**kernit**  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

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  $\text{H}_3\text{BO}_3$

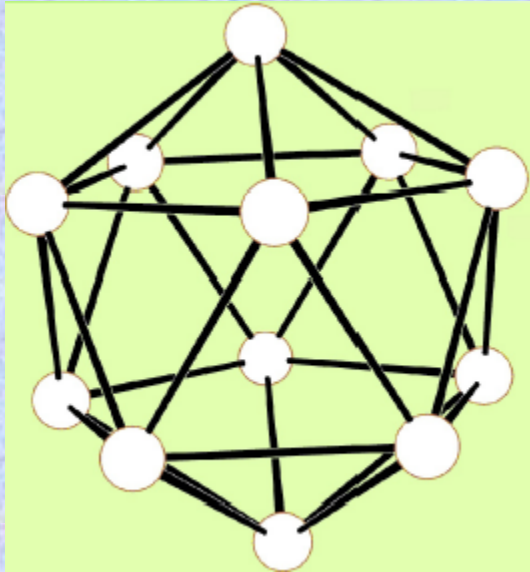
## Výroba boru:



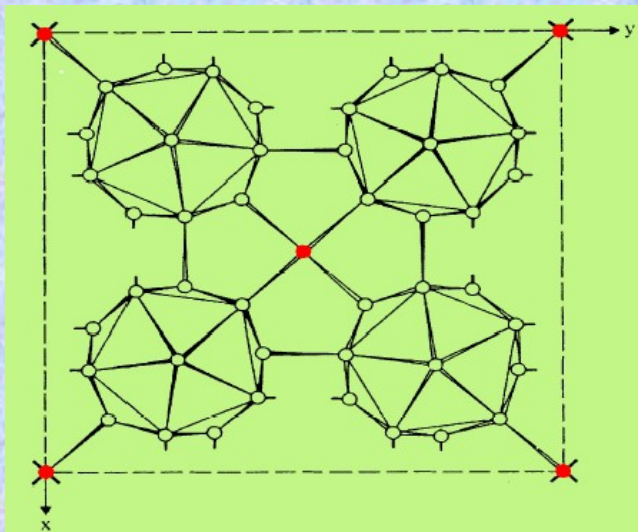
# Vlastnosti boru

- ❖ 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  $\Rightarrow$  **B je typicky trojvazný**, snadno přijímá do volného p-orbitalu 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

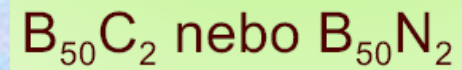
# Elementární bor



Ikosaedr (dvacetistěn)  $B_{12}$



“ $\alpha$  -tetragonální bor”

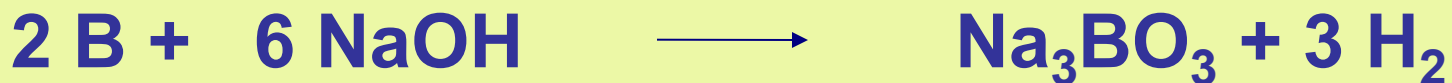
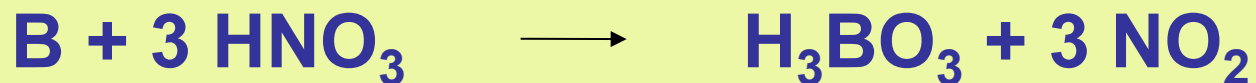




## Reaktivita boru

- ❖ 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.

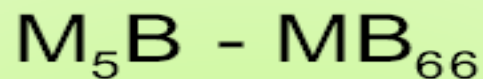


## Použití elementárního boru

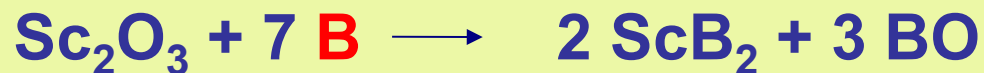
- Bor se používá jako přísada do některých slitin (moderátory v jaderné energetice)
- Existuje i vláknitá forma boru s wolframovým jádrem, používaná v kosmické technice.
- Výroba technicky užitečných sloučenin, např. **nitridy boru** jsou velmi tvrdé a mají význam při povrchové úpravě kovů

# Sloučeniny boru

**Boridy** - binární, často i nestechiometrické sloučeniny boru s kovy



je jich známo více jako 200, velmi tvrdé materiály



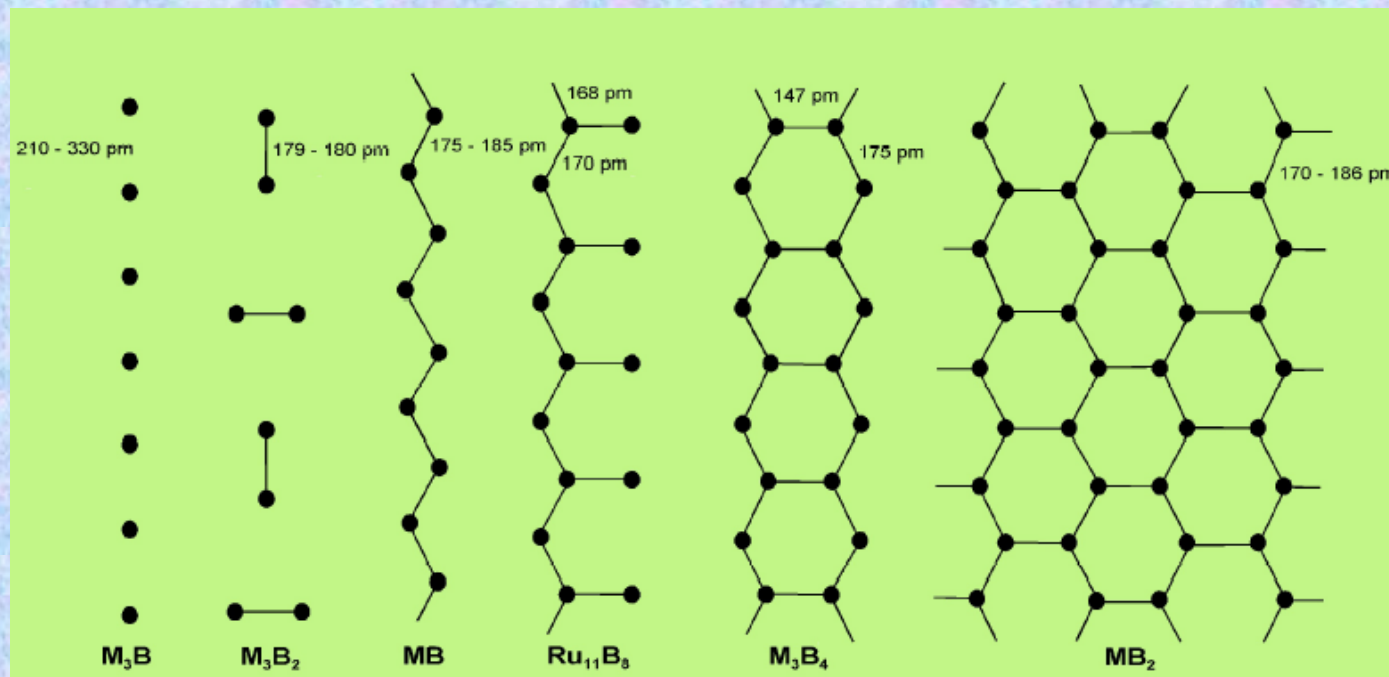
nejčastější způsob výroby (v elektrické peci)

## Využití boridů:

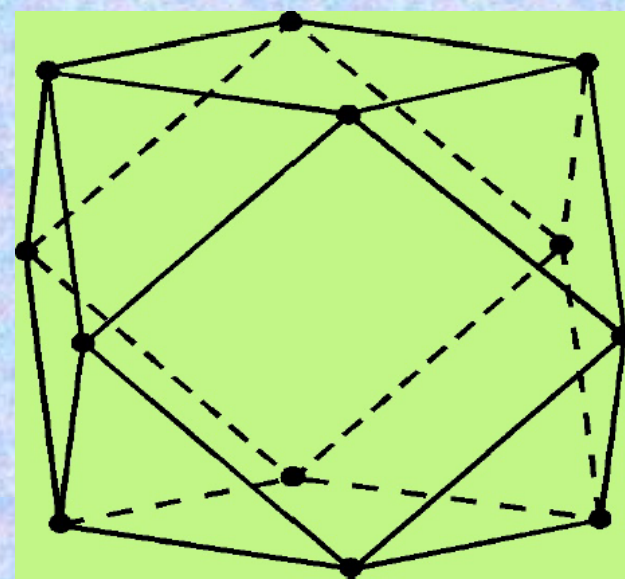
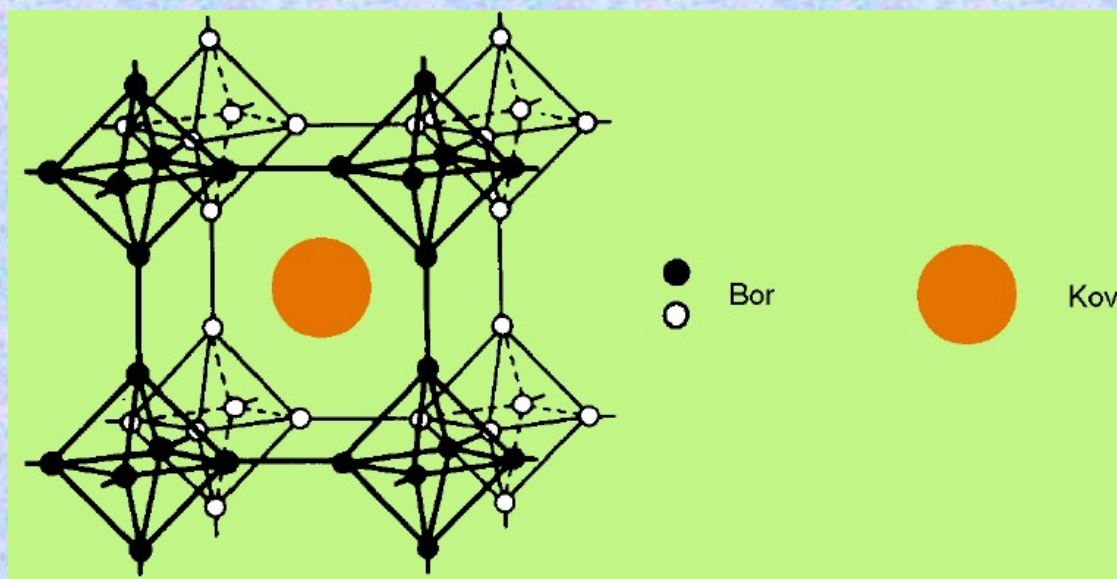
- ❖ brusné materiály
- ❖ extrémně namáhané materiály pro výrobu lopatek turbín, raketových trysek, apod.



# Struktura boridů



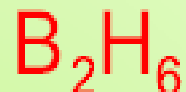
kubooktaedr



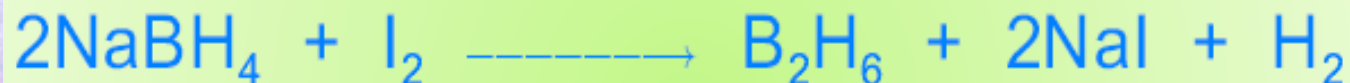
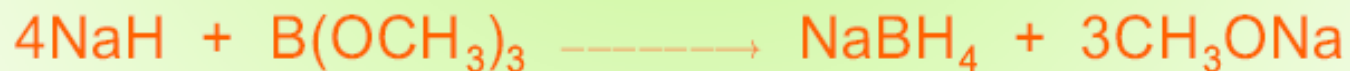
# Binární sloučeniny boru - borany

**Borany** - velmi rozsáhlá skupina sloučenin boru s vodíkem

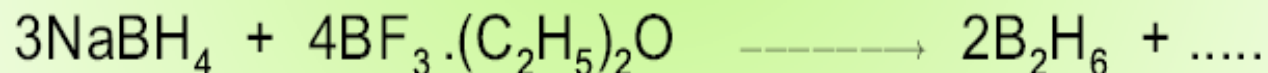
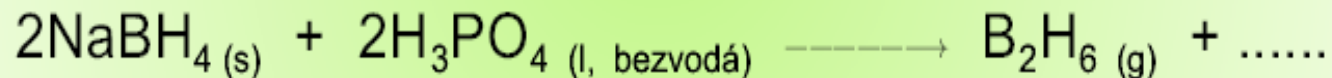
(W.N. Lipscomb – Nobelova cena 1976)



Příprava  
a výroba

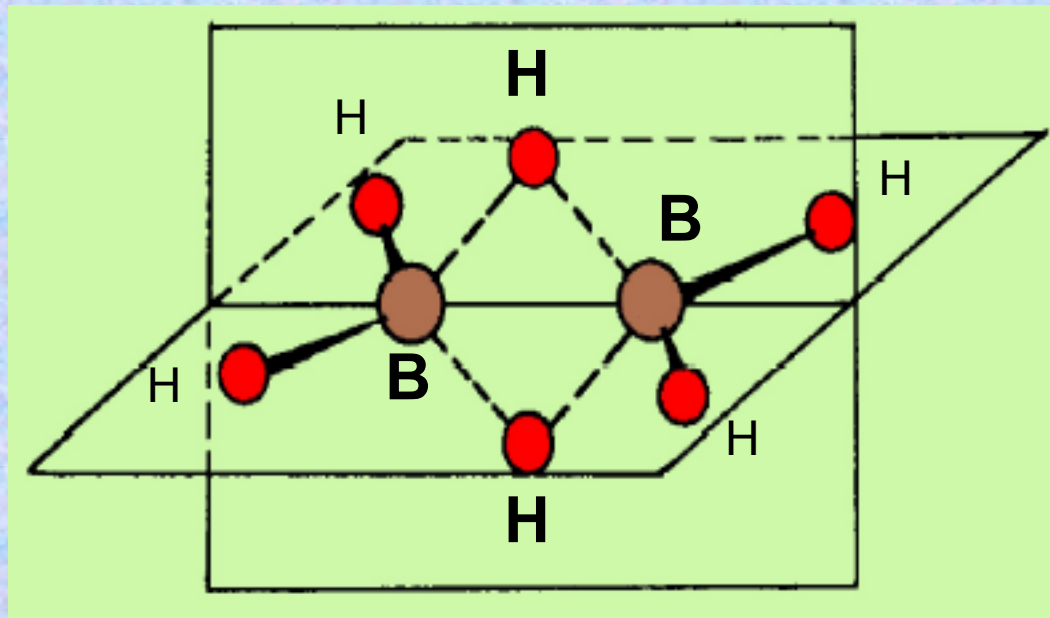


diglym -  $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$



# Binární sloučeniny boru - borany

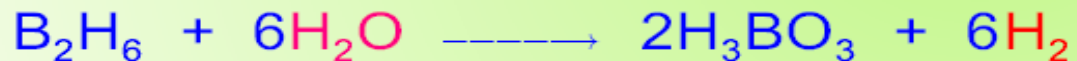
## Diboran $B_2H_6$



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



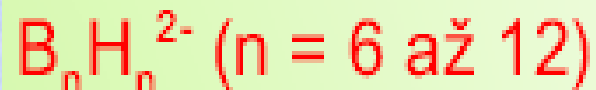
Reakce  
diboranu



# 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)

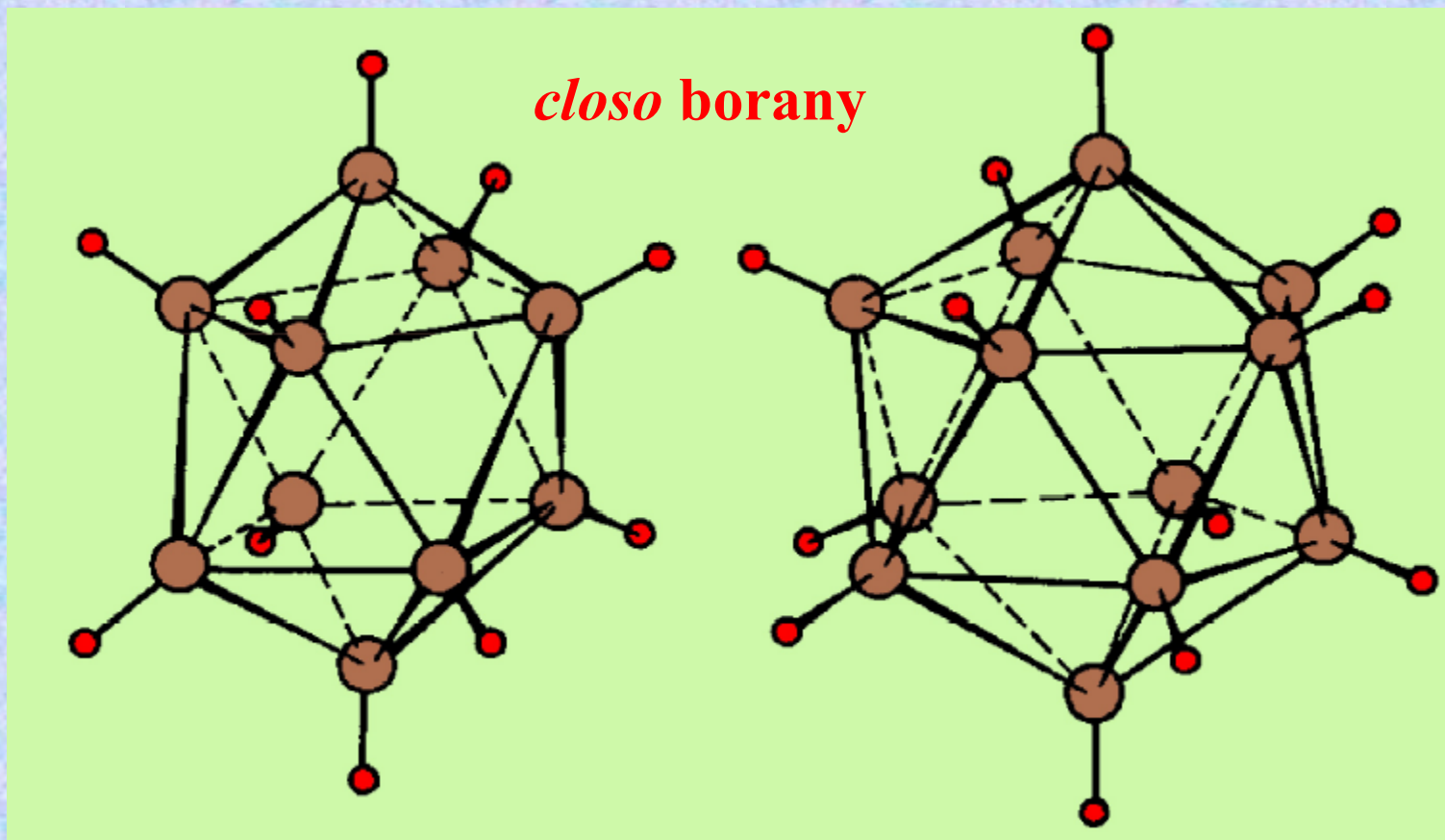
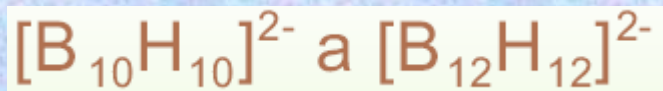
*conjuncto*-borany

vznikají spojením předchozích typů



# Binární sloučeniny boru - borany

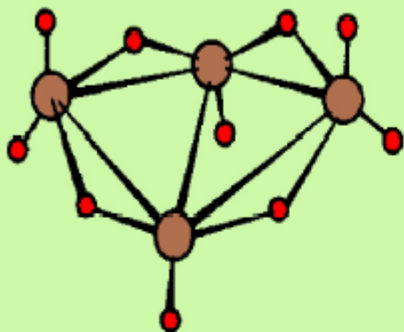
anionty



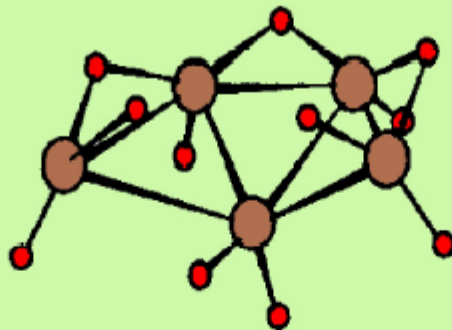


# Binární sloučeniny boru - borany

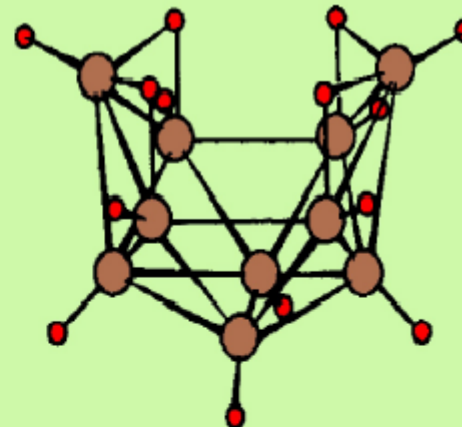
## *nido* - borany



tetraboran(10)  $B_4H_{10}$

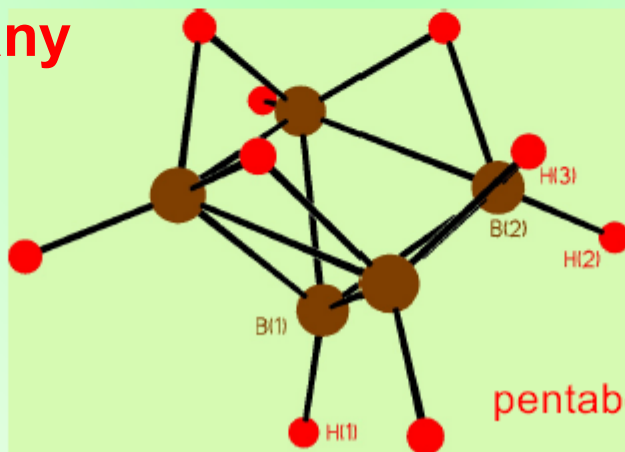


pentaboran(11)  $B_5H_{11}$



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

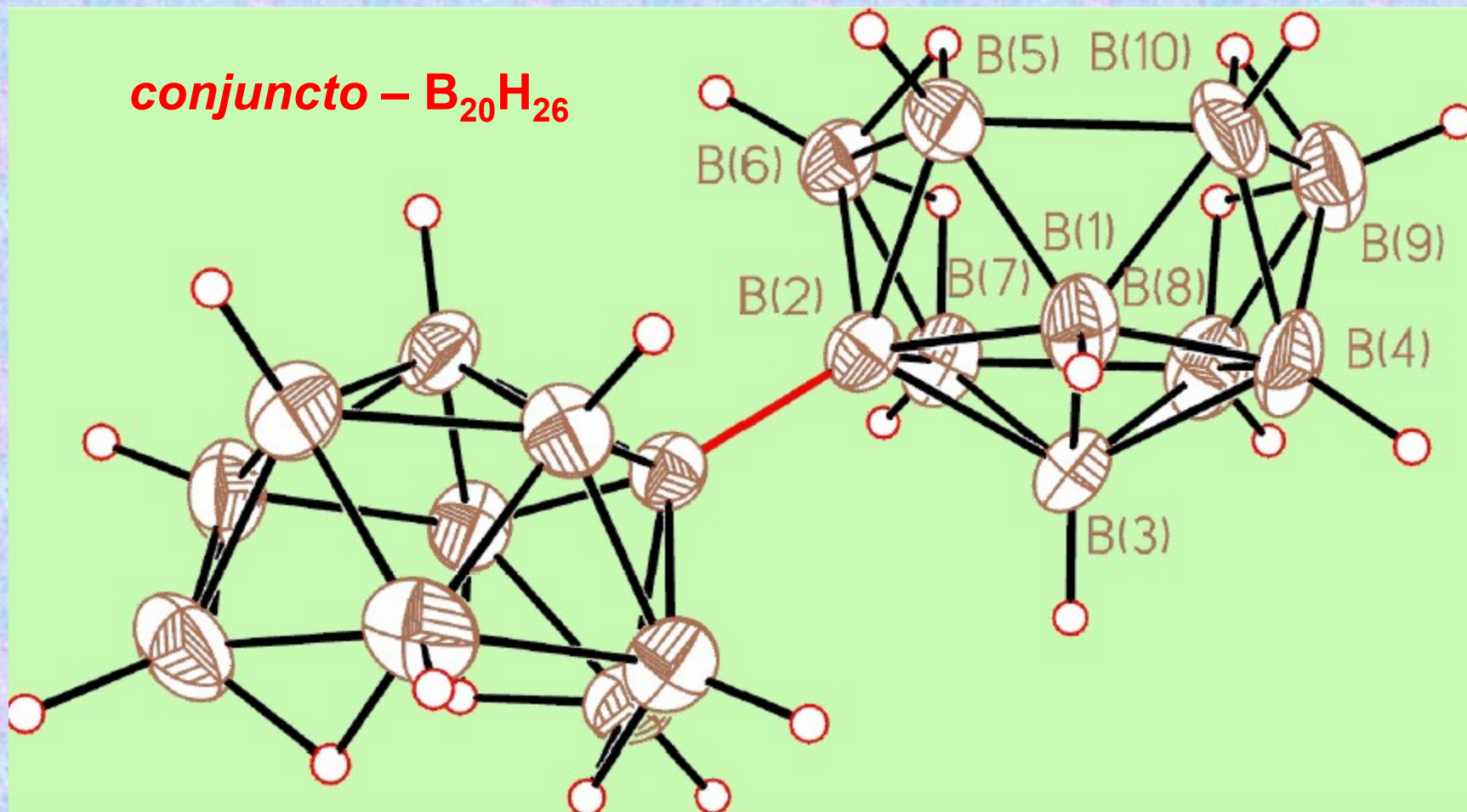
## *arachno* - borany



pentaboran(9)  $B_5H_9$

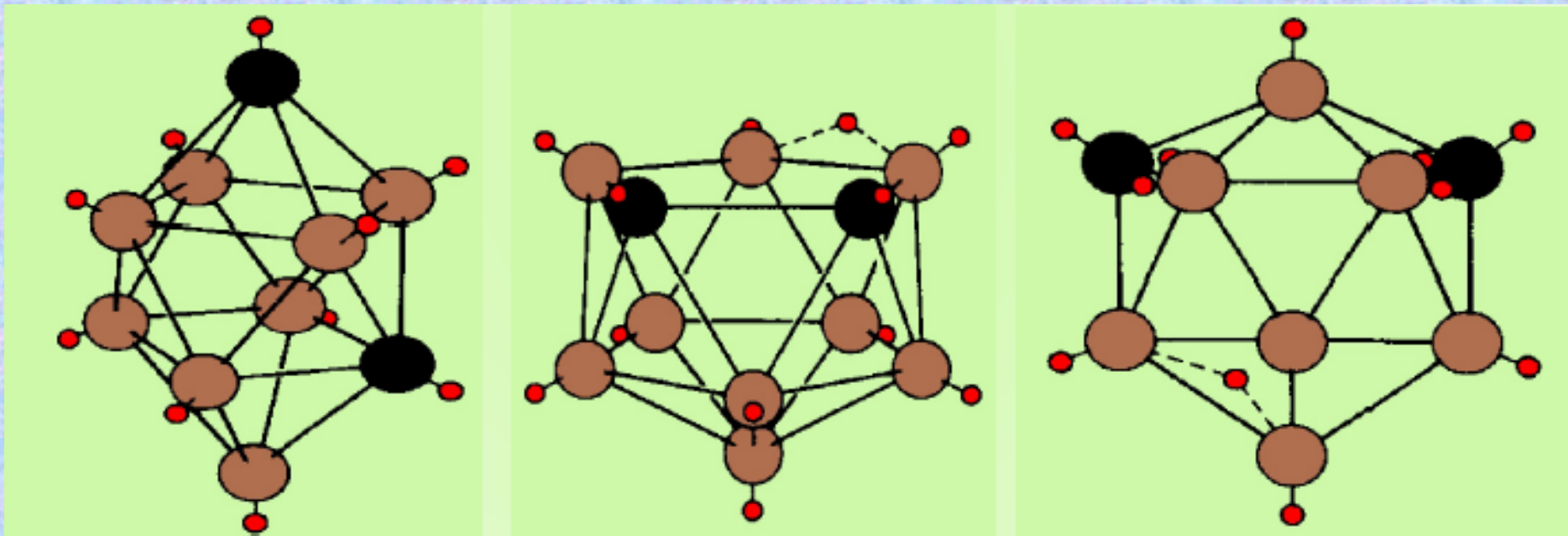
# Binární sloučeniny boru - borany

*conjuncto* –  $B_{20}H_{26}$



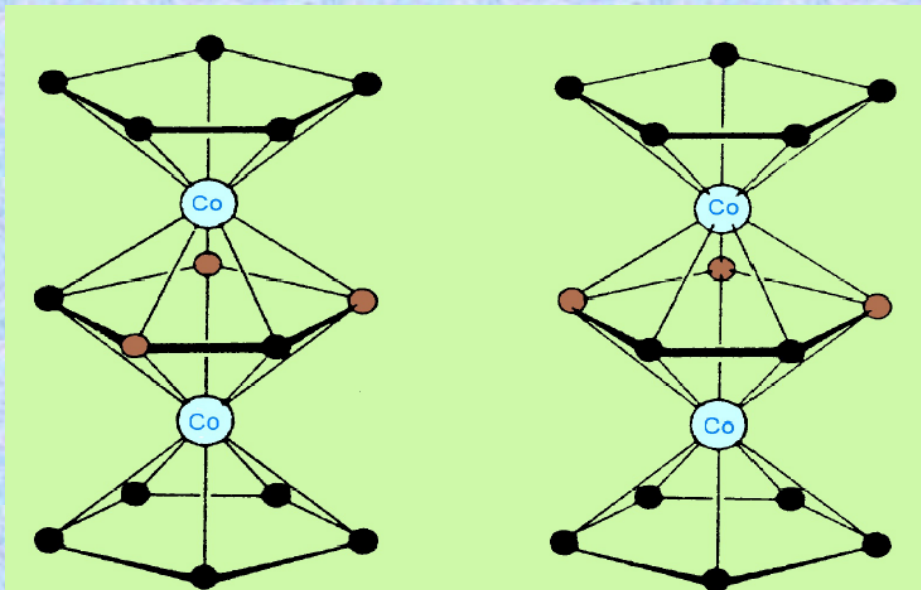
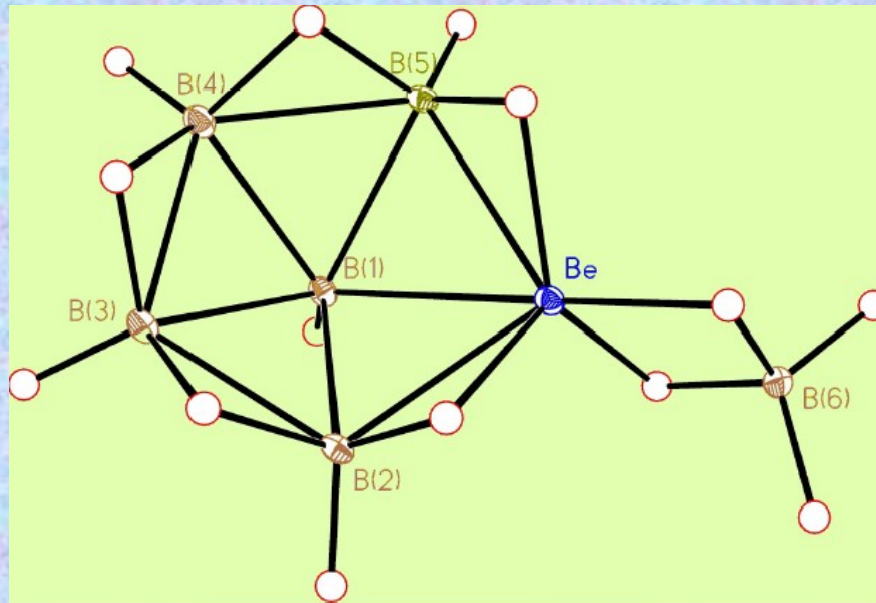
# Ostatní sloučeniny boru na bázi boranů

**Karborany** – atomy boru jsou nahrazeny atomem uhlíku ⇒ **jde o anionty**



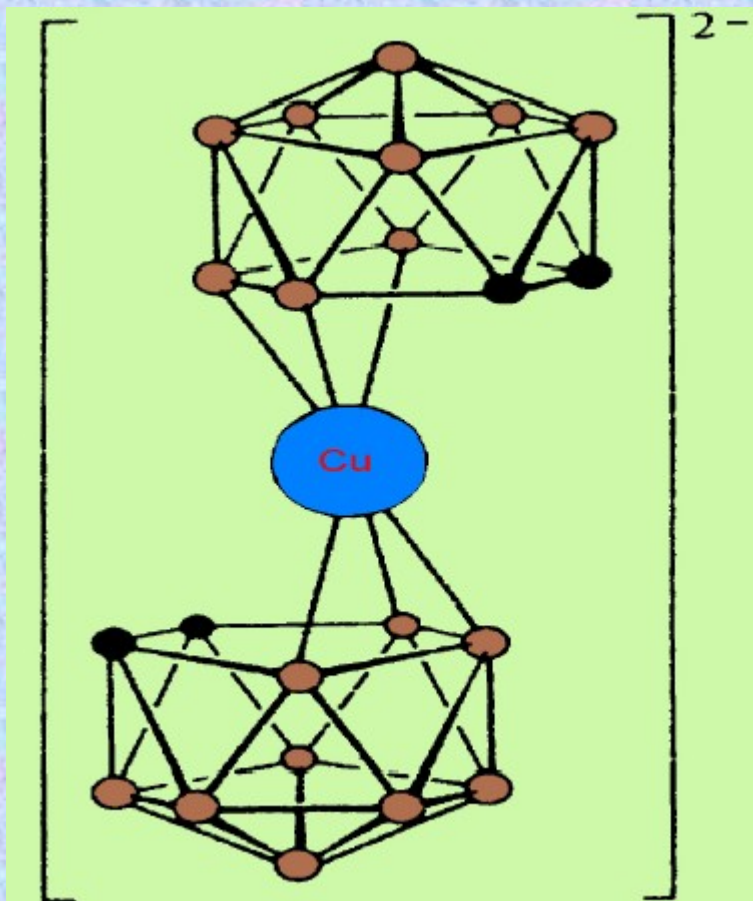


# Ostatní sloučeniny boru na bázi boranů



**Bimetallo - karborany**

## Ostatní sloučeniny boru na bázi boranů



Podobný je chloroderivát dikarbolidu kobaltu  $H\{DKCoCl_7\}$

je silnou kyselinou  $\Rightarrow$

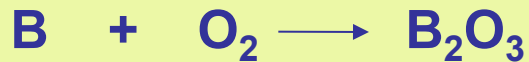
slouží ke **kapalinové extrakci  $^{137}Cs$**  z odpadních roztoků vzniklých rozpuštěním použitého jaderného paliva.

posunuté “sendvičové komplexy”

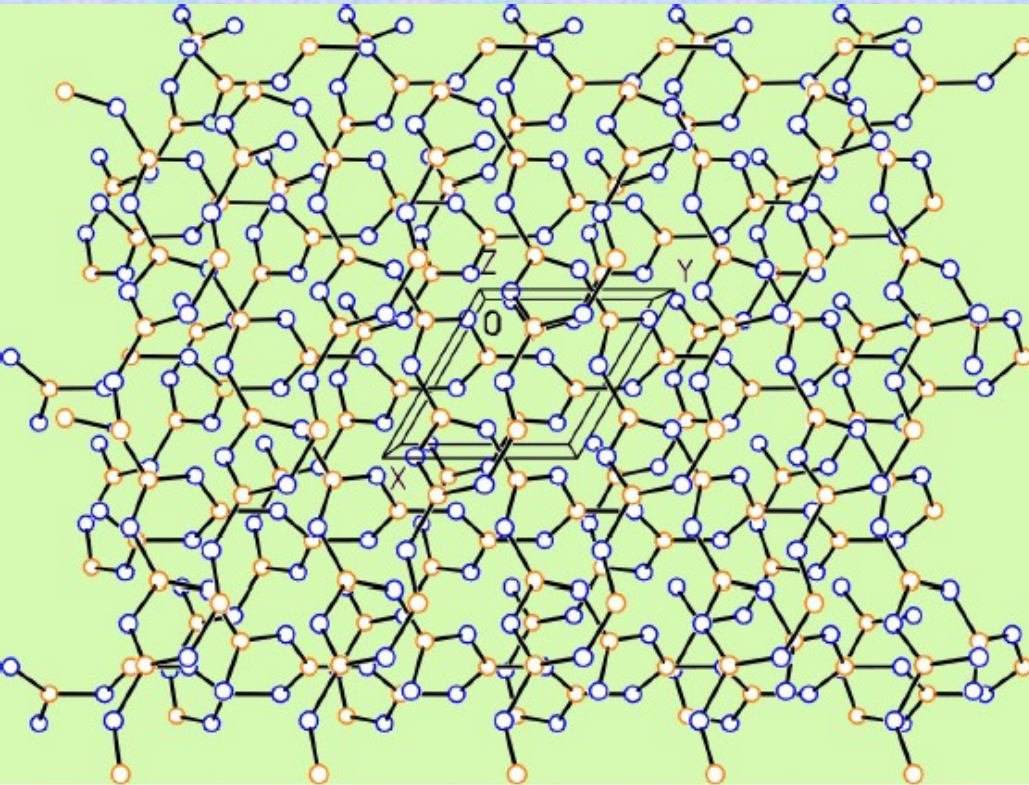


# Kyslíkaté sloučeniny boru

## Oxidy



$\text{B}_2\text{O}_3$  – polymer, který také vzniká opatrnou dehydratací  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (reakce je vratná)

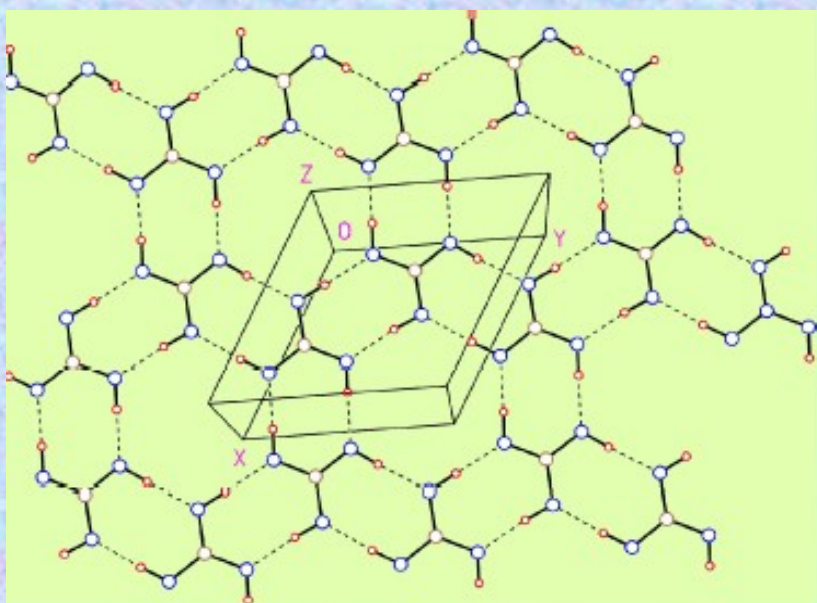


- amorfni obtížně krystalující látka
- má polymerní charakter
- sestává z planárních nepravidelně uspořádaných skupin  $\text{BO}_3$  spojených přes atom kyslíku
- v krystalické formě jsou základními jednotkami tetraedry  $\text{BO}_4$  navzájem spojené do řetězců.

# Kyslíkaté sloučeniny boru

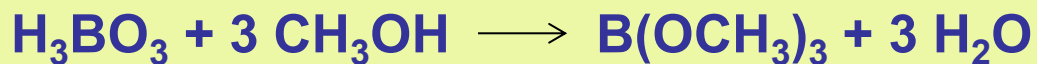
## Kyselina trihydrogenboritá (orthoboritá) - $\text{H}_3\text{BO}_3$

Příprava



- má vrstevnatou strukturu
- vrstvy jsou tvořeny trojúhelníkovými jednotkami  $\text{BO}_3$ , jež jsou vzájemně propojeny vodíkovými můstky
- vzdálenosti ve vrstvách jsou daleko kratší než vzdálenosti mezi vrstvami (⇒ snadná štěpitelnost)

Reakce a alkoholy

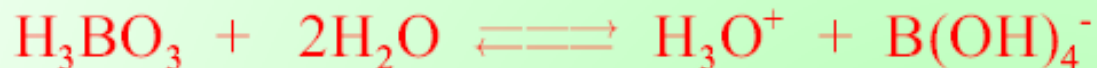


(trimethylester kyseliny borité – **plamen barví zeleně**)

# 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 např. mannitolu.**

## Užití kyseliny orthoborité

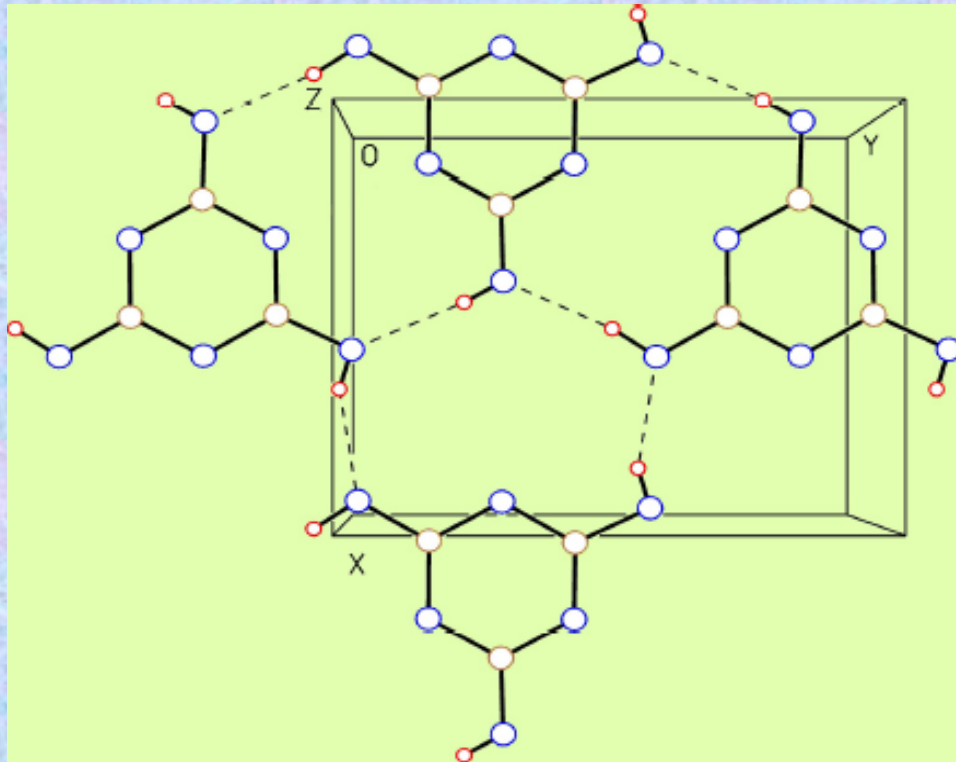
- ❖ 3% vodný roztok jako borová voda
- ❖ pohlcuje neutrony - její roztok v koncentraci do 16 g/kg (t.j. 1,6% roztok) se proto využívá jako **chladiivo a moderátor v tlakovodních jaderných reaktorech.**



# Kyslíkaté sloučeniny boru

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

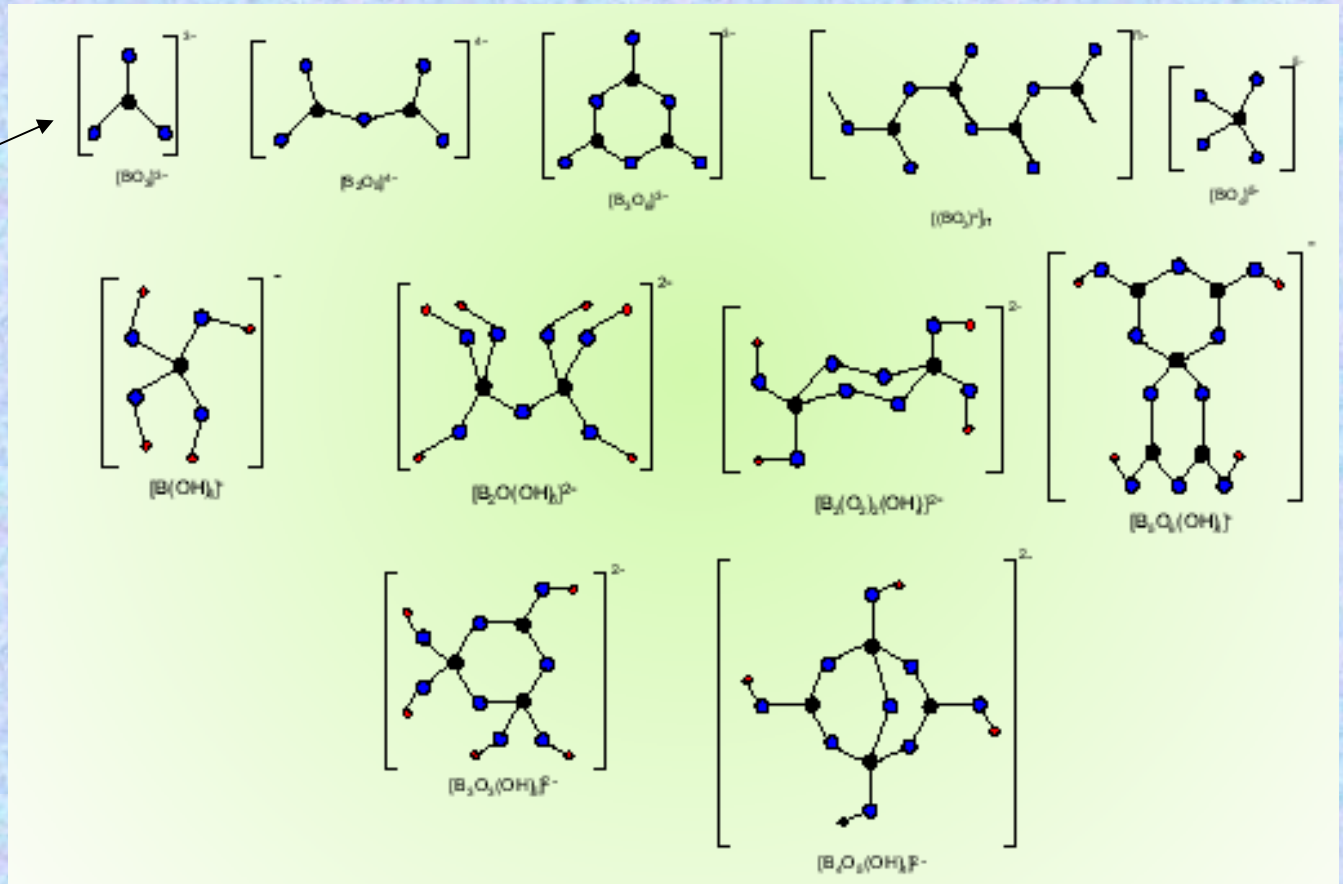
- vzniká velmi opatrnou dehydratací kyseliny trihydrogenborité při  $180^\circ\text{C}$
- jde o polymerní látku skládající se z trimerních jednotek  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$ ,
- podobá se kyselině trihydrogenborité.



# Kyslíkaté sloučeniny boru

**Boritany** – jejich struktury mají mnoho společného se strukturou křemičitanů

málo se vyskytuje

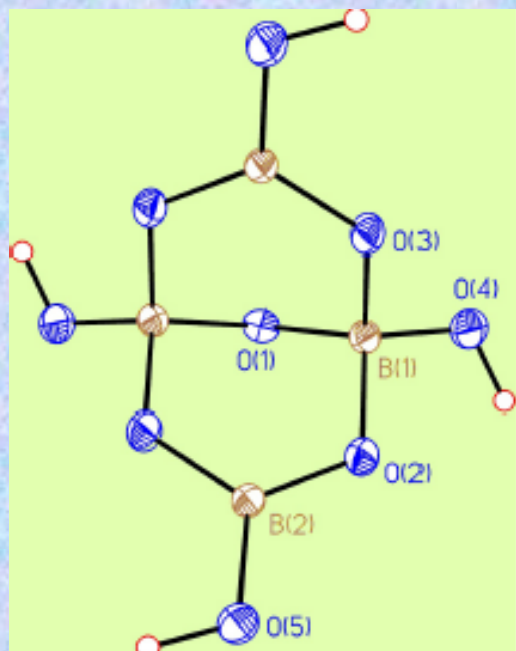


**Základní stavební jednotky boritanů:**

- **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



## Boritany



$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (borax)

## Další kyslíkaté sloučeniny boru

### Peroxoboritany

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

# Sloučeniny boru se sírou

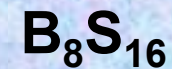
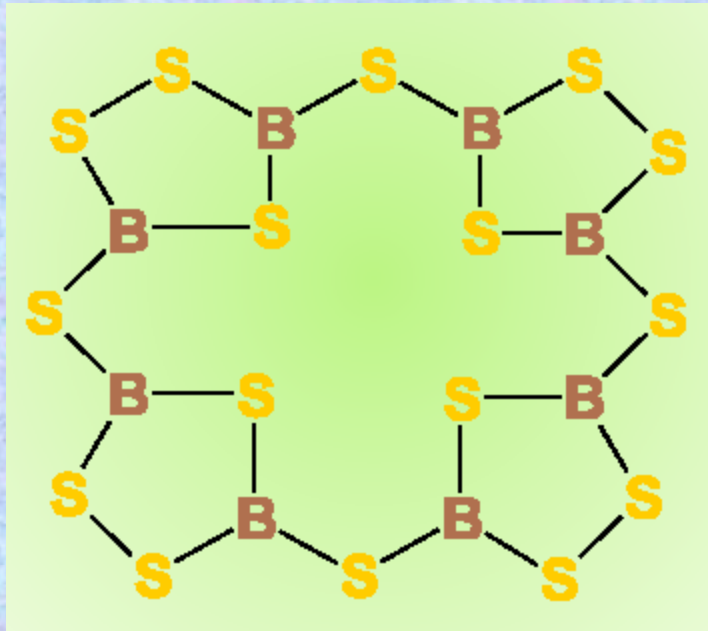
## Sulfidy boru

(vznikají přímou syntézou)

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



## Další sulfidy



# Halogenidy boru

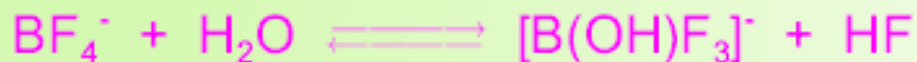
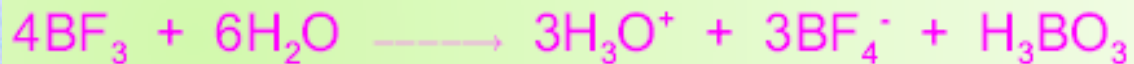
## Halogenidy boru $\text{BX}_3$ (X = F, Cl, Br, I)

$\text{BF}_3$  je plyn,  $\text{BCl}_3$  a  $\text{BBr}_3$  kapaliny a  $\text{BI}_3$  je pevná látka

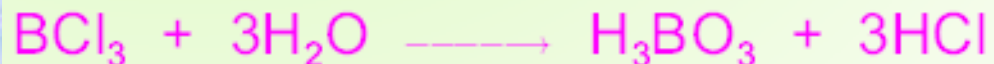
Příprava výroba



## Reakce halogenidů boru



vznik a hydrolýza  
tetrafluoroboritanů



hydrolýza  $\text{BCl}_3$



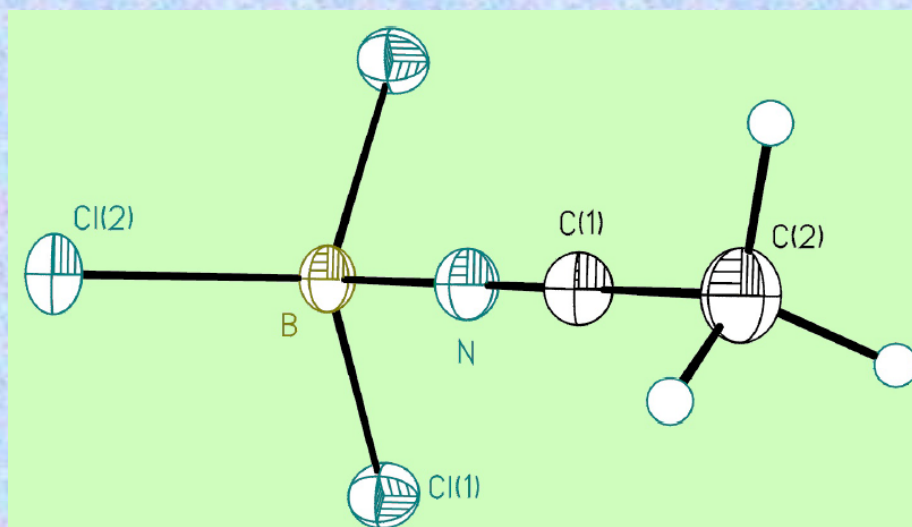
jiná možnost přípravy  $\text{HBF}_4$

# Aduky halogenidů boru



tvorba aduktů

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



adukt  $\text{BCl}_3$  s acetonitrilem





# Sloučeniny boru s vazbou B – C a B – N

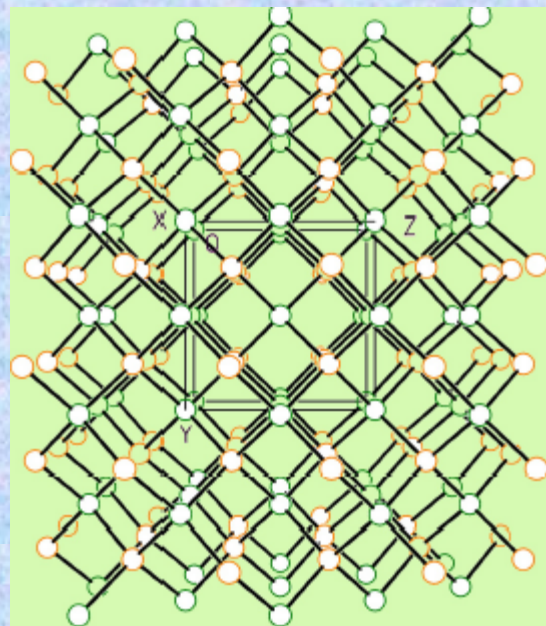
Karbid boru  $B_4C$  – velmi tvrdá látka

Organokovové sloučeniny boru

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



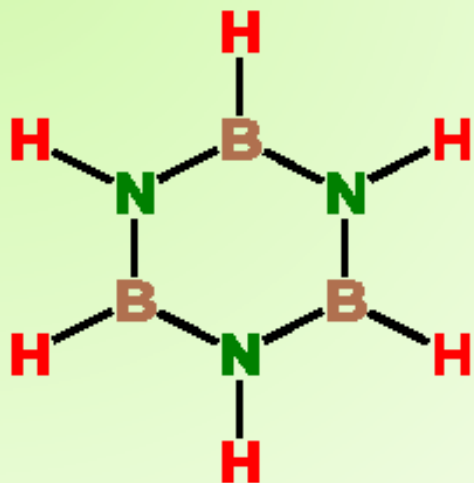
Nitrid boru BN



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

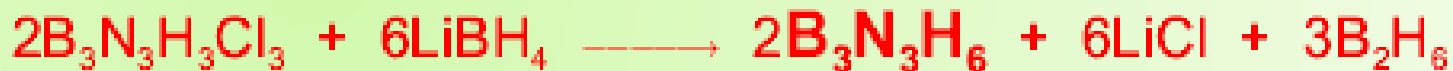
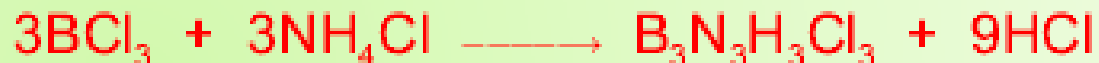
# Cyklické sloučeniny boru s vazbou B – N

## 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

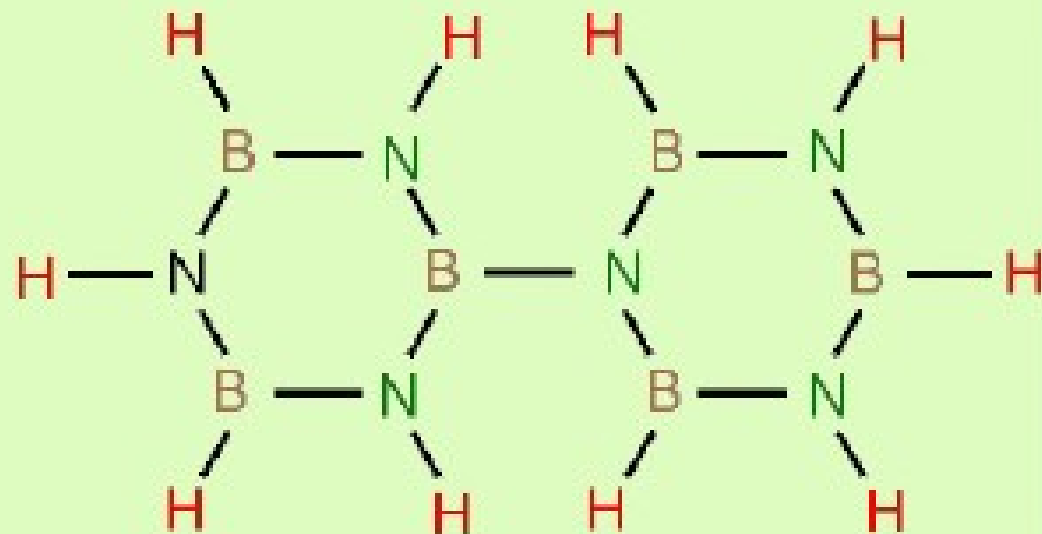
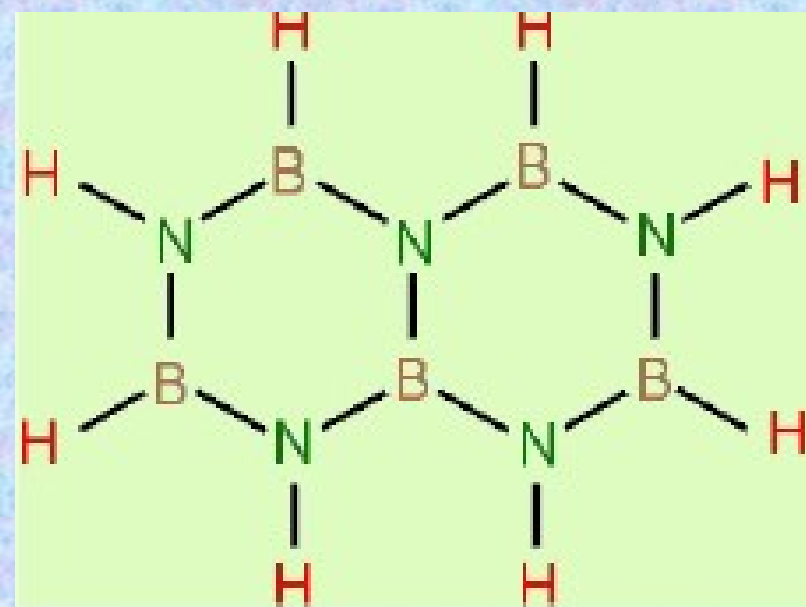


## Reakce borazolu, např. hydrolýza



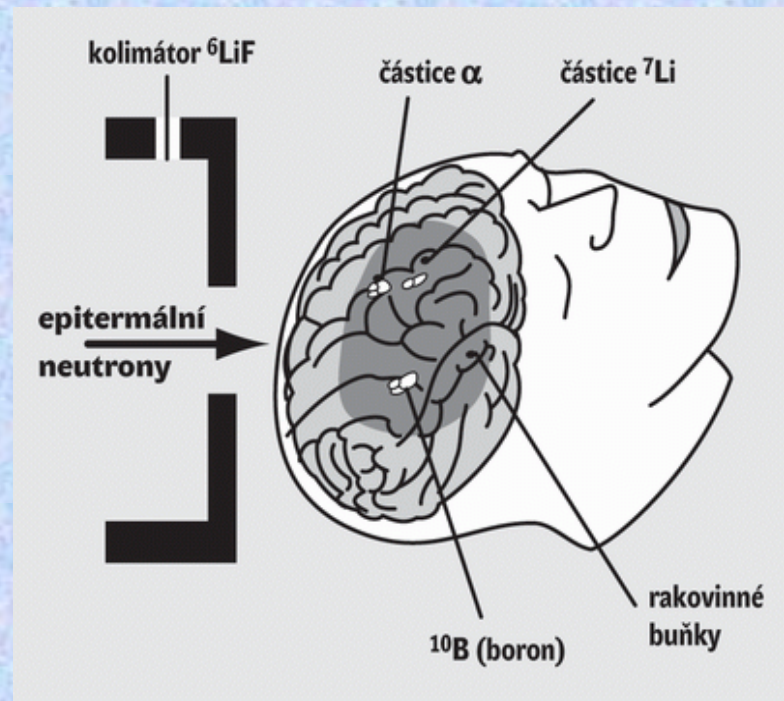
# Cyklické sloučeniny boru s vazbou B – N

## 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.