

NA PÁTÉM POLÍČKU PERIODICKÉ TABULKY JE BOR

PETR HOLÝ

Česká společnost chemická, redakce Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 00 Praha, Česká republika
pholy382@seznam.cz

Došlo 5.7.24, přijato 12.8.24.

I přes velice nízké zastoupení boru v zemské kůře našly bor i jeho sloučeniny široké uplatnění v praktickém životě i ve vědeckém výzkumu. Článek zmiňuje důležitost tohoto prvku pro rostliny a pro člověka. Podává stručný přehled o vlastnostech boru a jeho sloučenin a jejich technickém využití pro přípravu skel, skelných vláken, vysoce odolných a tvrdých materiálů pro průmyslové využití a pro jadernou technologii. Uvádí také využití borových sloučenin v lékařství a v syntetické chemii.

Klíčová slova: historie boru, vlastnosti boru, borové minerály, odolné borové materiály, použití boru v lékařství, borové materiály pro jaderné elektrárny, borohydridy, hydroborace, karboranové kyseliny

Obsah

1. Úvod
2. Vlastnosti boru a oblasti jeho použití
3. Význam boru pro rostliny a pro člověka
4. Sloučeniny boru
 - 4.1. Halidy, boridy, karbidy, nitridy
 - 4.2. Borany, hydroborace, borohydridy
 - 4.3. Karboranové kyseliny
5. Závěr

1. Úvod

V minulých letech jsem napsal dvě pojednání o českém lithiovém pokladu^{1,2}, tedy o prvku na třetím políčku periodické tabulky. Ke 150. výročí Mendělejevova objevu periodického systému jsem se posunul o jedno políčko dál, a tak jsem napsal krátký referát o prvku s protonovým číslem 4, tedy o beryliu³. Nynějším dalším krokem jsem se v tabulce dostal na políčko s číslem 5 patřící boru. Naštěstí bor, na rozdíl od v periodě následujících veledůležitých prvků C, N a O, nepatří mezi známější prvky, což poskytuje možnost o něm napsat něco poučného a snad i zajímavého.

Bor získal své jméno podle minerálu boraxu (z arabského slova *buraq* znamenajícího „bílý“, cit.^{4,6}). Borax byl znám od nepaměti a používán byl hlavně na dálném východě jako tavidlo a k přípravě glazur a skel. Naopak prvek bor byl poměrně nejasně popsán až v roce 1808 (cit.⁵⁻⁷) Josephem Louisem Gay-Lussacem a Louisem Jacquesem Thénardem⁸ (obr. 1) a ve stejném roce též nezávisle i Humphrym Davym⁹ jako produkt vzniklý redukcí kyseliny borité (systematickým názvem kyseliny trihydrogenborité, H_3BO_3) draslíkem. Humphry Davy v prvním poku-

su použil přímou elektrolýzu roztoku směsi kyseliny borité a potaše (K_2CO_3) (obr. 2). V čistém stavu připravil bor Američan Ezekiel Weintraub o sto let později reakcí par chloridu boritého s vodíkem v elektrickém oblouku¹⁰ a až u takto připraveného elementárního boru byly jeho vlastnosti správně popsány.

2. Vlastnosti boru a oblasti jeho použití

Amorfní bor je tmavě hnědý prášek¹¹. Vzniká metalotermickou redukcí oxidu boritého (B_2O_3) kovovým sodíkem, hořčíkem nebo hliníkem^{5,6,11}. Takto připravený bor nebývá příliš čistý, protože obsahuje jako příměsi boridy použitých kovů. Surový amorfní bor se čistí varem se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou nebo promýváním kyselinou fluorovodíkovou¹¹. Amorfní bor nalézá použití v pyrotechnických světlicích, kterým dodává jejich výraznou zelenou barvu, a jako zapalovač raketových paliv^{4,6}. Zelené zbarvení plamene kahanu také slouží jako důkaz přítomnosti boru v analyzovaném vzorku^{5,7}.

Krystalický bor se získává redukcí bromidu boritého (BBr_3) vodíkem při teplotě nad $1200\text{ }^\circ\text{C}$ nebo redukcí chloridu boritého (BCl_3) zinkem za teploty $900\text{ }^\circ\text{C}$. Velmi čistý bor je možné připravit termickým rozkladem jodidu boritého (BI_3) při teplotě $1000\text{ }^\circ\text{C}$ nebo redukcí chloridu boritého vodíkem¹¹. Prvek nejvyšší čistoty pro přípravu polovodičů se získává termickým rozkladem boranů⁶. Krystalický bor je velmi tvrdá látka (9,5 v Mohsově stupnici⁶) stříbrně-černé barvy s teplotou tání $2076\text{ }^\circ\text{C}$ (cit.⁵). Díky své schopnosti vytvářet kovalentními vazbami různé klastry poskytuje čtyři hlavní alotropy⁶: α -rhombohedrální (α -R), β -rhombohedrální (β -R), γ -orthorhombický (γ) a β -tetragonální (β -T).

NOTICE

Sur la décomposition et la recomposition de l'acide boracique;

PAR MM. GAY-LUSSAC ET THENARD.

Nous avons annoncé, le 21 juin dernier, dans une note lue à l'Institut, et nous avons imprimé dans le Bulletin de la Société philomatique pour le mois de juillet, qu'en traitant les acides fluorique et boracique par le métal de la potasse, on obtenoit des résultats tels qu'on ne pouvoit les expliquer qu'en admettant que ces acides étoient composés d'un corps combustible et d'oxygène. Cependant comme nous ne les avons point recomposés, nous avons ajouté que nous ne donnions point cette composition comme parfaitement démontrée. Depuis ce tems, nous avons continué et varié nos recherches; et nous pouvons assurer aujourd'hui que la composition de l'acide boracique n'est plus problématique. En effet nous décomposons et nous recomposons à volonté cet acide:

Pour le décomposer, on met parties égales

de métal et d'acide boracique bien pur et bien vitreux, dans un tube de cuivre auquel on adapte un tube de verre recourbé. On dispose le tube de cuivre dans un petit fourneau, et on engage l'extrémité du tube de verre dans un flacon plein de mercure. L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe peu-à-peu le tube de cuivre, jusqu'à le faire rougir légèrement; on le conserve dans cet état pendant quelques minutes; alors l'opération étant terminée, on le fait refroidir et on en retire la matière. Voici les phénomènes qu'on observe dans cette expérience.

Lorsque la température est environ 150 degrés, tout-à-coup le mélange rougit fortement, ce qu'on voit d'une manière frappante, en se servant d'un tube de verre. Il y a même tant de chaleur produite que le tube de verre fond en partie et se brise quelquefois, et que presque toujours l'air des vaisseaux est repoussé avec force. Depuis le commencement jusqu'à la fin de l'expérience, il ne se dégage que de l'air atmosphérique et quelques bulles de gaz hydrogène qui ne répondent pas à la 50^e. partie de ce que le métal employé en dégageroit par l'eau. Tout le métal disparoit constamment en décomposant une partie de

Obr. 1. První dvě stránky článku Gay-Lussaca a Thénarda o přípravě boru (cit.⁸)

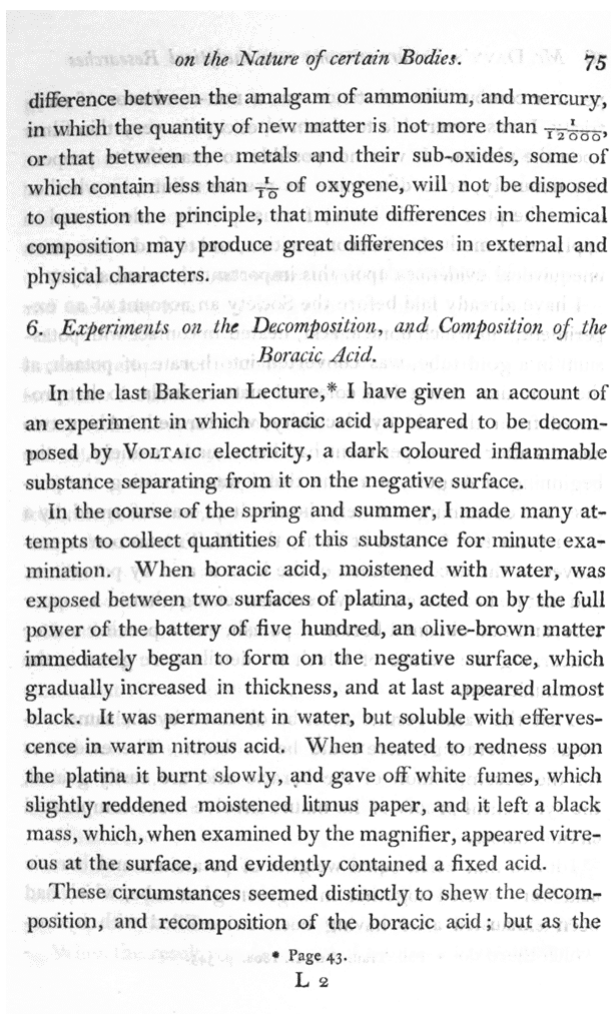
Krystalický bor je chemicky inertní a odolný vůči napadení vroucí kyselinou fluorovodíkovou nebo chlorovodíkovou¹¹. Jemně rozmělněný se pomalu oxiduje za horka peroxidem vodíku, koncentrovanou kyselinou dusičnou nebo kyselinou sírovou na kyselinu boritou^{6,7}. Reakcí s halogeny tvoří trihalogenidy^{6,7,11} obecného vzorce BX₃.

Bor je poměrně vzácným prvkem ve vesmíru. Jeho vznik při „velkém třesku“ se nepovažuje za významný a ani se netvoří v jádrech hvězd během jejich životních fází. Vzniká pouze z jiných jader jejich následnými přeměnami vlivem kosmického záření⁶. Důsledkem toho je jeho velmi nízký obsah v zemské kůře⁶, kde tvoří jen 0,001 %. I přes toto nepatrné zastoupení je bor považován pro život na Zemi jako nepostradatelný. V této souvislosti je zajímavé, že vozítko Curiosity tento prvek detekovalo v roce 2017 v kráteru Gale na Marsu^{6,12}, což podpořilo úvahy o existenci života na této planetě.

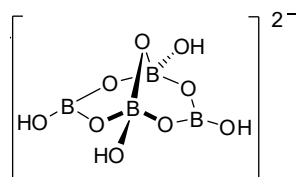
Elementární bor se na Zemi nevyskytuje⁶ (ale stopy boru byly nalezeny v měsíčním regolithu⁶). Díky oxidační-

mu charakteru zemského prostředí se bor vyskytuje téměř výhradně ve sloučeninách ve formálním oxidačním stavu +III, nejčastěji jako boritany⁵⁻⁷. Existuje více než sto boritanových minerálů⁶. Také v dalších sloučeninách, jako jsou sulfidy, nitridy a halogenidy, má bor formální oxidační stav +III. Jsou to kovalentní sloučeniny, ve kterých má atom boru svou valenční sféru obsazenou pouze šesti elektrony, což jim dodává zvláštní vlastnosti.

Bor vytváří celou řadu ve vodě rozpustných solí. V mořské vodě jeho obsah dosahuje až 5 mg l⁻¹. Prosakováním a odpařováním se vytvářela ložiska minerálů, z nich nejdůležitější jsou borax⁶ (Na₂B₄O₁₀·10H₂O, jeho struktura viz obr. 3), kernit (Na₂B₄O₇·4H₂O), dále pak kaliborit (KHMg₂B₁₂O₁₆(OH)₁₀·4H₂O) a kotoid (Mg₃B₂O₆). Nejvyšší obsah boru (25,57 % B) má minerál diomignit¹¹ (Li₂B₄O₇). Pro průmyslovou těžbu má význam nerost kolemanit¹¹ (Ca₂B₆O₁₁·5H₂O). Největší naleziště borových minerálů jsou v centrální části Turecka. Další významná ložiska jsou v Kalifornii, dále pak v Argentině



Obr. 2. Stránka z článku H. Davyho (cit.⁹) pojednávající o přípravě boru elektrolyzou (staženo 4. 7. 2024 z <https://royalsocietypublishing.org/>)



Obr. 3. Struktura tetraboritanového aniontu $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, jak se vyskytuje v krystalickém boraxu, jehož správně napsaný strukturální vzorec je tudíž $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, cit.^{5,6}

a Chile. Největším producentem boru je Turecko (s více než 50 % světové produkce), následují Argentina, Chile, Rusko a Peru¹¹. Téměř veškerá vytěžená borová surovina se čistí a upravuje na obchodní produkty kyselinu boritou a pentahydrát tetraboritanu sodného. Přibližně polovina

produkce se spotřebovává na borová skleněná vlákna do izolačních a strukturálních sklolaminátů⁶, u nichž se oceňují jejich výhodné mechanické vlastnosti a malá hmotnost (vyplývající z nízké hustoty boru: 2,08 g cm⁻³ pro kapalný bor při teplotě tání 2076 °C, 2,46 g cm⁻³ pro pevný bor ve fázi α-R, 2,35 g cm⁻³ ve fázi β-R, 2,35 g cm⁻³ ve fázi γ a 2,36 g cm⁻³ ve fázi β-T). Borová vlákna tvoří také složky speciálních kompozitních materiálů pro letecké a kosmické konstrukce, ale také pro špičkové sportovní vybavení, jako jsou například golfové hole a rybářské pruty⁶. Asi 15 % zdrojů boru se používá v keramice, zvláště na výrobu žáruvzdorných a supertvrdých materiálů^{5,6,11}. Kolem 10 % celosvětové spotřeby boru připadá na borosilikátové sklo, které je ceněno pro svou větší pevnost a odolnost proti tepelným šokům než běžné sodnovápenaté sklo. Borosilikátové sklo obsahuje 12–15 % B₂O₃ a setkáváme se s ním denně ve skleněném kuchyňském varném nádobí (obr. 4) a v laboratorním skle s obchodními značkami například Pyrex a Simax^{5,6,11}. Směs boraxu s uhlíčanem sodným je univerzálním tavidlem⁴, používaným v analytické chemii pro rozklady geologických a dalších obtížně rozpustných vzorků.

Bor je důležitým mikroprvkem pro rostliny¹³, a proto zemědělství spotřebovuje v hnojivech asi 11 % celosvětové produkce boru⁶. Nezanedbatelné množství borových komodit (cca 6 %) připadá na výrobu bělidel a detergentů a na použití ve zdravotnictví. Stoupající zastoupení má příprava borových specialit anorganické i organické povahy, jako jsou například extrémně odolné materiály, nanostrukturální boridy, redukční a hydroborační činidla.

Celosvětová spotřeba, počítána na B₂O₃, byla v roce 2012 asi 4,3 miliony tun (cit.^{6,11}). V posledních letech požadavky stále narůstají (o více než 5 % ročně), proto producenti již několikrát museli navýšit dodávky. Nárůst celosvětové poptávky byl způsoben vysokým tempem růstu výroby borosilikátového skla a borosilikátových skelných vláken. Rychlý nárůst výroby výztužných skleněných vláken obsahujících bor se silně projevil v Asii. Spotřebu boru nejvíce navyšuje Čína, která nemá dostatečné vlastní zdroje, tím zvyšuje napětí na trhu a v důsledku toho i cenu borových komodit. Nedávný nárůst cen energií



Obr. 4. Skleněná forma na bábovku ze skla Simax© (výrobce KAVALIERRGLASS, a.s.)

přispěl k většímu používání izolačních skleněných vláken, a růst spotřeby boru bude proto pokračovat⁶.

Je známo celkem 13 izotopů boru. Z nich jsou pouze dva stabilní, které se vyskytují v přírodě – ^{10}B a ^{11}B , cit.^{6,7}. Výrazně hojnější je těžší ^{11}B (80,1 %). Větší praktický význam má lehčí izotop ^{10}B , kterého je ale méně než 20 %. Tento izotop má velice výhodnou vlastnost, neboť jeho jádra mají mimořádnou schopnost zachycovat neutrony širokého energetického spektra bez následného vzniku štěpných radioaktivních produktů. Záchytem neutronu se jádro ^{10}B změní na excitované jádro $^{11}\text{B}^*$, které se následně rozpadá za vzniku izotopu lithia ^7Li a částice α (heliového jádra). Proto je bor ^{10}B hojně používán k řízení a kontrole chodu jaderných reaktorů pracujících s tepelnými neutrony^{6,14}. Mechanické vlastnosti samotného boru nejsou vhodné, proto se používají oceli s vysokým obsahem boru nebo karbid boru pro materiály plášťů reaktorů a regulačních tyčí¹¹. U tlakovodních jaderných reaktorů se používá borem ^{10}B obohacená kyselina boritá jako zpomalovač chodu při výměně paliva a jako bezpečnostní pojistka pro mimořádné situace^{6,14}. Skelná vlákna s obohaceným ^{10}B se perspektivně uvažují jako neutronový štít pro ochranu vesmírných zařízení před kosmickým zářením⁶. Reakce jader s neutrony lze využít také pro rozšíření funkce Geigerova-Müllerova detektoru⁷. Pokud se vybaví komorou obsahující plynný BF_3 , indikuje i neutrony prostřednictvím částic α vzniklých reakcí s jádrem ^{10}B .

Kromě jaderné energetiky má schopnost izotopu ^{10}B zachycovat neutrony využití i v lékařství. Na ní je založena protinádorová terapie (boron neutron capture therapy, BNCT)^{5,6,15,16}. Při ní je pacientovi podán přípravek s izotopem ^{10}B , který je třeba nejlépe selektivně dopravit do orgánu s rakovinnými buňkami. Následuje krátké ozáření tepelnými neutrony, při kterém proběhne výše zmíněná jaderná reakce produkující agresivní ionizační prostřednictvím jader ^7Li a záření α . Vyvolaná ionizace má ale jen krátký dosah v rozmezí 5–9 μm , který přibližně odpovídá průměru cílové buňky, a proto letální zásah postihuje pouze buňky obsahující bor. Úspěšnost metody BNCT je závislá na selektivním dodání dostatečného množství ^{10}B do nádoru, aby normální tkáň byla ušetřena radiací vyvolané ozářením. Terapie BNCT byla původně vyvinuta k léčbě zhoubných mozkových nádorů. V klinických studiích se ukázaly slibné výsledky i pro různé další malignity, například rakoviny krku, kožního melanomu a karcinomů jater a plic^{6,16}.

Výše uvedená použití jsou založena na výhodné vlastnosti izotopu ^{10}B , který má v přírodních zdrojích minoritní zastoupení. Proto byly vyvinuty nejrůznější průmyslové postupy jeho obohacování, z nich se nejvíce používá vakuová rektifikace komplexu fluoridu boritého s dimethyletherem⁶, chromatografické dělení boritanů¹⁷ nebo centrifugační dělení plynného BF_3 (cit.¹¹).

Obě jádra ^{10}B i ^{11}B mají nenulový jaderný spin^{6,7}. Jaderný spin jádra ^{10}B má hodnotu 3 a jaderný spin jádra ^{11}B je 3/2. Oba izotopy jsou proto využitelné v nukleární magnetické rezonanční spektroskopii. Komerčně dostupné jsou spektrometry speciálně upravené pro detekci jader ^{11}B (cit.⁶).

Bor je užitečný dopant pro takové polovodiče, jako je křemík, germanium a karbid křemíku⁶. Tím, že atomy boru mají o jeden valenční elektron méně než nahrazovaný atom, vytvářejí děrovou vodivost typu p. Tradiční metodou zavádění boru do polovodičů je jeho atomová difuze při vysokých teplotách⁶. Tento proces využívá buď pevné (B_2O_3), kapalně (BBr_3), nebo plynné zdroje boru (B_2H_6 nebo BF_3). Pro výrobu běžných polovodičových materiálů se používá bor s přirozeným izotopovým složením. Kosmické záření ale může štěpit jádra ^{10}B a produkty jejich rozpadu mohou poškozovat polovodičové čipy. Pro zařízení pracující v kosmickém prostředí se proto musí používat radiálně odolné polovodiče⁶. Pro jejich výrobu se využívá „ochuzený“ bor, který je vedlejším produktem jaderného průmyslu, který po odseparování jader ^{10}B obsahuje téměř výhradně jádra ^{11}B .

Velmi zajímavou aplikaci představuje také využití boru jako dopantu uhlíku, respektive syntetického diamantu. Tenké vrstvy diamantu dopovaného borem (BDD), které se nejběžněji vyrábějí ve speciálních reaktorech pomocí chemické depozice z plynné fáze (CVD) s využitím mikrovlnného plazmatu (MWCVD) nebo horkých vláken (HFCVD), se od svého představení v roce 1992 postupně staly hojně využívaným elektroodvodným materiálem v elektrochemii^{18,19}. BDD je v současnosti vnímán jako biokompatibilní materiál s dobrými elektronickými, chemickými a mechanickými vlastnostmi, který vykazuje polovodivost až vodivost kovového typu v závislosti na úrovni dopování borem a obsahu nediamantové uhlíkové fáze. Pro elektroanalýzu jsou nejdůležitějšími vlastnostmi široké potenciálové okno ve vodných a smíšených vodně-organických roztocích (asi 3–3,5 V), nízký a stabilní proud pozadí, snížená náchylnost k pasivaci povrchu ve srovnání s jinými pevnými elektroodvodnými materiály a možnost elektrochemické aktivace *in situ*.

3. Význam boru pro rostliny a pro člověka

Bor má pro člověka velký význam, protože ovlivňuje růst rostlin, které (přímo i nepřímo) vytvářejí podstatnou složku lidské potravy⁷.

Elementární bor a také jeho běžné sloučeniny jako oxid boritý, kyselina boritá a boritany jsou relativně netoxické pro lidi a zvířata (s toxicitou podobnou kuchyňské soli⁶). Kyselina boritá je toxicitější pro hmyz než pro savce a běžně se používá jako mírný insekticid.

Bor patří mezi významné rostlinné živiny. Ačkoliv je řazen mezi mikroprvky, zastává v rostlině mnohé významné funkce na úrovni makroprvků¹¹. Mezi nejvýznamnější stavební funkce boru se řadí účast na tvorbě a stabilitě buněčných stěn, kde se nachází až 90 % z obsahu boru v rostlinách¹³, který se běžně pohybuje celkově mezi 0,001–0,01 %. Bor nepřímo ovlivňuje tvorbu buněčné stěny, ale také se přímo podílí na její struktuře, neboť spojuje pektiny a vytváří příčné vazby mezi jednotlivými komponenty buněčných stěn. Bor se váže na *cis*-hydroxylové skupiny pektinu rhamnogalakturonanu II (cit.^{4,6,13}),

což je polysacharid důležitý pro stavbu buněčné stěny rostlin. Bor tím ovlivňuje vlastnosti buněčných stěn, především jejich pružnost, a s tím související schopnost růstu rostlin. Prostřednictvím výstavby buněčných stěn bor také ovlivňuje odolnost rostlin proti nepříznivým či škodlivým vlivům, jako jsou mráz a patogenní organismy¹³.

Vazba kyseliny borité a boritanů s organickými *cis*-dioly také zůstává nejpravděpodobnějším chemickým mechanismem pro roli tohoto prvku v evoluci živého světa. Předpokládá se, že v raných stádiích prebiotické evoluce, kdy formosovou reakcí vznikaly směsi cukrů, boritany pomohly stabilizovat furanosovou formu ribosy a vytvořit tak dobré podmínky pro tvorbu ribonukleotidů. Tím mohl bor poskytnout zásadní příspěvek ke „světu před RNA“ (cit.^{20,21}). Proto detekce boru v marsovském kráteru⁶ povzbudila úvahy o životě na této planetě.

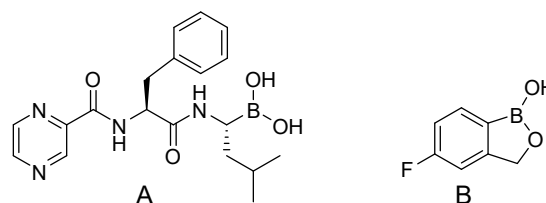
Bor není klasifikován jako základní živina pro člověka, protože výzkum dosud neidentifikoval jasnou biologickou funkci boru⁶. Může však mít příznivé účinky na takové funkce, jako je reprodukce a vývoj, metabolismus vápníku, tvorba kostí, funkce mozku, metabolismus inzulínu a energetických substrátů, imunita a funkce steroidních hormonů (včetně vitamínu D a estrogeneru)^{11,14,22}.

Člověk zpravidla nedostatkem boru netrpí. Dostatečné množství boru v rozmezí 0,9 až 1,4 mg denně přijímá v potravinách^{6,11,14,22,23}. K potravinám s vysokým obsahem boru patří zejména sója, fazole, arašidy, jablka, špenát a cibule. Denní dávku lze tak dosáhnout například malou porcí fazolí, sáčkem oříšků nebo 2–3 jablky¹¹. Vzhledem k běžné konzumovanému množství jsou dostatečným zdrojem boru i brambory²².

Lidské tělo obsahuje asi 18 mg boru²³. Kostí, nehty a vlasy mají vyšší hladiny boru než jiné tělesné tkáně²², například tuk. Kyselina boritá je hlavní formou boru v krvi, moči a dalších tělesných tekutinách. Bylo zjištěno, že tělo udržuje homeostázu boru, jeho přebytky jsou vylučovány převážně močí²³. Vzhledem k tomu, že se bor v těle neakumuluje, projde lidským organismem za život až několik desítek gramů boru^{4,11}. Pro stanovení obsahu boru v potravinách se používá kolorimetrická metoda založená na reakci kyseliny borité s kurkumínem, při které vzniká červeně zbarvený komplex rosocyanin⁶.

Kyselina boritá má antiseptické, protiplísňové a antivirové vlastnosti a z těchto důvodů se používá v přípravcích pro úpravu bazénové vody⁶. Roztok kyseliny borité (3%) se používá jako oční antiseptikum. Peroxotrihydrát boritanu sodného (perboritan, $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) se využívá jako oxidační činidlo s bělicími účinky v textilním průmyslu, v pracích prostředcích a bělicích zubních pastách^{5,6}.

Existuje několik známých přírodních antibiotik obsahujících bor. Prvním nalezeným byl boromycin, izolovaný z bakterie *Streptomyces antibioticus* v 60. letech 20. století⁶. Další je skupina makrolidových antibiotik s názvem tartrolony⁶, které byly objeveny v roce 1994. Byla také syntetizována antibiotika obsahující bor⁶. Jedním z nich je bortezomib (obr. 5, s obchodními názvy Velcade a Cytomib) uváděný na trh pro léčbu maligních lymfomů a mno-



Obr. 5. Vzorci syntetických antibiotik⁶ obsahující bor: bortezomib (A) a tavorborol (B)

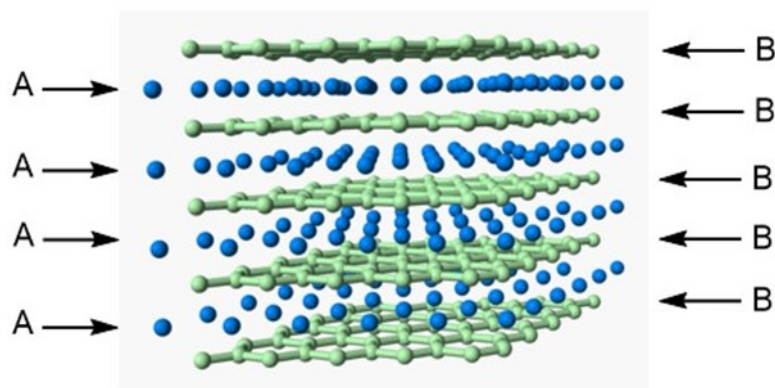
hočetného myelomu. Další je tavorborol (v léčivu Kerydin), který se používá k léčbě plísňové nehty na nohou (obr. 5). Bylo izolováno a syntetizováno mnoho dalších sloučenin obsahujících bor, u nichž byla studována jejich antibakteriální a antimykotická účinnost, viz přehledný článek²⁴.

4. Sloučeniny boru

4.1. Halidy, boridy, karbidy, nitridy

Bor reaguje se všemi halogenovými prvky za vzniku monomerních, vysoce reaktivních trihalogenidů^{6,7} obecného vzorce BX_3 , kde X je F, Cl, Br nebo I. Lepší výchozí sloučeninou pro reakci s chlorem je oxid boritý⁶. Trihalogenidy mají planární trigonální strukturu. Tyto sloučeniny se v důsledku pouze sextetu elektronů ve valenční sféře chovají jako Lewisovy kyseliny⁶. Snadno tvoří komplexy s donory elektronových párů, například s aminy, fosfíny, ethery a halogenidovými ionty. Fluorid boritý se používá v petrochemickém průmyslu jako katalyzátor. Halogenidy reagují s vodou za vzniku kyseliny borité. Bor také tvoří řadu halogenidů s obecným vzorcem B_nX_n , které ve své struktuře mají uzavřené klastry atomů boru. Příkladem je chlorid boritý B_4Cl_4 . Na rozdíl od běžných trihalogenidů jsou tyto zajímavé halogenidy mimořádně obtížně připravené^{6,7}.

Sloučeniny boru s kovy – boridy – vykazují často velmi zajímavé vlastnosti. Jsou to tvrdé, žáruvzdorné, chemicky netečné látky s vysokými teplotami tání. Některé, zvláště boridy titanu a zirkonia, jsou mimořádně elektricky i tepelně vodivé⁶. Boridy (zde *de facto* diboridy) TiB_2 , ZrB_2 a CrB_2 v důsledku jejich inertnosti a vysokých teplot tání jsou velice vhodné materiály na zhotovení vysokoteplotních reakčních nádob a raketových trysek, lopatek turbín a vnitřních povrchů spalovacích komor^{5,6,11}. Také jsou používány jako materiály pro neutronové štíty a kontrolní tyče v jaderných reaktorech^{6,14}. Diborid hořčíku (MgB_2) patří mezi velmi perspektivní vysokoteplotní supravodiče^{4,6,25,26}. Tato vlastnost vyplývá z jeho vnitřní struktury. Atomy boru, z nichž každý má formální náboj -1 , jsou uspořádány do rovinných trigonálních vrstev s delokalizovanými elektrony, které se podobají hexagonálním vrstvám uhlíku v grafitu. Mezi vrstvami borových atomů jsou vloženy ionty hořčíku (obr. 6). V organizaci



Obr. 6. Schematická struktura diboridu hořečnatého MgB_2 . Trigonálně propojené atomy boru vytvářejí rovinné vrstvy (B) podobné hexagonálním vrstvám atomů uhlíku v grafitu. Mezi vrstvami jsou volně pohyblivé ionty hořčíku (A). Upravený motiv z cit.⁶

CERN byly testovány supravodivé kabely z diboridu hořečnatého⁶ schopné přenášet proud až 20 000 A pro provoz velkého hadronového urychlovače LHC (z angl. large hadron collider).

Mezi sloučeniny boru s kovy lze zařadit i materiál neodymových magnetů o složení $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Tyto magnety patří mezi nejsilnější typy permanentních magnetů⁶. Používají se v různých elektromechanických a elektronických zařízeních, jako jsou lékařské zobrazovací přístroje pracující s magnetickou rezonancí, v počítačových pevných discích a v CD a DVD přehrávačích. V mobilních telefonech poskytují magnety „neo“ magnetické pole, které umožňuje i malým reproduktorům dodávat dostatečný zvukový výkon⁶.

Několik sloučenin boru je známých svou extrémní tvrdostí a houževnatostí. Karbid boru (B_4C) je keramický materiál, který se získává reakcí B_2O_3 s uhlíkem v elektrické peci⁶. Poměr uhlíku a boru v karbidu boru je nižší, než by odpovídalo stechiometrii, protože struktura karbidu boru není jednotná. Kombinace polymerních a semikrystalických motivů způsobuje velkou strukturální pevnost materiálu při jeho malé hmotnosti, čehož se využívá například v neprůstřelných vestách a v pancéřování tanků a letadel⁶.

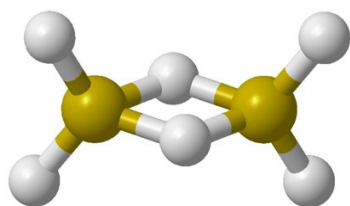
Nitrid boritý (BN) je sloučenina, která je isoelektronická s uhlíkem. Proto podobně jako uhlík může vytvářet jak hexagonální strukturu (kterou má měkký grafitový h-BN), tak kubickou kostru (obsaženou v tvrdém diamantovém c-BN) (cit.⁶). Modifikace h-BN se používá jako vysokoteplotní mazivo, alotrop c-BN, známý pod obchodním názvem borazon, je vynikající brusivo. Jeho tvrdost je jen o málo menší než u diamantu, ale jeho chemická stabilita je lepší⁶. V současné době jsou k dispozici technologické procesy pro pokrytí kovových povrchů tímto nitridem a kovoobráběcí nástroje s tímto povlakem jsou výrazně dlouhodobě odolnější¹¹.

I jiné boridy kovů se používají pro potahování povrchů nástrojů chemickou nebo fyzikální depozicí z plynné fáze. Ke stejnému účelu se úspěšně používá také lase-

rové legování. Upravené povrchy mají podobné vlastnosti jako u objemových boridů a upravené nástroje jsou alternativou k nástrojům s diamantovým povlakem^{5,6}.

4.2. Borany, hydroborace, borohydridy

Borany²⁷ jsou sloučeniny boru s vodíkem. Tyto sloučeniny se v přírodě nevyskytují. Molekula nejnižšího boranu (BH_3) se při vzniku stabilizuje zdvojením na diboran (B_2H_6). Diboran se připravuje s vysokým výtěžkem reakcí jodu s tetrahydridoboritanem sodným v diglymu nebo reakcí pevného tetrahydridoboritanu sodného s bezvodou kyselinou fosforečnou⁷. Jedním z důvodů velkého zájmu o borany je skutečnost, že mají strukturu odlišnou od jakékoli jiné třídy sloučenin. Struktura boranů obsahuje multicentrické vazby, při kterých tři nebo více atomů sdílí pár vazebných elektronů²⁷. Borany jsou proto elektrondeficitními sloučeninami. Struktura diboranu je příkladem třícentrové (též trojstředové) dvouelektronové vazby, neboť systém tří atomů B–H–B je vzájemně poután prostřednictvím pouze jednoho páru elektronů^{6,27,28} (viz obr. 7). Diboran je výchozí látka pro většinu vyšších boranů. Složení jejich molekul lze vyjádřit obecnými vzorci B_nH_{n+4} a B_nH_{n+6} . Borany s menší relativní molekulovou hmotností jsou plynné (diboran má bod varu $-92,5^\circ\text{C}$, cit.^{5,11,28}) nebo kapalné látky, vyšší borany (počínaje dekaboranem) jsou většinou pevné látky. Borany jsou velmi reaktivní, některé se na vzduchu samovolně vzněcují. Hořením se uvolňuje značné množství tepla (borany mají vyšší spalná tepla než uhlovodíky). Například triethylboran se používá jako zapalovač paliva proudových motorů Pratt & Whitney J58 pohánějících letouny Lockheed SR-71 Blackbird. Byl také používán k zážehu motorů F-1 na raketě Saturn V a i dnes slouží ke stejnému účelu u motorů rakety Falcon 9 společnosti SpaceX (cit.⁶). Na rozdíl od prostého řetězení atomů C v uhlovodících jsou atomy boru ve složitějších boranech umístěny v rozích mnohostěnů. Vznikají tak borové klastry nejrůznějších tvarů. Pro jejich popis se podle IUPAC používají charakteristické strukturální předpo-



Obr. 7. **Prostorové znázornění molekuly diboranu B_2H_6** (v modelu jsou atomy boru okrové a vodíkové atomy bílé)

ny *closo-*, *nido-*, *arachno-*, *hypho-* a *klado-*, které jsou odvozené od řeckých slov charakterizujících tvar borových klastrů^{7,27}.

Existuje široká řada dialkylboranů, které se často používají v organické syntéze při hydroboračních reakcích (viz dále), například dimesitylboran, pinakolboran, katecholboran a 9-borabicyklo[3.3.1]nonan (9-BBN)²⁷.

Borany byly poprvé systematicky syntetizovány a charakterizovány v období před druhou světovou válkou německým chemikem Alfredem Stockem²⁷. Jeho zásluhou byly vyvinuty pracovní metody a konstruována zařízení pro práci ve vysokém vakuu, které byly nezbytné vzhledem k toxicitě hydridů boru a jejich citlivosti na vzduch a vlhkost. William Nunn Lipscomb jr. obdržel v roce 1976 Nobelovu cenu za chemii za své studie o struktuře boranů a problémech chemické vazby. Následně jeden ze Schlesingerových studentů, Herbert Charles Brown, získal s Georgem Wittigem v roce 1979 Nobelovu cenu za objev hydroborační reakce a za výzkum v oblasti stereospecifické organické syntézy²⁷.

Hydroborace²⁹ je skupina organických reakcí spočívajících v adici vazeb vodík–bor na dvojnou vazbu $C=C$, $C=N$ a $C=O$ nebo na trojnou vazbu $C\equiv C$. Hydroborační reakce mají široké využití v organické syntéze. Hydroborace obvykle probíhají proti Markovnikovovu pravidlu, u alkenů se vodík aduje na nejvíce substituovaný uhlík dvojnou vazby. Obrácená regiochemie oproti běžné adici HX souvisí s polaritou vazeb $B^{\delta+}-H^{\delta-}$. Hydroborace probíhají přes čtyřčlenné přechodné stavy – atomy vodíku a boru se vážou na stejnou stranu dvojnou vazby. Hydroborace jsou stereospecifické. Hydroboracemi vznikají organoborany, které mohou reagovat s dalšími látkami (peroxidem vodíku, chloraminem, halogeny) za vzniku užitečných produktů, jako jsou alkoholy, aminy a halogenalkany. Tento postup je ceněn proto, že z koncových alkenů poskytuje deriváty s funkční skupinou na koncovém C atomu. V případě alkylbromidů a alkyljodidů se ale stalo oblíbenější použití sukcinimidových reaktantů.

Tetrahydridoboritany³⁰, často nazývané jako komplexní borohydridy, jsou soli tetrahydridoboritanového (borohydridového) aniontu $[BH_4]^-$. Obecně je možno jejich složení vyjádřit vzorcem $[BH_{4-n}X_n]^-$, kde n je celé číslo od 0 do 3. X může být například kyanoskupina, pak jde o kyanoborohydridy (kyanotrihydridoboritany) s ionty $[BH_3(CN)]^-$. Borohydridový anion obsahuje atom boru v tetraedrickém uspořádání. Reaktivita vazeb B–H závisí na přítomných ligandech. Kyanidové ionty v kyanoboro-

hydridech reaktivitu oslabují a jedná se tak o slabší redukční činidla³⁰.

Hermann I. Schlesinger a Herbert C. Brown připravili v roce 1940 borohydrid lithný ($LiBH_4$) z hydridu lithného a diboranu. I v současnosti se borohydridy připravují reakcemi diboranu s hydridy kovů ve vhodném rozpouštědle³⁰.

Tetrahydridoboritany mají využití v průmyslové anorganické chemii. V největším množství, kolem 5000 tun ročně, se vyrábí borohydrid sodný. Jeho hlavním využitím je redukce oxidu siřičitého na dithioničitan sodný³⁰. Tetrahydridoboritany se často používají v organické syntéze k redukci organických sloučenin. K nejdůležitějším hydridoboritanovým činidlům patří tetrahydridoboritan lithný ($LiBH_4$) a sodný ($NaBH_4$). $LiBH_4$ je silnějším redukčním činidlem. $NaBH_4$ selektivně redukuje aldehydy, ketony, anhydridy a chloridy karboxylových kyselin na alkoholy, ale neredukuje estery, nitrily a nitroskupiny^{5,6,11}.

4.3. Karboranové kyseliny

Zajímavou skupinou látek odvozených od boranů jsou karboranové kyseliny³¹ obecného vzorce $H(CXB_{11}Y_5Z_6)$, kde X, Y, Z mohou být vodík, alkyl, halogen nebo skupina CF_3 .

Karboranová kyselina $H(CHB_{11}Cl_{11})$ byla poprvé popsána v roce 2004. Matěrská molekula, ze které je kyselina karboranová odvozena, je ikosaedrický karboranátový anion $HCB_{11}H_{11}^-$, který byl poprvé syntetizován ve společnosti DuPont v roce 1967. Výzkum vlastností této struktury byl zabrzděn jeho praktickou nedostupností až do poloviny 80. let 20. století. V té době česká skupina vědců zabývajících se borem (Bohumil Štíbr, Stanislav Heřmánek a Jaromír Plešek) zdokonalila proces halogenace karboranového klastru tak, aby došlo k jeho úplné chloraci. Od roku 2010 existují podrobné postupy pro syntézu karboranových kyselin a jejich derivátů. Syntéza karboranových kyselin ale i nyní zůstává zdoluhavá a obtížná³².

Kyselina karboranová se skládá z 11 atomů boru. Každý atom boru váže atom chloru. Borový klastr se skládá z 11 atomů boru, 11 atomů chloru a jednoho atomu uhlíku, na který je vázán atom vodíku. Ačkoli se struktura kyseliny karboranové značně liší od konvenčních kyselin, i zde souvisí distribuce náboje a stabilita aniontu podobným způsobem. Karboranátový anion delokalizuje svůj náboj do všech 12 atomů klece. Rentgenová difrakční studie monokrystalu prokázala zkrácení vazebných délek v klastru, což naznačuje tuto elektronovou delokalizaci³².

Karboranové kyseliny na bázi boru byly navrženy jako katalyzátory pro krakování uhlovodíků a isomerizaci lineárních alkanů za vzniku rozvětvených isoalkanů. Karboranové kyseliny mohou být také použity jako silné Brønstedovy kyseliny pro jemnou chemickou syntézu, kde může být výhodná nízká nukleofilita protianiontu. V anorganické syntéze může jejich bezkonkurenční kyselost umožnit izolaci exotických struktur, jako jsou například soli protonovaného xenonu³¹.

Karboranové kyseliny patří do třídy superkyselin, z nichž některé jsou odhadovány jako o šest řádů silnější než 100% čistá kyselina sírová. Kyselost karboranových kyselin výrazně převyšuje kyselost kyseliny trifluorsírové, dříve považované za nejsilnější izolovatelnou kyselinu^{31,33}. Karboranové kyseliny se liší od klasických superkyselin tím, že jsou dobře definovanými jednosložkovými látkami. Naproti tomu klasické superkyseliny jsou často směsí dvou složek, nejčastěji v molárním poměru 1:1 (např. HF/SbF₅, „magic acid“ FSO₃H/SbF₅, cit.³³). Navzdory tomu, že jsou nejsilnějšími kyselinami, jsou karboranové kyseliny popisovány jako „jemné“, čistě protonující slabě zásadité látky bez dalších vedlejších reakcí³⁴. Zatímco konvenční superkyseliny rozkládají i fullereny díky své silně oxidující Lewisově kyselé složce, karboranová kyselina má schopnost protonovat fullereny při pokojové teplotě za vzniku izolovatelné soli³¹.

5. Závěr

I přes velice nízké zastoupení boru v zemské kůře si lidé dokázali tento prvek spojit se svým životem velice rozmanitým způsobem – od očních kapek až po zážeh raketových motorů. Přitom je zřejmé, že využití boru se bude ještě dále rozvíjet v mnoha směrech materiálové chemie, v lékařství i v oblasti teoretické i syntetické chemie. Perspektivní je vývoj a využití boridových nanomateriálů³⁵. A na bor čeká i další perspektivní uplatnění. Počítá se s ním v pozdějších generacích fúzních reaktorů, kde bude využívána tzv. bezneutronová fúze^{5,36–38}. Při ní má hlavní roli jádro ¹¹B, které se ostřelováním protony rozštěpí za uvolnění značné energie na tři heliová jádra. Skutečnost, že touto jadernou reakcí vznikají pouze elektricky nabitě částice udržitelné magnetickým polem uvnitř reaktoru, umožní zjednodušení konstrukce fúzního reaktoru. Ale i přes tuto výhodu si na výstavbu takových zařízení budeme muset ještě dlouho počkat.

LITERATURA

- Holý P.: Chem. Listy 112, 142 (2018).
- Holý P.: Chem. Listy 115, 413 (2021).
- Holý P.: Chem. Listy 113, 249 (2019).
- <https://www.rsc.org/periodic-table/element/5/boron>, staženo 26. 7. 2024.
- [https://cs.wikipedia.org/wiki/Bor_\(prvek\)](https://cs.wikipedia.org/wiki/Bor_(prvek)), staženo 26. 7. 2024.
- <https://en.wikipedia.org/wiki/Boron>, staženo 26. 7. 2024.
- <https://www.britannica.com/science/boron-chemical-element>, staženo 26. 7. 2024.
- Gay-Lussac J. L., Thenard L. J.: *Annales de Chimie* 68, 169 (1808).
- Davy H.: *Philos. Trans. R. Soc. London* 99, 39 (1809). Staženo z <https://royalsocietypublishing.org/>, 4. 7. 2024.
- Weintraub E.: *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 16, 165 (1910).
- <http://www.prvky.com/5.html>, staženo 26. 7. 2024.
- Gasda P. J. a 16 spoluautorů: *Geophys. Res. Lett.* 44, 8739 (2017).
- <https://www.agromanual.cz/cz/clanky/vyziva-a-stimulace/hnojeni/vyznam-boru-ve-vyzive-rostlin>, staženo 26. 7. 2024.
- https://en.wikipedia.org/wiki/Control_rod, staženo 26. 7. 2024.
- https://en.wikipedia.org/wiki/Neutron_capture_therapy_of_cancer, staženo 26. 7. 2024.
- Luo T., Huang W., Chu F., Zhu T., Feng B., Huang S., Hou J., Zhu L., Zhu S., Zeng W.: *Mol. Pharmaceutics* 20, 4942 (2023).
- Aida M., Fujii Y., Okamoto M.: *Sep. Sci. Technol.* 21, 643 (1986).
- Vyskočil V., Daňhel A., Fischer J., Novotný V., Deýlová D., Musilová-Karaová J., Maixnerová L., Pecková K., Barek J.: *Chem. Listy* 104, 1181 (2010).
- Baluchová S., Daňhel A., Dejmková H., Ostatná V., Fojta M., Schwarzová-Pecková K.: *Anal. Chim. Acta* 1077, 30 (2019).
- Scorei R.: *Orig. Life Evol. Biosph.* 42, 3 (2012).
- Franco A., da Silva J. A. L.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 60, 10458 (2021).
- <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Boron-HealthProfessional/>, staženo 26. 7. 2024.
- <https://www.lenntech.com/periodic/elements/b.htm>, staženo 26. 7. 2024.
- Dembitsky V. M., Al Aziz Al Quntar A., Srebnik M.: *Chem. Rev.* 111, 209 (2011).
- Jones M. E., Marsh R. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1434 (1954).
- Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J.: *Nature* 410, 63 (2001).
- <https://www.britannica.com/science/borane>, staženo 26. 7. 2024.
- <https://en.wikipedia.org/wiki/Diborane>, staženo 1. 8. 2024.
- <https://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroborace>, staženo 26. 7. 2024.
- <https://en.wikipedia.org/wiki/Borohydride?oldid=1109381254>, staženo 26. 7. 2024.
- https://en.wikipedia.org/wiki/Carborane_acid, staženo 26. 7. 2024.
- Chan A. L., Fajardo J. Jr., Wright J. H., Asay M., Lavallo V.: *Inorg. Chem.* 52, 12308 (2013).
- https://en.wikipedia.org/wiki/Magic_acid, staženo 26. 7. 2024.
- Reed C. A.: *Chem. Commun.* 2005, 1669.
- Hong J., Mutalik S., Pescarmona P. P., Protesescu L.: *Chem. Mater.* 36, 2147 (2024).
- Entler S., Ficker O., Havlíček J., Horáček J., Hron M., Mlynář J., Pánek R., Řípa M., Stöckel J., Varju J., Weinzettl V.: *Budoucnost energetiky: jaderná fúze*.

Středisko společných činností AV ČR, v.v.i., Praha 2019.

37. <https://www.avcr.cz/cs/pro-media/tiskove-zpravy/Jaderna-fuze-bez-neutronu-nabizi-i-jednodussi-technologie/>, staženo 1. 8. 2024.
38. <https://oenergetice.cz/jaderna-elektrany/fuze-protonu-s-borem-11-v-magneticky-udrzovanem-plazmatu>, staženo 1. 8. 2024.

P. Holý (Czech Chemical Society, Chemické Listy, Prague, Czech Republic): The Fifth Position in the Periodic Table Belongs to Boron

Despite the very low proportion of boron in the Earth's crust, boron and its compounds have found wide application in practical life and in scientific research. The article presents the importance of this element for plants and for humans. It enumerates the properties of boron and its compounds for the technical use in the preparation of glass, glass fibres, highly resistant and hard materials for industrial applications and for nuclear technology. It also mentions the use of boron compounds in medicine and synthetic chemistry.

Keywords: boron history, boron properties, boron minerals, boron resistant materials, boron in medical use, boron materials for nuclear power plants, borohydrides, hydroboration, carboranoic acids



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.