

# IL GRUPPO IIIA: IL BORO

**Periodic Table of the Elements**

1 IA 11A																	18 VIII A 8A
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 8	10 VIII 8	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIII A 8A
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.933	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.09	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.80
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [208.982]	85 At Astatine 209.987	86 Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Uut Ununtrium unknown	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium unknown	116 Lv Livermorium [298]	117 Uus Ununseptium unknown	118 Uuo Ununoctium unknown

## IL GRUPPO IIIA: INTRODUZIONE

Il **Gruppo IIIA** può essere considerato la “linea di confine” tra elementi metallici ed elementi non metallici. La chimica degli elementi di questo Gruppo è infatti molto diversa da quella dei metalli alcalini e dei metalli alcalino-terrosi.

Se si esclude il boro, gli elementi del Gruppo IIIA sono relativamente elettropositivi, *i.e.* tendono a perdere i propri elettroni di valenza piuttosto che ad acquisirne di nuovi.

Sebbene l'alluminio sia il metallo più abbondante sulla crosta terrestre, nessuno degli elementi del Gruppo IIIA era noto prima degli inizi del XIX secolo, perché in natura non si trovano allo stato elementare.

## IL BORO: CENNI STORICI E ABBONDANZA

Sebbene il **boro** (dall'arabo *Buraq* o dal persiano *Burah*) sia piuttosto raro in natura (meno di 10 ppm nella crosta terrestre e ca. 5 ppm nelle acque marine), si trova concentrato in depositi superficiali di minerali, il più diffuso dei quali è il borace. *E.g.*:

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

kernite,  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ulexite,  $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

colemanite,  $\text{Ca}_2[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Alcuni composti del boro sono noti da migliaia di anni: gli Egizi mummificavano con un materiale noto come *natron*, contenente borati e altri sali comuni; glasse di borace vennero usate in Cina dal 300 d.C.; composti di boro vennero usati per la fabbricazione del vetro nell'antica Roma.

Nel 1807 il boro fu isolato impuro al 50% da Davy, per elettrolisi dell'acido borico; nel 1808, da Gay Lussac e Thénard, con lo stesso metodo. Venne riconosciuto come elemento solo nel 1824 da Berzelius.

La prima sintesi di boro amorfo puro al 95-98% avvenne ad opera di Moisson, nel 1892, per riduzione dell'ossido  $\text{B}_2\text{O}_3$  con Mg:  $\text{B}_2\text{O}_{3(s)} + 3 \text{Mg}_{(s)} \longrightarrow 2 \text{B}_{(s)} + 3 \text{MgO}_{(s)}$

## IL BORO: IMPIEGHI DEI SUOI COMPOSTI



Il boro è un solido quasi nero, molto duro, che esiste sia allo stato amorfo sia in diverse forme cristalline stabili a varie temperature. È un semiconduttore: la sua conducibilità elettrica cresce all'aumentare della temperatura.

Il boro allo stato elementare non trova oggi applicazioni di rilievo.

Trovano impiego i suoi composti:

**30-35%:** vetri resistenti alle alte temperature (*Pyrex*), lana di vetro, fibra di vetro.

**15-20%:** detergenti, saponi, cosmetici, prodotti di pulizia, addolcitori delle acque.

**15%:** porcellane, smalti.

**10%:** erbicidi, fertilizzanti.

**30%:** altro (metallurgia, controllo corrosione, catalizzatori, impermeabilizzanti da fiamma).

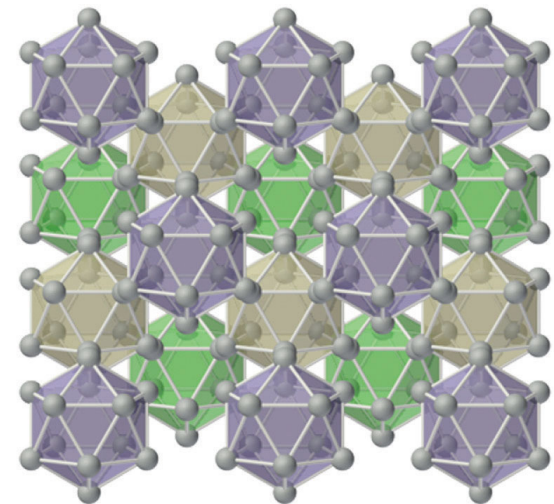
## IL BORO: PROPRIETÀ

Il boro elementare è un semiconduttore decisamente refrattario, con alta  $T_{\text{fus}}$  (2076 °C), bassa densità (2,46 g/cm<sup>3</sup>), bassa conducibilità elettrica.

Esiste in due isotopi: <sup>10</sup>B (19,9%) e <sup>11</sup>B (80,1%).

Con alta energia di prima ionizzazione (800,6 kJ/mol), bassa affinità elettronica (26,7 kJ/mol) e piccole dimensioni ( $r_{\text{ATOM}} = 85$  pm), il boro non forma un reticolo metallico con i suoi elettroni di valenza. Al contrario, forma strutture intricate (sistemi poliedrici, polimeri 1D, 2D o 3D) che contengono legami multi-centro, in cui una coppia di elettroni lega tre o più atomi.

STRUTTURA: l'unità costruttiva della struttura dei tre polimorfi cristallini del boro elementare non è il singolo atomo di boro, bensì l'icosaedro B<sub>12</sub>. Gli icosaedri non impaccano in maniera efficiente: la struttura presenta cavità e il boro è dunque poco denso.



(a) Cubic close-packed (ccp) B<sub>12</sub>

## IL BORO: PROPRIETÀ

- Elettroni di valenza: [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>: elettrone-deficiente; forte tendenza ad agire da acido di Lewis.
- Composti ionici: alte energie ionizzazione ( $E_{\text{I IONIZZ}} = 800,6 \text{ kJ/mol}$ ;  $E_{\text{II IONIZZ}} = 2427,1 \text{ kJ/mol}$ ;  $E_{\text{III IONIZZ}} = 3659,7 \text{ kJ/mol}$ ): non forma mai composti ionici (al contrario di Al, Ga, In, Tl).
- Composti covalenti: formazione di tre legami covalenti ( $r_{\text{COV}} = 82 \text{ pm}$ ) in composti molecolari. Il suo stato di ossidazione è sempre B(III).
- Elettronegatività: 2,0 (scala Pauling), minore di quelle di C (2,5) e H (2,1): inversione di polarità dei legami B-H rispetto a C-H.
- Reattività: la sua reattività dipende da cristallinità e purezza. È pressoché inerte a T ambiente, reagendo solo con F<sub>2</sub>; non è attaccato da acidi non ossidanti neppure a caldo e brucia all'aria solo a T > 700 °C. È ossidato dall'acido nitrico concentrato all'ebollizione e viene attaccato dagli alcali fusi a T > 800 °C. A T elevate è in grado di reagire con quasi tutti gli elementi non metallici (S, N, P, As, C). Allo stato amorfo, soprattutto se in polvere e a bassa purezza, il boro risulta molto più reattivo, reagendo violentemente con ossidanti come ossigeno, acido nitrico concentrato, perossido di idrogeno anche a freddo.

## IL BORO: PROPRIETÀ

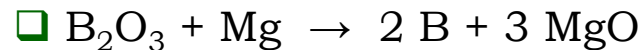
### Analogia digonale B-Si:

- ❑ B e Si hanno durezza elevata (B 9,3 vs Si 6,5 vs Al 2,8 – scala di Mohs).
- ❑ B e Si hanno elettronegatività simile (B 2,0 vs Si 1,8 vs Al 1,6 – scala di Pauling).
- ❑  $B_2O_3$  e  $B(OH)_3$  presentano comportamento acido, mentre  $Al(OH)_3$  è anfotero.
- ❑ Borati e silicati sono formati da catene o anelli complessi contenenti atomi di ossigeno.
- ❑ Gli alogenuri di B e Si idrolizzano facilmente (eccetto  $BF_3$ ); gli alogenuri di Al idrolizzano meno.

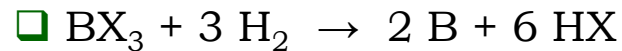
## IL BORO: PREPARAZIONE

Il boro elementare puro cristallino è estremamente difficile da ottenere a causa della sua elevata  $T_{\text{fus}}$  (2076 °C) e della natura altamente corrosiva del liquido.

I tre metodi di sintesi principali sono:



(95-98% purezza)



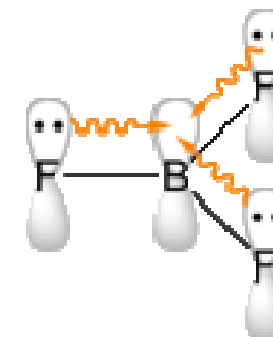
È la fonte migliore di boro purissimo (> 99,9%). Viene impiegata per preparare fibre di B rigide e leggere, impiegate come materiale di rinforzo strutturale in oggetti molto diversi come gli *shuttle* o gli scheletri delle biciclette da corsa professionali.

□ Riduzione elettrolitica di borati o tetrafluoborati ( $\text{KBF}_4$ ) fusi in  $\text{KCl/KF}$  a 800 °C. È il processo più economico; B viene ottenuto in polvere al 95% di purezza.

## COMPOSTI DEL BORO: GLI ALOGENURI

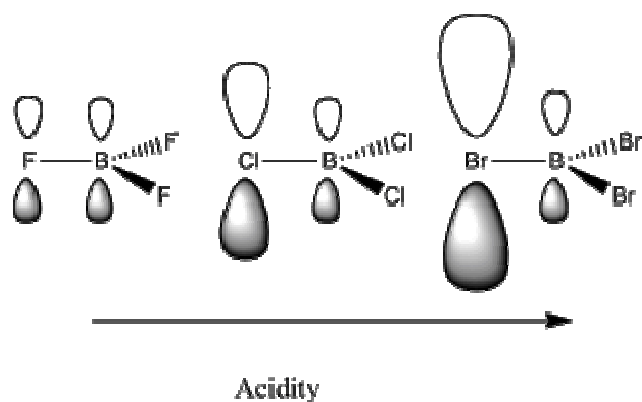
Gli **alogenuri di boro**,  $\text{BX}_3$ , hanno struttura molecolare monomerica planare trigonale.

B è ibridizzato  $sp^2$ ; il legame B-X ha parziale carattere  $\pi$   
(la distanza B-X è inferiore a quella attesa per un legame singolo):



Gli **alogenuri di boro**,  $\text{BX}_3$ , sono forti acidi di Lewis.

$\text{BCl}_3$  e  $\text{BBr}_3$  sono acidi di Lewis più forti di  $\text{BF}_3$ :



efficient overlap of p orbitals  
of the same size (same  
principal quantum number  $n$ )

inefficient overlap of p orbitals  
of different size (different  
principal quantum numbers  $n$ )

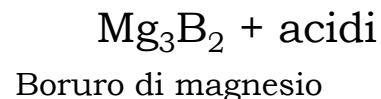
## COMPOSTI DEL BORO: I BORANI

I **borani** sono idruri molecolari covalenti. Il più semplice è il diborano,  $B_2H_6$ .

I borani più leggeri sono composti poco stabili e infiammabili - bruciano facilmente con una fiamma dal tipico colore verde. La stabilità cresce al crescere del peso molecolare; il decaborano, *e.g.*, è un solido cristallino stabile che non reagisce spontaneamente con ossigeno o acqua.

### SINTESI:

❑ Il primo a prepararli fu il chimico tedesco Stock (anni '10-'30 del XX secolo):



Stock intraprese uno studio sistematico dei composti binari tra B e H. Tra il 1912 e il 1936, lo studioso isolò una serie di composti di B e H con strutture molecolari che non potevano essere spiegate mediante le teorie del legame note all'epoca.

❑ Oggi vengono preparati essenzialmente per pirolisi di  $B_2H_6$  in presenza di  $H_2$ .

## COMPOSTI DEL BORO: I BORANI

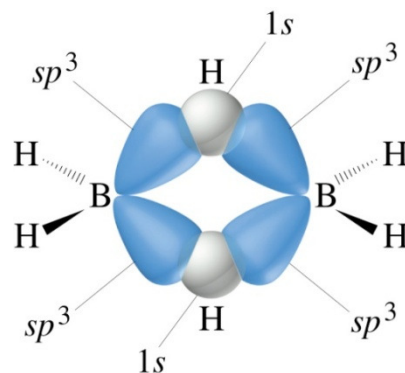
### NOMENCLATURA:

Il prefisso indica il numero di atomi di B; tra parentesi si indica il numero di H.

<i>E.g.:</i>	$B_2H_6$	<i>diborano(6)</i>	$B_4H_{10}$	<i>tetraborano(10)</i>
	$B_5H_9$	<i>pentaborano(9)</i>	$B_{10}H_{14}$	<i>decaborano(14)</i>

### STRUTTURA:

Non sono presenti elettroni sufficienti per formare solo legami 2c-2e. Si hanno anche legami multicentro:



### CURIOSITÀ:

Il diborano ha una delle più elevate entalpie di combustione note (-2165 kJ/mol). Per tale ragione, negli anni 1950-1960 l'esercito statunitense studiò l'uso dei borani come combustibili per razzi. Lo studio venne poi abbandonato perché i borani sono instabili, costosi, tossici. Inoltre, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il prodotto della combustione, è altamente abrasivo.

## COMPOSTI DEL BORO: I BORANI

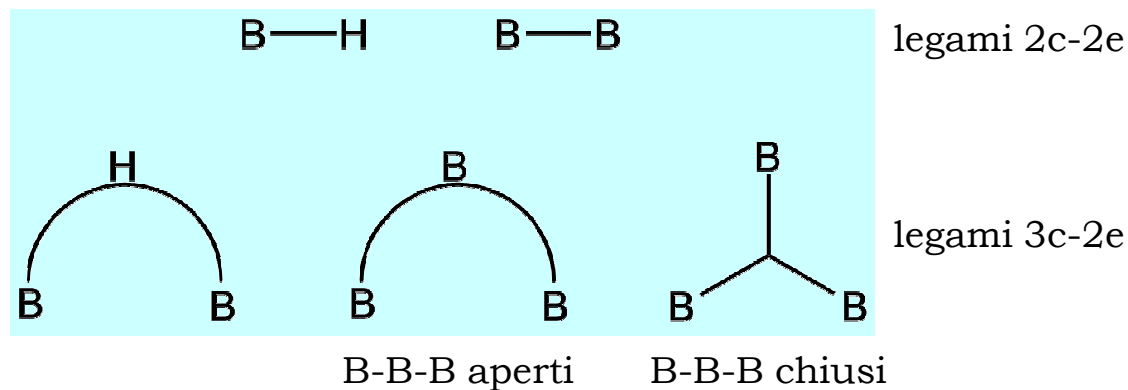
### DESCRIZIONE SEMI-TOPOLOGICA:

Mediante la teoria di Lipscomb (Premio Nobel per la Chimica nel 1976 per “i suoi studi sulla struttura dei borani che hanno contribuito a chiarire la natura dei loro legami chimici”).



Unità presenti nei borani:

- B-H terminali (2c-2e)
- B-H-B (3c-2e)
- B-B (2c-2e)
- B-B-B aperti (3c-2e)
- B-B-B chiusi (3c-2e)



## COMPOSTI DEL BORO: I BORANI



*Closo*

**closo-borani** ( $B_nH_n^{2-}$ ):

*Cluster* poliedrici chiusi di  $n$  atomi di boro ( $n = 6-12$ ).



*Nido*

**nido-borani** ( $B_nH_{n+4}$ ,  $B_nH_{n+3}^-$ ,  $B_nH_{n+2}^{2-}$ ):

Strutture aperte in cui il *cluster*  $B_n$  occupa  $n$  posizioni di un poliedro con  $n+1$  vertici.

*E.g.*:  $B_2H_6$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_{10}H_{14}$ ,  $BH_4^-$



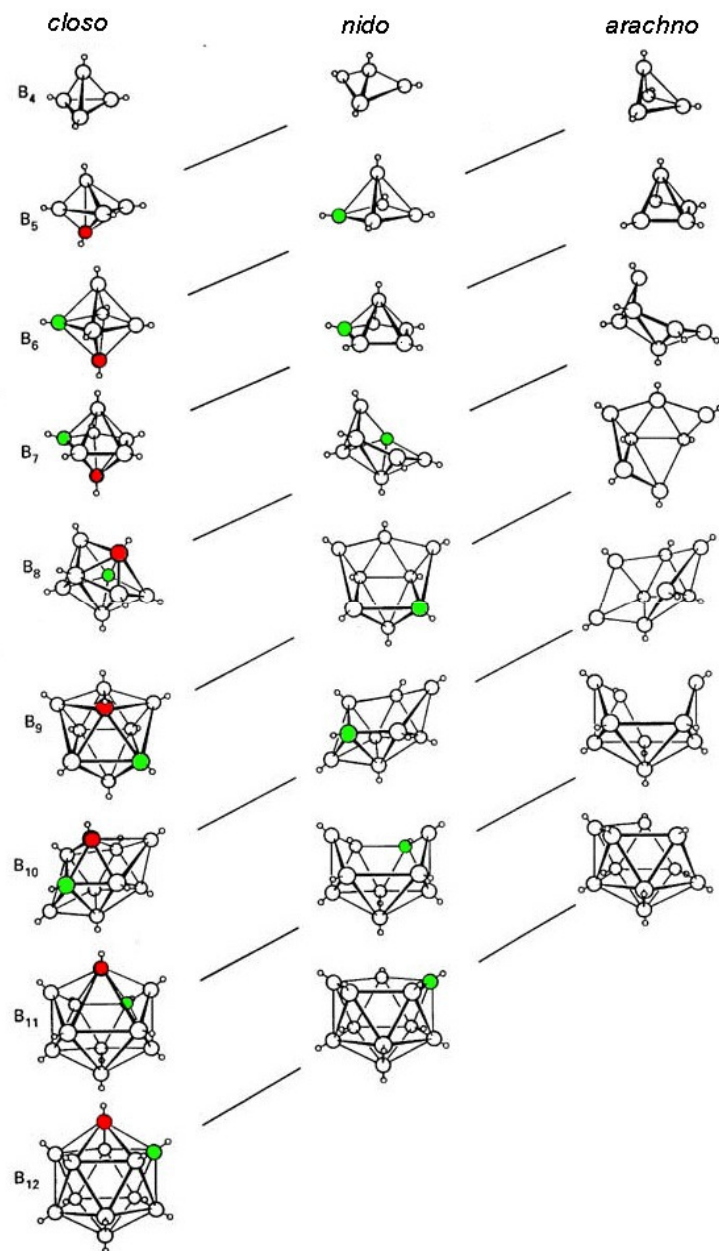
*Arachno*

**arachno-borani** ( $B_nH_{n+6}$ ,  $B_nH_{n+5}^-$ ,  $B_nH_{n+4}^{2-}$ ):

Strutture aperte in cui gli atomi di boro occupano  $n$  posizioni contigue di un poliedro con  $n+2$  vertici.

*E.g.*:  $B_4H_{10}$ ,  $B_6H_{12}$ ,  $B_2H_7^-$

# COMPOSTI DEL BORO: I BORANI

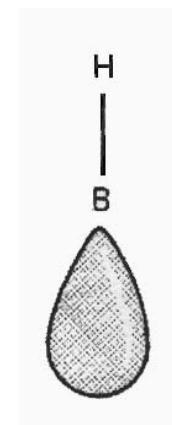


## COMPOSTI DEL BORO: I BORANI

Nota la formula, è possibile prevedere la struttura dei borani utilizzando le regole proposte da Wade negli anni '70 del XX secolo.

Sono regole formali, che non razionalizzano il legame. Sono funzione del numero di  $e^-$  che contribuiscono a costituire lo scheletro di atomi di boro.

Il blocco costruttivo di base con il quale si costruisce il poliedro è il gruppo B-H terminale (legame  $\sigma$ ):



Come si procede?

- ❑ Si contano tutti gli elettroni di valenza (tre per ogni atomo di boro, uno per ogni atomo di idrogeno, più le eventuali cariche ioniche).
- ❑ Al computo totale si sottraggono due elettroni per ogni unità B-H *terminale* presente (Se un B ha due H terminali, se ne conta solo uno). Ogni gruppo B-H mette a disposizione dello scheletro 2 elettroni (B contribuisce con 3, H con uno, ma di questi 4, 2 servono a costituire il legame B-H terminale).

## COMPOSTI DEL BORO: I BORANI

- ❑ La metà del numero di elettroni così ottenuto dà le coppie elettroniche dello scheletro.
- ❑ Se ci sono  $n$  atomi di boro e  $n+1$  coppie elettroniche, il cluster è **chiuso** (e.g. ottaedro, icosaedro).
- ❑ Se ci sono  $n$  atomi di boro e  $n+2$  coppie elettroniche, il cluster è **nido**, derivato da chiuso per rimozione di 1 vertice.
- ❑ Se ci sono  $n$  atomi di boro e  $n+3$  coppie elettroniche, il cluster è **aracno**, derivato da chiuso per rimozione di 2 vertici.
- ❑ Se sono presenti più di  $n$  atomi di boro e  $n+1$  coppie elettroniche, gli atomi di B in eccesso occupano posizioni cappate sulle facce triangolari.

Formula	Coppie elettroniche	Tipo	Esempi
$[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$	$n+1$	chiuso	da $[\text{B}_5\text{H}_5]^{2-}$ a $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$
$[\text{B}_n\text{H}_{n+4}]$	$n+2$	nido	$\text{B}_2\text{H}_6$ , $\text{B}_5\text{H}_9$ , $\text{B}_6\text{H}_{10}$
$[\text{B}_n\text{H}_{n+6}]$	$n+3$	aracno	$\text{B}_4\text{H}_{10}$ , $\text{B}_5\text{H}_{11}$

## COMPOSTI DEL BORO: I BORANI

E.g.: predire la struttura del tetraborano  $B_4H_{10}$

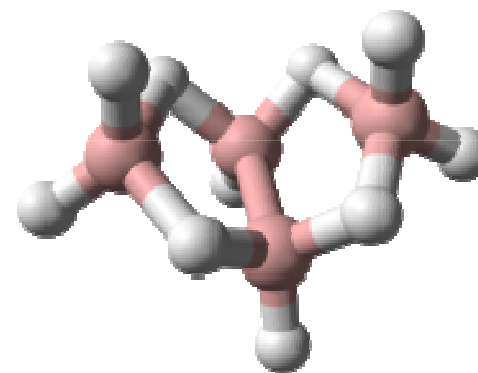
# Numero totale di elettroni:  $(4 \times 3) + (10 \times 1) = 22$ .

# Numero di unità B-H terminali: 4, pari a 8 elettroni da sottrarre.

# Numero di elettroni di scheletro:  $22 - 8 = 14$ , pari a 7 coppie di scheletro.

# Numero di atomi di boro: 4.

# Poiché  $n = 4$  e il numero di coppie elettroniche è superiore di tre unità, la struttura è di tipo *aracno*.



## COMPOSTI DEL BORO: I BORANI

E.g.: predire la struttura del pentaborano  $B_5H_{11}$

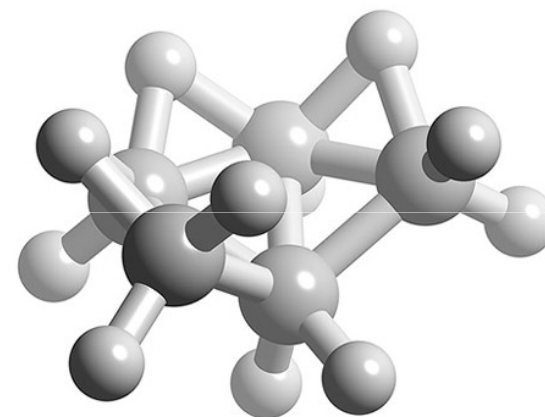
# Numero totale di elettroni:  $(5 \times 3) + (11 \times 1) = 26$ .

# Numero di unità B-H terminali: 5, pari a 10 elettroni da sottrarre.

# Numero di elettroni di scheletro:  $26 - 10 = 16$ , pari a 8 coppie di scheletro.

# Numero di atomi di boro: 5.

# Poiché  $n = 4$  e il numero di coppie elettroniche è superiore di tre unità, la struttura è di tipo *aracno*. È una bipiramide pentagonale a cui mancano due vertici.



## COMPOSTI DEL BORO: I BORANI

E.g.: predire la struttura del pentaborano  $B_5H_9$

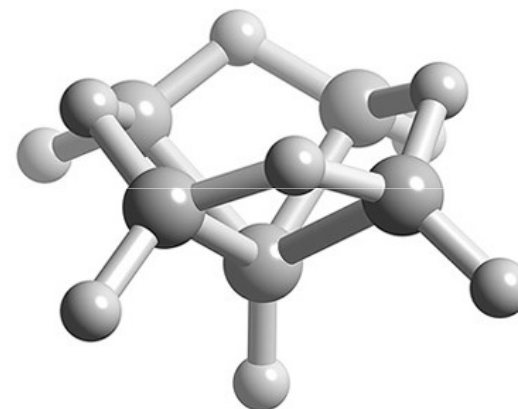
# Numero totale di elettroni:  $(5 \times 3) + (9 \times 1) = 24$ .

# Numero di unità B-H terminali: 5, pari a 10 elettroni da sottrarre.

# Numero di elettroni di scheletro:  $24 - 10 = 14$ , pari a 7 coppie di scheletro.

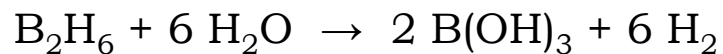
# Numero di atomi di boro: 5.

#  $n = 4$  e il numero di coppie elettroniche è superiore di due unità, la struttura è di tipo *nido*. È un ottaedro a cui manca un vertice.



## COMPOSTI DEL BORO: I BORANI

**Diborano(6), B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**: gas molto infiammabile, idrolizza istantaneamente in acqua:

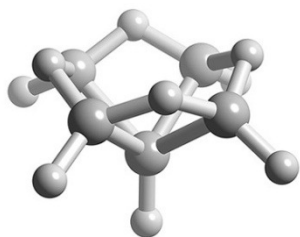


### SINTESI:

- $3 \text{NaBH}_4 + 4 \text{BF}_3 \rightarrow 2 \text{B}_2\text{H}_6 + 3 \text{NaBF}_4$  (etere, RT, quantitativa)
- (LAB)  $2 \text{NaBH}_4 + \text{I}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 + 2 \text{NaI} + \text{H}_2$
- (IND)  $2 \text{BF}_3 + 6 \text{NaH} \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 + 6 \text{NaF}$  (alta T)

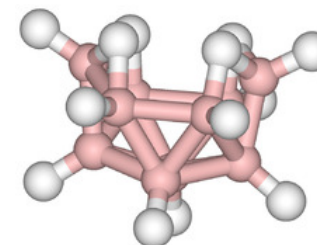
### **Pentaborano(9), B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>**

È un liquido incolore, dall'odore pungente.



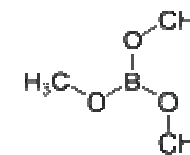
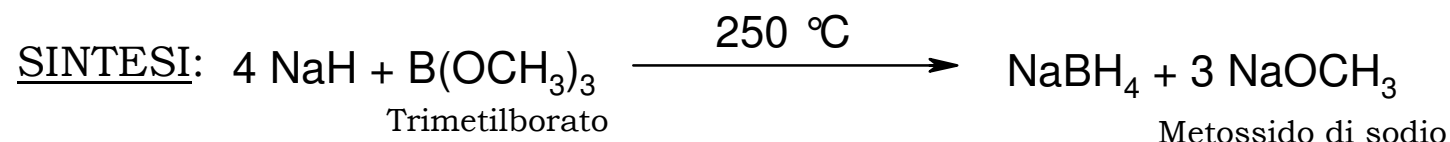
### **Decaborano(14), B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>**

È un solido ( $T_{\text{fus}}$  99,6 °C). Stabile all'aria, idrolizza lentamente. Ottenuto per riscaldamento di B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> a 100 °C.



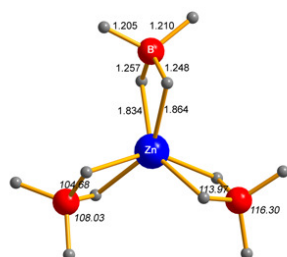
## COMPOSTI DEL BORO: GLI IDRURI

**BH<sub>4</sub><sup>-</sup>**: è il più semplice tra gli anioni boroidruro. Fonte di H<sup>-</sup>, è un forte riducente.



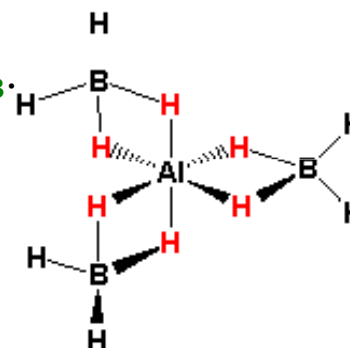
Con i metalli (soprattutto quelli di transizione), BH<sub>4</sub><sup>-</sup> dà legami covalenti, formando complessi in cui lo ione idruro è a ponte.

*E.g.*: [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cu(BH<sub>4</sub>)], **KZn(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**, **Al(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**.



Porzione della  
struttura di KZn(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Ponti Zn-H-B: 3c-2e

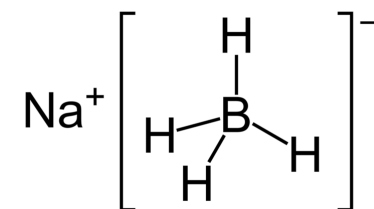
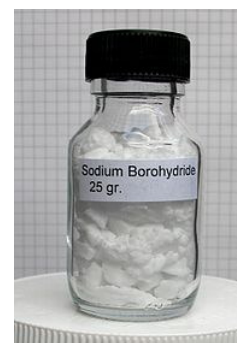


Porzione della  
struttura di Al(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Ponti Al-H-B: 3c-2e

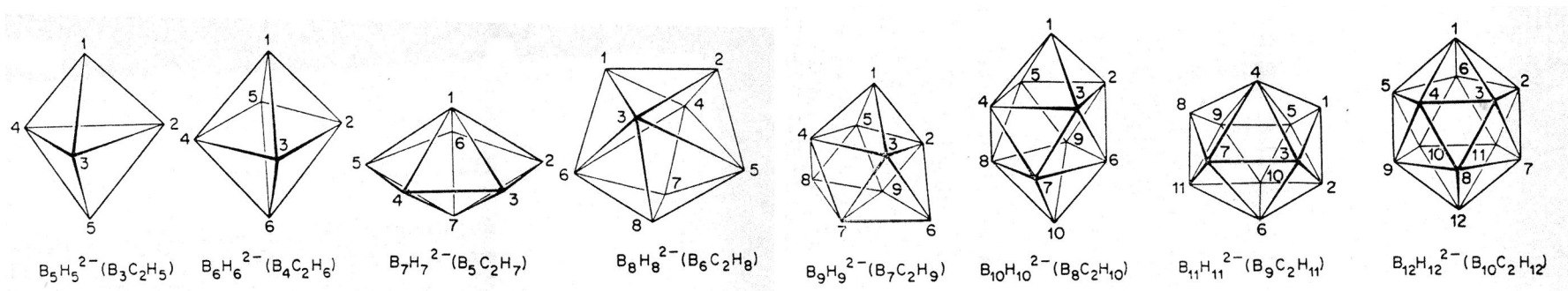
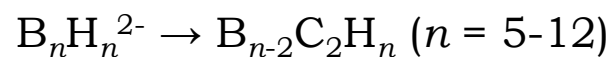
**NaBH<sub>4</sub>**: è il più semplice tra i sali contenenti BH<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Solido bianco, cristallino, stabile in assenza di umidità. Solubile in acqua, glicole etilenico e THF.

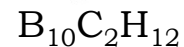
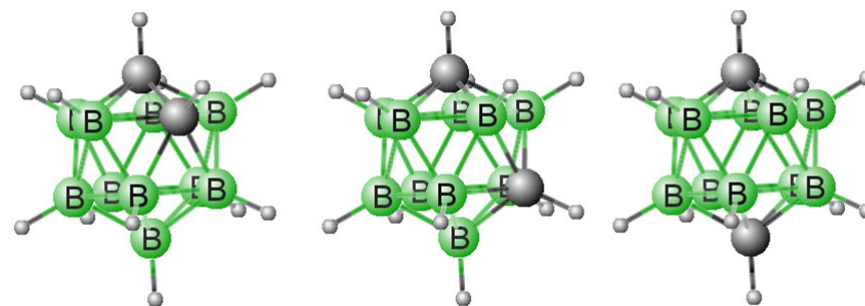


## COMPOSTI DEL BORO: I CARBORANI

UNITÀ STRUTTURALE: un certo numero di atomi di B e C disposti ai vertici di un poliedro. Formalmente sono derivati dagli anioni borano,  $B_nH_n^{2-}$ , per sostituzione di unità  $BH^-$  con unità isoelettroniche  $CH$ :



Particolarmente stabili all'aria sono gli *orto*-, *meta*- e *para*-carborani icosaedrici



dicarbadodecaborano(12)

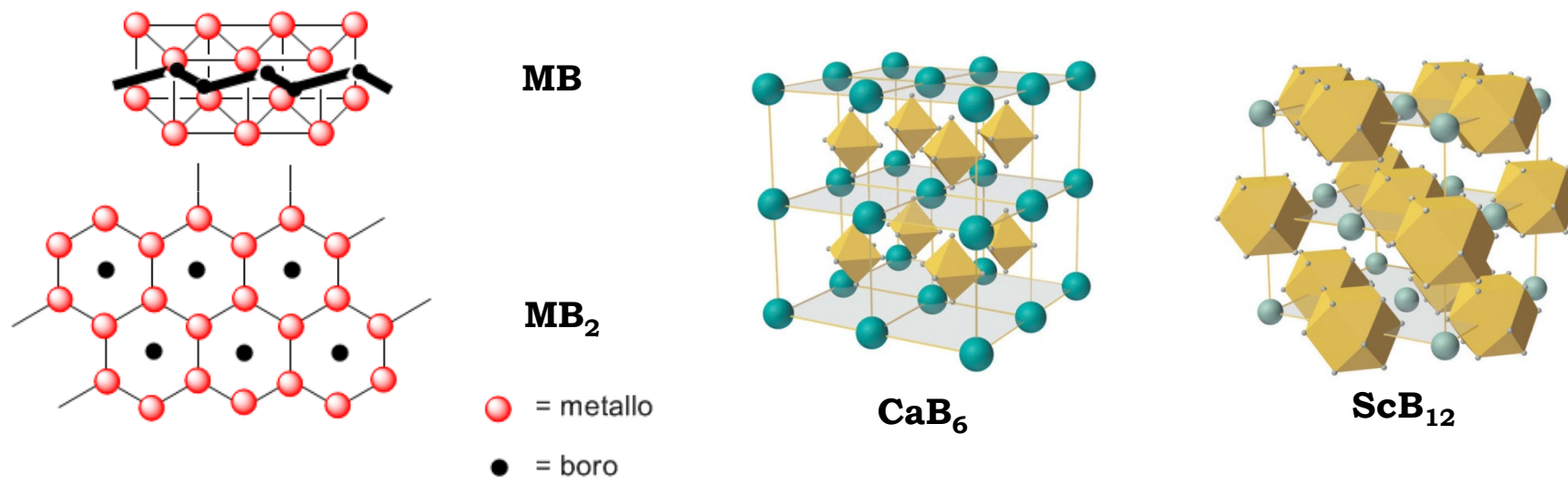
SINTESI: da borano + alchino, per pirolisi.

## COMPOSTI DEL BORO: I BORURI

Scaldando B in presenza di metalli o dei loro ossidi, è possibile preparare i **boruri**, composti del boro con metalli. Sono solidi cristallini molto duri, a elevata conducibilità elettrica, refrattari, con alti punti di fusione, inerti chimicamente.

STRUTTURA: Sono stati identificati boruri metallici con diverse stechiometrie e strutture.

Possono contenere atomi B singoli, coppie, catene 1D, piani 2D, *clusters*:



IMPIEGHI:

- ❑ Metallurgia, elettrodi in processi industriali, materiali di qualità per la tecnologia delle alte temperature (rivestimenti di camere di combustione, reattori, turbine e ugelli di motori a getto e a razzo ecc.)
- ❑ Altri usi: mazze da golf, racchette da tennis, ruote di biciclette (fibre B-W).

## IL BORO: COMPOSTI CON L'OSSIGENO

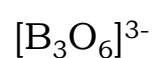
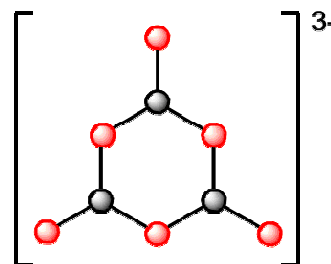
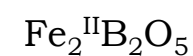
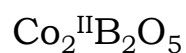
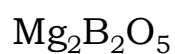
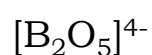
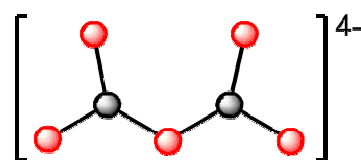
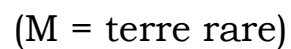
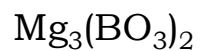
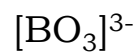
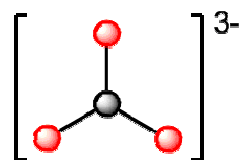
Quasi tutti i minerali naturali del boro contengono ossigeno: si parla di **borati**.

Sono i sali degli acidi ortoborico  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , metaborico  $\text{HBO}_2$ , tetraborico  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

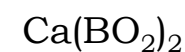
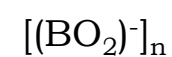
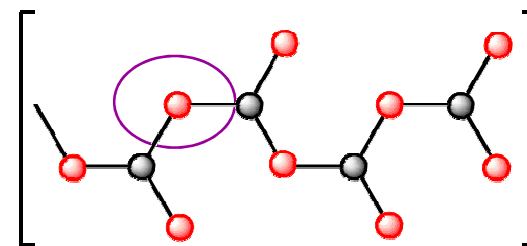
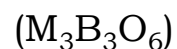
Può essere presente acqua di cristallizzazione.

LEGAMI nei borati: B può legare 3 ossigeni a dare unità trigonali o 4 ossigeni a dare unità tetraedriche.

Esempi di anioni borato contenenti unità  $\text{BO}_3$  trigonali:

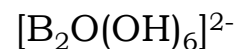
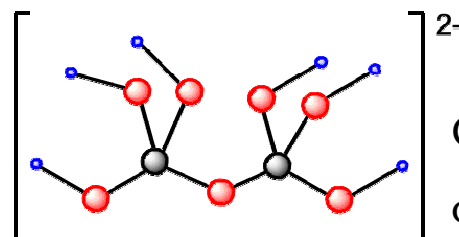
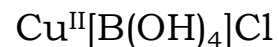
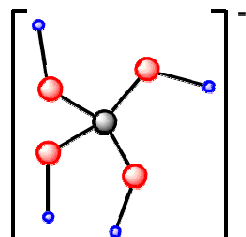
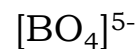
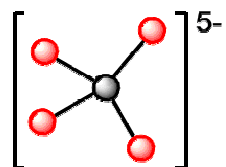


Metaborati:



## IL BORO: COMPOSTI CON L'OSSIGENO

Esempi di anioni borato contenenti unità  $\text{BO}_4$  tetraedriche:

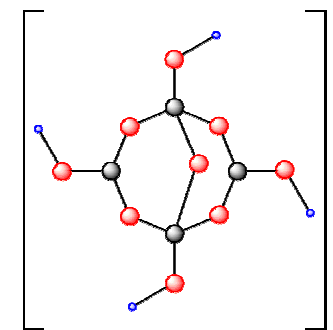


Gli ANIONI POLINUCLEARI condividono un angolo del triangolo o del tetraedro.

IMPIEGHI: vengono impiegati nei detersivi (*e.g.* sodio perborato,  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), nei vetri, nelle fibre di vetro, come ritardanti di fiamma.

**Borace**: normalmente formulato come  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

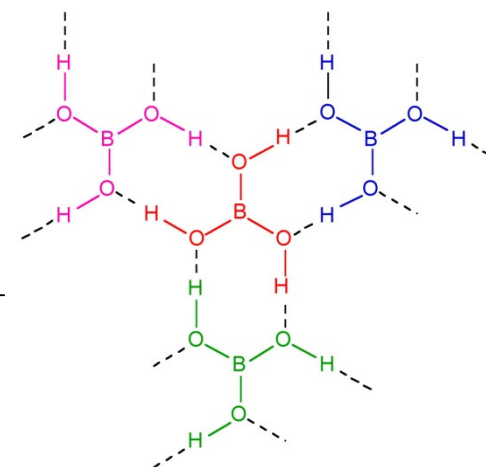
Contiene unità tetranucleari  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ .



## IL BORO: L'ACIDO BORICO

L'**acido borico**,  $B(OH)_3$ , è un solido bianco, cristallino. È costituito da unità  $BO_3$  planari, connesse da legami a idrogeno, che portano alla formazione di strati esagonali irregolari ( $d_{interplanare} = 3,12 \text{ \AA}$ ).

È abbastanza solubile in acqua, dove si comporta da acido di Lewis debole ( $pK_a \sim 9,0$ ):  $B(OH)_3 + 2 H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^- + H_3O^+$



### SINTESI:

- ❑ dai borati (preparazione industriale per acidificazione di soluzioni acquose di borace).
- ❑ per idrolisi di  $BX_3$ .

### IMPIEGHI:

È utilizzato in medicina come blando antisettico, disinfettante, insetticida, nell'industria ceramica e vetraia, come ritardante di fiamma.

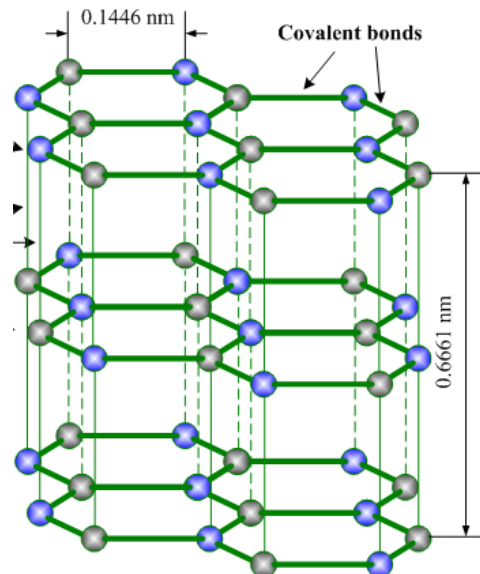
## IL BORO: COMPOSTI B-N

L'unità B-N è isoelettronica con l'unità C-C:

	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>
<b>Elettroni valenza</b>	3	4	5
<b><math>r_{\text{COV}}</math> legame singolo (pm)</b>	88	77	70
<b>Elettronegatività</b>	2,0	2,5	3,0

## IL BORO: I COMPOSTI B-N – IL NITRURO

STRUTTURA: Anelli esagonali che formano strati 2D, in analogia con la grafite.



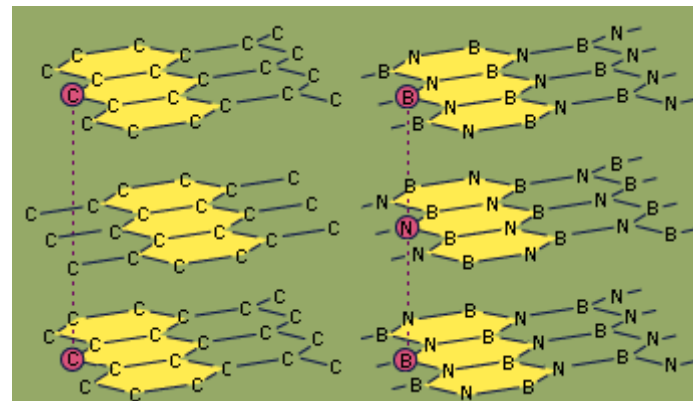
- Distanza tra i piani: 333 pm (BN) *vs* 335 pm ( $C_{\text{grafite}}$ )
- Distanza nel piano: 145 pm (BN) *vs* 142 pm ( $C_{\text{grafite}}$ )

## IL BORO: COMPOSTI B-N – IL NITRURO

#  $B_1-N_2-B_3$  allineati (1, 2, 3 = piani successivi)

#  $C_1-C_2-C_3$  sfalsati

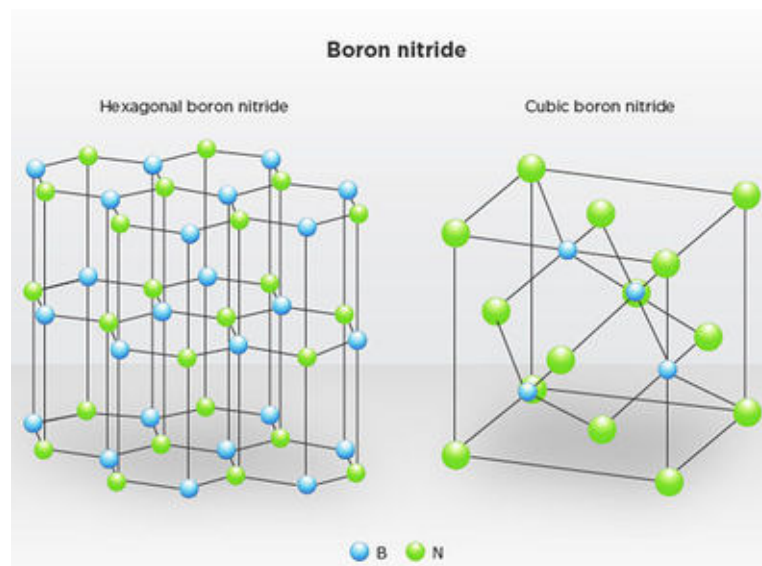
La distanza B-N nel piano, 145 pm, è inferiore alla somma dei raggi di un legame covalente singolo (158 pm): il legame ha parziale carattere  $\pi$ .



A differenza della grafite, il nitruro di boro è incolore e isolante.

REATTIVITÀ: Relativamente inerte, resistente a molti attacchi. In presenza di  $F_2$  dà  $BF_3$  e  $N_2$ , in presenza di  $HF$  dà  $NH_4BF_4$ .

Può essere convertito alla forma cubica a 1800 °C e 85000 atm, in presenza di un metallo alcalino o alcalino-terroso come catalizzatore.



## IL BORO: COMPOSTI B-N – AMMINE-BORANI

Sono composti del tipo  $R_3N \rightarrow BX_3$ , con R = alchile, H; X = alogeno, alchile, H.

Sono composti incolori, cristallini, con  $T_{fus}$  variabili nell'intervallo 0-100 °C (X = H) o 50-200 °C (X = alogeno).

## IL BORO: I COMPOSTI B-N – AMMINO-BORANI

Sono composti del tipo  $R_2N-BX_2$ , con R = alchile, arile, H; X = alogeno, alchile, H.

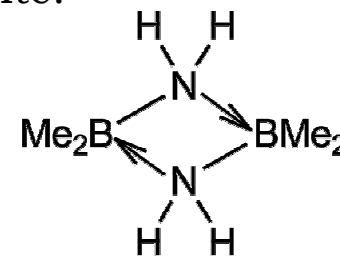
È plausibile un'interazione  $\pi-\pi$  tra il *lone pair* di N e l'orbitale atomico vuoto su B:



L'insaturazione coordinativa del boro viene superata mediante:

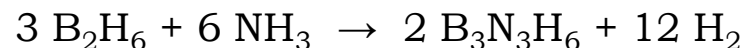
# Parziale doppio legame;

# Associazione a dare anelli  $(BN)_n$ :  $2 H_2N-BMe_2 \rightleftharpoons$

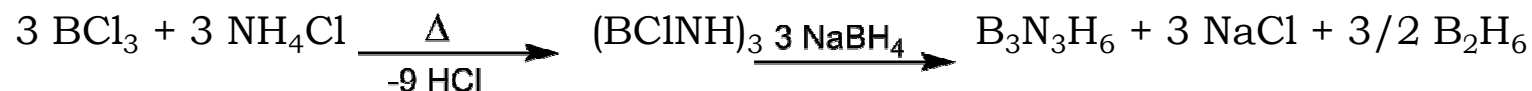


## IL BORO: COMPOSTI B-N – BORAZINE

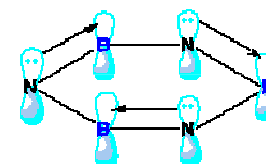
La **borazina**, detta «benzene inorganico», venne preparata da Stock e Pohland nel 1926, come liquido incolore separato dalla miscela tra  $B_2H_6$  e  $NH_3$  a  $180\text{ }^\circ\text{C}$ :



Oggi si prepara per riduzione di  $BCl_3$ :

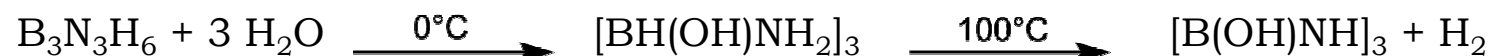


STRUTTURA MOLECOLARE: Analoga a quella del benzene, è un anello esagonale regolare, con parziale carattere di legame  $p_\pi$ - $p_\pi$  tra B e N. Tuttavia, presenta scarso carattere aromatico.



### REATTIVITÀ:

❑ Con  $H_2O$ , metanolo,  $HX$  si formano addotti 1:3, che eliminano  $H_2$  se scaldati:



❑ Attacco nucleofilo: avviene su B.

❑ Attacco elettrofilo: non avviene (nelle condizioni in cui reagisce il benzene, per  $B_3N_3H_6$  si verifica ossidazione o solvolisi).