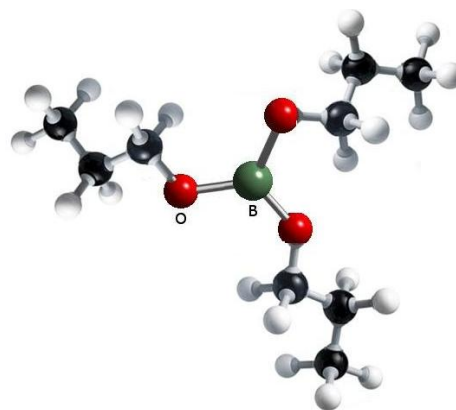


Παρασκευή Τριαλκοξυβορανίων



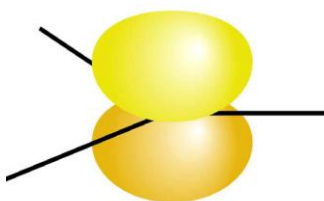
Παρασκευή των Τριαλκοξυβορανίων

Μέρος Α: Παρασκευή του τρι-η-προπυλοξυβορανίου

Μέρος Β: Παρασκευή του πολυ(βινυλαλκοολο)-βορικού
συμπολυμερούς

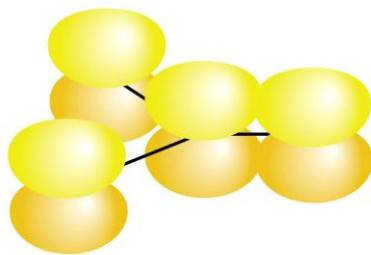
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το βόριο ($B: 1s^2, 2s^2, 2p^1$), στις τρις-ενταγμένες ενώσεις του, για τη δημιουργία δεσμών χρησιμοποιεί 3 sp^2 υβριδισμένα ατομικά τροχιακά. Οι ενώσεις αυτές θεωρούνται οξέα κατά Lewis, καθώς διαθέτουν κενό p τροχιακό, κάθετο στο επίπεδο του μορίου, το οποίο μπορεί να δεχτεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων από μια βάση κατά Lewis, εικόνα 1.



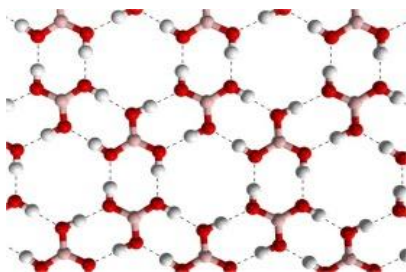
Εικόνα 1: οξύτητα τρις-ενταγμένων ενώσεων Β

Η οξύτητα Lewis όμως μπορεί να μειωθεί αν δίπλα στο Β υπάρχουν άτομα πχ, αλογόνα, οξυγόνο, που διαθέτουν μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων, σχηματίζοντας π-δεσμό επαναφοράς, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



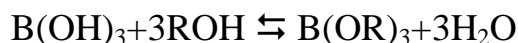
Εικόνα 2: σχηματισμός π-δεσμού επαναφοράς

Το βορικό οξύ (εικόνα 3) είναι ένα ασθενές οξύ.

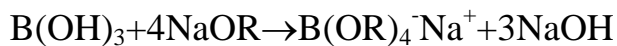


Εικόνα 3: Δομή B(OH)_3 , δημιουργία δεσμών υδρογόνου

Αντιδρά με οργανικές αλκοόλες και δίνει τριαλκοξυβοράνια ή εστέρες του βορικού οξέος, όπως αλλιώς ονομάζονται.



Επιπλέον το βορικό οξύ αντιδρά με αλκοξειδία μετάλλων παράγοντας τετραλκυλοβορικά ανιόντα (σε βασικές συνθήκες):



Τα τριαλκοξυβοράνια χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στη βιομηχανία σε τομείς όπως:

Φωτογραφία: Μίγματα του Ti(IV) , τριαλκοξυβορανίου και πολυ-βινυλαλκοόλης δημιουργούν φωτοευαίσθητα διαλύματα. Το διάλυμα αρχικά απορροφά οξυγόνο και υφίσταται φωτοαναγωγή, σχηματίζοντας ένα βαθύ μπλε σύμπλοκο Ti(III) το οποίο επαναοξειδώνεται με την παρουσία του αέρα, για να σχηματίσει άχρωμο Ti(IV)

Χημεία πολυμερών: Τα τριαλκοξυβοράνια χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε συνδυασμό με το καταλυτικό σύστημα Ziegler-Natta, $TiCl_3$ και $(CH_3CH_2)_3Al$ ως καταλύτες πολυμερισμού για διάφορες ολεφίνες. Ακόμα, τα τριαλκοξυβοράνια μπορούν να ενσωματωθούν σε πολυμερή με πολυ-βινυλαλκοόλη ή σιλοξάνια.

Βιοχημεία: Τα κατώτερα τριαλκοξυβοράνια χρησιμοποιούνται ως στείρωτικά για διάφορα είδη εντόμων, επιδρώντας στο ρυθμό των γεννήσεων. Μύγες που έχουν πάρει σαν τροφή τριαλκοξυβοράνια αναπαράγονται με ρυθμό 1% του κανονικού. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται και στις φυτείες ως ρυθμιστές ανάπτυξης των φυτών.

Γυαλιά και υαλοβερνίκωση: Γυάλινες επιφάνειες που έχουν επεξεργαστεί με βουτοξειδίο του αλουμινίου, τετραλκοξυτιτάνιο(IV) και τριαλκοξυβοράνια παρουσιάζουν στιλπνότητα που είναι αδιαπέραστη από αλκαλικές ενώσεις. Επιπλέον οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται και για επικάλυψη φθορίζουσών λαμπών.

Τα τριαλκοξυβοράνια είναι ενώσεις βορίου σταθερές στον αέρα, μολονότι τα κατώτερα μέλη της σειράς είναι επιρρεπή στην υδρόλυση, με επανασχηματισμό βορικού οξέος. Ο δεσμός B-O είναι εξαιρετικά σταθερός καθώς τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων των ατόμων του οξυγόνου μπορούν να δοθούν για να συμπληρώσουν το άδειο p τροχιακό του βορίου, μειώνοντας δραστικά την κατά Lewis οξύτητα της ένωσης, όπως έχουμε ήδη αναφέρει.

Προϋπάρχουσα γνώση

Αντιδράσεις οξέων – βάσεων Lewis

Αζεοτροπικά μίγματα

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υποδείξεις για την ασφάλεια στο εργαστήριο

Βορικό οξύ (CASNo 10043-35-3): Η ένωση αυτή γενικά δεν θεωρείται επικίνδυνη, είναι όμως τοξική σε περίπτωση κατάποσης. Πιθανώς τοξικό προϊόν

αναπαραγωγής για τον άνθρωπο. Μπορεί να βλάψει το έμβρυο.

η-προπανάλη (CASNo 71-23-8): Υγρό και ατμοί πολύ εύφλεκτα. Προκαλεί σοβαρή οφθαλμική βλάβη. Μπορεί να προκαλέσει υπνηλία ή ζάλη. Μακριά από θερμότητα, θερμές επιφάνειες, σπινθήρες, γυμνή φλόγα και άλλες πηγές ανάφλεξης.

Τολουόλιο (CASNo 108-88-3): Υγρό και ατμοί πολύ εύφλεκτα. Μπορεί να προκαλέσει θάνατο σε περίπτωση κατάποσης και διείσδυσης στις αναπνευστικές οδούς. Προκαλεί ερεθισμό του δέρματος. Μπορεί να προκαλέσει υπνηλία ή ζάλη. Ύποπτο για πρόκληση βλάβης στο έμβρυο. Μπορεί να προκαλέσει βλάβες στα όργανα ύστερα από παρατεταμένη ή επανειλημμένη έκθεση.

Πολυ(βινυλαλκοόλη) (CASNo 9002-89-5): Η ένωση αυτή γενικά δεν θεωρείται επικίνδυνη, Παρ' όλα αυτά όμως πρέπει να τηρούνται οι κανόνες ασφαλείας.

Χημικά δεδομένα

Ένωση	M.B.	Ποσότητα	mmol	σ.τ. (°C)	σ.ζ.	Πυκνότητα
B(OH) ₃	61.83	3g	48.6	171	300 ^a	2.46
Προπανάλη	60.10	12ml	160.5	-127	97	0.804

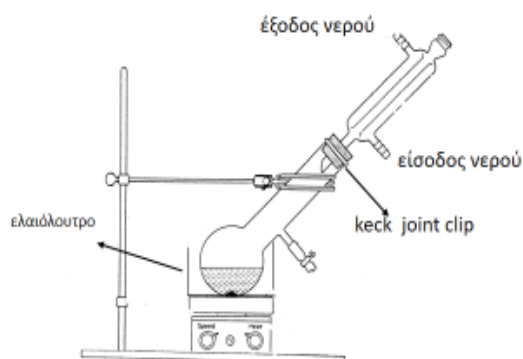
a: αποσυντίθενται

Μέρος Α: Παρασκευή του τρι-η-προπυλοξυβορανίου

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τοποθετείστε 3g (48.6mmol) βορικού οξέος σε μια σφαιρική εσφυρισμένη φιάλη με πλάγιο σωλήνα, στην οποία έχετε τοποθετήσει μαγνήτη ανάδευσης. Χρησιμοποιώντας ογκομετρικό κύλινδρο προσθέστε 12ml (160,5mmol) η-προπανάλης (χωρίς υγρασία) και 8ml τολουόλιο. Το τελευταίο σχηματίζει αζεοτροπικό μίγμα ελαχίστου με το νερό μεταφέροντας το στον πλευρικό σωλήνα. Το αζεοτροπικό μίγμα τολουολίου /νερού έχει σύσταση 20,2% H₂O / 79,8% τολουόλιο και σημείο βρασμού 84,1^oC. Συνδέστε στο πλευρικό σωλήνα της φιάλης ένα μικρό τμήμα σωλήνα σιλικόνης που φέρει στο άκρο του τσιμπίδα ή στρόφιγγα. Προσαρμόστε ψυκτήρα νερού στο εσμύρισμα της φιάλης. Η φιάλη βυθίζεται σε ελαιόλουτρο και τοποθετείται με τέτοιο τρόπο, ώστε ο πλευρικός

σωλήνας να κατευθύνεται προς τα κάτω, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.



Εικόνα 4: συσκευή αντίδρασης

Θερμάνετε το σύστημα υπό συνεχή ανάδευση μέχρις ότου αρχίσει να βράζει το διάλυμα. Το αζεοτροπικό μίγμα τολουολίου / νερού μεταφέρεται στον πλευρικό σωλήνα. Το νερό λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητάς του, σε σχέση με το τολουόλιο, εισέρχεται με την μορφή σταγόνων στο κατώτερο μέρος του πλάγιου σωλήνα. Έτσι το νερό απομακρύνεται από το σύστημα της αντίδρασης, αυξάνοντας τελικά την απόδοσή της. Αντίθετα το τολουόλιο συμπυκνώνεται στο άκρο του ψυκτήρα και επανέρχεται στο σύστημα.

Συνεχίστε το βρασμό μέχρις ότου η ποσότητα του νερού στον πλευρικό σωλήνα δεν αυξάνεται πια (περίπου μια ώρα). Ίσως χρειαστεί να απομακρύνετε, κατά διαστήματα, το νερό από τον πλευρικό σωλήνα. Μόλις σταματήσει η παραγωγή νερού, απομακρύνετε το νερό από τον πλευρικό σωλήνα, σταματήστε τη θέρμανση.

Αποσυνδέστε τον ψυκτήρα και μεταφέρετε, χρησιμοποιώντας μια πιπέτα pasteur, το διάλυμα που απέμεινε σε μια σφαιρική εσφυρισμένη φιάλη των 100ml, στην οποία έχετε τοποθετήσει μαγνήτη ανάδευσης. Προσαρμόστε συσκευή απόσταξης που φέρει θερμόμετρο.

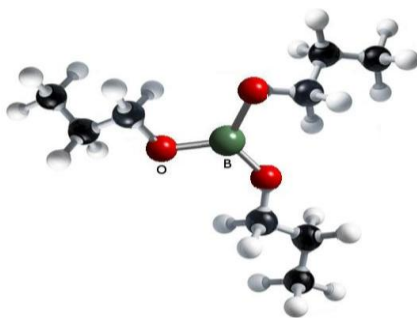
Απομόνωση προϊόντος

Αρχίστε να θερμαίνετε το διάλυμα. Συλλέξτε το υγρό που αποστάζει σε θερμοκρασία μέχρι 120°C (τολουόλιο που πιθανώς απέμεινε και προπανόλη). Σταματήστε τη θέρμανση και αφήστε τη φιάλη να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου.

Τα απόβλητα της απόσταξης, ότι έχει αποστάξει μέχρι τους 120^ο C, μεταφέρονται σε δοχείο οργανικών μη χλωριωμένων αποβλήτων.

Καθαρισμός του προϊόντος

Το τρι-η-προπυλοξυβοράνιο, εικόνα 5, μπορεί να καθαριστεί συνεχίζοντας την απόσταξη του προηγούμενου σταδίου, συλλέγοντας το προϊόν που αποστάζει μεταξύ των 175 και 185^ο C. Συνήθως κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής λαμβάνει χώρα μερική αποσύνθεση του εστέρα με αποτέλεσμα να έχουμε χαμηλό ποσοστό απόδοσης. Εναλλακτικά, ο εστέρας μπορεί να υποστεί απόσταξη σε μειωμένη πίεση, υπό κενό 100torr περίπου και να έχουμε μεγαλύτερη απόδοση.



Εικόνα 5: δομή τρι-η-προπυλοξυβορανίου

Μέρος Β: Παρασκευή του πολυ(βινυλαλκοολο)-βορικού συμπολυμερούς

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σε ένα μικρό ποτήρι βρασμού παρασκευάστε διάλυμα του τρι-προπυλοξυβορανίου 4% κατά βάρος (περίπου), διαλύοντας 200μl βορανίου σε 5ml νερού (χρησιμοποιείστε τελείως στεγνό σιφώνιο).

Εναλλακτικά διαλύστε 200mg βορικού οξέος σε 5ml νερό.

Σε ξεχωριστό ποτήρι βρασμού των 100ml, παρασκευάστε διάλυμα πολυ(βινυλαλκοόλης) 4% κατά βάρος, διαλύοντας σταδιακά, αργά και υπό ανάδευση, 1.2g πολυ(βινυλαλκοόλης) σε 30ml νερό, το οποίο έχετε βράσει. Αφήστε το διάλυμα να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου. Εάν θέλετε, προσθέστε μερικές σταγόνες διαλύματος φαινολοφθαλεΐνης. Η φαινολοφθαλεΐνη χρησιμοποιείται ως δείκτης βάσης.

Προσθέστε στο διάλυμα της πολυ(βινυλαλκοόλης) το διάλυμα του βορικού οξέος. Ανακατέψτε το νέο σας διάλυμα με μια γυάλινη ράβδο. Προσθέστε στάγδην, χρησιμοποιώντας πιπέτα pasteur, διάλυμα NaOH 6M. Αποτέλεσμα της προσθήκης είναι η δημιουργία ενός γλοιώδους πολυμερούς. Προσθέστε τόση ποσότητα NaOH, όσο σκληρό θέλετε να γίνει το πολυμερές (όχι περισσότερο από 1.5ml).

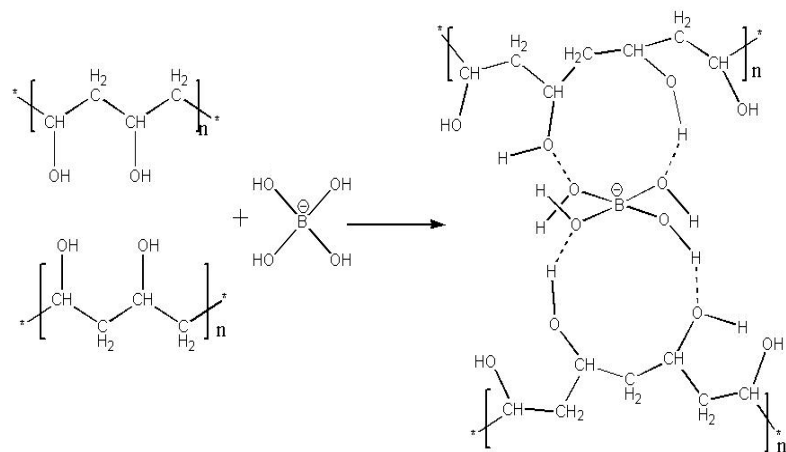


Εικόνα 6: Πολυμερές μετά την προσθήκη μερικών σταγόνων NaOH



Εικόνα 7: Πολυμερές μετά την προσθήκη επιπλέον σταγόνων NaOH.

Η αντίδραση σχηματισμού και δομή του πολυμερούς φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βασική βιβλιογραφία:

Shriver & Atkins, 2010, *Inorganic Chemistry*, fifth edition, Oxford University Press, pp. 131- 134, 325-348

Κεφάλαιο « Acids and bases », υποκεφάλαιο « Group characteristics of Lewis acids - Group 13 Lewis acids» σελ. 131- 134,

Κεφάλαιο « The Group 13 elements» σελ. 325-348.

Επιπλέον βιβλιογραφία:

Κατάκης, Δ., Μεθενίτης, Κ., Μητσοπούλου, Χ., Πνευματικάκης, Γ., 2002, *Ανόργανη Χημεία. Τα στοιχεία*, Αθήνα, Παπαζήση

Butler, Harrod, 1989, *Ανόργανη Χημεία. Αρχές και εφαρμογές*, μετ., Κουτσολέλος, Α., Αθήνα, Κωσταράκη

Huheey, J., 1993, *Ανόργανη Χημεία. Αρχές δομής και δραστηριότητα*, μετ., Χατζηλιάδης, Ν., Καμπανός, Θ., Περλεπές, Σ., 3η έκδοση, Αθήνα, Ίων

C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, 2012, *Inorganic Chemistry*, Fourth edition, Pearson Education

Zvi Szafran, Ronald M. Pike, Mono Singh, 1991, *Microscale Inorganic Chemistry: A Comprehensive Laboratory Experience*, Department of Chemistry Merrimack College, Wiley

Η χημική ένωση του μίνα. Βορικό οξύ και βορικά άλατα

http://195.134.76.37/chemicals/chem_H3BO3.htm