



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«МИРЭА - Российский технологический университет»
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

кафедра химии и технологии элементоорганических
соединений имени Андрианова К.А.

Борорганические соединения и их применение

Выполнили студенты группы ХЕМО-01-17:

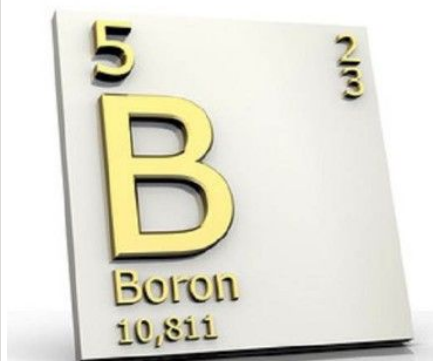
Аванесян Анита

Аксёнова Елизавета

Заварзина Мария

Мадоян Анаит

Маполис Анастасия



Бор



Бор (B, лат. borum) — химический элемент 13-й группы, второго периода периодической системы (по устаревшей короткой форме периодической системы принадлежит к главной подгруппе III группы, или к группе IIIA) с атомным номером 5. Бесцветное, серое или красное кристаллическое либо тёмное аморфное вещество.

Нахождение в природе

Среднее содержание бора в земной коре составляет 4 г/т. Несмотря на это, известно около 100 собственных минералов бора; в «чужих» минералах он почти не встречается.

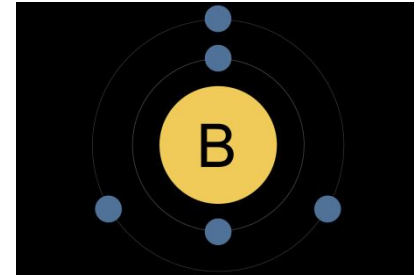


Основные минеральные формы бора:

- Боросиликаты: датолит CaBSiO_4OH , данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
- Бораты: бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ашарит $\text{MgBO}_2(\text{OH})$, гидроборацит $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, иниоит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, калиборит $\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
- Крупнейшее месторождение России находится в Дальнегорске (Приморье). Оно относится к боросиликатному типу. В этом одном компактном месторождении сосредоточено не менее 3 % всех мировых запасов бора.



Физические свойства



- Бор расположен во втором периоде, значит, он имеет две оболочки, одна из которых внешняя, содержащая валентные электроны. Атом бора имеет положительно заряженное ядро (+5), в котором имеется 5 протонов и 5 нейтронов (разница между атомным весом и порядковым номером). По орбитам вокруг ядра движутся 5 электронов.
- Чистый кристаллический Бор имеет плотность 2,3 г/см³, температуру плавления 2030°С, температуру кипения 3860°С; твердость Бора по минералогической шкале 9, микротвердость 34 Гн/м² (3400 кгс/мм²).
- Кристаллический Бор - полупроводник. В обычных условиях он проводит электрический ток плохо. При нагревании до 800°С электрическая проводимость Бора увеличивается на несколько порядков.

Химические свойства



- Химически Бор при обычных условиях довольно инертен.
- С повышением температуры активность Бора возрастает, и он соединяется с кислородом, серой, галогенами.

При нагревании на воздухе до 700°C Бор горит красноватым пламенем, образуя борный ангидрид B_2O_3 - бесцветную стекловидную массу. При нагревании выше 900°C Бор с азотом образует нитрид бора BN , при нагревании с углем - карбид бора B_4C_3 , с металлами - бориды.

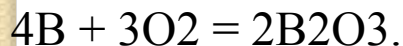


Химические свойства

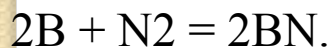
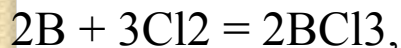
- **1. Взаимодействие с фтором**



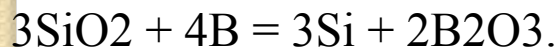
- **2. Взаимодействие с кислородом при 750 °С**



- **3. Взаимодействие с другими неметаллами при температуре выше 1200°С**



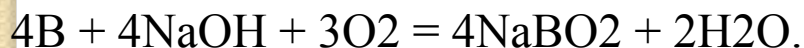
- **4. Восстановительные свойства (при сильном нагревании реагирует с устойчивыми оксидами)**



- **5. Взаимодействие с кислотами (аморфный бор окисляется горячими концентрированными растворами азотной, серной кислот и царской водкой)**



- **6. Взаимодействие со щелочами**



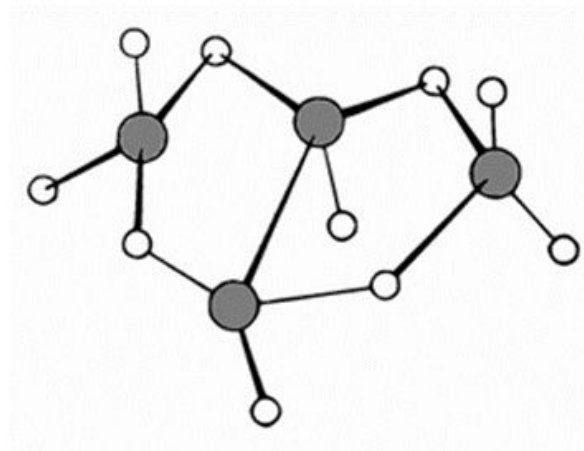
Основные классы соединений бора

Бороводороды и борорганические соединения— соединения бора, углерода и некоторых других элементов. Такими элементами могут быть водород, галогены, сера, азот и тд.

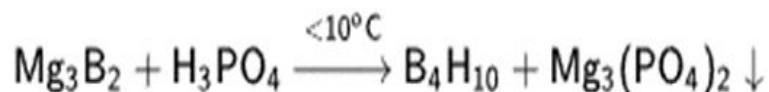
Из ряда этих соединений можно выделить конкретных представителей, таких как:

- Тетраборан
- Пентаборан
- Борная кислота
- Карбораны

Тетраборан

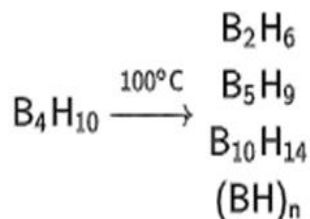


● Получение:

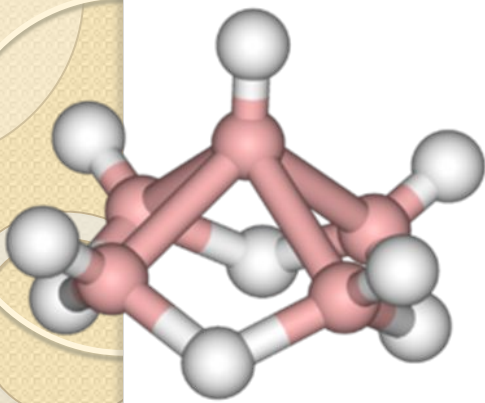


● Химические свойства:

1.

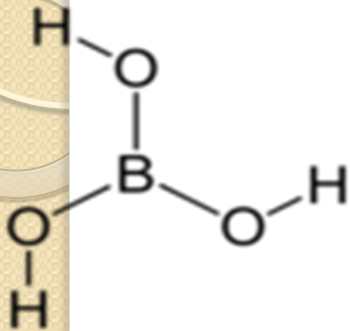


Пентаборан

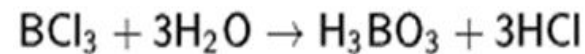
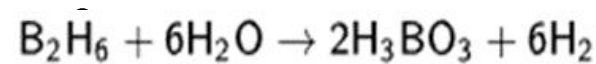


- Пентаборан - химическое соединение, которое рассматривалось военными 1950-х годов в США и СССР, в качестве перспективного ракетного/самолетного топлива, называемого также «экзотическим горючим». Молекула состоит из пяти атомов бора и девяти атомов водорода (B_5H_9) и является одним из бороводородов.
- В обычных условиях имеет вид бесцветной жидкости с едким чесночно-ацетонным запахом, которая экзотермично реагирует с водой при температуре выше $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в виде образовавшихся паров — с воздухом. Точка замерзания составляет $-46,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, кипения $60,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, молярная масса $63,13\text{ г/моль}$ и обладает низкой плотностью $0,618\text{ г/мл}$. Из-за того, что пламя борных соединений имеет характерный зелёный цвет, в США пентаборан имеет неформальное имя «Зеленый дракон»

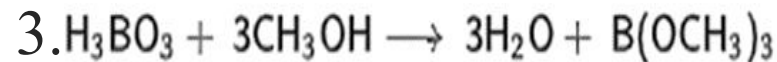
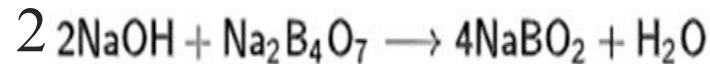
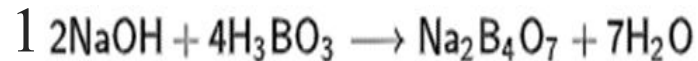
Борная кислота



- Получение: $1 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}$



- Свойства: $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}[\text{B}(\text{OH})_4]$



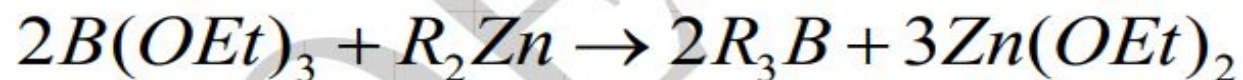
- Применение: борное удобрение, в медицине, фотографии, пищевой промышленности, ювелирном деле, литейном производстве, в производстве керамики и тд.



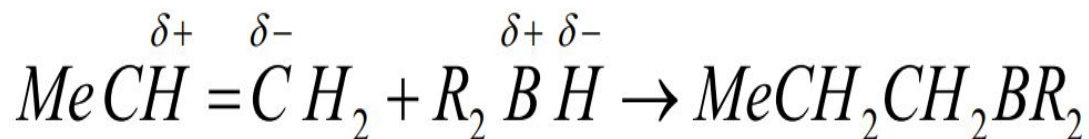
Борорганические соединения

- Получение:

- 1. Реакция Франклада, 1859 год.

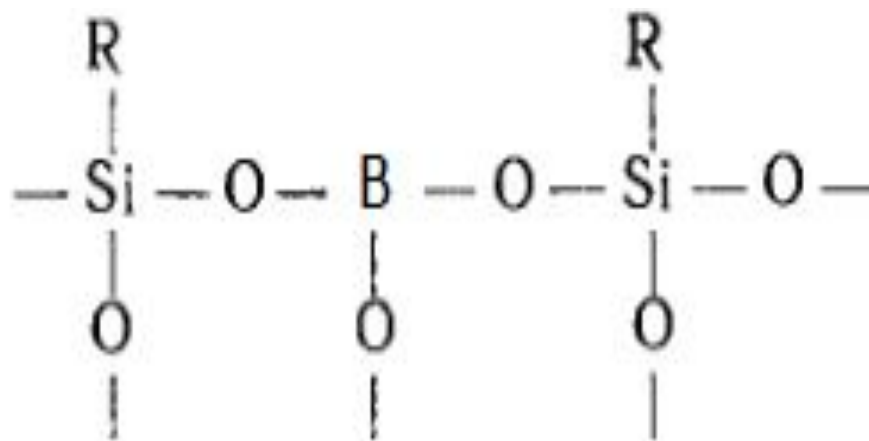


- 2. Гидроборирование.



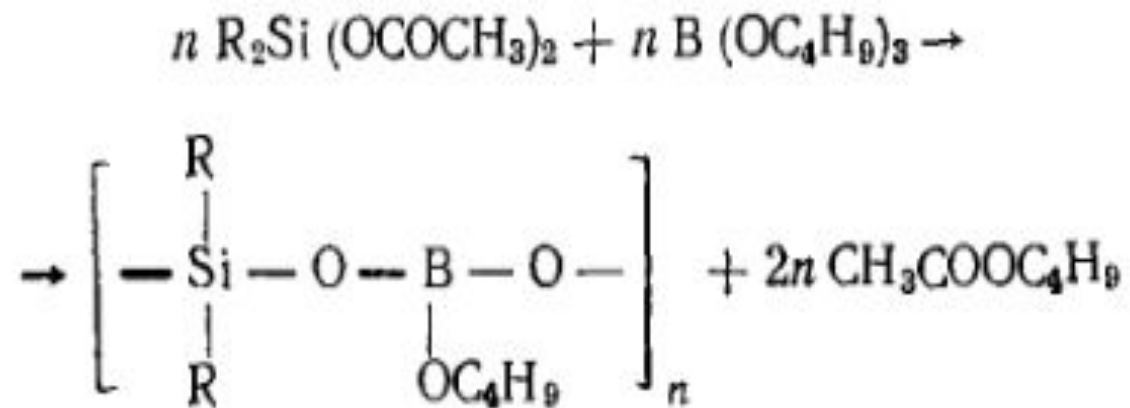
Полибороорганосилоксаны

Полимерные соединения данного класса имеют вид:



Получение полибороорганосилоксанов

Реакция алкил- или арилацетоксисиланов с бутиловым эфиром борной кислоты:



Практическое применение

- Гибридные покрытия
- Безгалогенные антипирены
- Прекурсоры для керамики и высокотемпературные клеи
- Модифицирование жидких каучуков

Карборановая система $C_2B_{10}H_{12}$

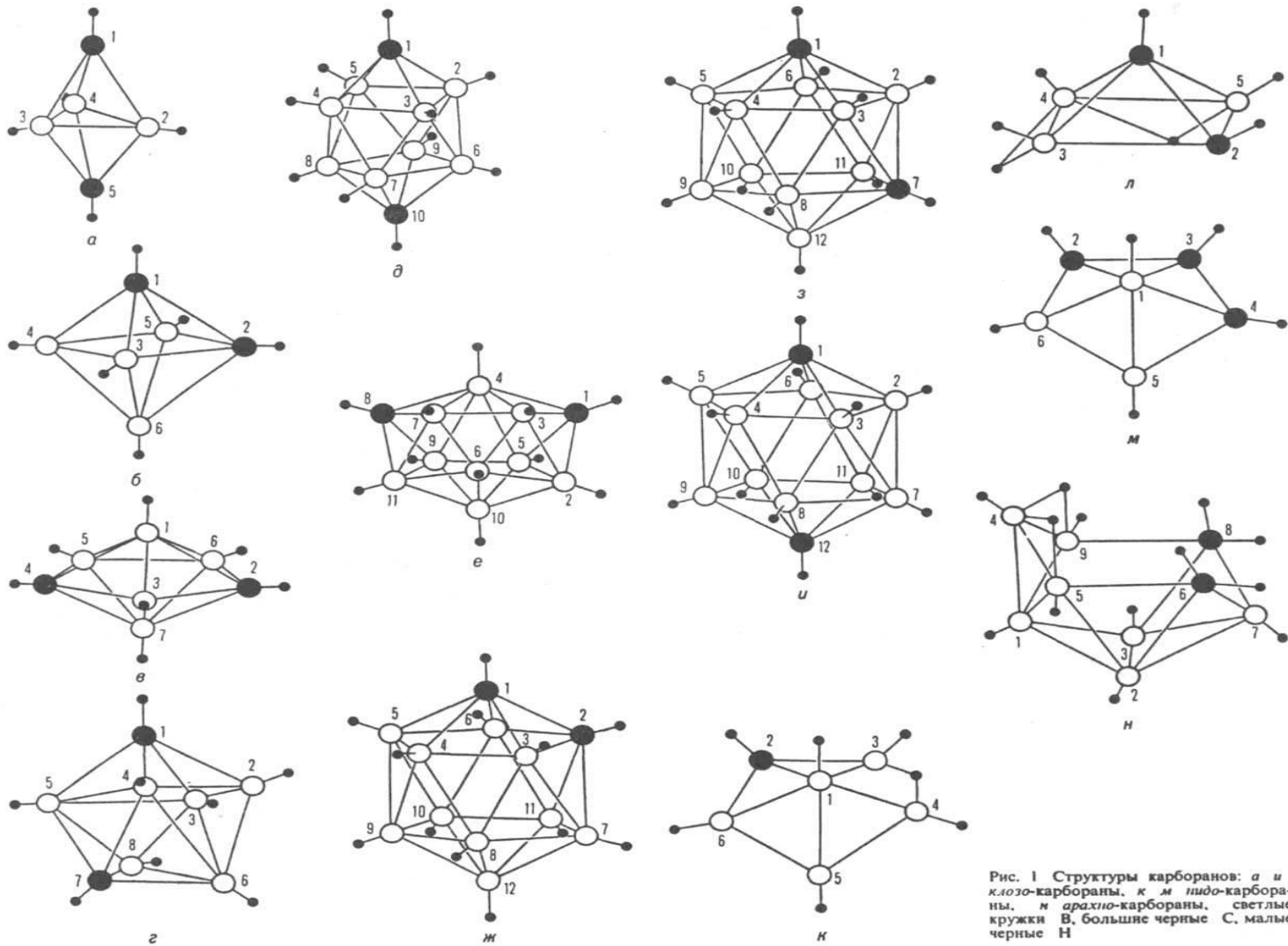
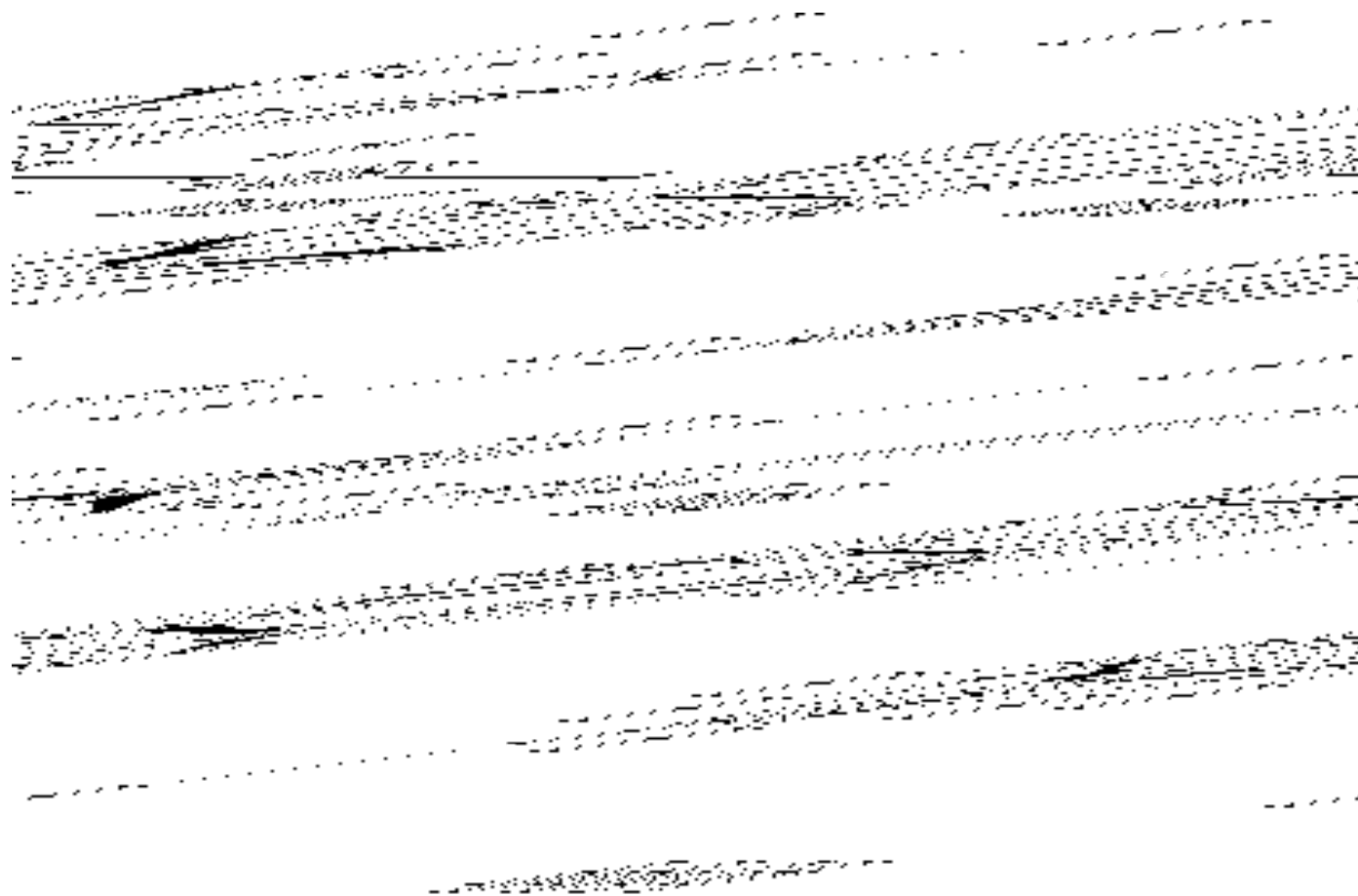
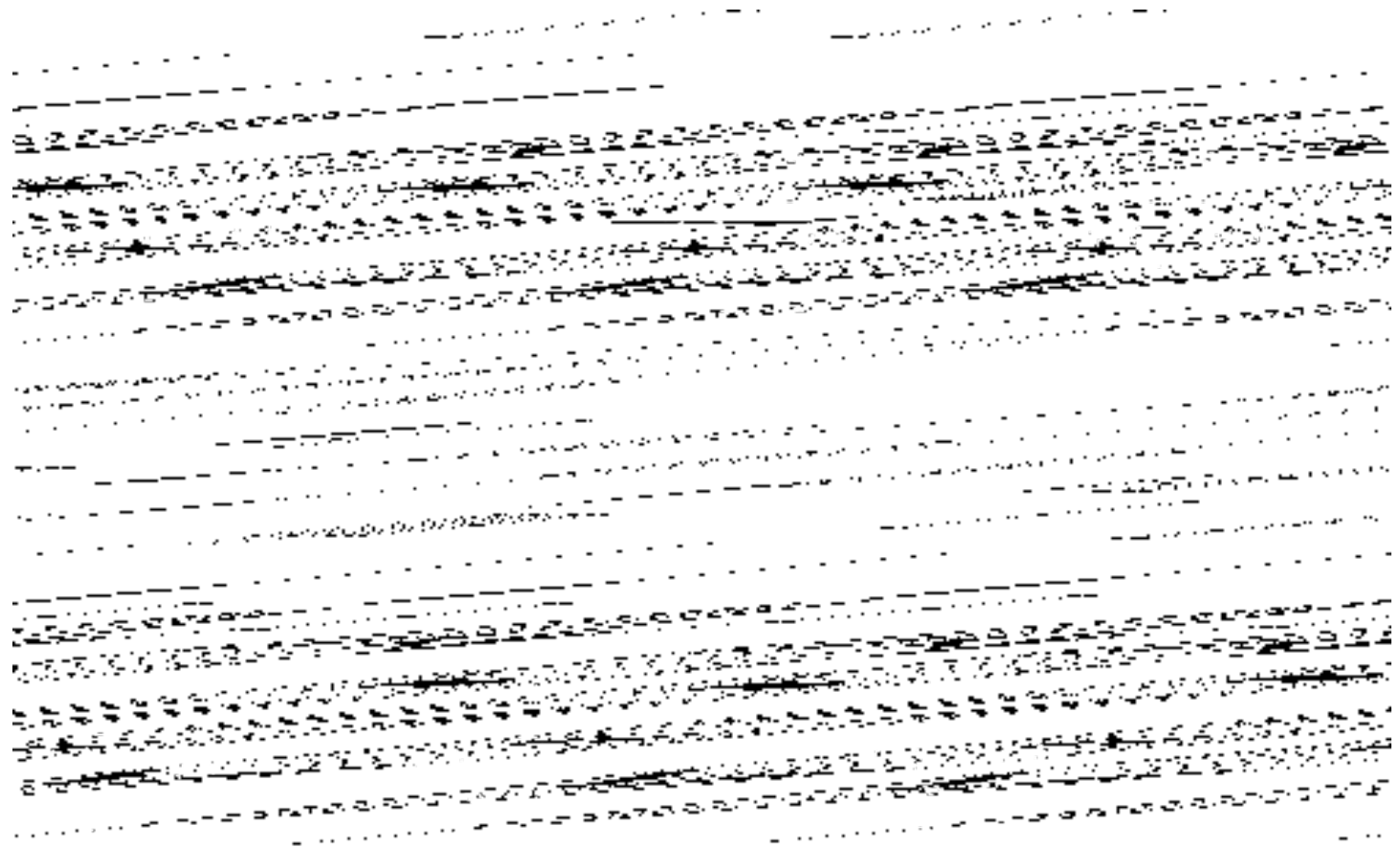


Рис. 1 Структуры карборанов: а и клозо-карбораны, к м нидо-карбораны, н арахно-карбораны, светлые кружки В, большие черные С, малые черные Н

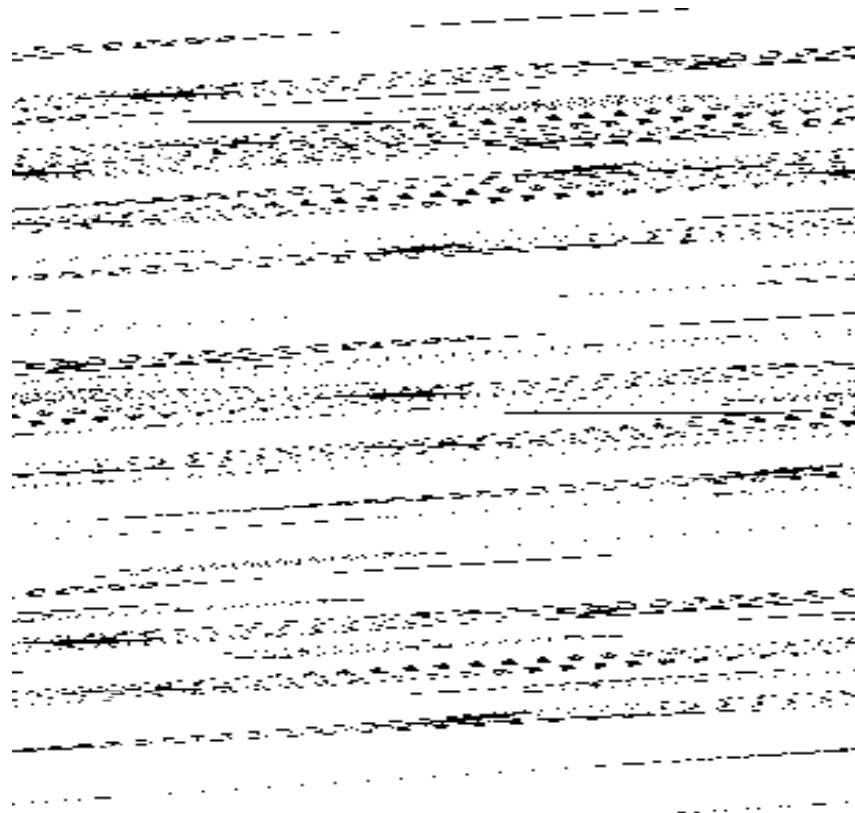
Получение



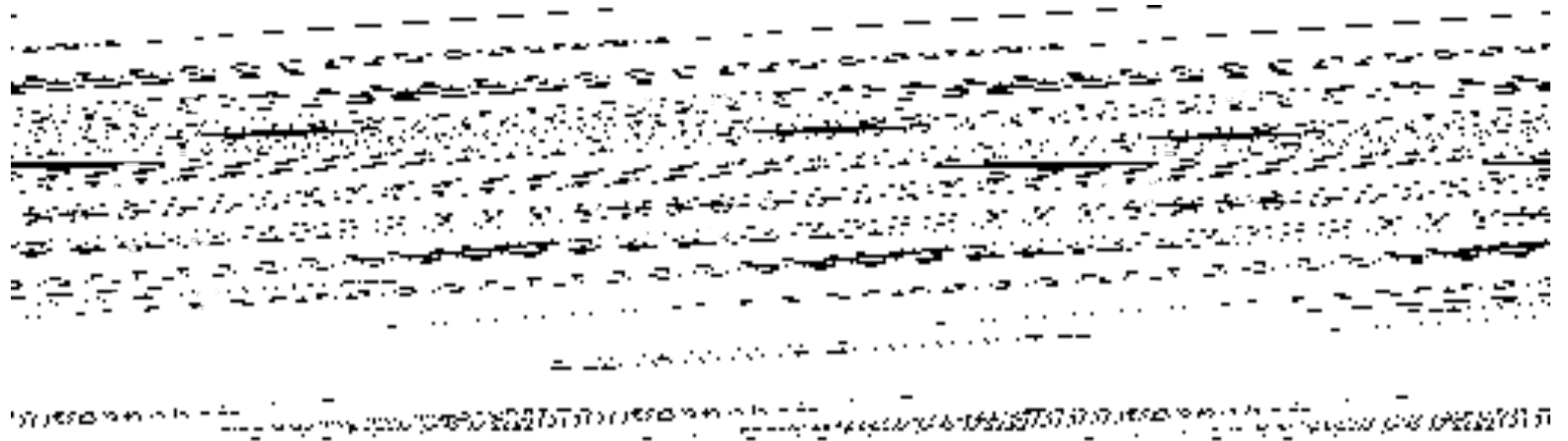
Химические свойства



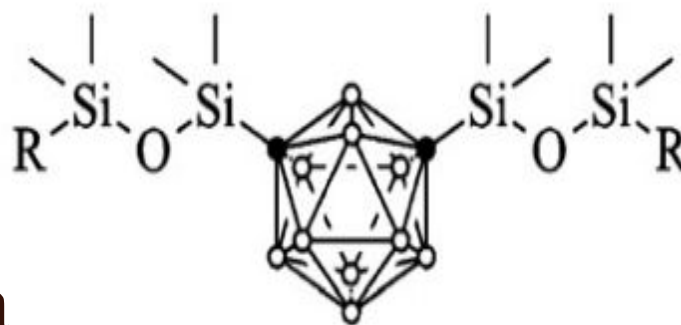
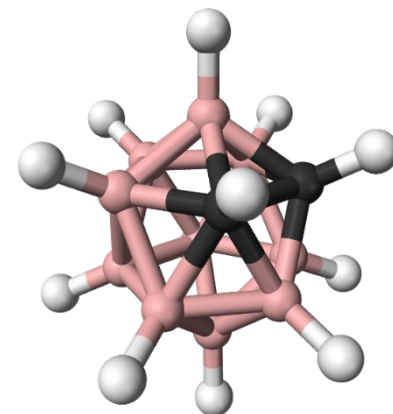
Химические свойства



Химические свойства



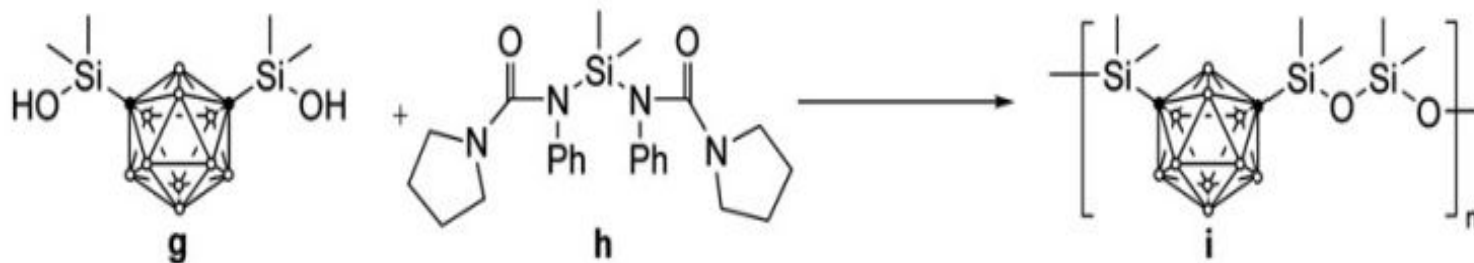
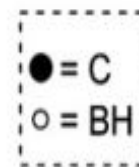
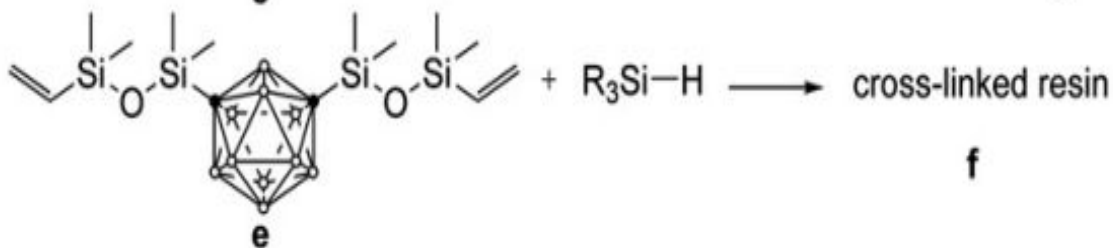
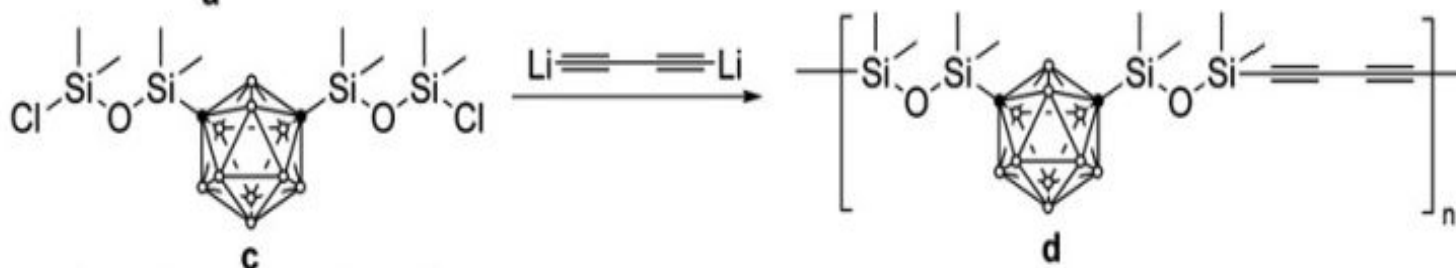
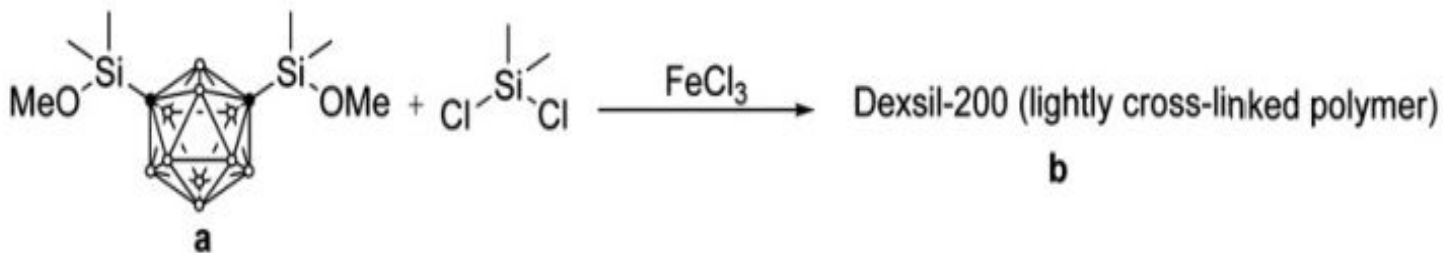
Силоксансодержащие карбораны

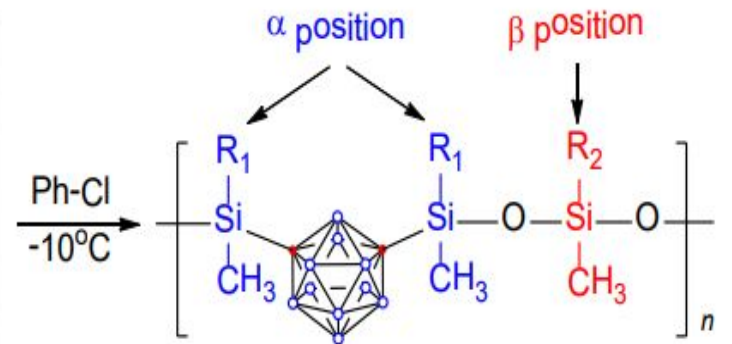
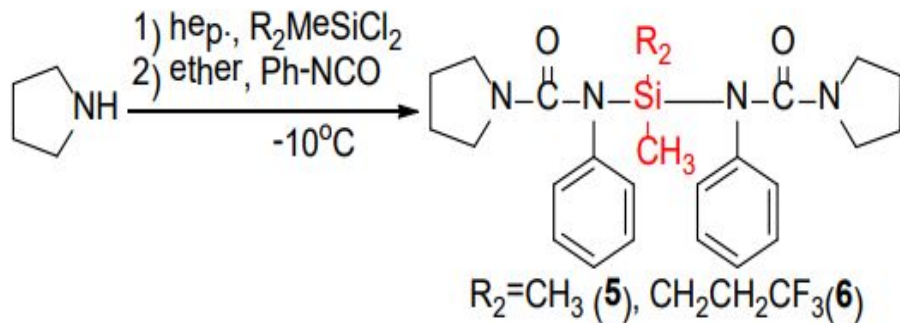
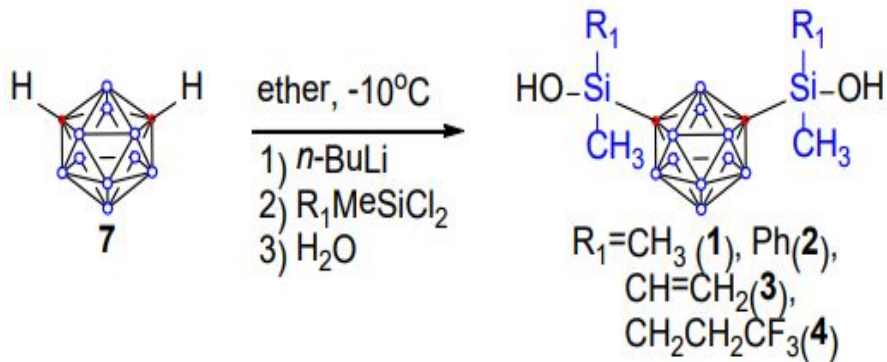


Свойства

- ✓ Повышенная термостойкость
- ✓ Лучшая химическая и радиационная стойкость
- ✓ Сохраняется эластичность силоксановых полимеров

Типичные методы получения поликарбораносилоксанов





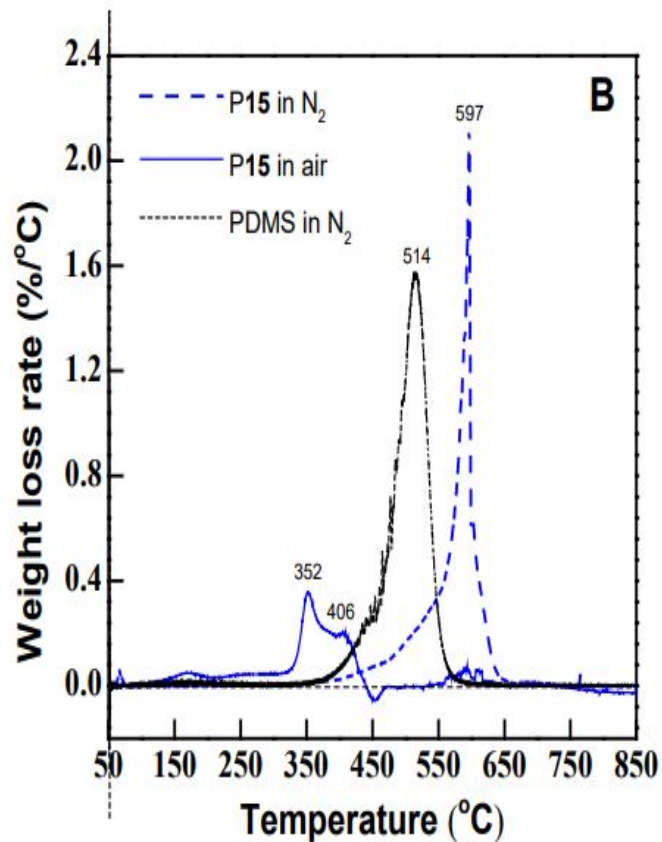
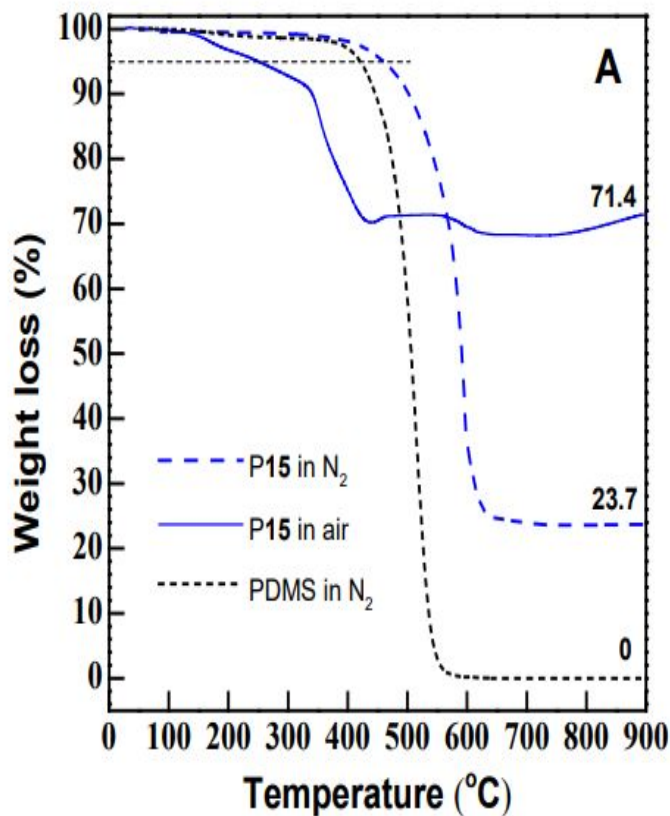
- P15 ($\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$)
 P25 ($\text{R}_1 = \text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$)
 P35 ($\text{R}_1 = \text{CH=CH}_2$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$)
 P45 ($\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$)
 P16 ($\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$)
 P36 ($\text{R}_1 = \text{CH=CH}_2$, $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$)
 P46 ($\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$)

+ Высокая ММ;

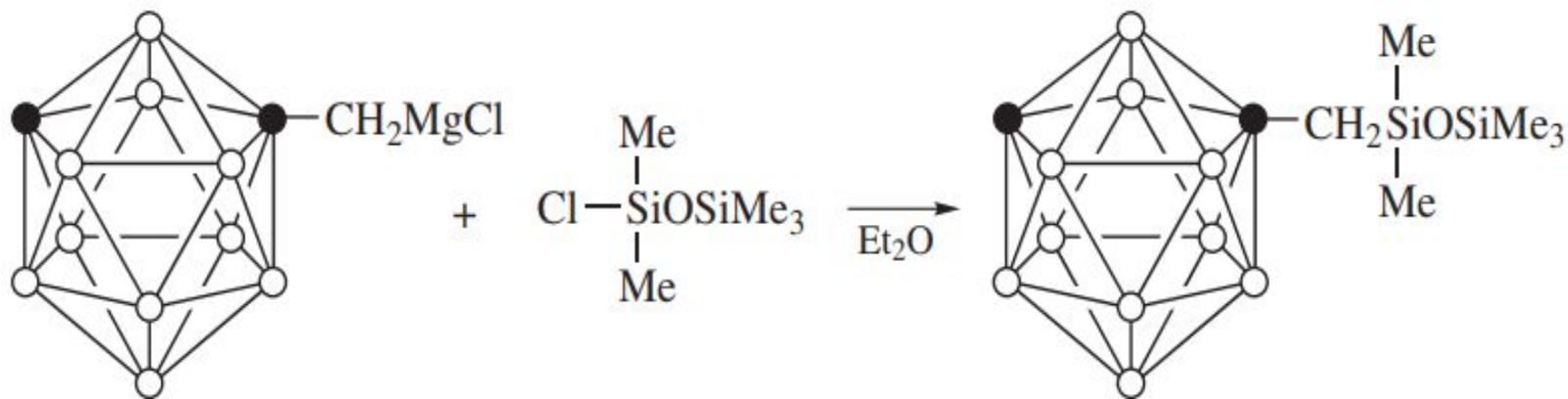
+ Различные боковые заместители.

- Сложность синтеза бисуридосиланов (5-6).

Термогравиметрический анализ



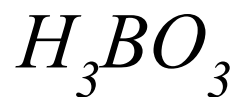
Новый метод синтеза поликарбораносилоксанов на основе реакции Гриньяра



Выход 87 %

Практическое использование производных бора

Борная кислота



дезинфицирующее
и антисептическое
средство

органическое
удобрение и подкормка

пищевая добавка
E284

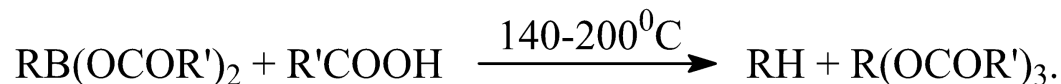
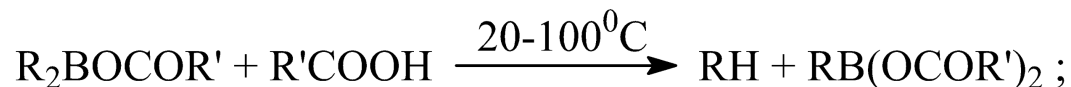
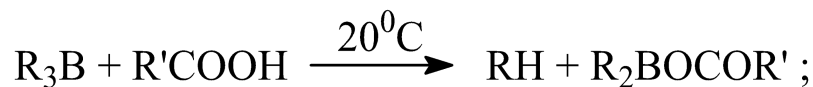
Применяется в
производстве керамики,
оптоволокна,
стекловолокна, стекла

поглотитель
нейтронов в
ядерных
реакторах типа
ВВЭР на
«тепловых»
нейтронах

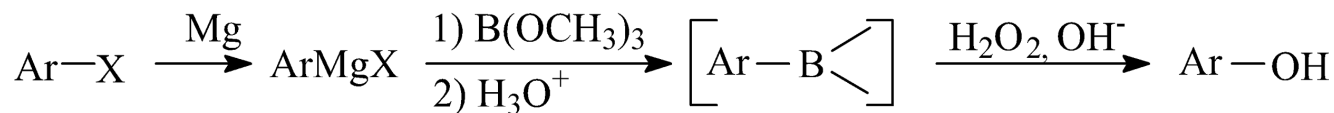
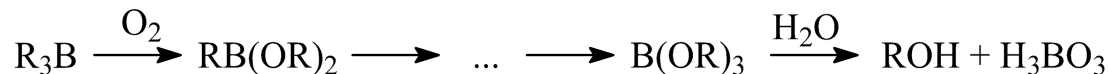
Практическое использование производных бора

Борорганические соединения:

- количественное определение ОН-групп, а так же их «защиту» в спиртах, фенолах, диолах, полиолах, сахарах;
- синтез углеводородов и функциональных органических соединений методом деборирования:



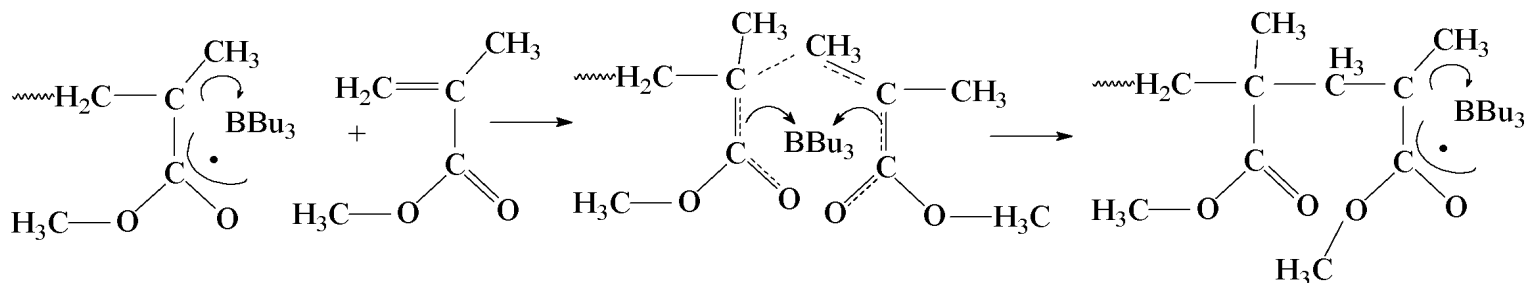
- получение спиртов как алифатического, так и ароматического ряда:



Практическое использование производных бора

Борорганические соединения:

- катализаторы и сокатализаторы полимеризации непредельных углеводородов;
- применяются в координационно-радикальной полимеризации виниловых мономеров:



- реагенты в химическом анализе для определения и выделения ионов щелочных металлов и аммония;
- используются для определения, идентификации и характеристики природных красителей и выделения антибиотиков.

Практическое использование производных бора

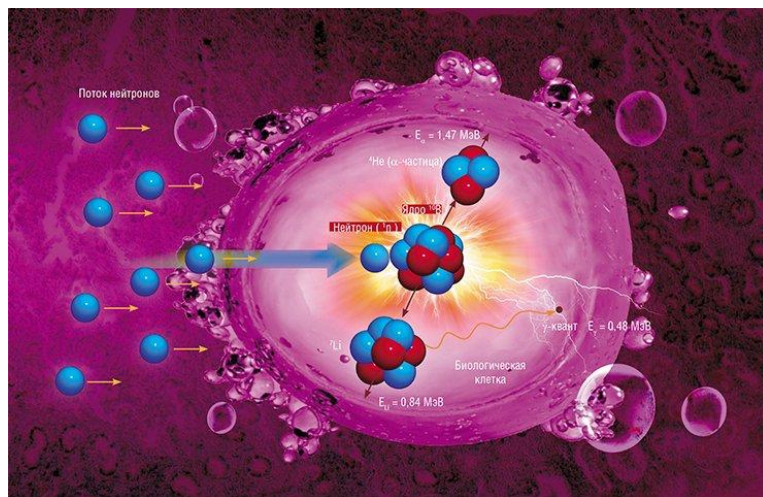
- Бораны и их органических производные применяют в качестве энергетических добавок и компонентов горючего смесевых ракетных твердых топлив.
- Карборан и его производные помимо применения в качестве добавок к твердым ракетным топливам, используют для получения термостойких полимерных материалов и клеевых композиций, при формировании боруглеродных материалов для солнечных батарей, для создания препаратов, используемых при нейтронозахватной терапии при лечении злокачественных опухолей.

Практическое использование производных бора

Бор-нейтронозахватная терапия

Бор-нейтронозахватная терапия

Принцип воздействия на раковые клетки методом бор-нейтронозахватной терапии достаточно прост. При ударе нейтрона об атом бора-10 нестабильный продукт их слияния моментально распадается на два осколка, разлетающихся с огромной скоростью. Их кинетическая энергия не настолько велика, чтобы они могли покинуть клетку, однако до своей полной остановки они причиняют клетке повреждения, приводящие к ее гибели.



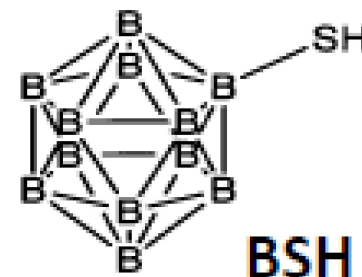
Практическое использование производных бора

Бор-нейтронозахватная терапия

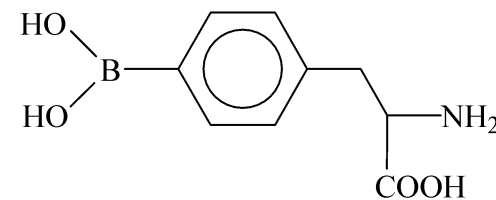
Агенты для доставки бора

Требования к агентам доставки ^{10}B для эффективной БНЗТ:

- селективное накопление ^{10}B в клетках опухоли; отношение «концентрация ^{10}B в опухоли : концентрация ^{10}B в нормальной ткани» должно быть **3-4:1 и выше**;
- накопление в опухолевой ткани в концентрации не менее **20 мкг/г = $\sim 10^9$ атомов на клетку**;
- низкая токсичность агента в концентрации, обеспечивающей терапевтический эффект;
- сохранение постоянной концентрации накопления ^{10}B в течение процедуры облучения
- химическая стабильность и водорастворимость



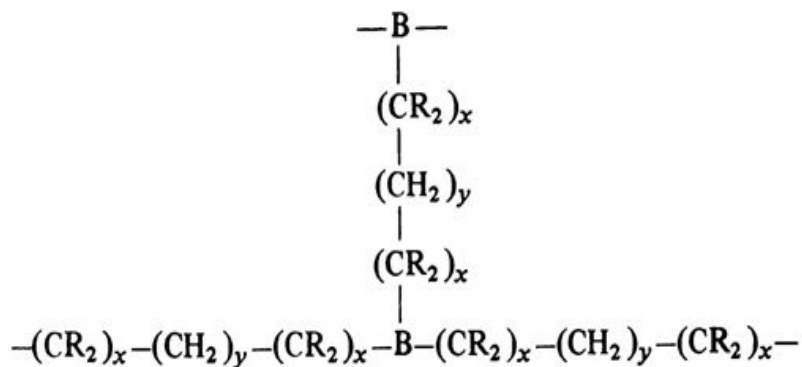
BSH
боркапнат
(борный сульфидрил)



^{10}B
BPA
борфенилаланин

Практическое использование производных бора

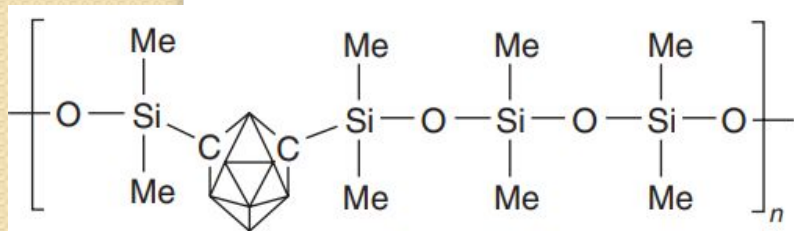
Борорганические полимеры:



- устойчивы к окислению,
- образуют покрытия на металлах с прочностью до 20 Н/м²
- обладают высоким иницирующим действием при полимеризации виниловых мономеров в растворе

Практическое использование производных бора

Силоксансодержащие карбораны нашли применение:



- в качестве жидких фаз в газовой хроматографии для разделения кремнийорганических и органических веществ при 20-450 °С;
- в качестве антиокислительных покрытий и покрытий для проводов и других изделий, способных выдерживать температуру ~300 °С;
- в качестве смазочного материала в конструкциях, подвергающихся облучению при высоких температурах;
- на их основе производят устойчивые при высоких температурах клеевые композиции, использующиеся при склеивании полупроводниковых материалов с металлами и силикатными стёклами в электровакуумных устройствах;
- применяются в оборонной, электронной промышленности, в боронейтронозахватной терапии рака.