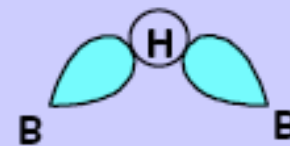
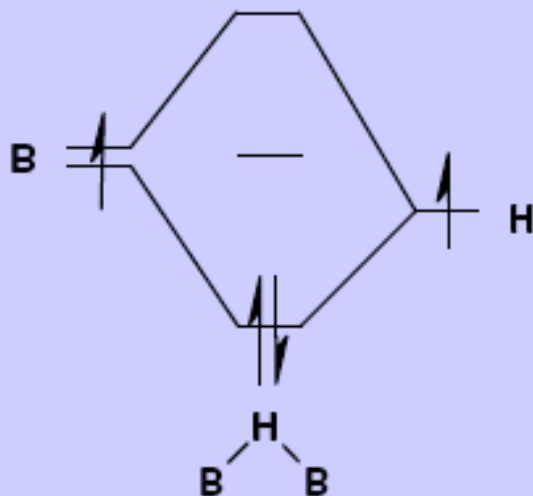
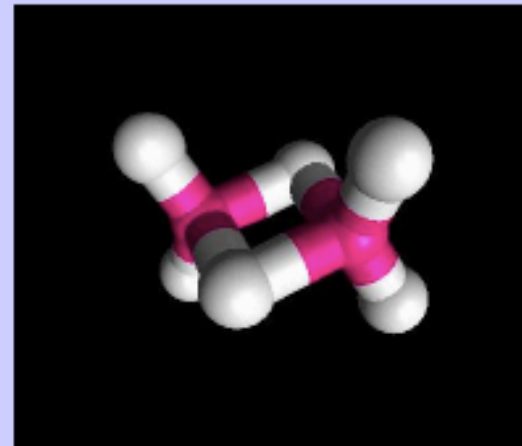
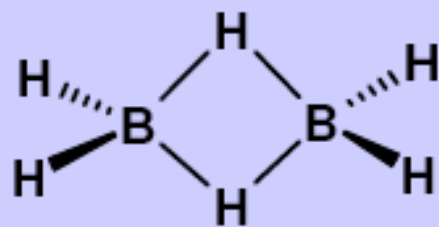
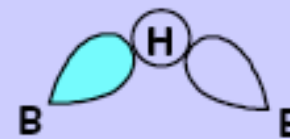


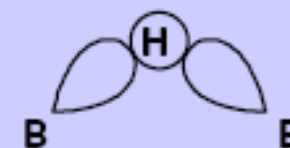
Compensation through multicenter bonds



anti-bonding



non-bonding



bonding

Gli altri borani si preparano da B_2H_6 (per via diretta o indiretta).

Stock preparò alcuni termini di **due classi** di idruri di boro: B_nH_{n+4} e B_nH_{n+6} .
La prima classe è più stabile. Esempi sono: il **tetraborano(10)**, B_4H_{10} , il **pentaborano(9)**, B_5H_9 , e il **pentaborano(11)**, B_5H_{11} .

Borani tutti **incolori** e **diamagnetici**. Vanno da gas (idruri B_2 e B_4), a liquidi volatili (idruri B_5 e B_6) fino al solido sublimabile $B_{10}H_{14}$.

Ossidazione: tutti infiammabili, e molti dei più leggeri reagiscono all'aria, spesso con violenza esplosiva e un lampo verde (emissione da uno stato eccitato dell'intermedio di reazione BO).

Il prodotto finale è l'ossido idrato (acido borico): $B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow 2B(OH)_3$

o l'ossido: $B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3 H_2O$

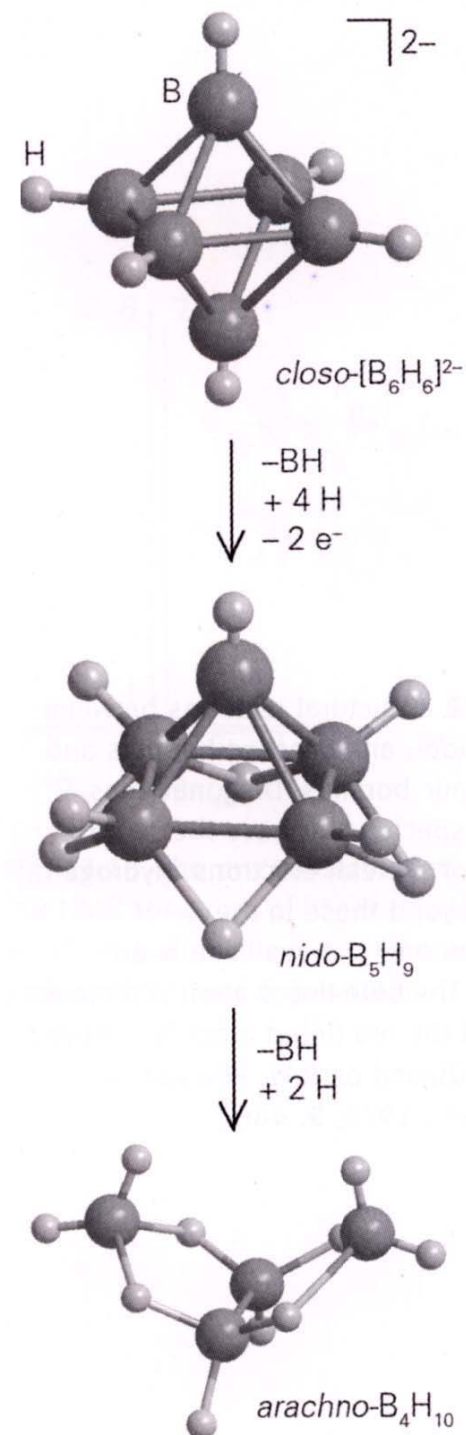
Table 12.4 Classification and electron count of boron hydrides

Type	Formula*	Skeletal electron pairs	Examples
<i>closo</i>	$B_nH_n^{2-}$	$n + 1$	$B_5H_5^{2-}$ to $B_{12}H_{12}^{2-}$
<i>nido</i>	B_nH_{n+4}	$n + 2$	B_2H_6 , B_5H_9 , B_6H_{10}
<i>arachno</i>	B_nH_{n+6}	$n + 3$	B_4H_{10} , B_5H_{11}
<i>hypho</i> [†]	B_nH_{n+8}	$n + 4$	None [‡]

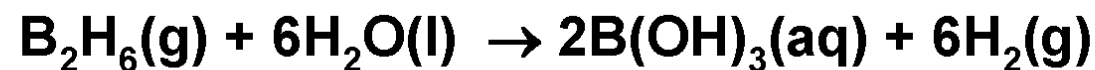
* In some cases, protons can be removed; thus $[B_5H_8]^-$ arises from the deprotonation of B_5H_9 .

[†] The name comes from the Greek for 'net'.

[‡] Some derivatives are known.



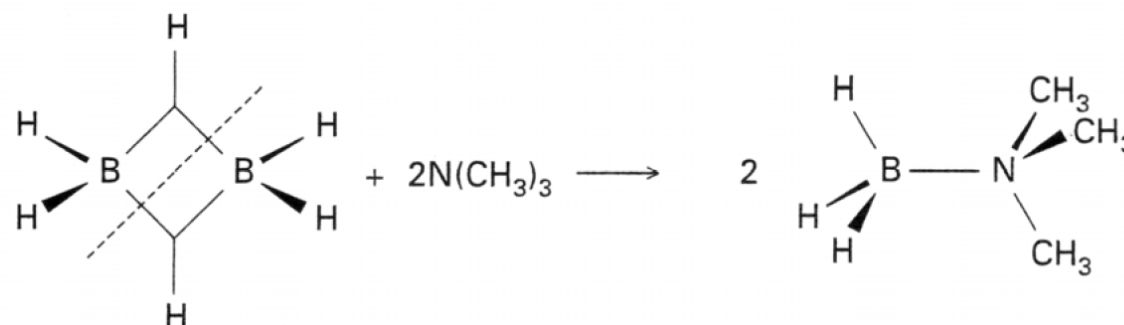
⇒ borani più leggeri vengono rapidamente **idrolizzati** da H_2O :



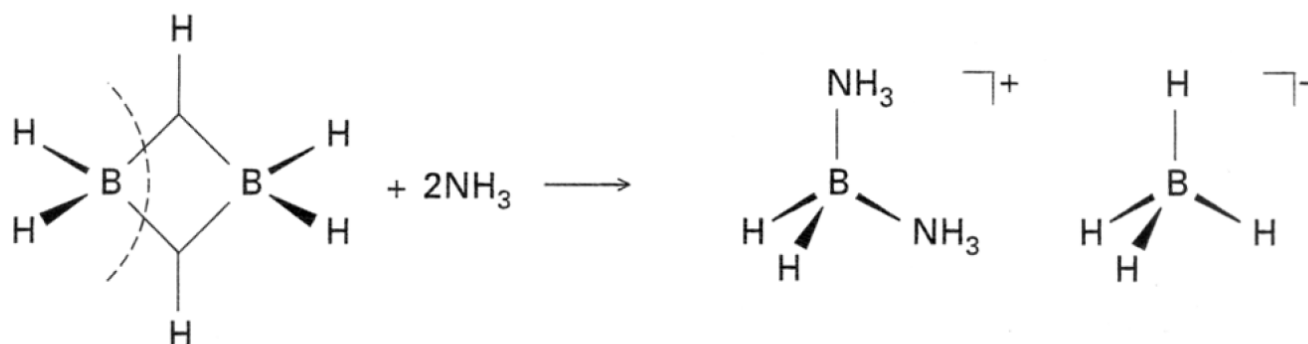
La coordinazione di H_2O (base di Lewis) costituisce una fase importante del meccanismo.

Acidità di Lewis Il diborano e altri idruri di boro leggeri sono acidi di Lewis e si scindono per reazione con le basi di Lewis. Due modi di scissione: «simmetrica» e «asimmetrica».

simmetrica:



asimmetrica:



Ione tetraidroborato

Il boroidruo anionico più semplice: anione BH_4^- , da reazione fra B_2H_6 , e LiH in etere:



Lo ione BH_4^- isoelettronico a CH_4 e NH_4^+ ; con l'aumento dell'elettronegatività dell'atomo centrale varia il carattere:

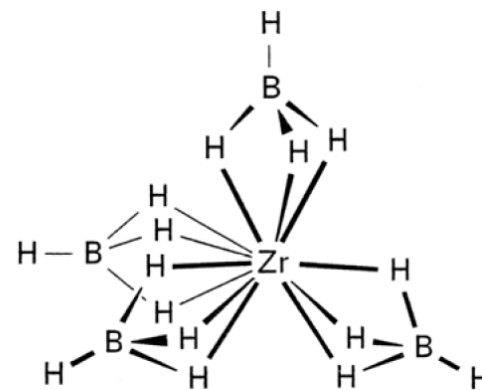


NaBH_4 , «sodio boroidruo», reagente usatissimo sia nel laboratorio che nell'industria, fonte di ioni H^- e come riducente generico.

Termodinamicamente instabile rispetto a idrolisi, ma la reazione è molto lenta a pH elevati.

Da complessi con molti metalli elettropositivi:

spesso con legami a 3c, 2e



Idruri di alluminio e gallio

Idruri di In e di Tl sono troppo instabili. GaH₃ (gallano) preparato solo recentemente (Downs, Goode e Pulham, *JACS*, 1989).

⇒ Idruri binari di Al assai meno numerosi di quelli di boro. Dalla metatesi dei loro alogenuri con LiH si ottiene il tetraidroalluminato, o l'analogo tetraidrogallato, es.:



La reazione diretta di Li, Al e H₂ porta alla formazione di LiAlH₄ o di Li₃AlH₆, a seconda delle condizioni.

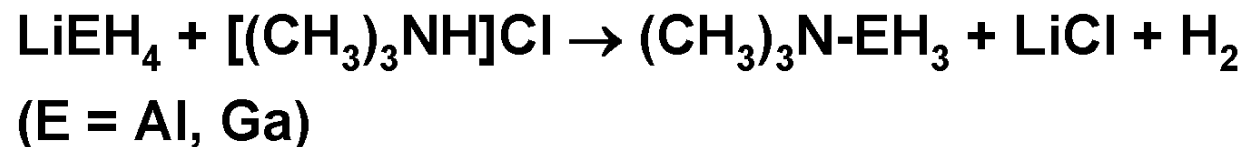
⇒ [AlH₄]⁻ e [GaH₄]⁻ (tetraedrici): molto più idrurici di [BH₄]⁻, riducenti molto più forti e reagiscono violentemente con H₂O.

$$\chi_{\text{P}} (\text{Al}) = 1.61, \chi_{\text{P}} (\text{H}) = 2.20$$

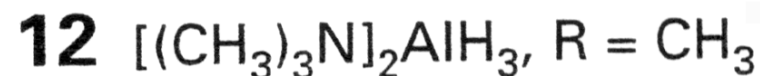
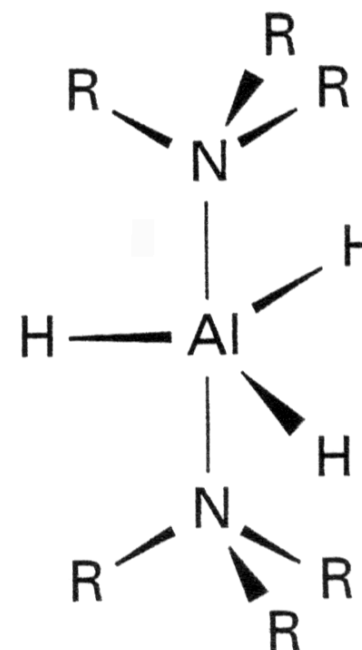
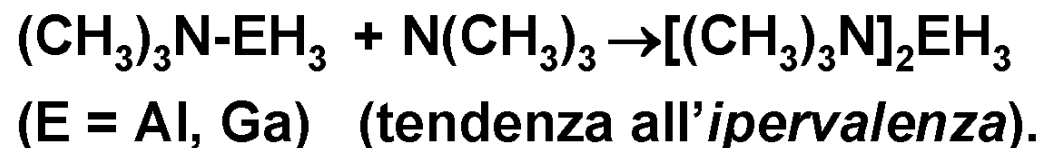
$$\chi_{\text{P}} (\text{Ga}) = 1.81 !$$

La più elevata elettronegatività di Ga rispetto ad Al è una conseguenza del riempimento del sottostrato 3d (schermanti comunque in modo incompleto) che porta ad una carica nucleare efficace Z_{eff} più elevata per Ga che per Al. La stabilità più bassa per Ga₂H₆ che per l'idruro di Al può essere così razionalizzata.

Per protolisi controllata, entrambi gli ioni forniscono complessi dell'idruro di Al o di Ga :



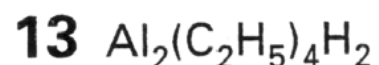
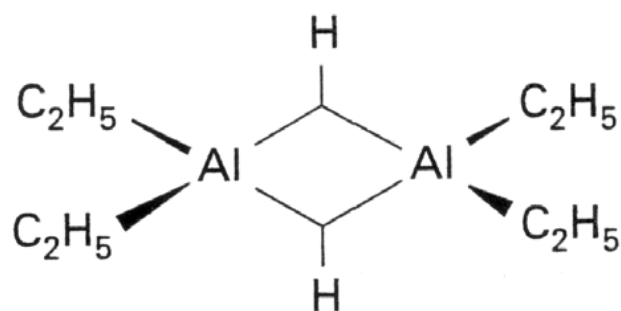
⇒ In contrasto con i complessi di BH_3 ,
addizionano una seconda molecola di base →
composto pentacoordinato:



AlH_3 solido di carattere salino non-volatile, incolore, termicamente instabile sopra i $150\text{-}200^\circ$. Polimerizzazione mediante ponti Al-H-Al (in varie forme cristalline e amorfe).

$\alpha\text{-AlH}_3$ (da raggi X e neutroni):

Al tutti in coordinazione ottaedrica, con 6 H a distanza $1.72\text{ \AA}$. suggerendo legami $3\text{c-}2\text{e}$ come nei borani e negli idruri di alluminioalchili,



Idruri elettronprecisi (gruppo del carbonio)

Silani ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$)

⇒ Analoghi a **idrocarburi** ma **meno volatili** per loro superiore numero *totale* di elettroni e più intense **forze intermolecolari**: C_3H_8 b.p. $-44\text{ }^\circ\text{C}$, il trisilano Si_3H_8 liquido, b.p. $53\text{ }^\circ\text{C}$.

⇒ **maggiore reattività** rende lo studio meno agevole. Solo di recente sono stati caratterizzati dei derivati insaturi tipo $\text{Ar}_2\text{Si}=\text{SiAr}_2$.

Gas incolori o liquidi volatili. **Stabilità** diminuisce col crescere di lunghezza catena (solo SiH_4 è stabile indefinitamente a T ambiente).

$\chi_P(\text{Si}) = 1.90$, $\chi_P(\text{H}) = 2.20$

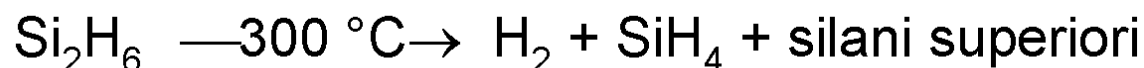
Sintesi e reazioni

Primi silani (**Wohler e Buff**, 1857) reazione di una lega Al/Si con $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ (ma furono riconosciuti solo nel 1867 come **SiH_4 e SiHCl_3**).

⇒ possibilità chimica parallela a quella degli idrocarburi Si_2H_6 (**Moissan e Smiles**, 1902) protolisi del siliciuro di magnesio, Mg_2Si .

⇒ **Stock** studia e riconosce SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 ed Si_4H_{10} (oltre a quelli di boro)

⇒ *cracking* a 300 °C (pirolisi), da una miscela di **silano** e silani superiori:



⇒ oltre i 500 °C, decomposizione **completa** SiH_4 a **silicio** e idrogeno.

Reazioni di pirolisi importanti, perchè da $\text{SiH}_4 \rightarrow$ **Si cristallino** puro nell'industria dei **semiconduttori**:

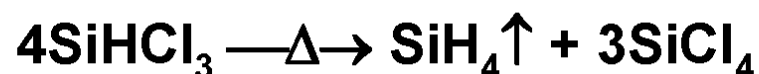


⇒ *Deposizione su substrato caldo* una **sottile pellicola** di Si cristallino. La decomposizione di SiH_4 con **scariche elettriche** da Si amorfo (per dispositivi fotovoltaici). Contiene quantità significative di idrogeno (l' IR mostra legami Si-H).

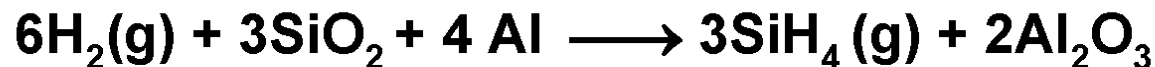
⇒ Preparazioni laboratorio attuali: metatesi composti Si-Cl o Si-Br con LiAlH_4 :



⇒ **troppo costoso**: per produzione industriale si fa reagire HCl e Si o HCl e siliciuro di ferro (Fe_3Si , lega ferrosilicio, conduttore), si ottiene HSiCl_3 . Per riscaldamento si ha (endoergonica) :



Altra preparazione



Reazioni

più reattivi degli idrocarburi: all'aria si infiammano o esplodono.

→ Reagiscono in modo esplosivo con F_2 , Cl_2 , e Br_2 .

→ La maggior reattività rispetto ai composti di C è correlata a:

a) > raggio di Si che facilita l'attacco da parte dei **nucleofili**,

b) > polarità dei legami Si-X

c) presenza di orbitali d a relativamente bassa energia (accessibili) permette la formazione di addotti 1:1 e 1:2, abbassando l'**energia di attivazione** della reazione.

Inoltre, per le energie di legame si ha:

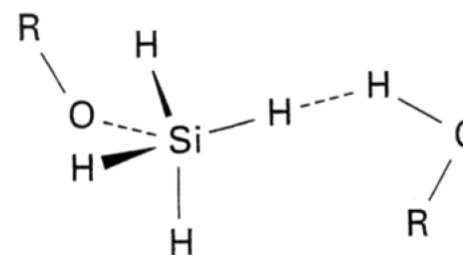


→ In acqua neutra i legami Si-H **non si idrolizzano facilmente**,

Reazione **veloce** con tracce di acidi forti o basi. **Alcolisi** accelerata da quantità catalitiche di alcossido:



Si pensa si passi da intermedi come :



Germano, stannano e plumbano: GeH_4 , SnH_4 per PbH_4

Stabilità diminuisce scendendo nel gruppo. Sintesi GeH_4 e SnH_4 per reazione ECl_4 appropriato con LiAlH_4 in THF.

PbH_4 in tracce per protolisi di una lega Mg-Pb.

Gruppi alchilici o arilici stabilizzano gli idruri di tutti e tre gli elementi.

→ trimetilplumbano $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ può sopravvivere molte ore a temperatura ordinaria.

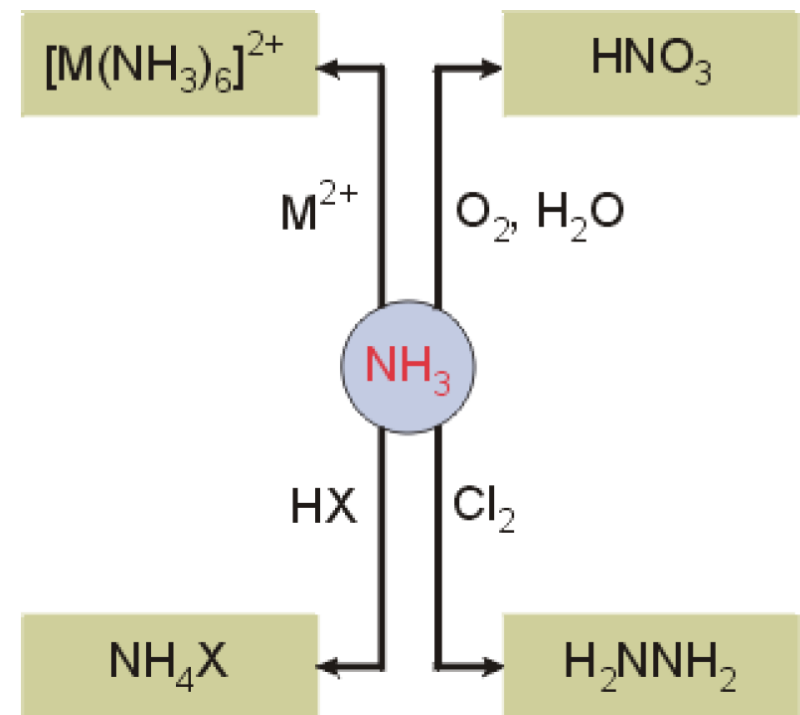
Composti ricchi di elettroni dei gruppi 15/V-17/VII

composti idrogenati binari dei gruppi da 15/V a 17/VII hanno sull'atomo centrale **coppie solitarie**. **Basicità di Lewis e legami a idrogeno** derivano da queste coppie solitarie.

Ammoniaca

Si produce in **quantità enormi** → → **fertilizzante**, → **fonte di azoto** nella produzione di sostanze chimiche.

Produzione mondiale si basa sul **processo Haber**: combinazione **diretta** di N_2 e di H_2 su un catalizzatore di Fe a **temperatura elevata** (circa 450 °C) per inerzia cinetica di N_2 , e ad **alta pressione** (ca. 270 atmosfere) per favorire l'equilibrio

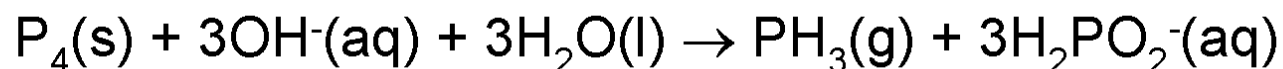


Composti EH_3 del Gruppo 15/V

Analoghi superiori di NH_3 sono altamente tossici: fosfano PH_3 , arsano AsH_3 , stibano SbH_3 e bismutano BiH_3 . Non danno legami a idrogeno.

Primi due usati **nell'industria dei semiconduttori** per drogare Si o per preparare *composti semiconduttori* come GaAs. (E' facile decomporli termicamente).

PH_3 si può preparare per disproporzionamento del fosforo bianco in basi:



H₂O : Reazione fra O₂ e H₂

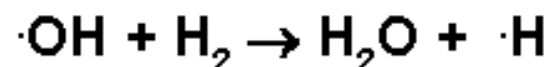
Reazione radicalica ($\Delta G_f^\circ = -237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) meccanismo molto studiato.

Velocità di reazione complessa : dipende dalla **pressione P**. A 550 °C l'aumento di **P_{tot}** può trasformare reazione da esplosiva in lenta.

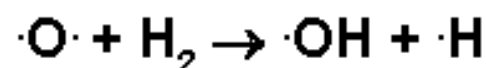
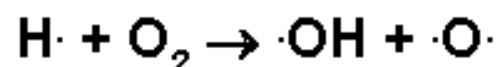
Ulteriore incremento di **P_{tot}** può ristabilire il carattere esplosivo.

⇒ Complessità reazione radicalica deriva da convivenza di reazioni a **catena ramificata** con una fase di propagazione a **catena semplice**.

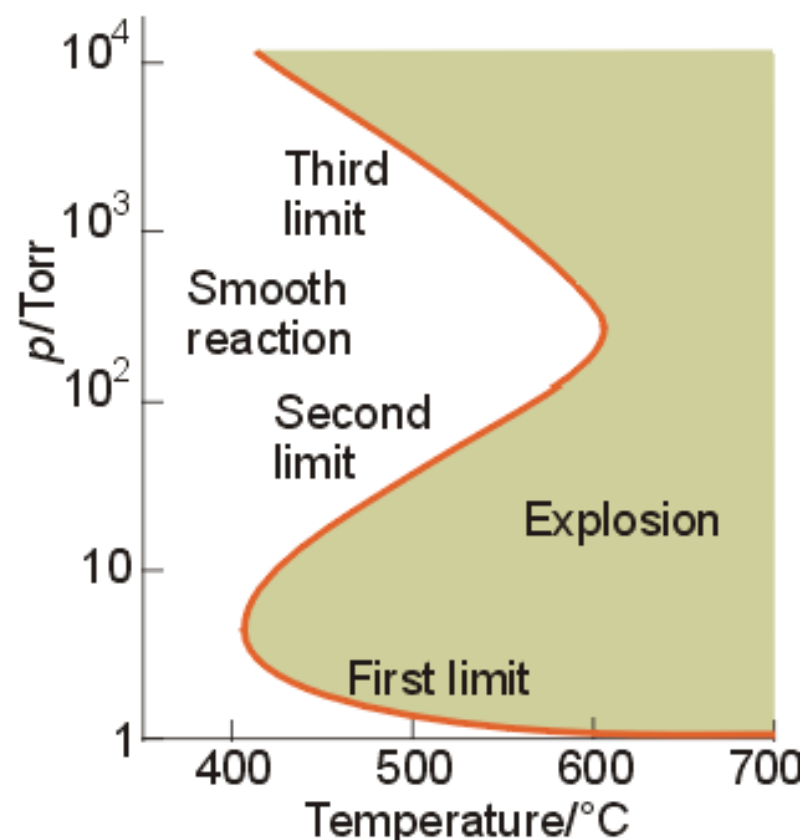
Catena semplice; un radicale (**·OH**) si consuma producendo un altro radicale (**·H**):



Catena ramificata: reazione di un radicale dà origine a più di un radicale:



Reazione esplosiva se prevale meccanismo ramificato. Ruolo **P_{tot}** spiegabile: in condizioni ordinarie radicali *estensori di catena* eliminati in urti con pareti o terminatori di catena.

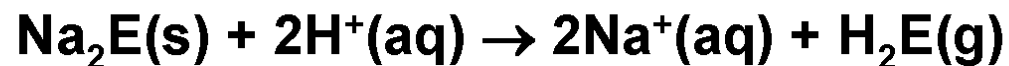


Stadi a catena ramificata possono però produrre *tanti radicali da superare l'estinzione*, originando una cascata di estensori, con aumento di velocità e esplosione.

Solfuro, selenuro e tellururo d'idrogeno

Per diminuzione dell'entalpia di legame E-H scendendo nel Gruppo 16/VI, dei composti H_2E solo H_2S è esothermico.

Preparazione: protonazione sali



Oltre ad H_2S esiste una serie di polisolfuri di idrogeno ottenuti per protonazione dei polisolfuri metallici:



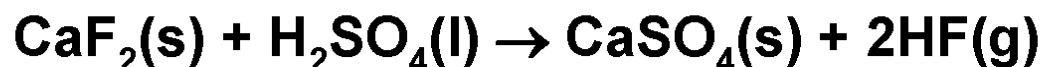
Composti contenenti **catene a zigzag**.

Alogenuri di idrogeno

Si possono formare per diretta combinazione degli elementi $\Rightarrow$ reazione a catena radicalica.

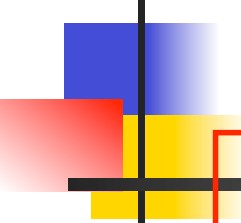
Con alogeni leggeri (F_2 e Cl_2) reazione esplosiva in molte condizioni.

Produzione industriale di HF e la maggior parte di quella di HCl si fanno però per protonazione di ioni alogenuro:

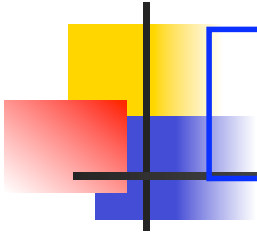


Non si applica a preparazione di HBr e di HI perché H_2SO_4 (conc) ossida ioni bromuro e ioduro agli elementi.

The Main group Elements



1	2	3	4	5	6	7	8
s-block		p-block					
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			



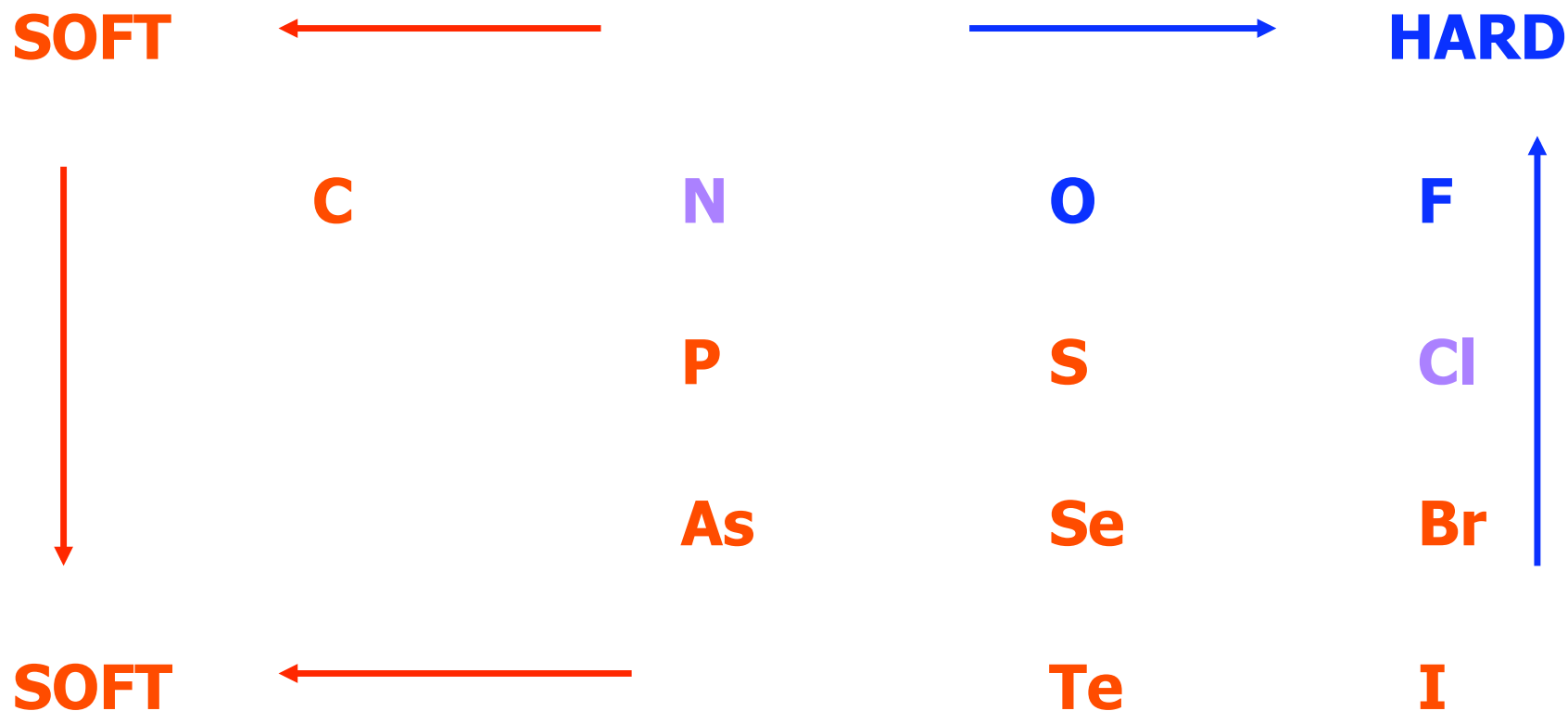
The Main group Elements

The properties of the main group elements can be understood in terms of a few simple concepts. These are:

- 1) Hard and soft acids and bases
- 2) The ionic radius of the Lewis acid
- 3) The charge on the Lewis acid
- 4) Electronegativity
- 5) Coordination number
- 6) The role of the inert pair in the heavy post-transition elements such as Hg, Tl, Pb, and Bi.
- 7) Relativistic effects, that are largely responsible for effects 1 and 4.

1) Hard and Soft Acids and Bases (revision)

Bases have donor atoms that occur on the right hand side of the periodic table. Such bases (ligands) have unshared pairs of donor atoms that they can donate to Lewis acids. The donor atoms produce **hard** or **soft** bases in the periodic table as shown:

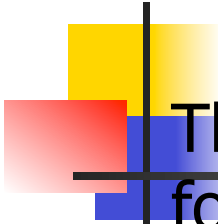




The Lewis acids we are considering here are classified into hard and soft as shown below:

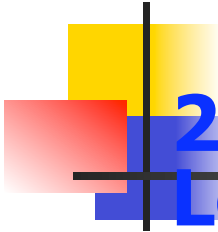
1	2		1b	2b	3	4	5
H							
Li	Be				B		
Na	Mg			Al	Si		
K	Ca		Cu	Zn	Ga	Ge	
Rb	Sr		Ag	Cd	In	Sn	Sb
Cs	Ba		Au	Hg	Tl	Pb	Bi

red = soft **blue = hard** **purple = intermediate**



The elements on the **left hand side** of the periodic table form cations that have largely ionic bonding. Relativistic effects are not important here, and these elements are classified as hard in Pearson's HSAB classification.

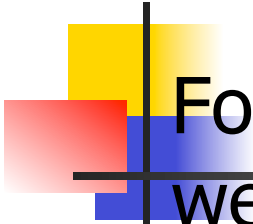
1	2	3	4	5	6	7	8
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			



2) The effect of size and charge of the Lewis acid:

The chemistry of hard acids is dominated by considerations of size and charge. It is generally true that the smaller the size of the metal ion, and the higher its positive charge, the higher is the positive charge density of that Lewis acid. The higher the charge density, the greater is the ability of the Lewis acid to attract the negative charge. Thus, for metal ions of the same charge and differing size down a group we have:

Metal ion:	Be(II)	Mg(II)	Ca(II)	Sr(II)	Ba(II)
Ionic radius (Å):	0.27	0.74	1.00	1.18	1.36
Log $K_1(\text{OH}^-)$:	8.4	2.6	1.1	0.9	0.7
Log $K_1(\text{F}^-)$:	4.82	1.82	1.1	0.8	0.7



For metal ions of the same size but differing charge we have:

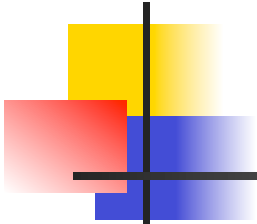
Metal ion:	Li(I)	Mg(II)	In(III)	Zr(IV)
Ionic radius (Å):	0.7	0.74	0.80	0.84
$\log K_1(\text{OH}^-)$:	<0	2.6	10.0	14.6
$\log K_1(\text{F}^-)$:	<0	1.82	4.6	9.8

What we see is that ***for hard metal ions the smaller they are, and the higher their cationic charge, the stronger Lewis acids they are with hard Lewis bases.***

4) The effect of electronegativity:

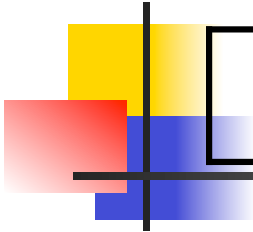
The closer an element is to gold in the periodic table, the softer it is. For soft metal ions, their affinity for ligands is governed by their electronegativity. This can completely override the effects of size and charge. Thus, we see that the affinity of Hg(II) for soft Lewis bases is enormous, in spite of their large size and fairly low charge. Thus, compared to the similarly sized hard Lewis acid Ca(II) we have:

Metal ion:	Ca(II)	Hg(II)
Ionic radius (Å):	1.00	1.03
electronegativity:	0.8	1.9
$\log K_1 (\text{OH}^-)$:	1.1	10.6
$\log K_1 (\text{NH}_3)$	0.2	8.8
$\log K_1 (\text{F}^-)$:	1.1	1.5
$\log K_1 (\text{I}^-)$:	<0	13.5



Relativistic effects.

One notes that electronegativity (EN) is at a maximum at F and a minimum at Cs, and increases from left to right, and from bottom to top in the periodic table. An important exception is the 'island' of high EN centered on Au. This high EN is due to *relativistic effects* (RE). The core electrons in heavy atoms such as Au are moving near the speed of light, and this alters the energies of the orbitals in the element. This is because the 1s electrons in an Au atom are circling a nucleus with a charge of +79, and so they must move very rapidly. The effect that this has is that the energies of the s electrons in the Au atom are all much lower than they would be in the absence of RE. This lowering of energies, even of the valence electrons in the 6s orbital of Au, leads to greater EN. The closer an element is to Au in the periodic table, the greater its EN.



Relativistic effects:

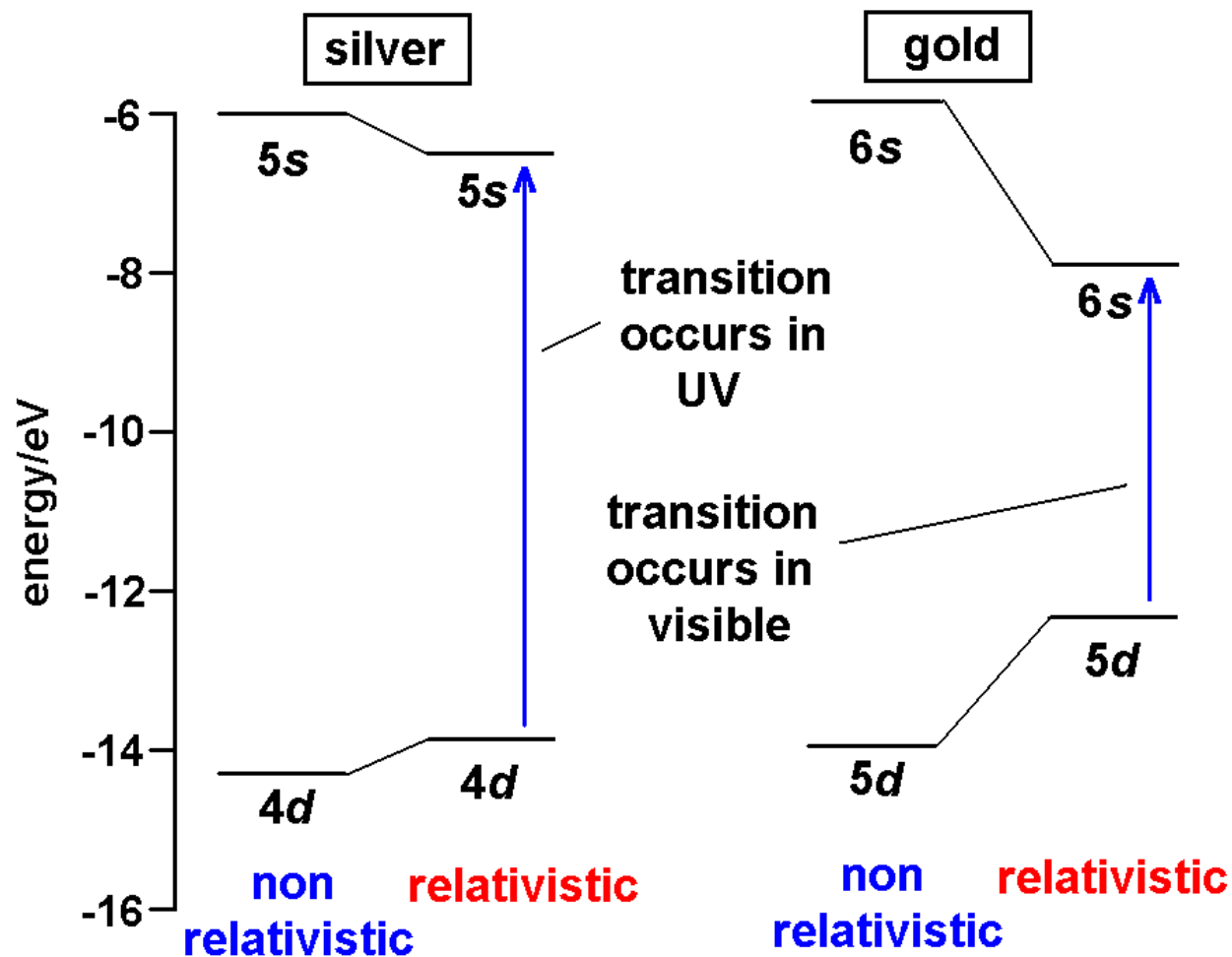
Relativistic effects arise because the inner core electrons of very heavy elements are traveling at a significant fraction of the speed of light. This increases their mass according to the familiar equation:

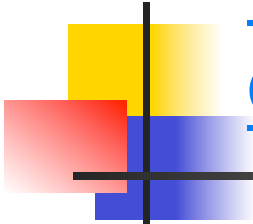
$$m = m_0 / (1 - (v/c)^2)^{1/2}$$

(m = observed mass of electron, m_0 = mass of electron at rest, v is the velocity of the electron, and c is the speed of light)

See: N. Koltsoyannis, JCS, Dalton Trans, 1997, 1.

Ever wondered at the colors of the group 1B elements, Cu, Ag, and Au? Cu is 'gold' colored, then Ag is not, then Au is gold-colored. Why the discontinuity? The answer is that the color gap between the 5d and 6s levels in Au metal is lowered by RE, and so this electronic transition occurs in the visible giving Au metal its gold color.





The chemistry of Au and surrounding elements, and the role of RE.

The elements near Au in the periodic table all have high EN, as shown below (gold color = EN > 2.0) :

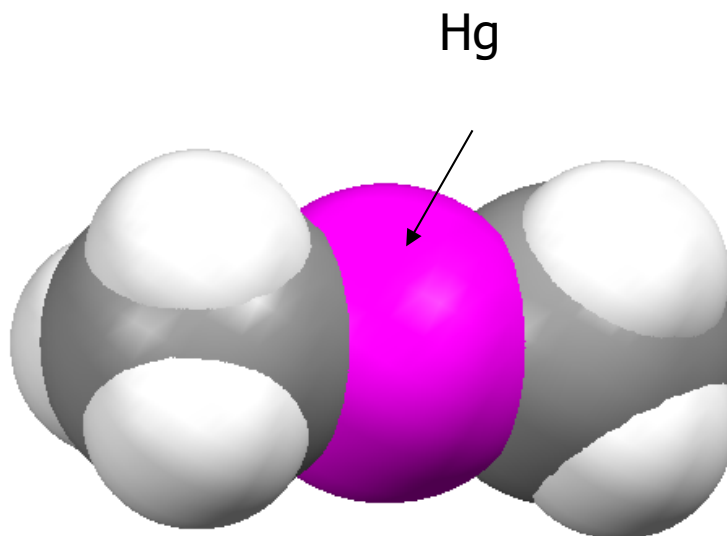
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
EN:	1.8	1.9	1.9	1.9	1.6	1.6	1.8
	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
EN:	2.2	2.2	2.2	2.1	1.7	1.7	1.8
	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb
EN:	2.2	2.2	2.2	2.5	2.1	2.0	1.9

The metals with EN > 2.0 have special chemistry where they can form stable covalent bonds to carbon, for example, and have chemistry that is much more covalent than found for other less electronegative metals.

The remarkable chemistry of the metallic elements with $EN > 2.0$

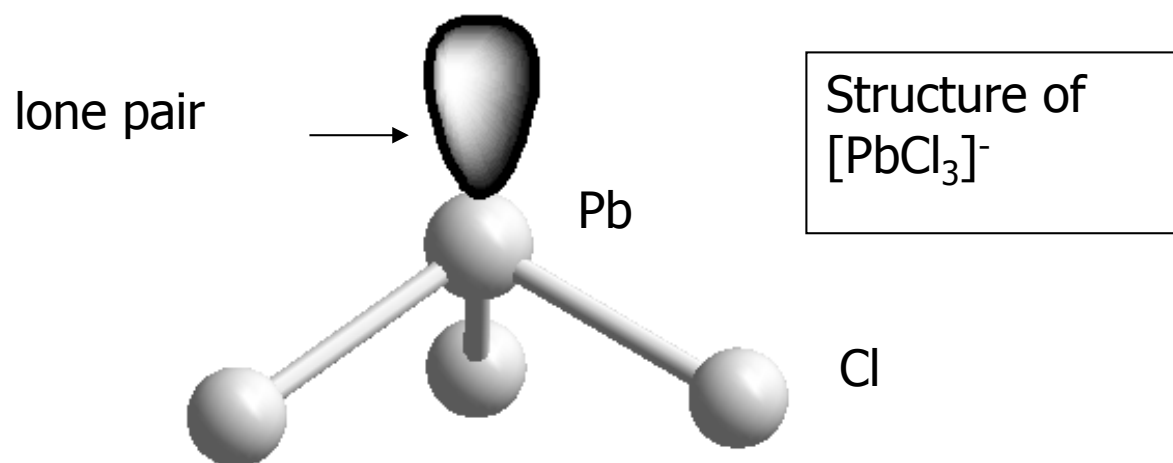
Elements such as Pt, Ag, Au, and Hg are extremely covalent in their bonding. Thus, they form stable complexes with bonds to carbon atoms, and other elements with EN values of about 2-2.5. Examples are $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ and $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ (CN^- = cyanide) or $[\text{Au}(\text{CH}_3)_2]^-$ and $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$.

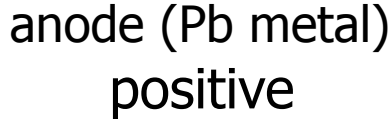
Structure of
 $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$



The inert pair:

The elements after gold in the periodic table have as their most stable oxidation state one which is 2 less than the group valency. Thus, Pb has as its most stable oxidation state the Pb(II) state, although Pb is in group 4. This is referred to as the 'inert pair', and is thought to be due to increased electronegativity caused by relativistic effects. The 'inert pair' of electrons is usually stereochemically active, as are the lone pairs on molecules such as ammonia, as expected from VSEPR:





(negative)

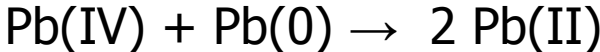
cell connectors

2

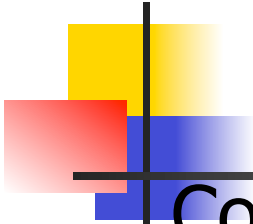
dilute H_2SO_4

vent
casing

cell divider



The reaction at the anode involves oxidation of Pb to $\text{PbSO}_4(s)$ and at the cathode reduction of PbO_2 to $\text{PbSO}_4(s)$.

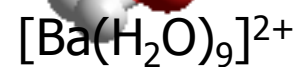
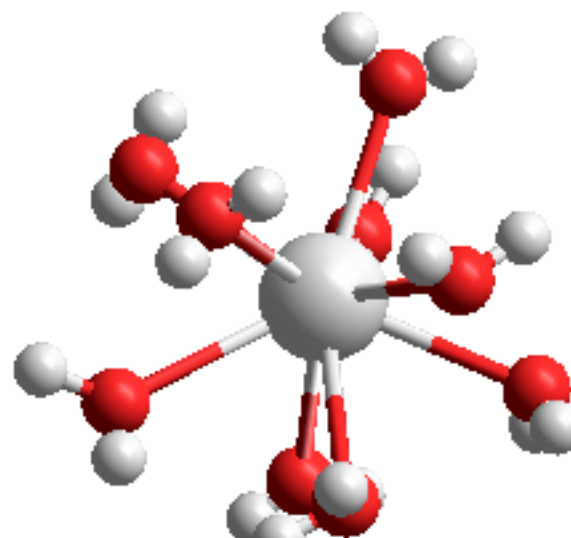
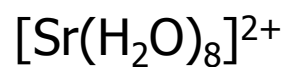
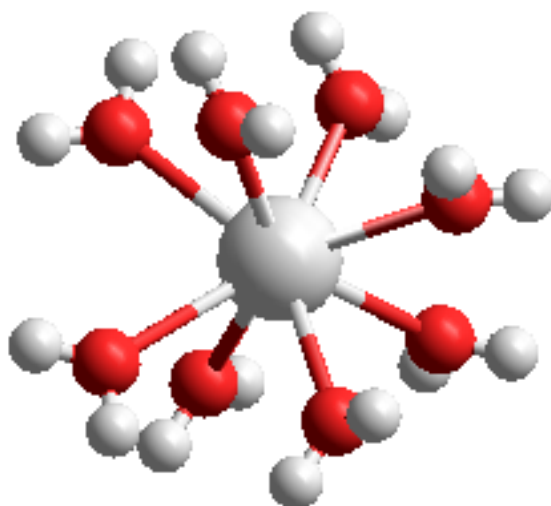
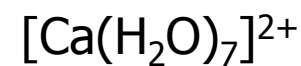
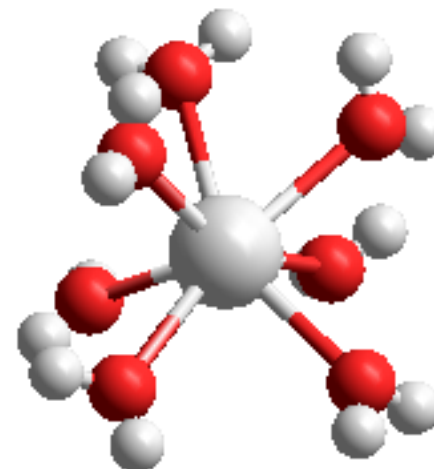
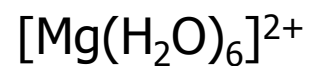
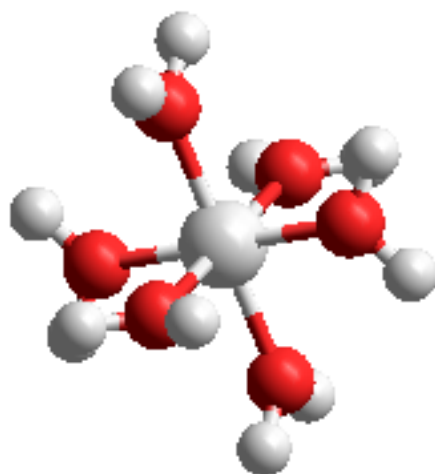
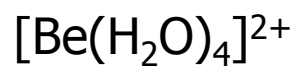
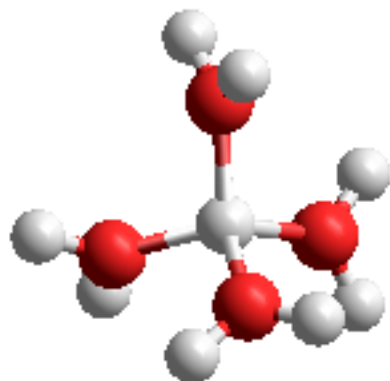


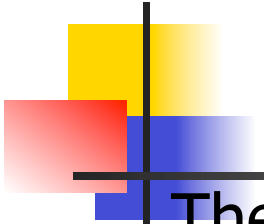
5) Coordination Number.

Coordination number (C.N.) is determined largely by metal ion size, and also to some extent by metal ion charge. Larger metal ions tend to have higher coordination numbers. Thus, if we look at the group 2 metal ions we see that the preferred C.N.'s are as follows:

Metal ion:	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
Ionic radius (Å):	0.27	0.74	1.00	1.18	1.36
Coordination number:	4	6	6/7	8	9

The group 2 aqua ions:



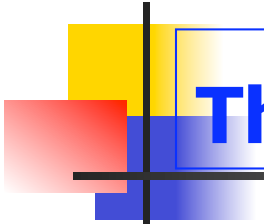


6) The Inert pair effect:

The inert pair effect causes the heavy post-transition elements (Tl, Pb, Bi) to have as their most stable oxidation states those that are two less than the group oxidation state. It is due to the high electronegativity of these elements that a pair of electrons is retained. The inert pair occurs as follows:

Group Oxidation States:

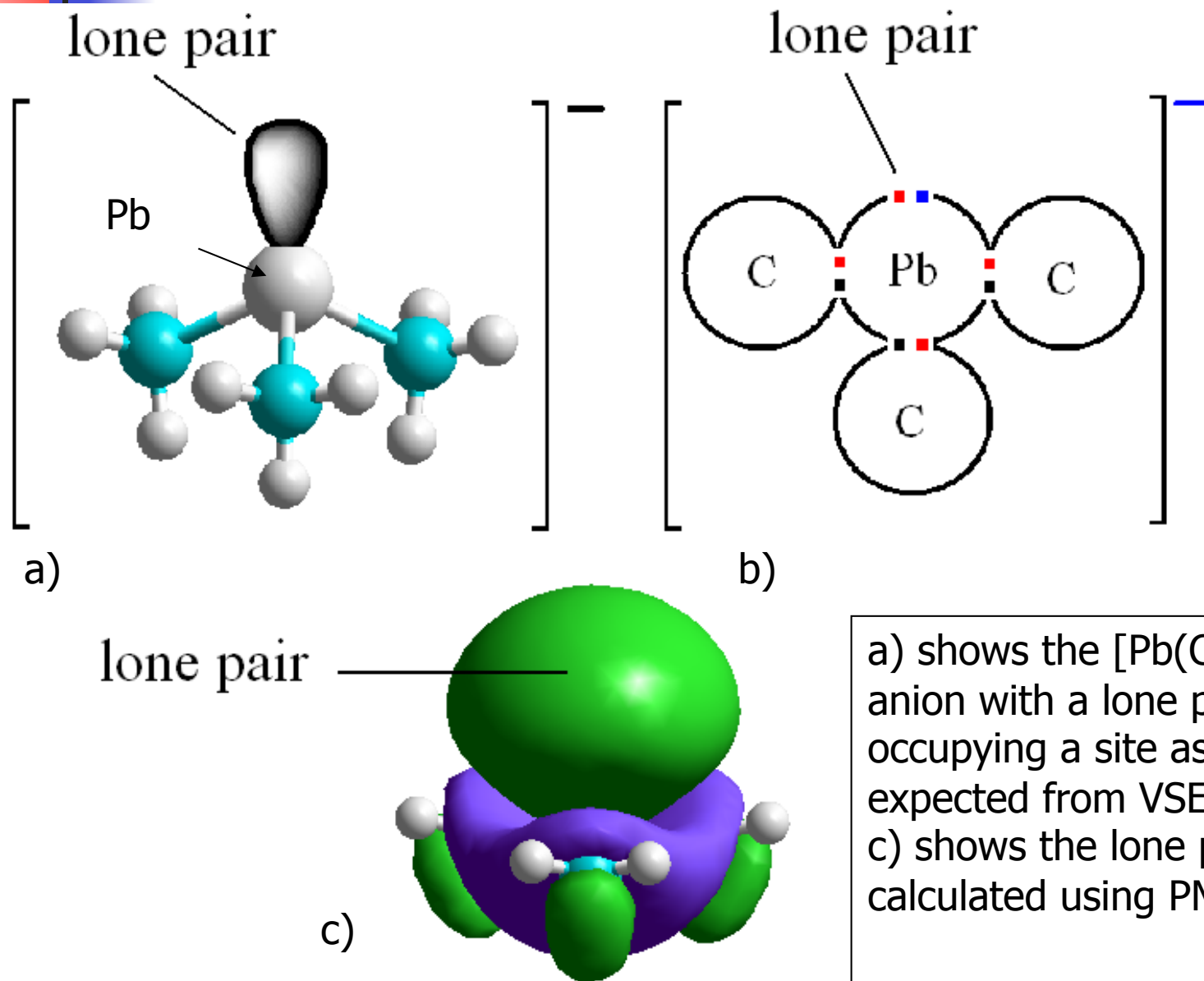
2	3	4	5	6	7	8
Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
			(III)			
Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
		(II)	(III)	stable		
Hg	Tl	Pb	Bi	oxidation		
(0)	I	II	III	states		



The Inert pair effect (contd):

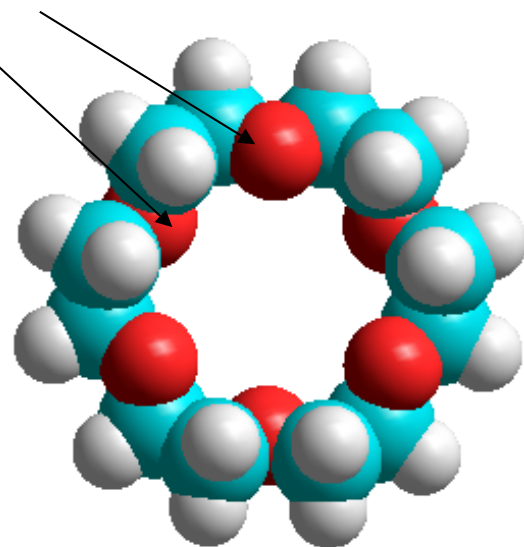
Ordinarily, one would expect elements to have as their most stable oxidation state the group oxidation state. Thus, for Ga and In the trivalent state is the most stable state, and the monovalent state is found only in a few unstable solid state compounds such as GaCl and InCl, as well as AlCl. However, for Tl the monovalent state is by far the more stable oxidation state, and Tl(III)I₃ is, for example, an unknown compound. Bi(V) is known in only one or two compounds of doubtful validity. The resistance of Hg metal to oxidation, and its existence as a liquid at room temperature, can be viewed as a manifestation of the inert pair causing it to hold on to its electrons. It thus does not readily donate its electrons to the conduction band, and also is not easily oxidized because it is reluctant to give up its electrons.

The stereochemically active lone pair:



a) shows the $[\text{Pb}(\text{CH}_3)_3]^-$ anion with a lone pair occupying a site as expected from VSEPR (b).
c) shows the lone pair calculated using PM3

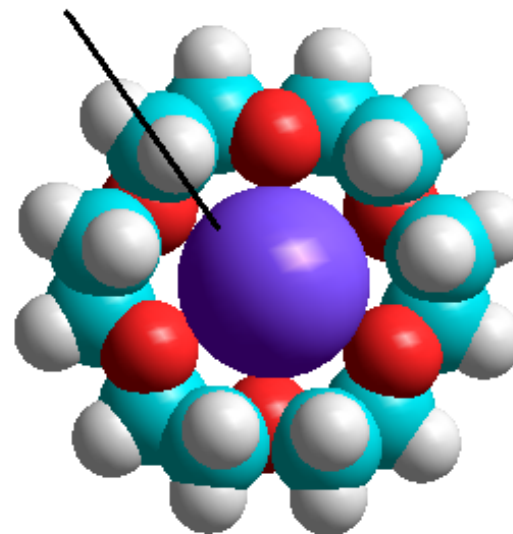
Chemistry of Groups I, II, III and IV



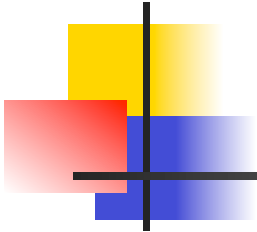
18-crown-6 free ligand

(cyclic polyether)

K^+ cation

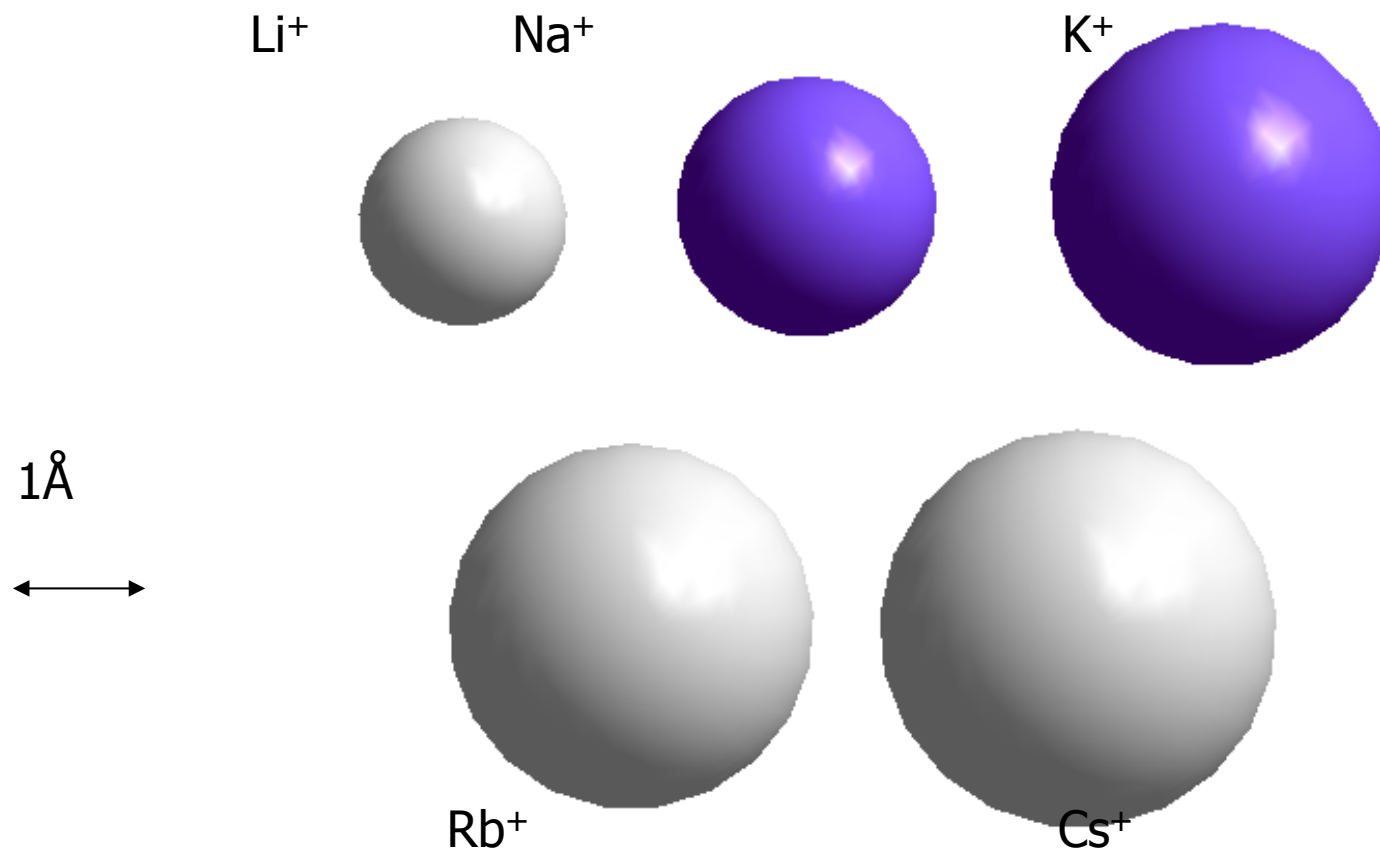


18-crown-6 K^+ complex



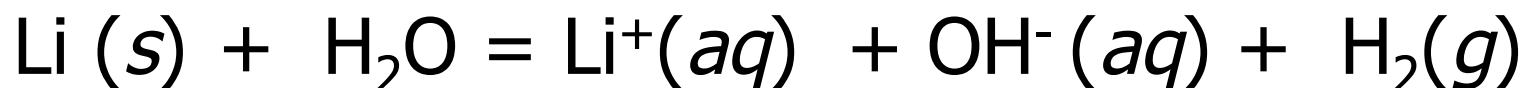
Group 1: The Alkali Metals:

Li, Na, K, Rb, Cs





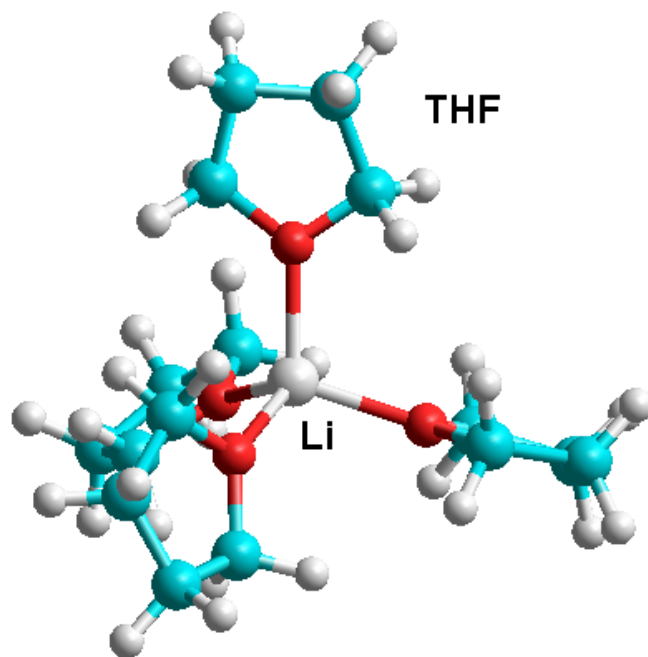
The alkali metals are very reactive, and react violently with water to give the metal hydroxide and H₂ gas. The standard reduction potentials are very negative in accord with this:



Because of their low charge and large size, the ability of the group 1 metal ions to form complexes in solution is limited. Thus, the metal hydroxides are completely ionized to give metal cations and hydroxide ions. They are therefore strong bases.

The coordination numbers increase with increasing metal ion size:

Metal ion:	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Ionic radius ($\text{\AA}$):	0.76	1.02	1.38	1.52	1.67
Coord. No.:	4-6	6-7	6-8	8-9	8-9

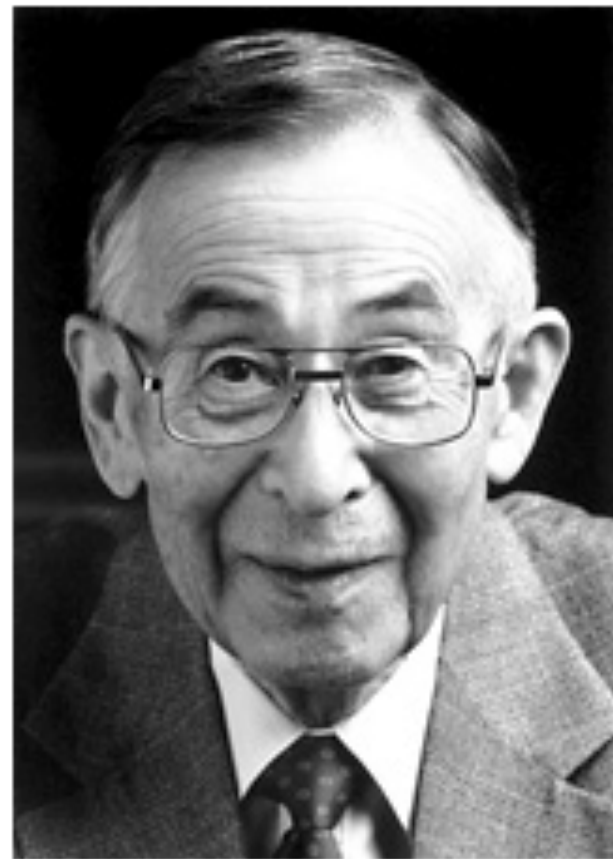


Li(I) cation with four THF molecules coordinated to it.

Figure 3. A four coordinate complex of Li^+ is seen (left) with four THF (tetrahydrofuran) molecules attached to the Li^+ .

Crown ethers and Cryptands

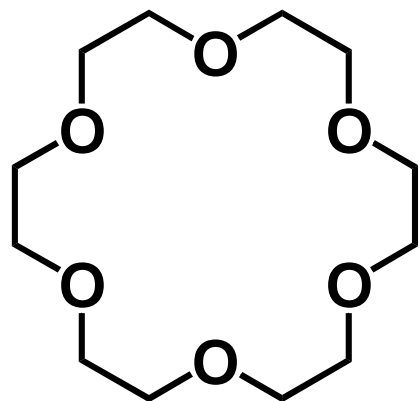
The low electronegativity of the alkali metals means that they are very hard in the HSAB sense, and their chemistry is largely that of being bound to the hard oxygen donor atoms, as seen for $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ above. The most important aspect of their chemistry is their ability to bind to crown ethers and cryptands. The crown ethers were discovered in 1967 by Charles Pedersen when he was working at DuPont. These are cyclic polyethers called macrocycles ('large cycles'). Some examples of crown ethers and cryptands are shown below (Figure 4):



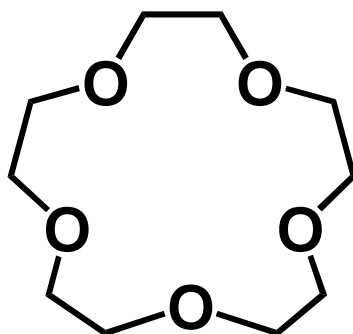
Charles J. Pedersen
The Nobel Prize in Chemistry 1987

Crown ethers and Cryptands

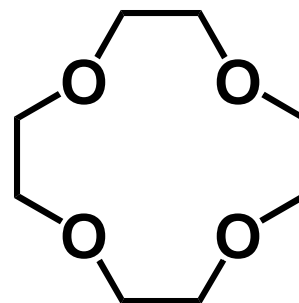
Figure 4. Cryptands and crown ethers.



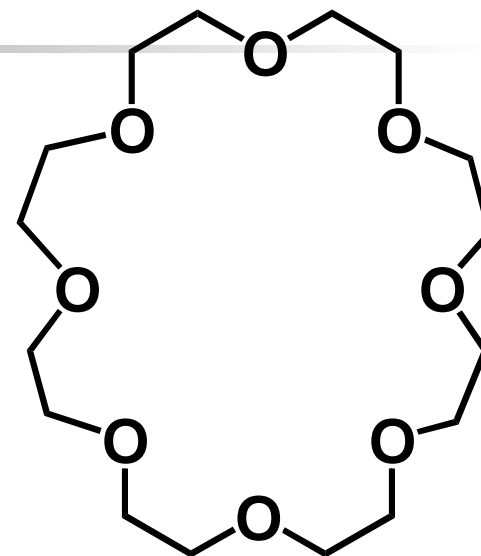
18-crown-6



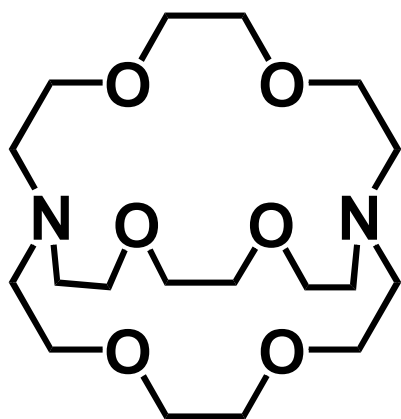
15-crown-5



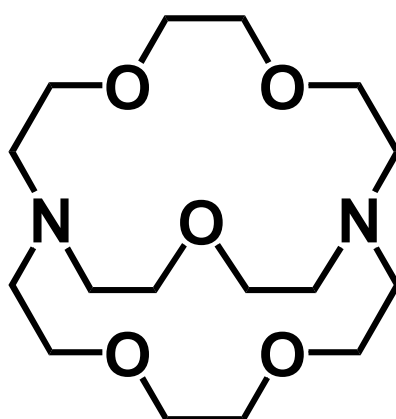
12-crown-4



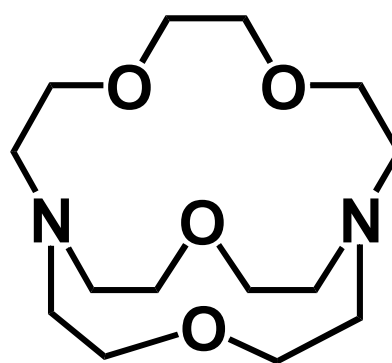
24-crown-8



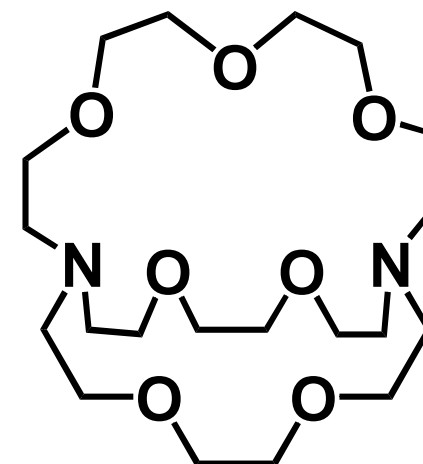
cryptand-222



cryptand-221



cryptand-211



cryptand-322

The important aspect of the crown ethers was that these complexed alkali metal cations in solution. Up until that time it was considered that the alkali metal ions had very little ability to form complexes in aqueous solution. This was important, because ion channels in cell membranes allowed K^+ and Na^+ to pass through selectively, and the properties of the crown ethers suggested how this might be achieved. The striking feature of crown ethers was their ability to complex alkali metal ions selectively on the basis of their size.

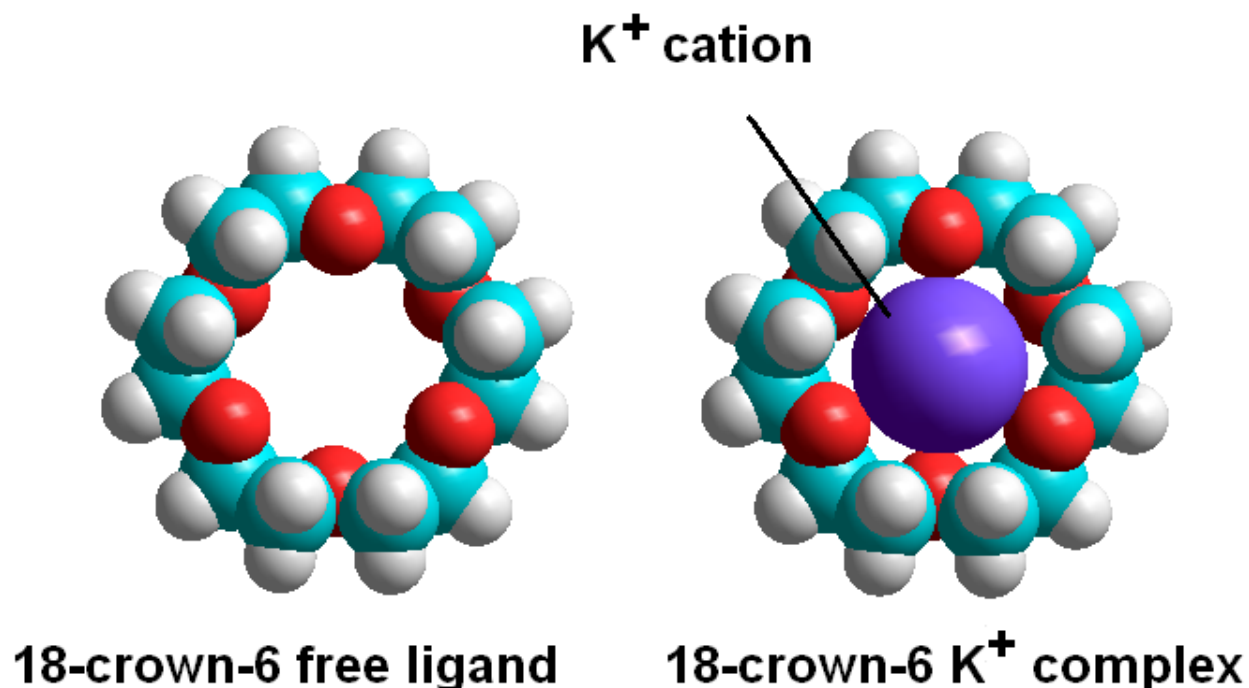


Figure 5. The D_{3d} conformer of the free 18-crown-6 ligand, and its complex with K^+ , showing how well the K^+ cation fits into the cavity of the ligand.

Thus, the $\log K_1$ values for 18-crown-6 with alkali metal ions vary in aqueous solution as shown below. The diagram shows that 18-crown-6 has a definite preference for the K^+ ion. This can be understood by looking at a space-filling drawing (Figure 5) of 18-crown-6, and how the K^+ cation can fit into the cavity in the ligand.

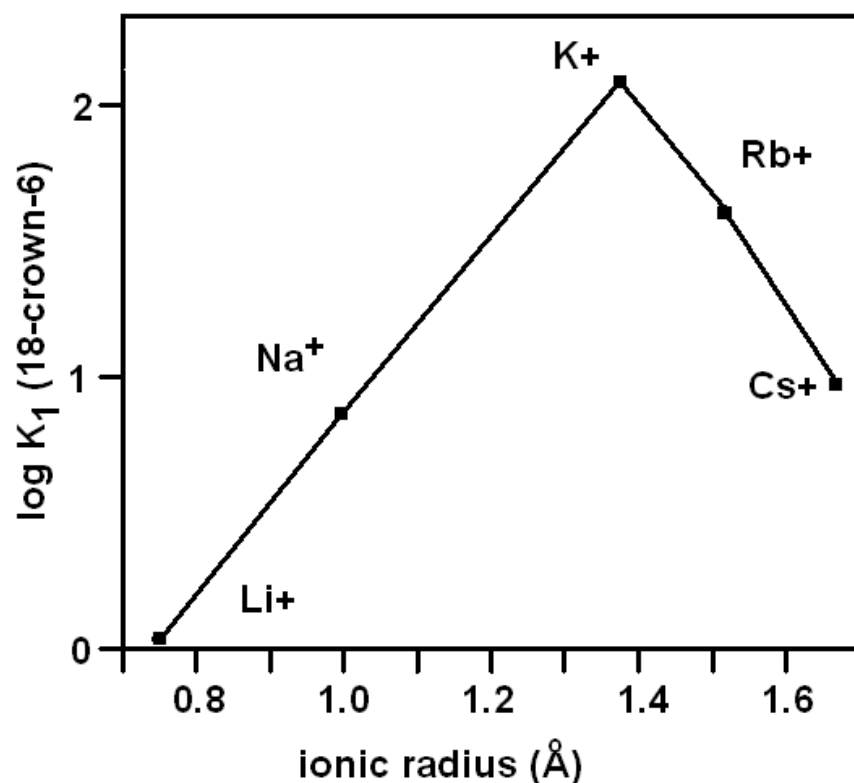
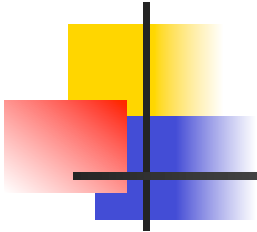
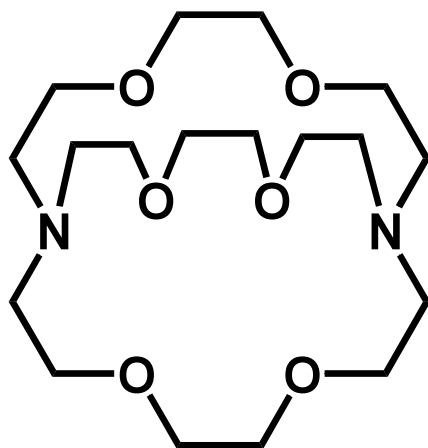


Figure 6. Variation in $\log K_1$ for 18-crown-6 complexes as a function of metal ion radius for alkali metal ions.



Cryptands:

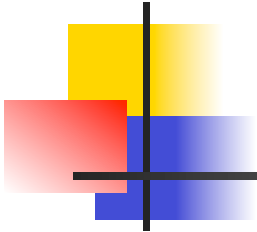
- The cryptands were developed by Jean-Marie Lehn, and have a three-dimensional cavity. The complexes they form with group 1 and 2 metal ions are thermodynamically much more stable than those formed by crown ethers.



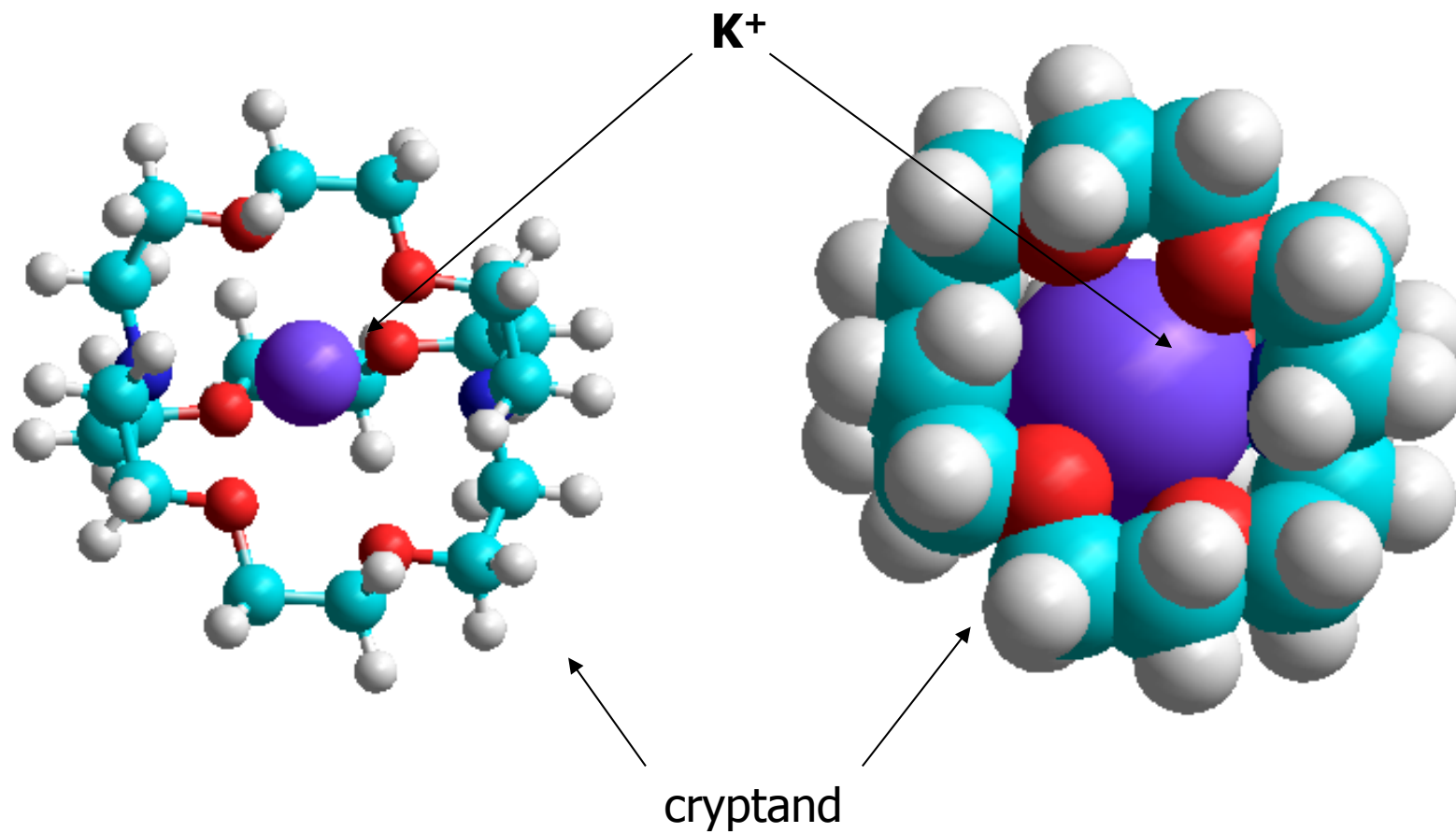
Cryptand-2,2,2

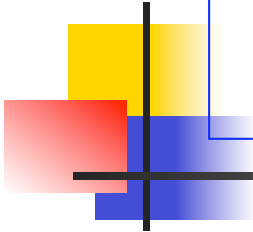


Jean-Marie Lehn
The Nobel Prize in Chemistry 1987



K^+ cryptand-2,2,2 complex:



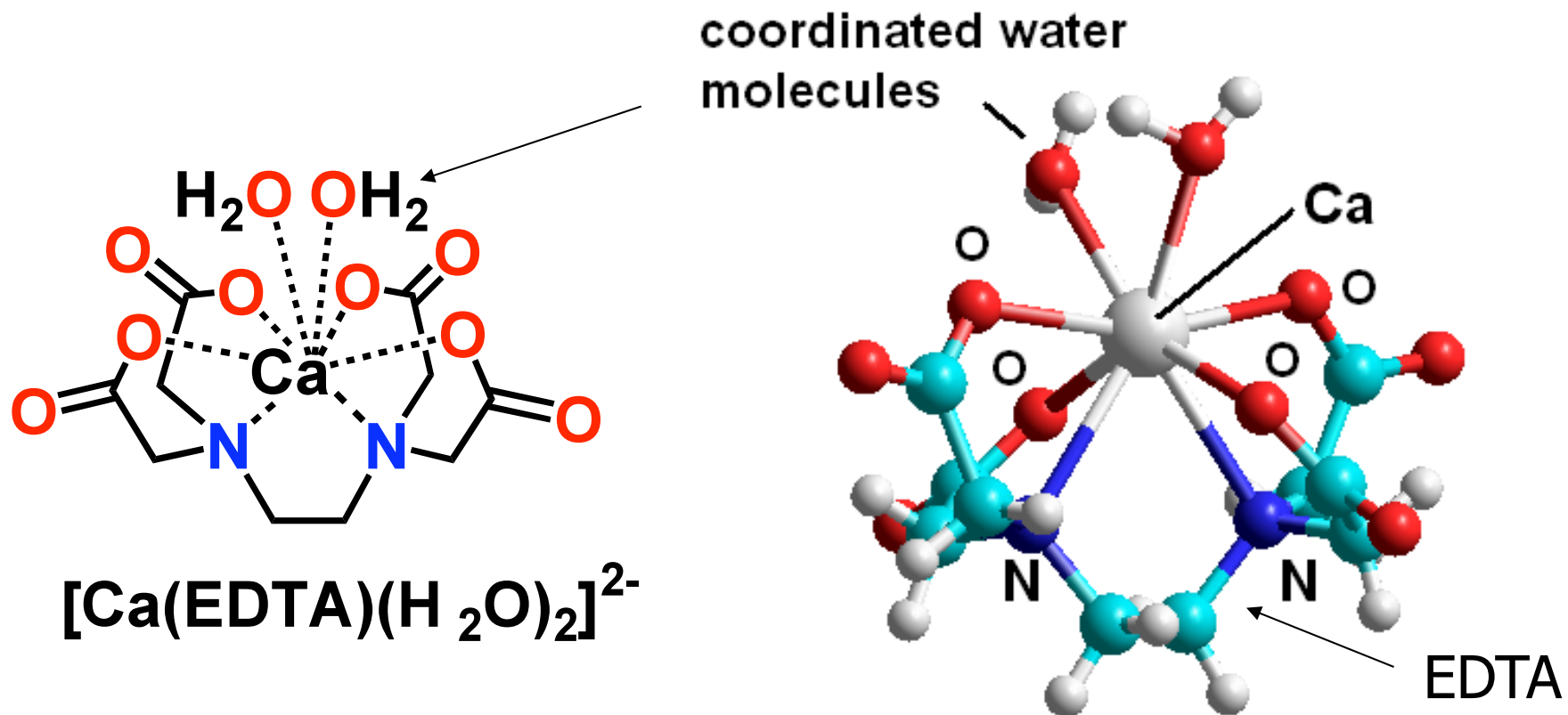


The Alkali Earth Metals (group 2)

The alkali earth metal ions resemble the alkali metal ions in having a low electronegativity, and being very hard in the HSAB classification. The big difference, though, is their charge, which makes them stronger Lewis acids. The effect of charge on $\log K_1$ for hard metal ions with EDTA, all having an ionic radius of about 1.0 Å, makes this point (see next slide for Ca EDTA complex):

Metal ion:	Na ⁺	Ca ²⁺	La ³⁺	Th ⁴⁺
Ionic radius (Å):	1.02	1.00	1.03	0.94
$\log K_1$ (EDTA):	1.86	10.65	15.36	23.2

We thus find that the metal ions in Group 2 are much better at complexing with ligands than are those in Group 1. Being hard, complexing of Group 2 cations is confined largely to oxygen donors, and to nitrogens, more so where the nitrogen donors are part of a ligand that also has some oxygen donors, such as in EDTA.

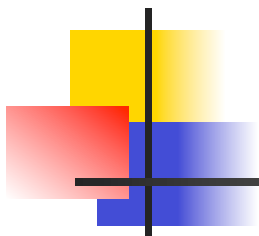




The alkali earth metal ions Ca^{2+} , and particularly Sr^{2+} , and Ba^{2+} are large enough to fit well into the cavities of crown ethers and cryptands, and actually form more stable complexes than large alkali metal ions. Thus, we can compare $\log K_1$ values with some crown ethers and cryptands for Ba^{2+} and K^+ , which are almost identical in size:

Ligand:	18-crown-6	15-crown-5	cryptand-222
$\log K_1(\text{K}^+)$:	2.05	0.75	5.5
$\log K_1(\text{Ba}^{2+})$:	3.89	1.71	9.6

Thus, even with these ligands, the charge on the metal ion has an effect on complex stability.



Gruppi del boro e del carbonio

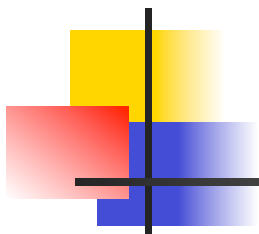
Proprietà generali degli elementi dei Gruppi 13 e 14

C, Al e Si sono abbondanti nella crosta terrestre.

La scarsità nel *cosmo* del **boro** (*come di Li e Be*) **discende dal fatto** che nella **nucleosintesi** questi elementi leggeri sono stati **aggirati**.

La scarsità degli elementi **più pesanti di entrambi i gruppi si accorda** con la generale progressiva diminuzione di stabilità degli elementi successivi al **ferro**.

Eccetto il Ge, tutti gli elementi del **gruppo del carbonio sono più abbondanti** dei termini **adiacenti dei gruppi del boro e dell'azoto**. Questa differenza deriva dalla maggior stabilità dei nuclei a **numero atomico pari**.



Proprietà fisiche e chimiche

Il **boro** presenta **somiglianze di** ordine fisico particolarmente con silicio e germanio. Tutti e tre sono **solidi duri e semiconduttori**.

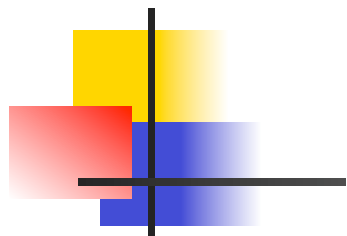
L'esistenza di due o più **forme polimorfe ben differenti** è caratteristica comune per gli elementi del **blocco p** (**vedi boro e carbonio elementari**).

I termini *più leggeri dei due gruppi* sono **non metalli e i più pesanti metalli**. **Solo Al, Tl e Pb però** cristallizzano nelle **strutture compatte tipiche dei metalli**.

B, C, Si e Ge sono decisamente **non-metalli**. Hanno elettronegatività è vicina a quella dell'idrogeno.

Sono nettamente «**duri**», perchè forti ossofili e fluorofili: B, Al, C e Si.

Sono nettamente «**molli**», per l'affinità con I e S: Tl e Pb.



Proprietà degli elementi dei gruppi del boro e del carbonio

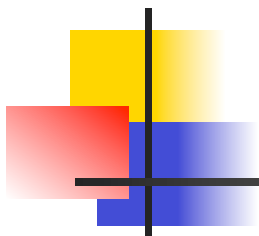
Elemento	$I/\text{kJ mol}^{-1}$	c_p	r_{cov}	r_{ion}	Aspetto e prop.	Num. ossid.
----------	------------------------	-------	------------------	------------------	-----------------	-------------

Gruppo 13/III

B	899	2,04	0,88	-	Semiconduttore scuro	3
Al	578	1,61	1,26	0,54	Metallo	3
Ga	579	1,81	1,26	0,62	Metallo p.f. 30 °C	1,3
In	558	1,78	1,44	0,80	Metallo tenero	1,3
Tl	589	2,04	1,47	0,89	Metallo tenero	1,3

Gruppo 14/IV

C	1086	2,55	0,77	-	Isolante duro (diam.)	4
					Semimetallo (grafite)	
Si	786	1,90	1,17	0,40	Semiconduttore duro	4
Ge	760	2,01	1,22	0,53	Semiconduttore duro	2,4
Sn	708	1,96	1,40	0,69	Metallo	2,4
Pb	715	2,33	1,46	0,92	Metallo tenero	2,4



Produzione

Boro, alluminio e silicio, chimicamente **duri**, sono diffusi in natura come **ossidi e ossoanioni**.

Di conseguenza gli elementi si possono ottenere **solo in condizioni fortemente riducenti**.

Boro

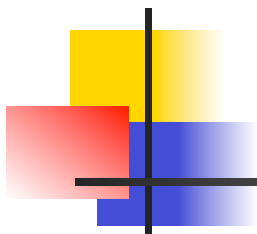
1. Riduzione dell'ossido con magnesio



o con altri metalli **elettropositivi (è generalmente amorfo**, parzialmente contaminato da impurità refrattarie come boruri metallici).

2. Riduzione elettrolitica di borati fusi in KCl/KF fusi (boro in polvere, 95%).

3. Riduzione di composti volatili del boro (es. **BBr₃**) con **H₂** (boro ad alta purezza >99.9%; il carattere cristallino cresce con la temperatura del processo).

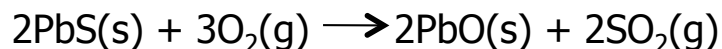


Produzione

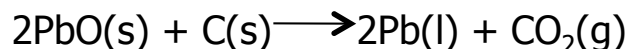
La produzione del silicio avviene per riduzione della silice con carbone in forno elettrico, o da SiCl_4 con idrogeno per semiconduttori e dell'alluminio col processo elettrolitico Hall-Heroult.

Gli ossidi degli elementi pesanti dei due gruppi si riducono più facilmente di quelli degli elementi leggeri, e questo permette di utilizzare il carbone per ridurne i minerali.

Es. lo stagno dalla cassiterite, SnO_2 . Gli elementi pesanti molli sono diffusi come minerali a base di solfuri, es. la galena, PbS . Il piombo si estrae *arrostando il solfuro all'aria, onde ottenerne l'ossido di piombo*

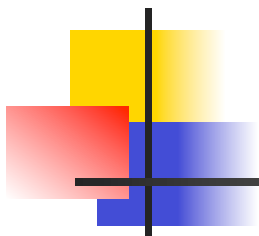


L'ossido viene poi ridotto con carbone in altoforno:



La tossicità del piombo, che dà accumulo nell'organismo, ha fatto bandire il metallo da molti prodotti di consumo, e attualmente il suo impiego principale è nelle batterie ad acido.

Gli elementi più rari si estraggono come sottoprodotti di metalli più comuni. Il gallio si ricava dalla produzione dell'alluminio; il germanio e il tallio si recuperano dalle scorie dello zinco e del piombo.



Gruppo del boro

E' notevole il fatto che il boro esista in due isotopi stabili ^{10}B e ^{11}B presenti nel boro naturale in rapporto abbastanza diverso a seconda della fonte: ^{10}B 19.10-20.31% e ^{11}B 80.90-79.69% così che il peso atomico non può essere espresso in modo più preciso di 10.81 uma.

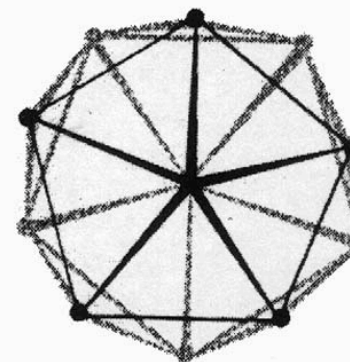
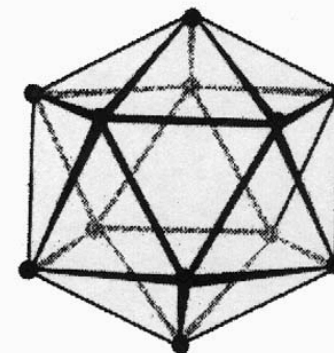
Il boro si presenta in parecchi forme polimorfe dure e refrattarie.

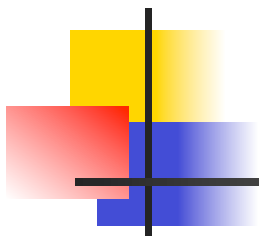
Le tre fasi solide che si riesce ad ottenere in forma cristallina contengono come blocco costruttivo l'unità B_{12} icosaedrica (20 facce triangolari).

Nella chimica del boro tale unità ricorre frequentemente, e si ritrova nei boruri e negli idruri di boro.

Tale complessità strutturale deriva dal fatto che il boro ha meno elettroni degli orbitali disponibili.

Gli elementi in queste condizioni danno comunemente strutture metalliche (legame metallico), ma le piccole dimensioni e le alte energie di ionizzazione danno luogo a formazione di legami covalenti.





Tutti gli altri termini del gruppo sono metalli. Come l'alluminio, anche il gallio è buon conduttore dell'elettricità; l'aspetto è argenteo e le altre caratteristiche sono metalliche.

Il gallio, la cui esistenza era stata prevista da Mendeleev, fu scoperto dal chimico-spettroscopista francese Lecoq de Boisbaudran nel 1875. (Le fonti convenzionali narrano che egli lo denominò gallio dall'antico nome della Francia. C'è un'altra possibilità: *le coq*, il gallo, è *gallus in latino*).

La struttura del gallio differisce da quella di qualsiasi altro metallo, poiché il legame nel solido è fortemente direzionale.

Ogni atomo di gallio dista dal vicino più prossimo 2.47 Å; i sei immediatamente meno vicini distano fra 2.70 e 2.79 Å. E' notevole che quando il metallo fonde perdurano unità Ga_2 .

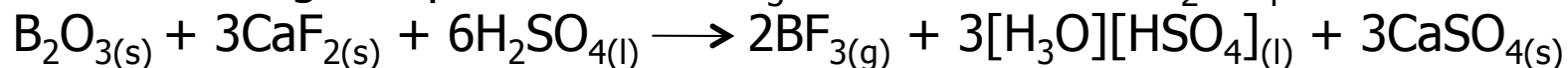
Fra le proprietà fisiche del gallio il suo punto di fusione bassissimo (30 °C) e il campo di esistenza dello stato liquido insolitamente ampio (2403 °C).

Composti del boro con gli elementi elettronegativi

Alogenuri

Tutti i trialogenuri del boro, eccettuato BI_3 si possono preparare per reazione diretta degli alogeni col boro elementare.

Il metodo migliore per ottenere BF_3 è la reazione in H_2SO_4

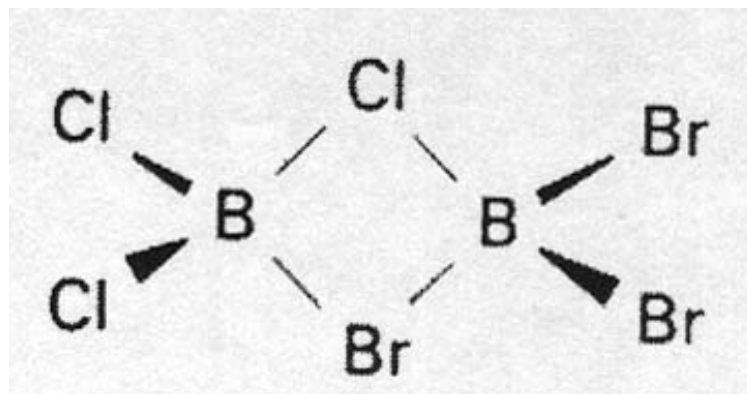


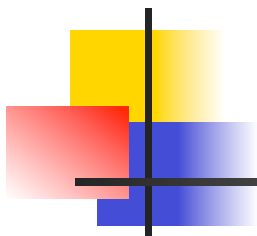
I trialogenuri di boro sono costituiti da molecole BX_3 non associate.

Mescolando alogenuri semplici, BX_3 con BY_3 , si verifica

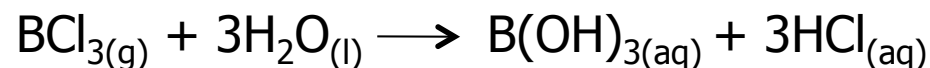
lo scambio rapido di alogeni a dare specie miste BX_2Y o BXY_2 (come evidenziato dalla spettroscopia vibrazionale e NMR del ^{11}B e ^{19}F).

Il processo *potrebbe passare* attraverso un dimero effimero, analogo agli alogenuri di alluminio allo stato gassoso.





Cloruri, bromuri e ioduri sono suscettibili di subire la protolisi ad opera di fonti deboli di protoni, quali acqua, alcoli e perfino ammine, es.:



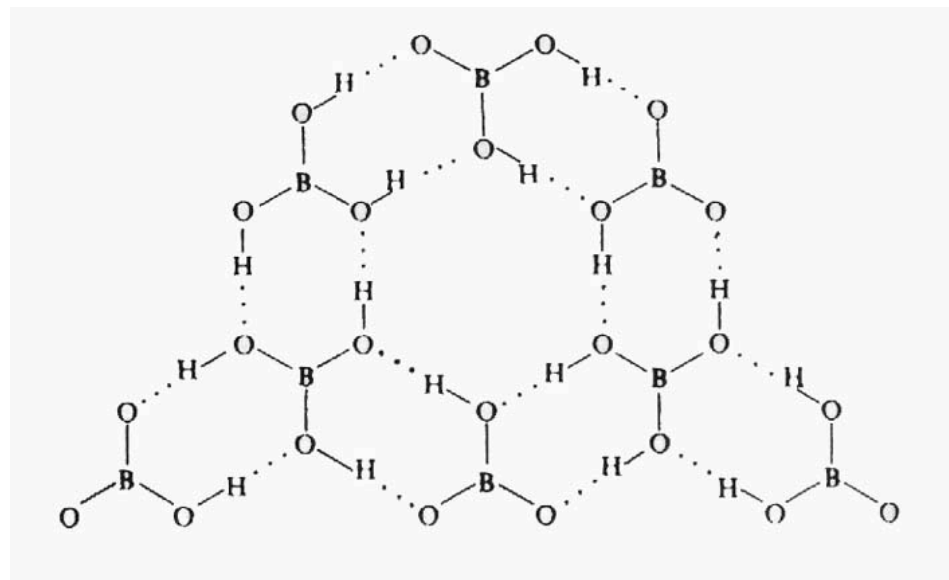
L'anione tetrafluoroborato $[\text{BF}_4]^-$ è una base di Lewis debolissima, adoperata in chimica preparativa quando occorre un anione non coordinante relativamente grande.

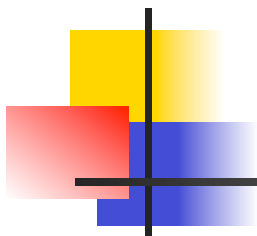
Gli altri anioni tetralogenoborato, come $[\text{BCl}_4]^-$ e $[\text{BBr}_4]^-$, si possono preparare in solventi non acquosi. Data la facilità con cui i legami B-Cl e B-Br subiscono l'idrolisi, essi non sono stabili né in acqua né in alcol.

L'ossido principale è B_2O_3 , sostanza difficilissima da cristallizzare, generalmente preparato per disidratazione controllata dell'acido borico $B(OH)_3$. L'ossido ha una struttura complessa (un network 3D di gruppi BO_3 trigonali).

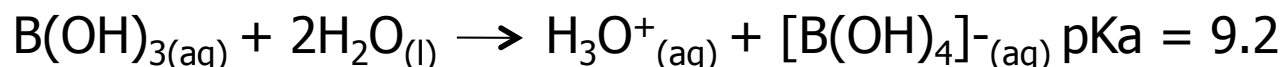
L'acido ortoborico $B(OH)_3$ cristallino ha una struttura a strati di unità BO_3 unite da legami a idrogeno asimmetrici.

Si prepara (industrialmente) per acidificazione di soluzioni acquose di borace.

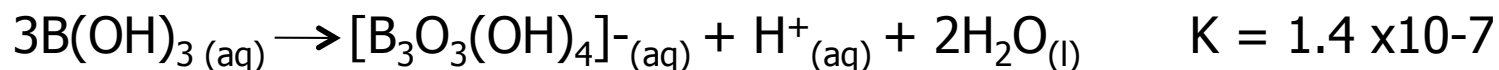




In soluzione acquosa, $B(OH)_3$ è un acido di Brönsted assai debole. Esso è piuttosto un acido di Lewis, e la fonte effettiva di protoni è il complesso che forma con l'acqua:

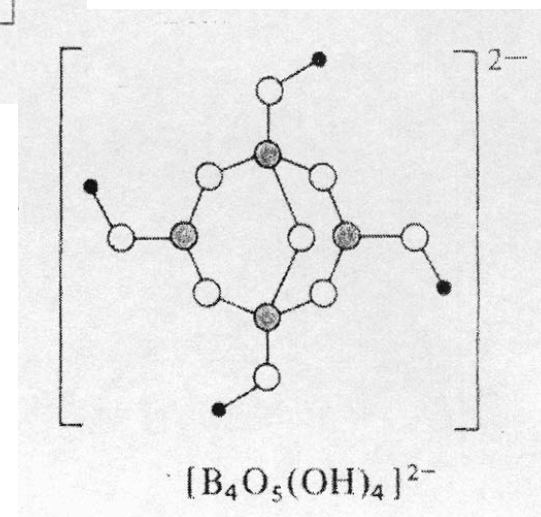
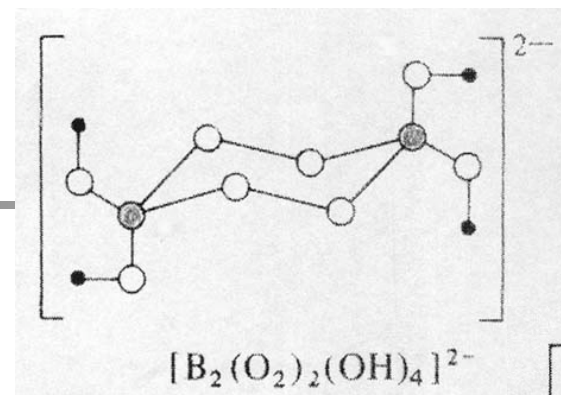


L'anione ha tendenza a polimerizzare per condensazione, con perdita di H_2O . Es. in soluzione concentrata, neutra o basica, si verificano equilibri come:

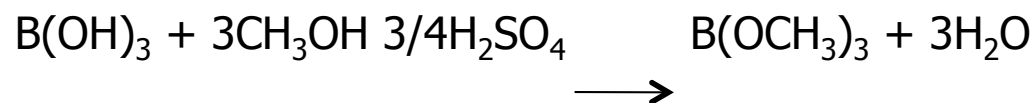


Per moderata perdita d'acqua sopra i $100^\circ C$ $B(OH)_3$ si trasforma nell'acido metaborico HBO_2 , in diverse modificazioni cristalline: una è costituita da unità trimere $B_3O_3(OH)_3$ unite in strati mediante legami a idrogeno.

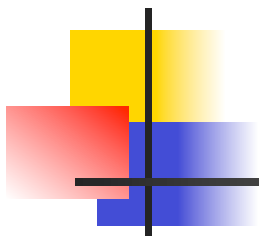
Nell'ampia varietà di borati ricordiamo il "perborato di sodio", usato nei detersivi, $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, che in realtà deve essere indicato come contenente un perosso anione dinucleare $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e il borace, formulato normalmente come $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ma che in realtà contiene una unità tetramera e va formulato come $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.



La reazione dell'acido borico con un alcol in presenza di acido solforico porta alla formazione degli esteri dell'acido borico, che sono composti di tipo $\text{B}(\text{OR})_3$:

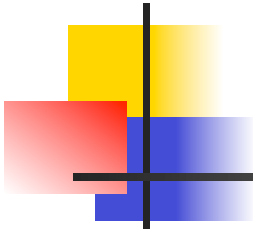


Gli esteri sono acidi di Lewis molto più deboli dei triallogenuri di boro, presumibilmente perché gli atomi di ossigeno agiscono da basi p intramolecolari, come gli atomi di F in BF_3 . Per effetto di chelazione, gli 1,2-dioli manifestano tendenza particolarmente forte a formare esteri dell'acido borico, dando un estere ciclico.



Raffreddando velocemente B_2O_3 o i borati metallici si verifica spesso la formazione di vetri al borato.

Questi vetri hanno poca importanza tecnologica, mentre gli analoghi ottenuti per fusione di borati di sodio e silice, vetri ai borosilicati (come il Pirex) hanno scarsa dilatazione termica e, quindi, bassa tendenza a rompersi per effetto di riscaldamento o raffreddamenti rapidi (vetreria da cucina e da laboratorio).

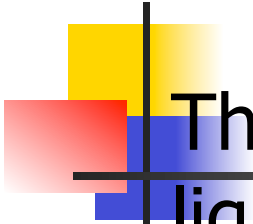


Group 3. B, Al, Ga, In, Tl

In group 3 the electronegativity of the metals is getting a bit higher, and the heavier metals Ga, In, and Tl are actually post-transition elements (they are close to Au), so have much higher electronegativity and a very different chemistry from B and Al. They form trivalent cations that form very strong complexes:

Metal ion:	Al(III)	Ga(III)	In(III)	Tl(III)
ionic radius (Å):	0.58	0.62	0.80	0.89
$\log K_1(\text{OH})^-$	9.0	11.4	10.6	13.4
$\log K_1(\text{EDTA})$:	16.4	20.4	25.0	35.3

→
increasing electronegativity



The Tl(III) ion is stabilized by complexation with ligands, and is an extremely powerful Lewis acid. Because of its high electronegativity, Tl(III) is classified as soft in HSAB, as reflected by its $\log K_1$ values with halide ions:

Metal ion:	Al ³⁺	Ga ³⁺	In ³⁺	Tl ³⁺
$\log K_1$ (F ⁻):	6.42	4.47	3.74	2.6
$\log K_1$ (Cl ⁻):	-1.0	0.01	2.32	6.72
	<u>HARD</u> ←		→ <u>SOFT</u>	

The inert pair effect in Thallium(I):

For the first time we have to consider the **inert pair** effect. Thus, for Tl, the most stable oxidation state is not Tl(III) but Tl(I). The Tl(I) ion has an ionic radius of 1.50 Å, and so resembles K^+ and Rb^+ to some extent in its chemistry. It does have some tendency towards covalence (it is soft), and so forms many complexes where it is bound to soft donors such as S. At right is seen the complex of Tl(I) with the sulfur-donor macrocycle 9-ane- S_3 .

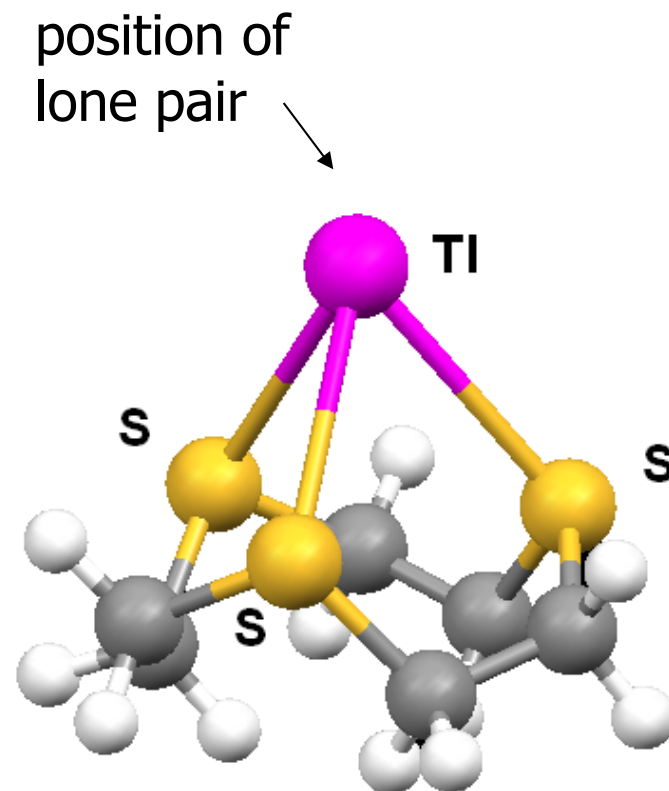
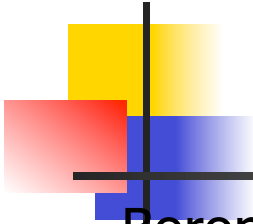
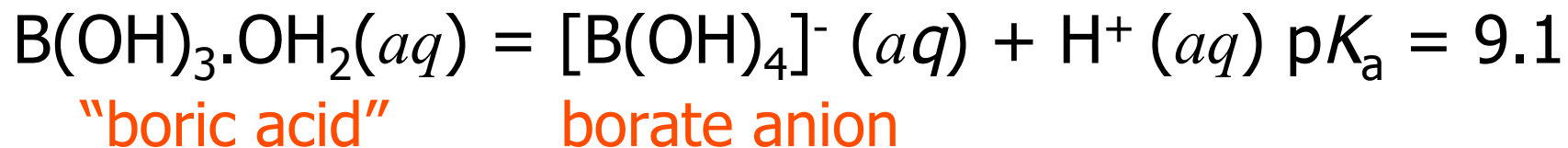


Figure 8. Structure of the Tl(I) complex with the S-donor macrocycle 9-ane- S_3 .



Boron

Boron is very different in its chemistry from the other members of the group. While they all have preferred coordination numbers of 6, with occasional higher coordination numbers of 7 or 8, boron always has a coordination number of four or less. Thus, B(III) in aqueous solution exists as $\text{B(OH)}_3(aq)$ at lower pH, and is too acidic to ever be protonated to yield a $\text{B}^{3+}(aq)$ ion. At higher pH (9.1) a water coordinated to $\text{B(OH)}_3(aq)$ ionizes to yield the borate anion:



This behavior is readily understood in terms of the small size (ionic radius = 0.11 Å) and high charge on B(III).

B(III) forms compounds of considerable covalency, with electronegativity = 2.0, and forms a reasonably stable hydride, as in $\text{Li}[\text{BH}_4]$, lithium borohydride. Here we have a T_d $[\text{BH}_4]^-$ anion, which is used in organic chemistry as a mild reductant. The chemistry of the boranes, those compounds involving boron and hydrogen, is enormous. The structure of $[\text{B}_2\text{H}_6]$ is shown below.

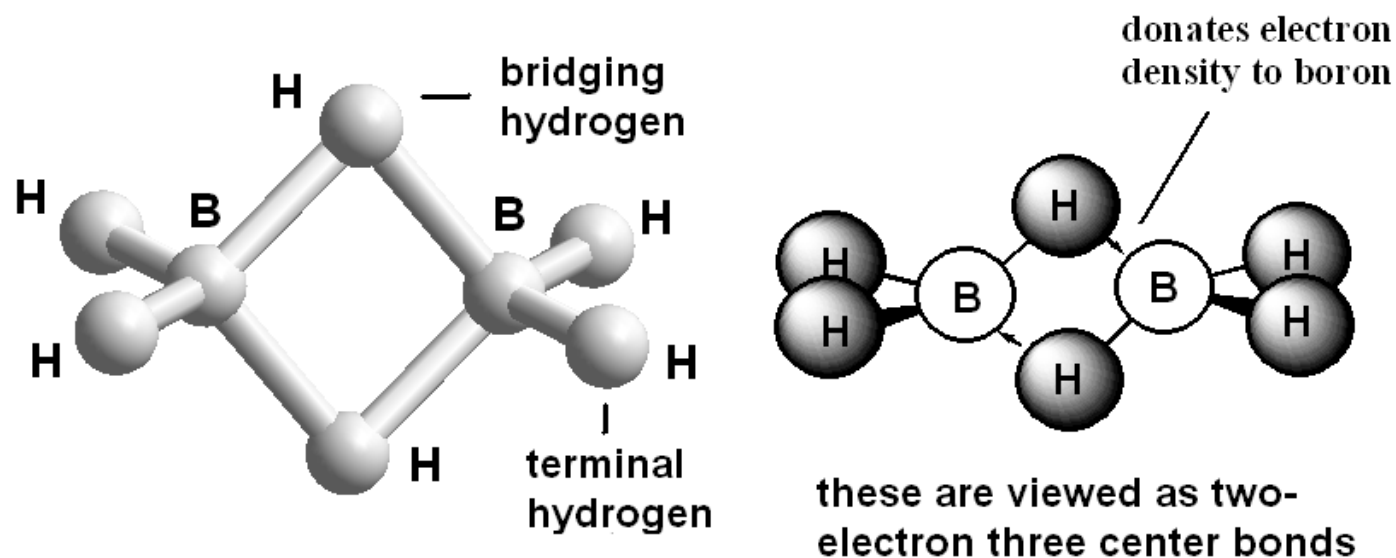
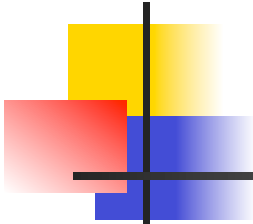


Figure 9. B_2H_6 , showing the bridging H-atoms, which donate electron density to the adjacent B atom.



Group 4. C, Si, Ge, Sn, Pb

Here the group valency is four. The electronegativity of the elements has risen quite high, with the C atom having an electronegativity of 2.5. None of these elements forms an M^{4+} cation in solution. Carbon forms the CO_3^{2-} and HCO_3^- anions at higher pH, and at lower pH (<6) breaks up to form $CO_2(g)$. Si and Ge form many compounds with a coordination number of four, such as $SiCl_4$ or $GeCl_4$. They also readily expand their coordination numbers to six, as in complexes such as $[SiF_6]^{2-}$ and $[GeF_6]^{2-}$.

The inert pair effect in Pb(II) and Sn(II):

The high electronegativity of these elements leads to a strong **inert pair** in Sn and Pb. For Sn both the Sn(IV) and Sn(II) state are relatively stable. For Pb, the Pb(IV) state is of rather low stability. Important Pb(IV) compounds are PbO₂, which is important in the lead/acid battery, and Pb(CH₂CH₃)₄ (tetraethyl lead), which used to be added to gasoline to prevent 'knock' (premature ignition on compression). The lead/acid battery works on the cell:



$$E^\circ = +1.2 \text{ V}$$

The Pb(II) and Sn(II) ions display a sterically active inert pair, which means that in structures of the complexes of these cations, there is usually a gap in the coordination geometry which is occupied by the lone pair. This resembles the structure of NH_3 as predicted by VSEPR, where the structure is derived from a tetrahedron, with one site occupied by the lone pair. This is seen in the structures below of the $[\text{SnCl}_3]^-$ and the $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$ anions:

