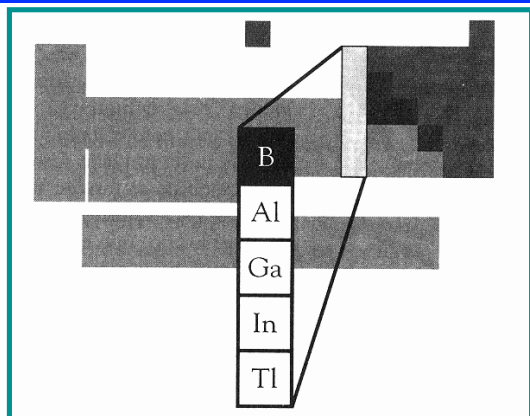


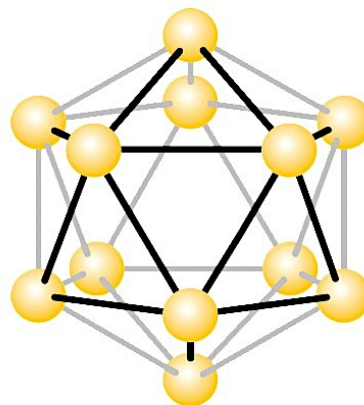


Facultat
de Química

Tema_5B. Boro. Boranos



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª ed, Pearson Educación, 2000)



(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

Prof. Responsable: **José María Moratal Mascarell**. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

Tema_5B. Boro. Boranos

Indice

- 1.- Descubrimiento y Estado natural
- 2.- Boro elemental
 - características generales, alotropía, reactividad, obtención
- 3.- Tipo de enlace en los compuestos de boro
- 4.- Compuestos del boro
 - 1. Trihaluros de boro
 - 2. Oxidos de boro
 - 3. Oxoácidos de boro
 - 4. Boratos
 - 5. Boruros
 - **6. Boranos**

1. Introducción

6. Hidruros de Boro: Boranos

- **extensa familia de compuestos de B e H**
 - Boro → elemento que más hidruros forma, (después del C)
 - se conocen más de 50 boranos neutros B_nH_m ,
 - y muchos más aniones borano $B_nH_m^{x-}$
 - **Alfred Stock (1876-1946)**
 - *pionero* en el estudio de los hidruros de boro y de silicio
 - aisló B_2H_6 , B_4H_{10} , $B_{10}H_{14}$,
- **algunas características de los boranos**
 - suelen presentar átomos de hidrógeno terminales y puente entre dos átomos de boro
 - los átomos de boro suelen formar unidades triangulares
 - presentan *enlaces directos B-B*, excepto en el más simple B_2H_6 ,
 - todos tienen valores positivos de ΔG_f° (*)
 - termoquímicamente inestables *vs.* descomposición en sus elementos
 - muy reactivos, fácilmente inflamables y tóxicos



Alfred Stock
(1876-1946)

(*) $2 B(s) + 3 H_2(g) \rightarrow B_2H_6(g)$; $\Delta H_f^\circ(B_2H_6) = +36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ¿ ΔS° ? → $\Delta G_f^\circ > +36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

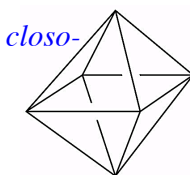
3

2. Clasificación de los boranos

6. Hidruros de Boro: Boranos

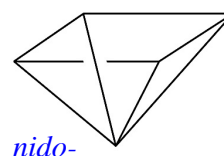
1.- *closo*-boranos:

- átomos de B forman un deltaedro cerrado
- fórmula general: $[B_nH_n]^{2-}$
 - ejemplo: $[B_6H_6]^{2-}$



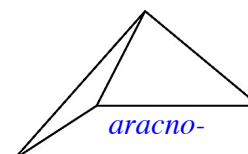
2.- *nido*-boranos:

- derivan de una estructura *closo*- en que se elimina el átomo de Boro con mayor índice de coordinación, dejando así una cara del poliedro abierta
- fórmula general: B_nH_{n+4} o $[B_nH_{n+3}]^-$
 - ejemplos: B_2H_6 , B_5H_9 , $[B_5H_8]^-$



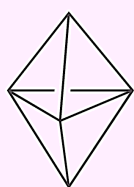
3.- *aracno*-boranos:

- derivan de una estructura *nido*- en que se ha eliminado un átomo de boro de la cara abierta
- fórmula general: B_nH_{n+6} o $[B_nH_{n+5}]^-$
 - ejemplos: B_4H_{10} , $[B_4H_9]^-$

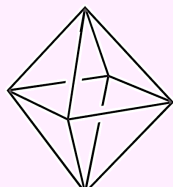


además hay familias de compuestos derivados: *carboranos* y *metalo-carboranos*

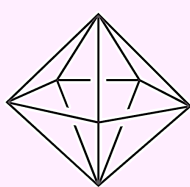
4



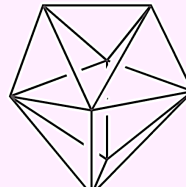
$n = 5$
Trigonal
bipyramid



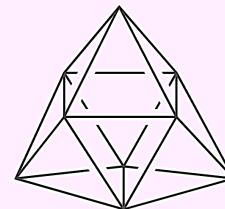
$n = 6$
Octahedron



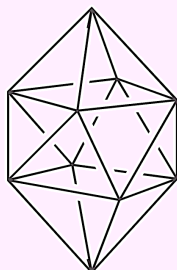
$n = 7$
Pentagonal
bipyramid



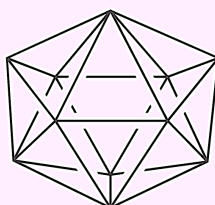
$n = 8$
Dodecahedron



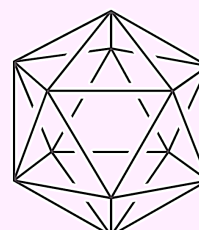
$n = 9$
Tricapped
trigonal prism



$n = 10$
Bicapped
square-antiprism



$n = 11$
Octadecahedron

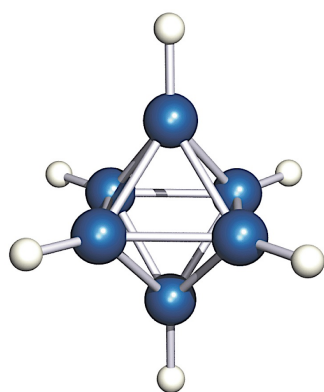


$n = 12$
Icosahedron

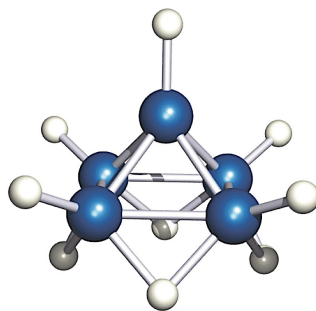
The deltahedral cages with 5 to 12 vertex which are the parent cages used in conjunction with Wade's rules to rationalize borane cluster structures

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4th ed, Pearson Ed. Ltd, 2012)

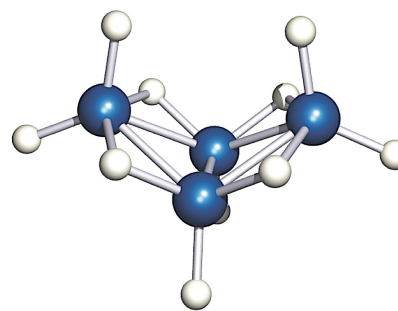
5



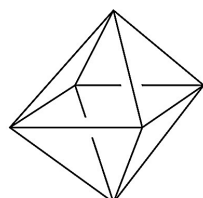
$[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$



B_5H_9

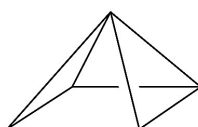


B_4H_{10}



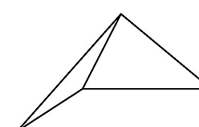
closo

Remove one
vertex
→



nido

Remove one
vertex
→

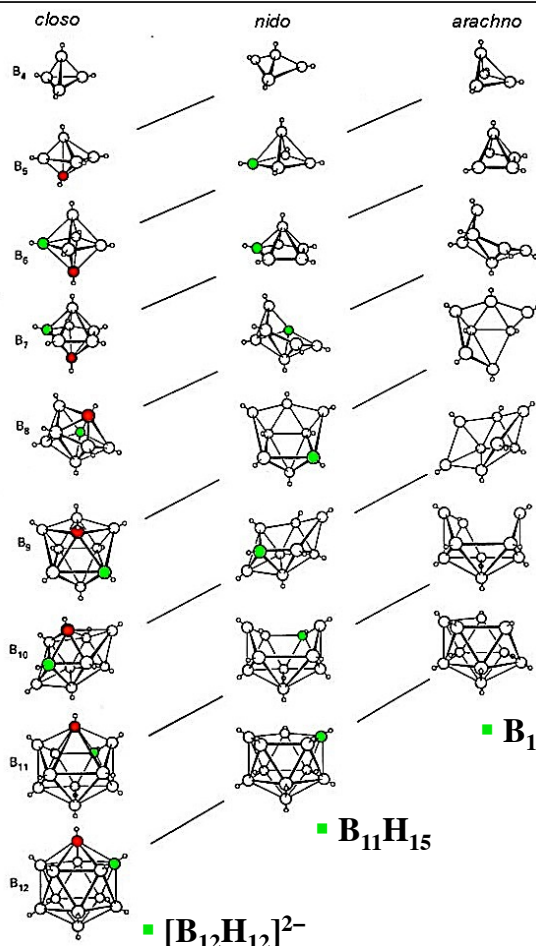


arachno

- a) The structure of $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$, B_5H_9 and B_4H_{10} ; colour code: B, blue; H, white.
b) Schematic representation of the derivation of *nido* and *arachno* cages from a parent *closo* deltahedral cage with $n = 6$.

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4th ed, Pearson Ed. Ltd, 2012)

6



Structural relationships of *closo*, *nido* and *arachno* boranes. Structural homologues are connected by the diagonal lines. (R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, 1976, **9**, 446)

The red boron atom is removed first, and the green atom is removed second.

(adaptada de: A. R. Barron, C. E. Hamilton, C. Smith, *Chemistry of the Main Group Elements*, Rice University, 2010)

4. ¿Cómo se nombran?

- $B_4H_{10} \rightarrow$ *aracno*-tetraborano(10)
- $B_{10}H_{14} \rightarrow$ *nido*-decaborano(14)
- $[B_{10}H_{10}]^{2-} \rightarrow$ *closo*-decahidrodecaborato(2-)



Closo ■ $[B_{12}H_{12}]^{2-} \rightarrow$ *closo*-dodecahidrododecaborato(2-)



Nido ■ $B_{11}H_{15} \rightarrow$ *nido*-undecaborano(15)



Arachno ■ $B_{10}H_{16} \rightarrow$ *aracno*-decaborano(16)

(adaptada de: K. Wade, *Nature Chemistry*, 2009, **1**, 92)

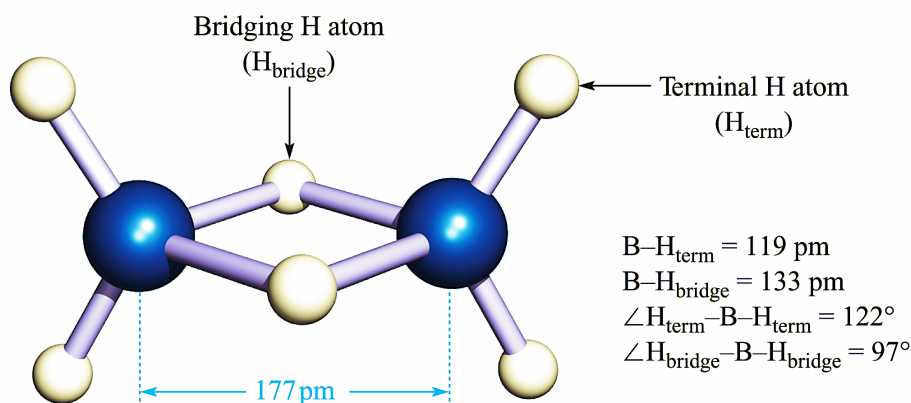
3. Enlace en los boranos

6. Hidruros de Boro: Boranos

• 1.- Diborano: gas tóxico, incoloro e inflamable

■ a) estructura:

- ¿geometría alrededor de los átomos de B? → **tetraédrica distorsionada**
- **unidos entre sí mediante dos puentes *hidrúricos***



enlace $B-H_{\text{terminal}}$ OE = 1
 enlace $B-H_{\text{puente}}$ más débil

The structure of B_2H_6 , determined by electron diffraction.

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4th ed, Pearson Ed. Ltd, 2012)

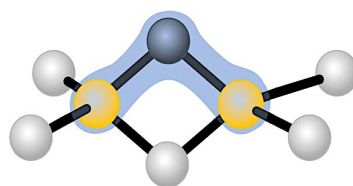
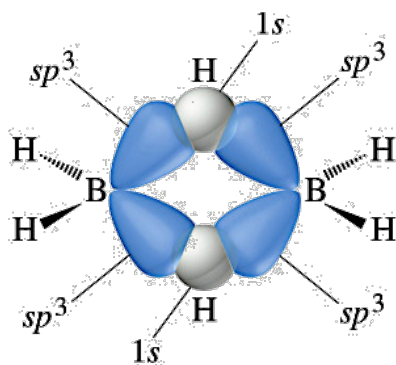
9

• 1.- Diborano

6. Hidruros de Boro: Boranos

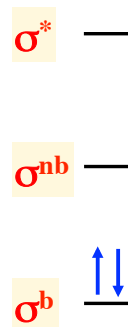
■ b) descripción del enlace → OM's localizados

- ¿hibridación del B? → **sp^3**
- cada átomo H terminal forma un enlace covalente *normal* $B-H_t$
- cada átomo B le queda “1/2” electrón y 1 orbital sp^3 para cada puente BHB
- el H puente dispone de 1 orbital 1s y 1 electrón
- enlace BHB: enlace 3 centros con 2 electrones → ¿OE $B-H_{\text{puente}}$? 0,5
- solapamiento de 3 OA's → ¿OM's? 3



6 Three-center bond

(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)



OM's implicados en el enlace 3c-2e

(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

10

• 1.- Diborano:

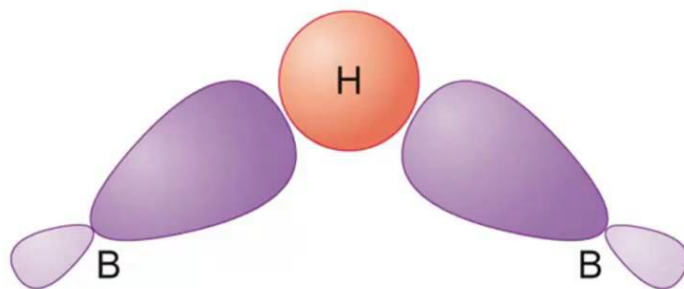
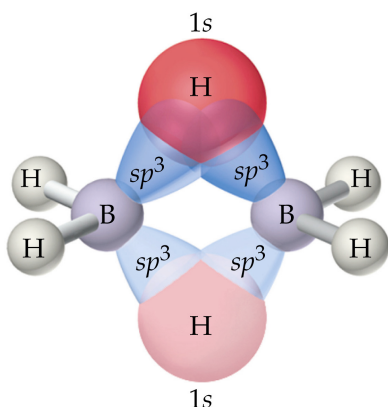
■ b) descripción del enlace → OM's localizados

– hibridación del B → sp^3

– formación del enlace tricéntrico BHB a partir del solapamiento de 3 OA's

» un orbital 1s del H y un orbital híbrido sp^3 de cada átomo de B

– los 3 OA's tienen energía similar y solapamiento espacial apreciable, pero sólo la combinación $\Psi(B1) + \Psi(B2)$ tiene la simetría correcta para combinar linealmente con $\Psi(H_{1s})$

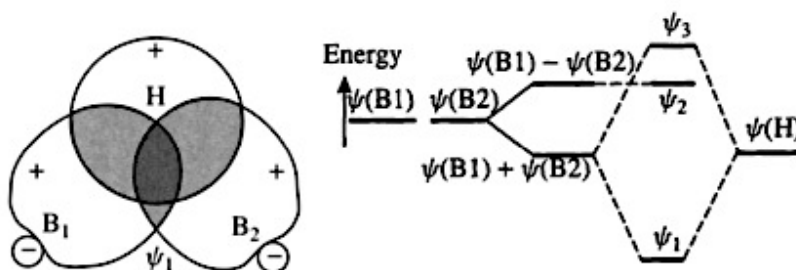


The in-phase combination of boron orbitals interacts with the hydrogen 1s orbital to generate a bonding molecular orbital

(de: A. Burrows, B_2H_6 bonding YouTube, Oxford Academic, 2013)

(adaptada de: J. McMurry, R.C. Fay, *Chemistry: Matter and Measurement*, 4th ed, Pearson, 2004)

11



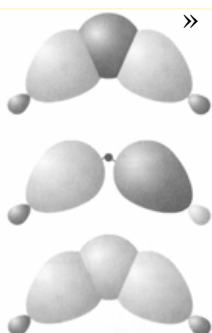
(de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998)

– los 3 OM's normalizados y ortogonales tienen la forma aproximada:

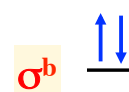
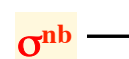
» σ^* (antienlazante): $\Psi_3 = \frac{1}{2}[\Psi(B1) + \Psi(B2)] - (1/\sqrt{2}) \Psi(H_{1s})$

» σ^{nb} (no-enlazante): $\Psi_2 = (1/\sqrt{2})[\Psi(B1) - \Psi(B2)]$

» σ^b (enlazante): $\Psi_1 = \frac{1}{2}[\Psi(B1) + \Psi(B2)] + (1/\sqrt{2}) \Psi(H_{1s})$



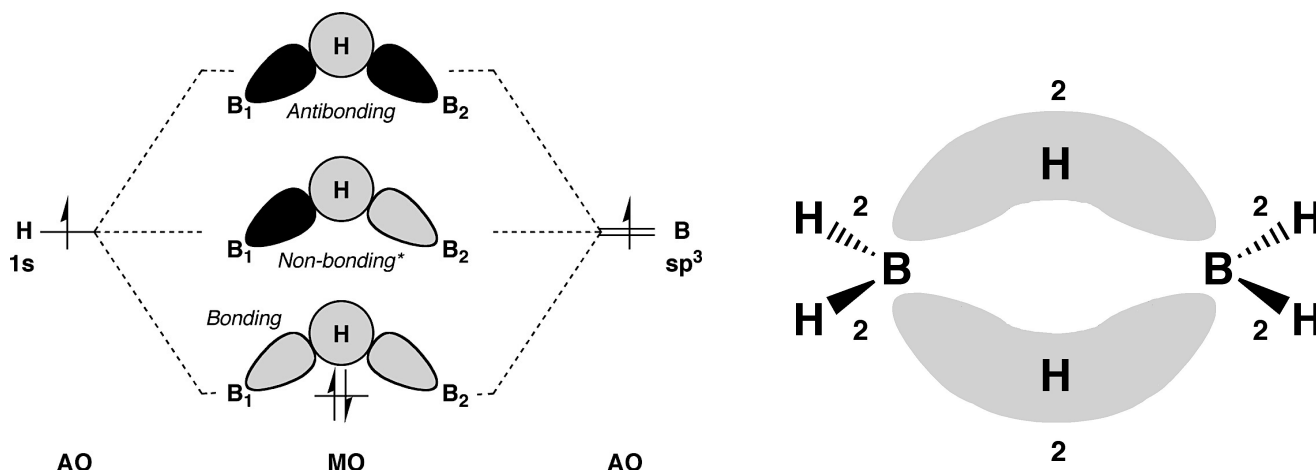
The molecular orbitals formed by two B orbitals and one H orbital on an atom lying between them, as in B_2H_6 . Two electrons occupy the bonding combination and hold all three atoms together



OM's implicados en el enlace 3c-2e

12

• 1.- Diborano:



(https://w.w.w.chem.ucla.edu/~cantril/30A_F05/Diborane.pdf)

• aplicaciones de los boranos

- aunque los boranos se consideraron como posibles combustibles de alta energía para cohetes (su combustión es muy exotérmica), *los óxidos de boro que se forman obstruyen los motores de los cohetes.*

13

3. Enlace en los boranos

• *closo*-hexahidroxaborato(2-), $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$

- cada átomo de boro está unido a un átomo de hidrógeno terminal y conectado a otros 4 átomos de boro

• *nido*-pentaborano(9) $[\text{B}_5\text{H}_9]$

- el átomo de boro apical (B1) está unido a un átomo de hidrógeno terminal y conectado con los 4 boros de la cara abierta
- cada átomo de boro de la cara abierta está unido a un átomo de hidrógeno terminal y además están unidos entre sí por puentes BHB

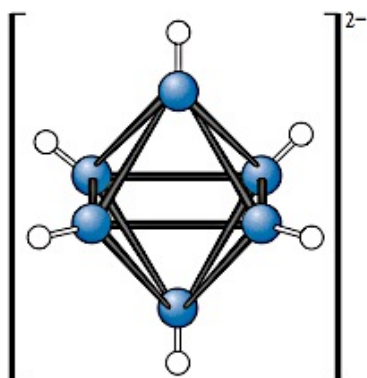


FIGURE 13.5 Structure of $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$.

(adaptadas de: G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 5th ed, W.H. Freeman and Co, 2010)

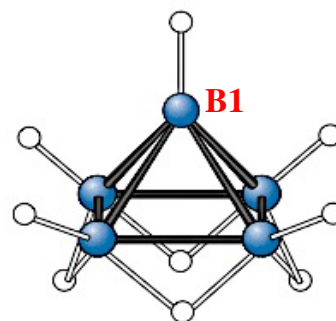


FIGURE 13.6 Structure of B_5H_9 .

14

3. Enlace en los boranos

6. Hidruros de Boro: Boranos

• *aracno*-tetraborano(10), B_4H_{10}

- deriva del *nido*-pentaborano(9) por eliminación de un boro de la cara abierta
- los 2 átomos de boro con conectividad B–B, [B(1) y B(2)] están unidos a un átomo de hidrógeno terminal
- los átomos de boro de la cara abierta B(3) B(4), vecinales al eliminado, están unidos a 2 átomos de hidrógeno terminales
 - y además están unidos a B(1) y B(2) por átomos de hidrógeno puente

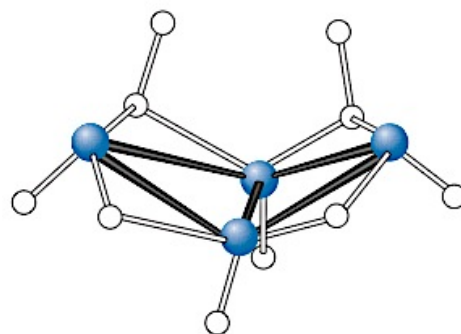
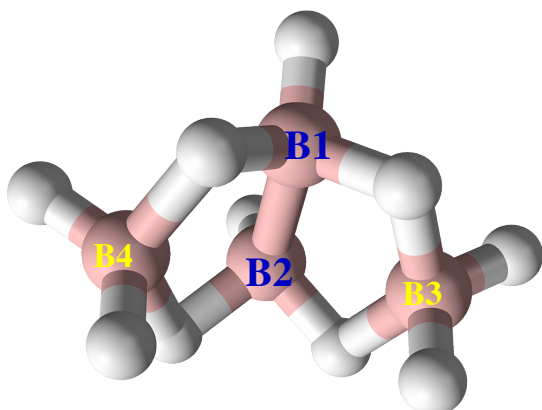


FIGURE 13.7 Structure of B_4H_{10} .

(adaptada de: G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 5th ed, W.H. Freeman and Co, 2010)

(adaptada de: A. R. Barron, C. E. Hamilton, C. Smith, *Chemistry of the Main Group Elements*, Rice University, 2010)

15

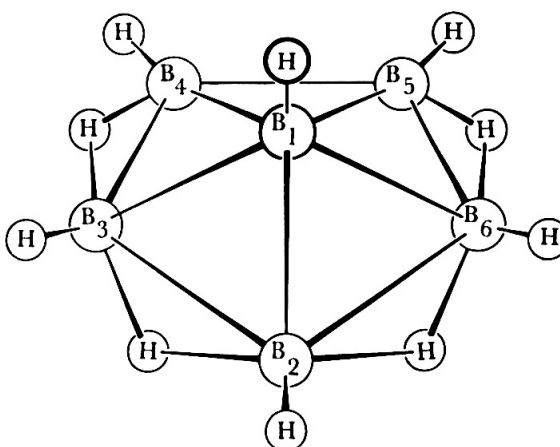
3. Enlace en los boranos

6. Hidruros de Boro: Boranos

• *nido*-hexaborano(10), B_6H_{10}

- deriva del *closo*-heptahidroheptaborato(2–), $[B_7H_7]^{2-}$ por eliminación de un boro apical
- el átomo de boro apical (B1) está unido a un átomo de hidrógeno terminal y conectado con los 5 boros de la cara abierta
- cada átomo de boro de la cara abierta está unido a un átomo de hidrógeno terminal y además están unidos entre sí por 4 puentes BHB, quedando una conectividad B–B (B4–B5)

(adaptada de: J. J. Lagowski, *Química Inorgánica Moderna*, Reverté, 1978)



16

- los boranos presentan átomos de hidrógeno con carga parcial negativa, $H^{\delta-}$
 - boro es menos electronegativo que hidrógeno
 - esta polaridad de enlace *inversa* hace que sean muy reactivos

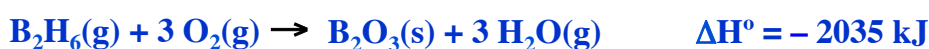
– diborano y la mayoría de los boranos neutros

» se inflaman en el aire

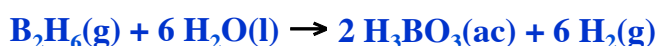
» explotan cuando se mezclan con O_2 puro

- **Diborano**

- a) reacción con dioxígeno → fuertemente exotérmica



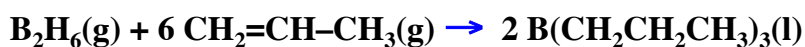
- b) reacción con H_2O → fuertemente exotérmica



– la hidrólisis ocurre incluso con trazas de humedad

- c) diborano: reactivo importante en síntesis orgánica

– reacción con hidrocarburos insaturados → *reacción de hidrobtoración*



– el *alquilborano* obtenido puede reaccionar:

» con ácido carboxílico → se obtiene el hidrocarburo saturado, $CH_3CH_2CH_3$

» con peróxido de hidrógeno → el alcohol, $CH_3CH_2CH_2OH$

» con ácido crómico → cetona o ácido carboxílico

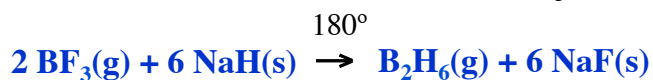
– la hidrobtoración es una ruta sintética orgánica preferida por ...

» la adición de hidruro inicial se consigue en condiciones suaves

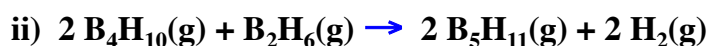
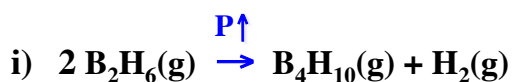
» se pueden obtener gran variedad de productos

• 1.- Diborano

- se obtienen ~ 200 T/año
- gas tóxico e incoloro
- síntesis industrial → reacción de BF_3 con NaH

• 2.- Boranos superiores (*Complementario*)

- la mayoría se sintetizan a partir del diborano
- síntesis B_4H_{10} y B_5H_{11}
 - i) B_4H_{10} → condensación de dos moléculas de diborano
 - ii) B_5H_{11} → reacción de B_4H_{10} con diborano

• NaBH_4

- se obtienen ~ 2000 T/año
- se utiliza ampliamente como reductor suave, particularmente en QO
 - se usa para reducir aldehídos a alcoholes primarios
 - » $\text{R-CHO} \rightarrow \text{R-CH}_2\text{OH}$
 - y cetonas a alcoholes secundarios
 - » $\text{R-CO-R}' \rightarrow \text{R-CHOH-R}'$
 - sin afectar a otros grupos funcionales como el grupo carboxílico
- NaBH_4 presenta la estructura tipo NaCl , donde los aniones BH_4^- ocupan las posiciones de los cloruros
- síntesis → reacción de B_2H_6 con NaH

$$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 2 \text{NaH}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{NaBH}_4(\text{s})$$
- el anión BH_4^- es cinéticamente estable en disolución acuosa y se puede recrystalizar en agua fría como sal sódica, NaBH_4