

Gruppo 13

1	2	13	14	15	16	17	18
		H					He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	Mg	Al	Si				
	Ca	Ga	Ge				
	Sr	In	Sn				
	Ba	Tl	Pb				
	Ra	Nh	Fr				

Gli elementi stabili del Gruppo 13 – configurazione elettronica di valenza ns^2np^1 – hanno proprietà fisiche e chimiche diverse. Il primo membro del gruppo, il boro, è essenzialmente nonmetallico, mentre i membri più pesanti del gruppo sono decisamente metallici (anche se Al, anfotero, può essere classificato come metalloide). Formano composti con ottetto incompleto che si comportano da acidi di Lewis.

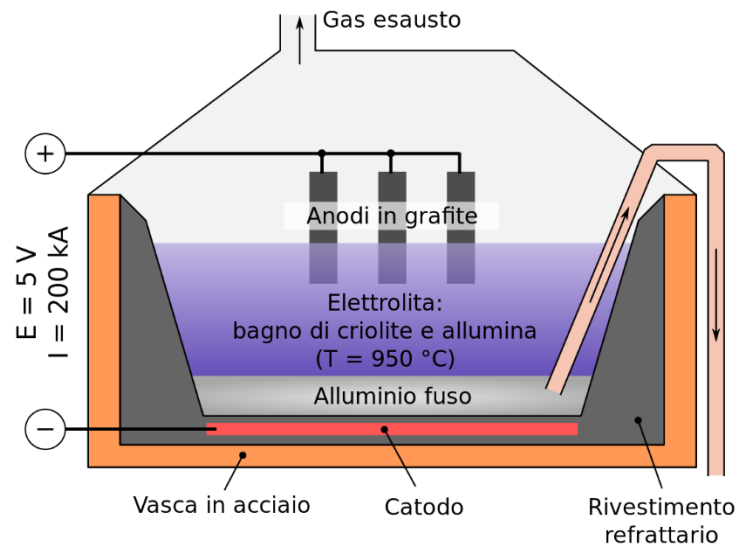
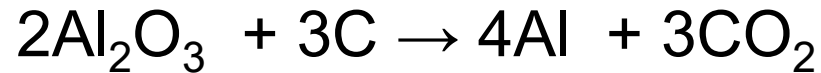
Alcuni andamenti chiari nelle proprietà chimiche degli elementi del Gruppo 13, come il numero di ossidazione e il carattere anfotero, si ritroveranno in altri gruppi del blocco p.

	B	Al	Ga	In	Tl
Raggio covalente/pm	80	125	125	150	155
Raggio metallico/pm		143	141	166	171
Raggio ionico, $r(M^{3+})/pm^*$	27	53	62	80	89
Punto di fusione/ $^{\circ}C$	2300	660	30	157	304
Punto di ebollizione/ $^{\circ}C$	3930	2470	2403	2072	1473
Energia di prima ionizzazione, $I_1/kJ mol^{-1}$	799	577	577	556	590
Energia di seconda ionizzazione, $I_2/kJ mol^{-1}$	2427	1817	1979	1821	1971
Energia di terza ionizzazione, $I_3/kJ mol^{-1}$	3660	2745	2963	2704	2878
Affinità elettronica, $E_a/kJ mol^{-1}$	26,7	42,5	28,9	28,9	19,2
Elettronegatività di Pauling	2,0	1,6	1,8	1,8	2,0
$E^{\circ}(M^{3+}, M)/V$	-0,89	-1,68	-0,53	-0,34	+0,72

Tutti gli elementi adottano lo stato di ossidazione +3 nei loro composti. Tuttavia, gli elementi più pesanti formano anche composti in cui il metallo è in stato di ossidazione +1; la stabilità di questo stato aumenta scendendo lungo il gruppo (**effetto della coppia inerte**): il tallio(I) è stabile rispetto alla disproporzione in acqua.

Alluminio

L'alluminio è l'elemento metallico più abbondante nella crosta terrestre (ca. 8% della massa delle rocce). Si trova in numerose argille e minerali alluminosilicati; il minerale più importante è la **bauxite**, una miscela complessa di idrossido di alluminio idrato e di ossido di alluminio. Col **processo Bayer** dalla bauxite si ottiene Al_2O_3 dal quale, con il **processo elettrochimico Heroult-Hall** (1886), si ottiene il metallo:



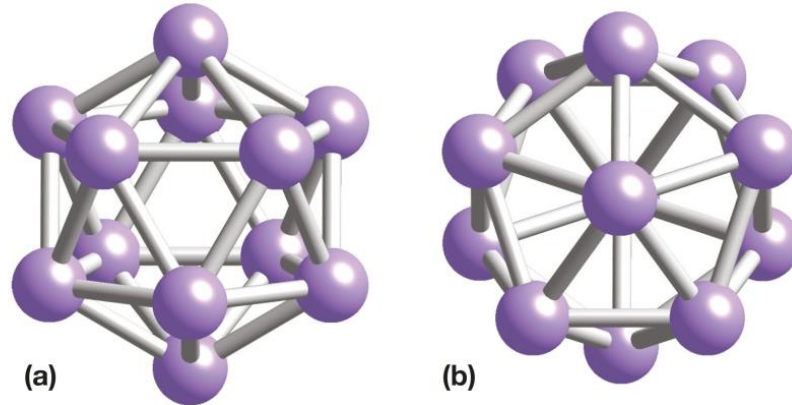


Nonostante la sua abbondanza, prima del processo elettrolitico l'alluminio era un metallo molto prezioso perché difficilissimo da ottenere per riduzione chimica (venne preparato in forma pura solo nel 1827).

Conosciuto nell'Ottocento come il “**Metallo dei re**”, fu scelto per strabiliare il re del Siam da Napoleone III, imperatore di Francia, che fece imbandire la tavola con piatti e posate in alluminio. Gli stessi bottoni della sua divisa erano in alluminio, all'epoca più costoso e raro dell'oro e del platino.

Boro

L'unità icosaedrica B_{12} è un motivo ricorrente nella chimica del boro e si trova, oltre che nel boro cristallino, anche nelle strutture dei boruri metallici e degli idruri di boro (borani).

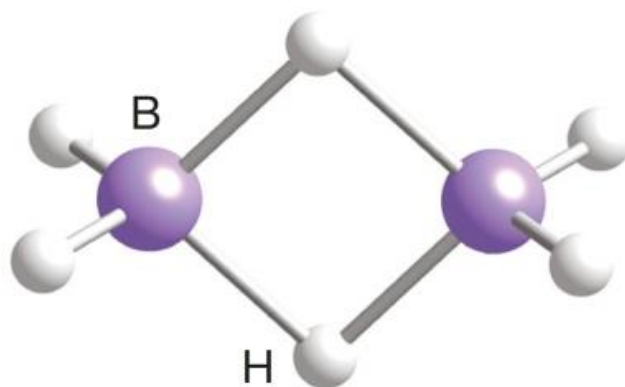


Il boro, che si trova come borace $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$, ha una forte **relazione diagonale** con Si del gruppo 14.

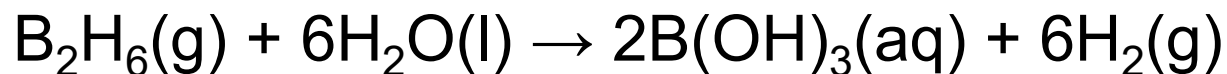
- formano ossidi acidi, B_2O_3 e SiO_2 ; Al_2O_3 è anfotero;
- formano molti ossidi con strutture polimeriche e vetrose;
- formano idruri gassosi, infiammabili; l'idruro di alluminio è un solido;
- i boruri e i siliciuri dei metalli di transizione sono materiali duri e refrattari.

Composti boro-idrogeno

I composti binari del boro con l'idrogeno sono i **borani**. Il membro più semplice della serie, il diborano, B_2H_6 , è una molecola elettrone-deficiente e la sua struttura viene descritta in termini di legami $2c,2e$ e $3c,2e$. Molti borani si incendiano spontaneamente in modo esplosivo a contatto con l'aria.

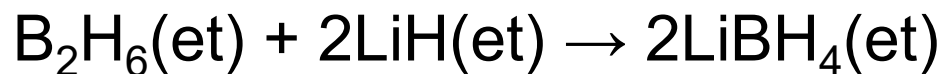


Il diborano è un **acido di Lewis** (*soft*); le reazioni con basi di Lewis ne inducono la rottura che può essere simmetrica (generando $2BH_3$) o asimmetrica (generando prodotti ionici). Con acqua genera acido boricco, $B(OH)_3$, e H_2 .



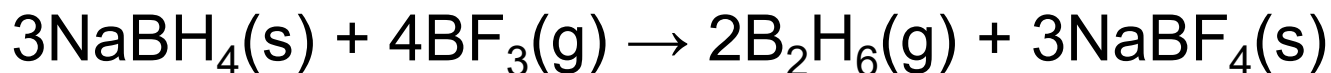
Ione tetraidruoborato

Il diborano reagisce con gli idruri dei metalli alcalini in solventi non-acquosi (e.g. etere), e in assenza di O₂, producendo sali che contengono lo ione tetraidruoborato, BH₄⁻.



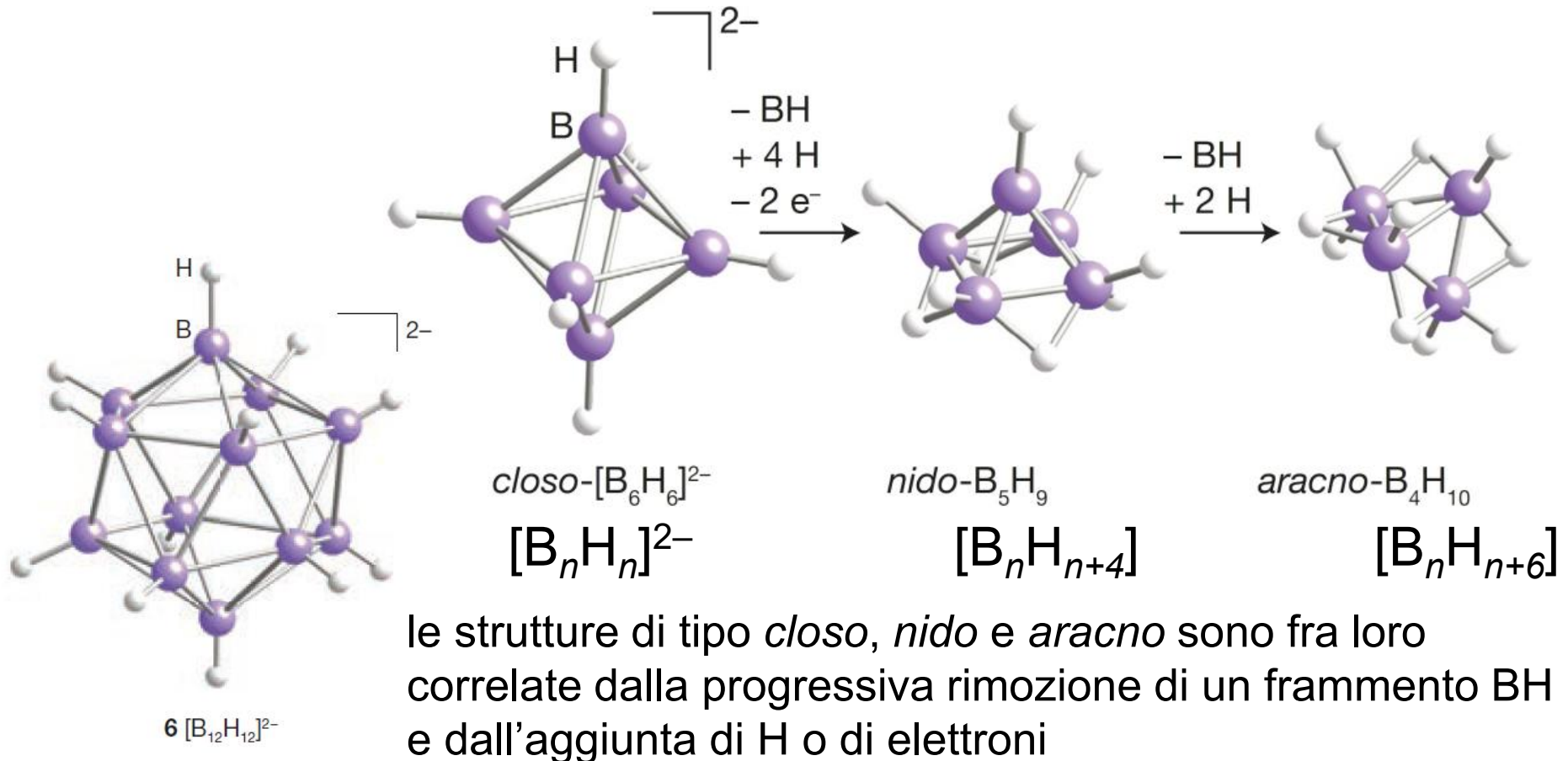
I tetraidruoborati dei metalli alcalini, NaBH₄ e LiBH₄, disponibili commercialmente, sono agenti riducenti molto utili in laboratorio, fonti di moderata forza di H⁻. Generalmente vengono preferiti a LiH e a NaH poiché sono solubili negli eteri.

Sono anche precursori per molti composti boro-idrogeno. Per esempio, il diborano si può ottenere per metatesi da BF₃.



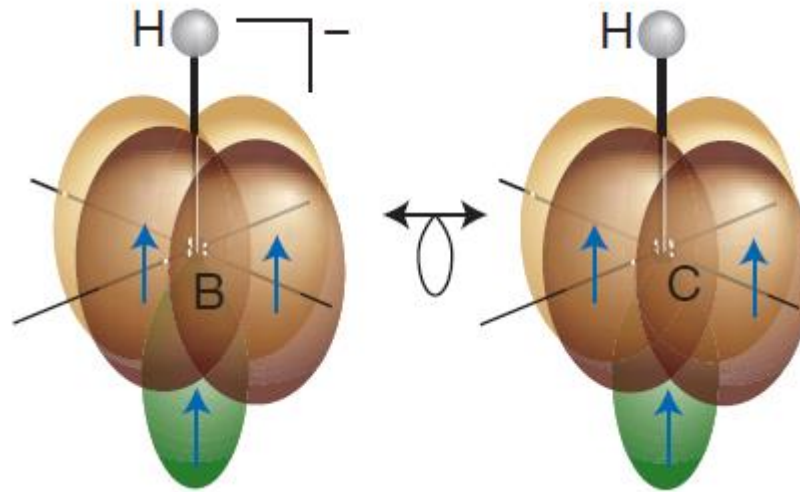
Composti boro-idrogeno

Oltre agli idruri semplici, B forma diverse serie di **composti borani a gabbia**, sia neutri che anionici. Essi contengono fino a 12 atomi di B e rientrano nelle tre classi chiamate *closo* ($[B_nH_n]^{2-}$), *nido* ($[B_nH_{n+4}]$) e *aracno* ($[B_nH_{n+6}]$).



Carborani

I **carborani** sono una grande famiglia di cluster che contengono atomi sia di boro che di carbonio. Borani e carborani poliedrici sono fra loro correlati poiché BH^- è isoelettronico e isolobale con CH .

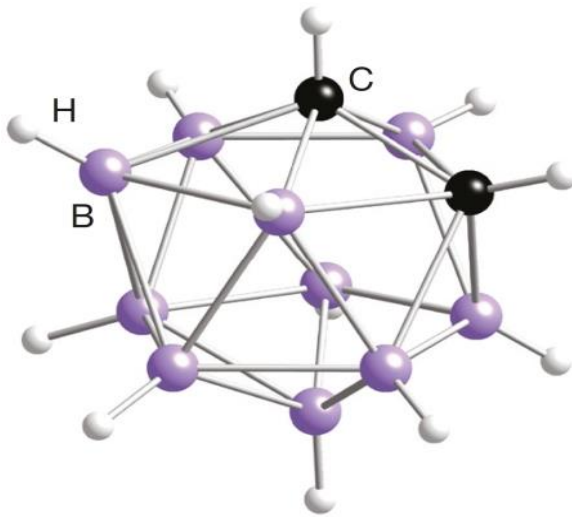
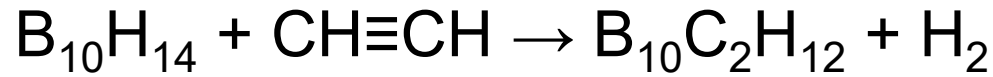


Frammenti isolobali hanno:

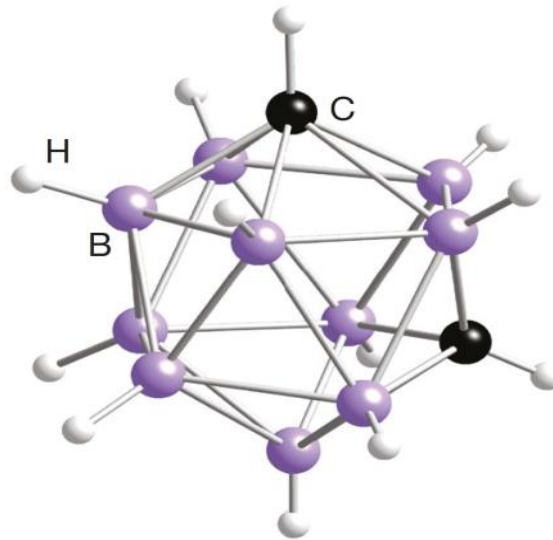
- stessa simmetria
- energie simili
- stessa occupazione elettronica

Carborani

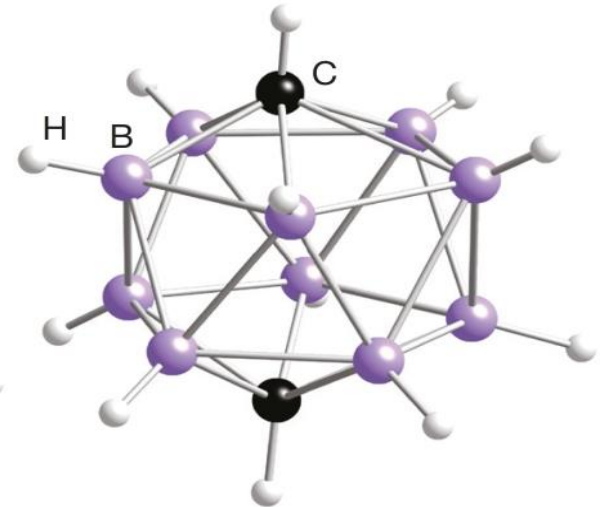
Ad esempio, un analogo di $[B_6H_6]^{2-}$ è il carborano neutro $B_4C_2H_6$. I carborani vengono spesso preparati per reazione di borani con etino:



closo-1,2- $B_{10}C_2H_{12}$



closo-1,7- $B_{10}C_2H_{12}$

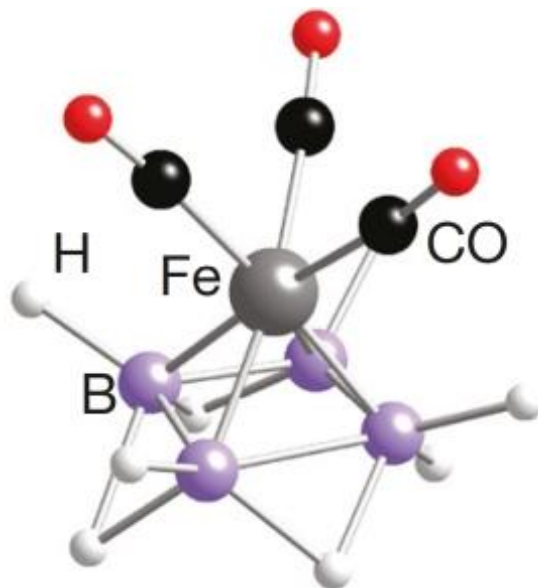


closo-1,12- $B_{10}C_2H_{12}$

Gli atomi H attaccati al carbonio negli isomeri *closo*- $B_{10}C_2H_{12}$ sono debolmente acidi, pertanto è possibile litiare questi composti con il butillitio

Metalloborani

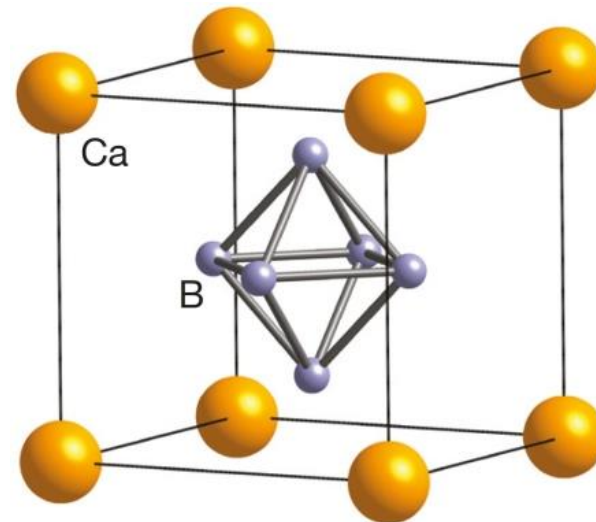
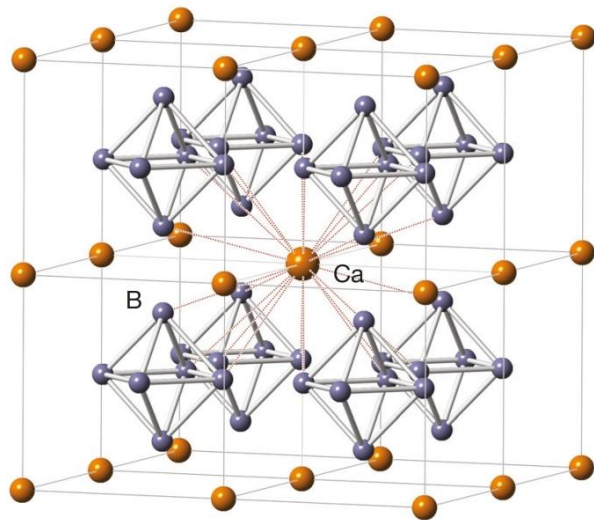
Il boro forma molti cluster contenenti metalli, i **metalloborani**. I più comuni, e generalmente più robusti, presentano legami diretti M–B (sono possibili anche legami M–H–B). Ad esempio, *nido*- B_5H_9 riscaldato con $[Fe(CO)_5]$ genera $[Fe(CO)_3B_4H_8]$.



Metallo-boruri

I metallo boruri, ottenuti per reazione diretta del boro elementare con un metallo ad alte temperature, possono avere diverse stechiometrie e tipologie di **anioni boro**, a seconda della natura di M: M_2B (anione isolato B^{3-}), MB_2 (reticoli di boro a maglie esagonali, planari o corrugati), MB_6 e MB_{12} (cubo-ottaedri).

I metallo-boruri (ceramiche avanzate) sono tipicamente composti duri, refrattari e buoni conduttori elettrici e termici.



CaB_6 ha la struttura del cloruro di cesio

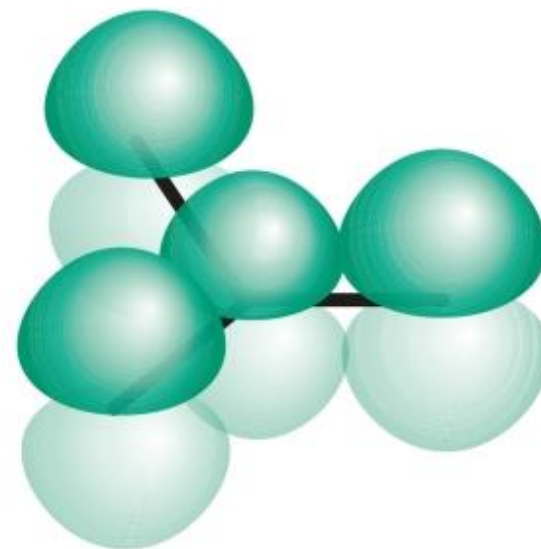
Trialogenuri di boro

I trialogenuri di boro, composti monomericici, sono acidi di Lewis (hanno l'ottetto incompleto).

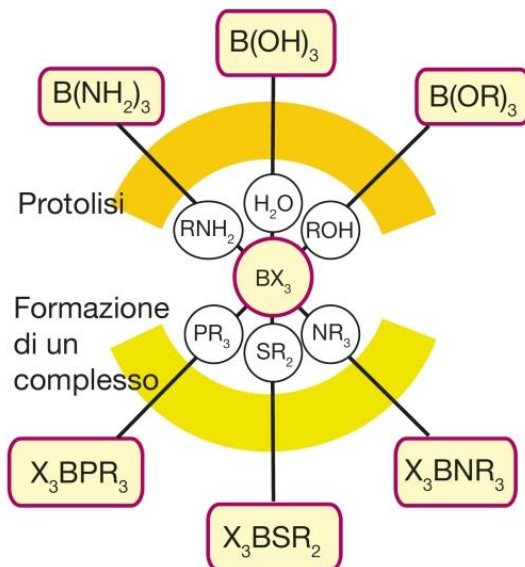
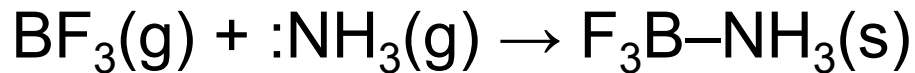
	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Punto di fusione/ $^{\circ}\text{C}$	-127	-107	-46	50
Punto di ebollizione/ $^{\circ}\text{C}$	-100	13	91	210
Lunghezza di legame/pm	130	175	187	210
$\Delta_f G^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	-1112	-339	-232	+21

L'ordine dell'acidità di Lewis è $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 \leq \text{BBr}_3$ (l'opposto dell'ordine atteso in base all'elettronegatività degli alogenuri legati).

L'andamento dell'acidità di Lewis deriva dal fatto che il legame $\pi \text{X-B}$ è più efficiente per gli alogeni più leggeri, più piccoli.



Tutti i trialogenuri di boro formano dei complessi di Lewis semplici se trattati con opportune basi, e.g.:



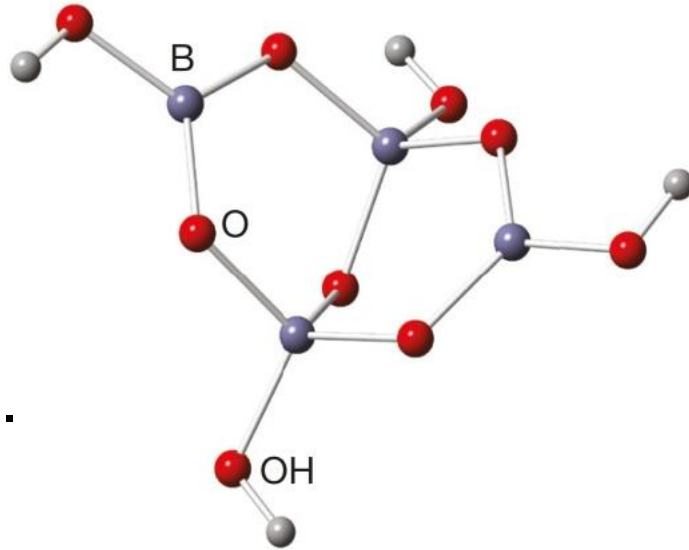
Inoltre, BCl_3 , BBr_3 e BI_3 (ma non BF_3 , essendo i legami B-F molto forti) sono suscettibili di protolisi da parte di molecole che si comportano come fonti di protoni di media forza, come acqua, alcoli e anche ammine, e.g.:



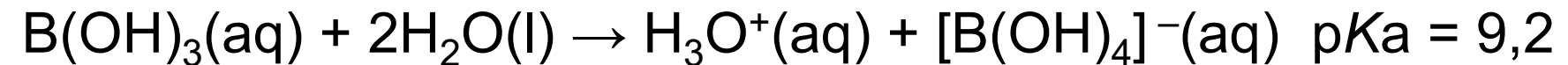
Composti boro-ossigeno

Il minerale **borace**, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (anche detto borato) contiene l'anione $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ con 5 ossigeni a ponte e atomi di boro sia tri- che tetra-coordinati.

Per trattamento con un acido forte il borace viene convertito ad acido borico, $\text{B}(\text{OH})_3$, poi disidratato a ossido di boro, B_2O_3 .



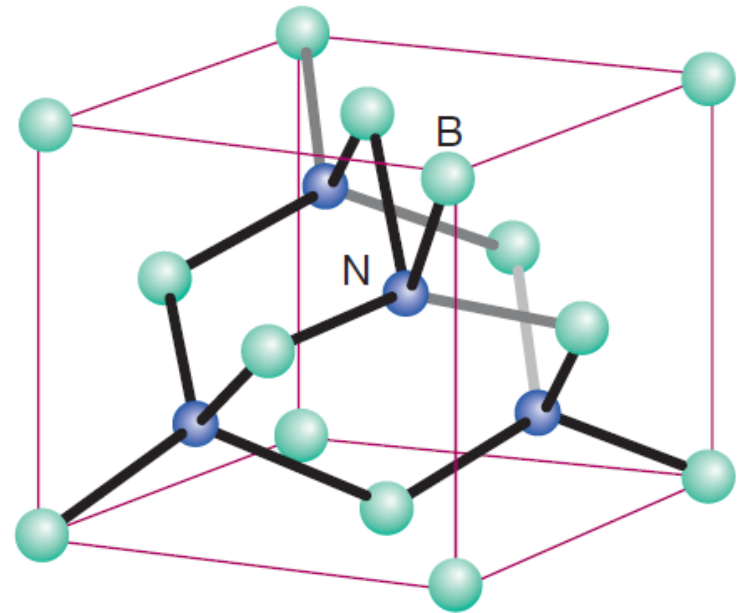
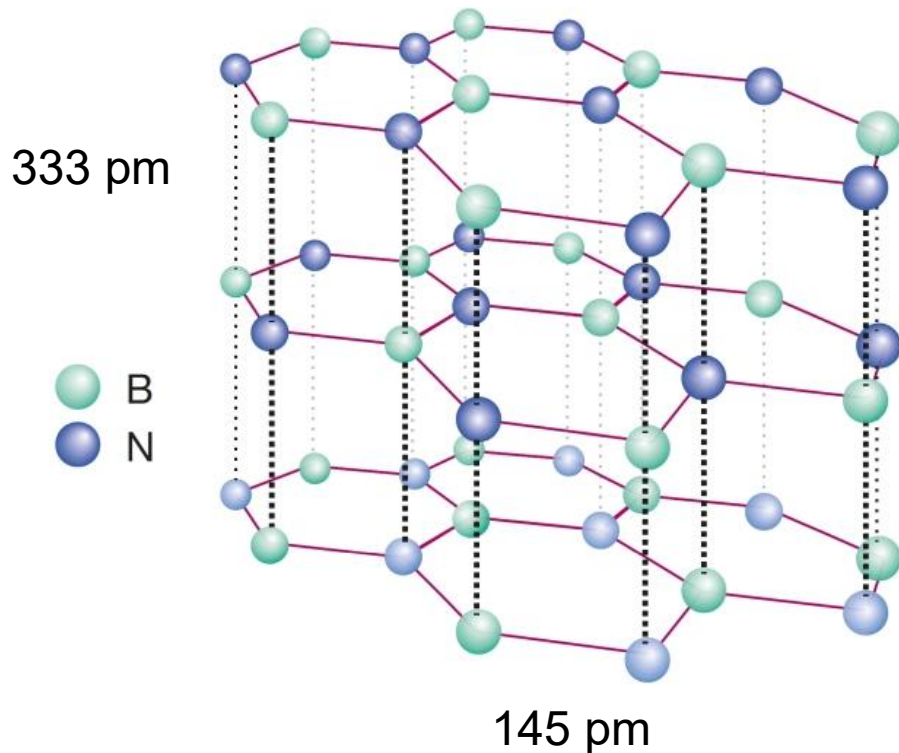
L'acido borico $\text{B}(\text{OH})_3$ è un debole acido di Lewis (non di Brönsted):



Gli esteri borati semplici, di formula $\text{B}(\text{OR})_3$, sono acidi di Lewis molto più deboli dei trihalogenuri di boro (probabilmente perché O è un π -donatore intramolecolare migliore di F).

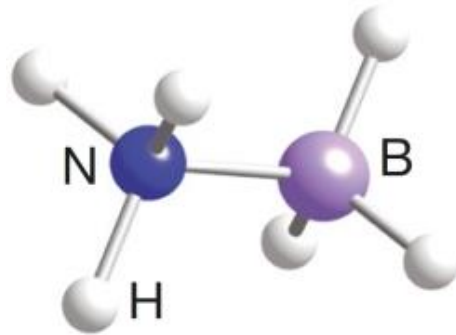
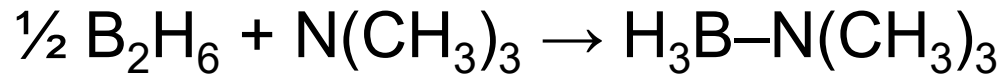
Composti boro-azoto

Le unità BN e CC sono isoelettroniche. La fase stabile del **nitruro di boro**, BN, ha una struttura simile alla grafite (ma è incolore, refrattario ed isolante: ampia banda proibita). A pressioni e temperature elevate (60 kbar e 2000°C) il nitruro di boro a strati si modifica in una fase cubica più densa, analoga al diamante ma con una durezza leggermente inferiore.



Composti boro-azoto

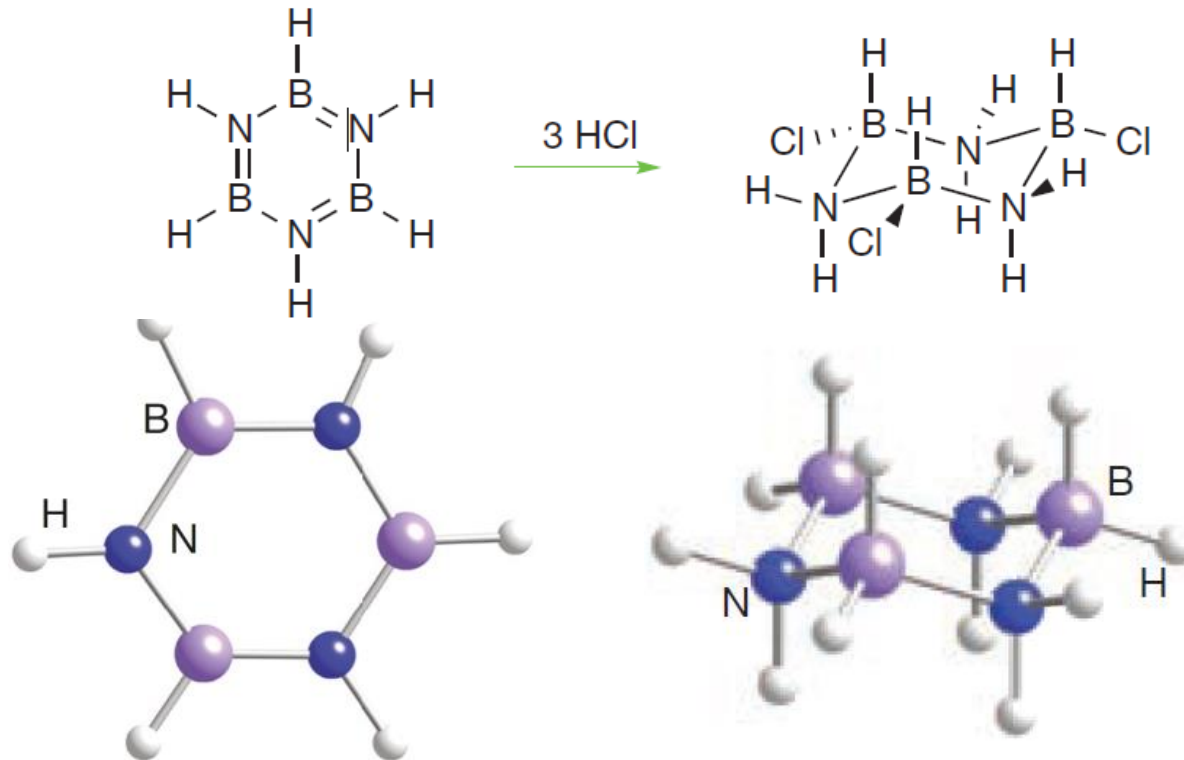
Ci sono molti composti molecolari che contengono **legami BN** e molti di loro sono analoghi ai composti di carbonio. I **complessi ammina-borano** sono composti boro-azoto analoghi (isoelettronici) agli idrocarburi saturi. Possono essere sintetizzati per reazione tra una base azotata di Lewis e un acido di Lewis del boro:



L'**ammoniaca-borano**, NH_3BH_3 , è isoelettronica all'etano ma, a causa dell'alto momento di dipolo (5,2 D), a temperatura ambiente è un solido con una tensione di vapore di pochi Pascal (l'etano è un gas che condensa a -89°C).

Composti boro-azoto

La borazina, $B_3N_3H_6$, è isoelettronica e isostrutturale al benzene, ma ha una chimica decisamente diversa a causa della differenza di elettronegatività tra B e N ($\chi^P(B) = 2,04$, $\chi^P(N) = 3,04$). Nella borazina gli elettroni π sono concentrati sugli atomi N e vi è una parziale carica positiva sugli atomi B, che li rende disponibili a subire attacco nucleofilo. Ad esempio:



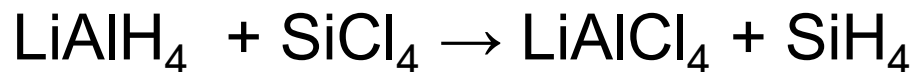
Idruri di alluminio

L'idruro di alluminio, AlH_3 , è un solido polimerico formato da ottaedri AlH_6 legati tramite ponti piegati Al-H-Al , e fonde a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Lo ione AlH_4^- è tetraedrico e, in accordo col fatto che B è più elettronegativo di Al e che BH_4^- è più covalente di AlH_4^- , ha un carattere idrurico molto più marcato ed è un riducente più forte di BH_4^- .

Per esempio, NaAlH_4 reagisce violentemente con l'acqua, mentre le soluzioni acquose basiche di NaBH_4 sono utilizzate nella sintesi chimica.

AlH_4^- si comporta come fonte di idruri in reazioni di metatesi con gli alogenuri di molti elementi non metallici:



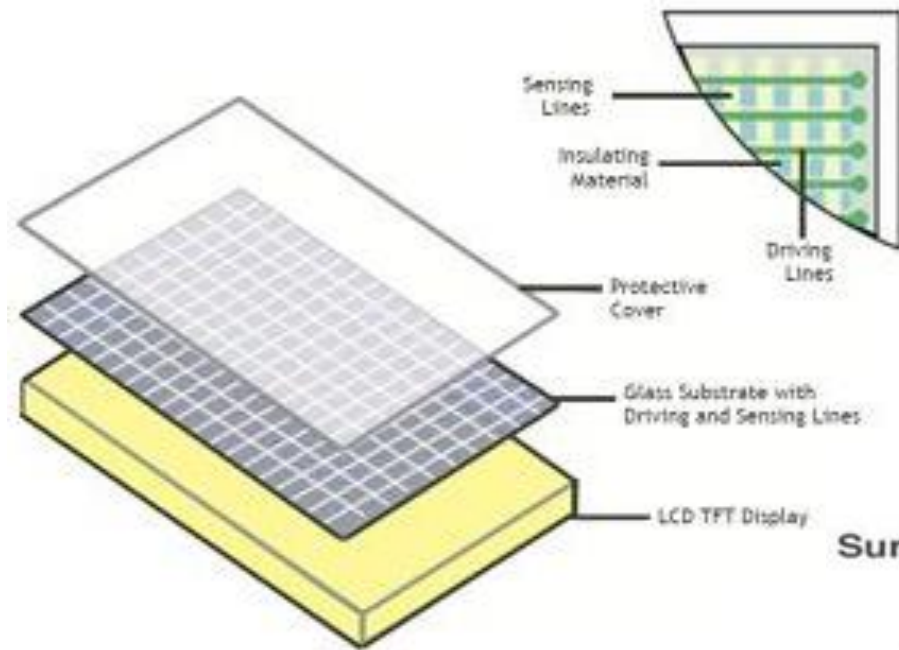
L'idruro migra dall'elemento meno elettronegativo (Al) a quello più elettronegativo (Si).

Ossocomposti di alluminio e indio

La forma più stabile di Al_2O_3 , l'allumina- α , è un materiale refrattario molto duro (corindone se minerale cristallino). La struttura dell'allumina- α presenta un reticolo hcp di ioni O^{2-} , in cui gli ioni metallici occupano due terzi degli interstizi ottaedrici. Per disidratazione dell'idrossido di alluminio a $T < 900\text{ }^\circ\text{C}$ si forma l'allumina- γ , una forma policristallina metastabile con un'area superficiale molto elevata (usi in cromatografia e catalisi).

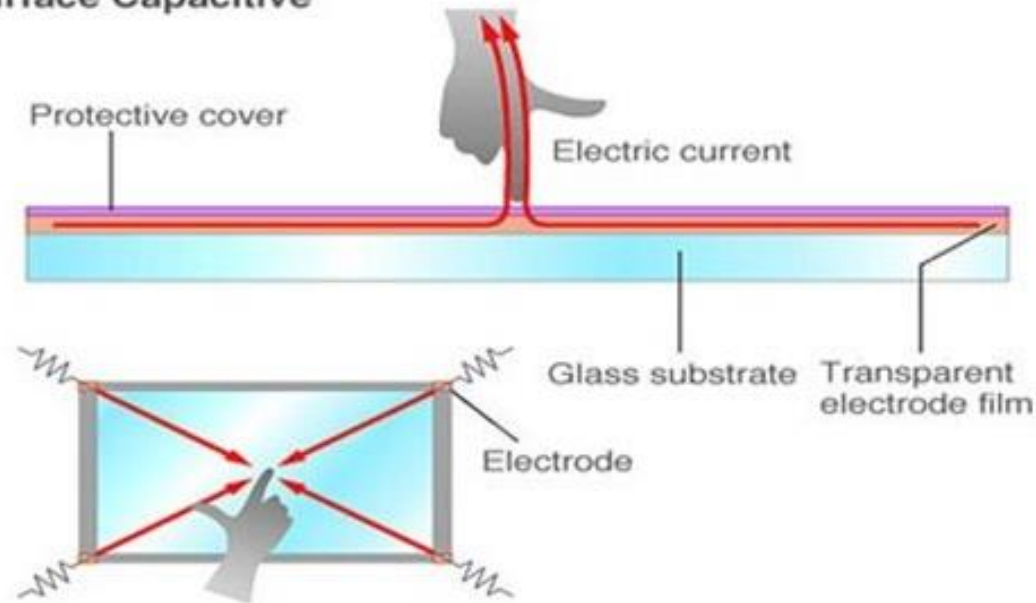
L'ossido di indio e stagno (**ITO**, *indium tin oxide*) è In_2O_3 drogato con il 10% in massa da SnO_2 . E' un semiconduttore di tipo-n che viene usato come ossido conduttore trasparente per ricoprire schermi a cristalli liquidi o al plasma, pannelli tattili, celle solari, LED, OLED.....

Touch screen capacitivo



Capacitive Touch Screen

Surface Capacitive



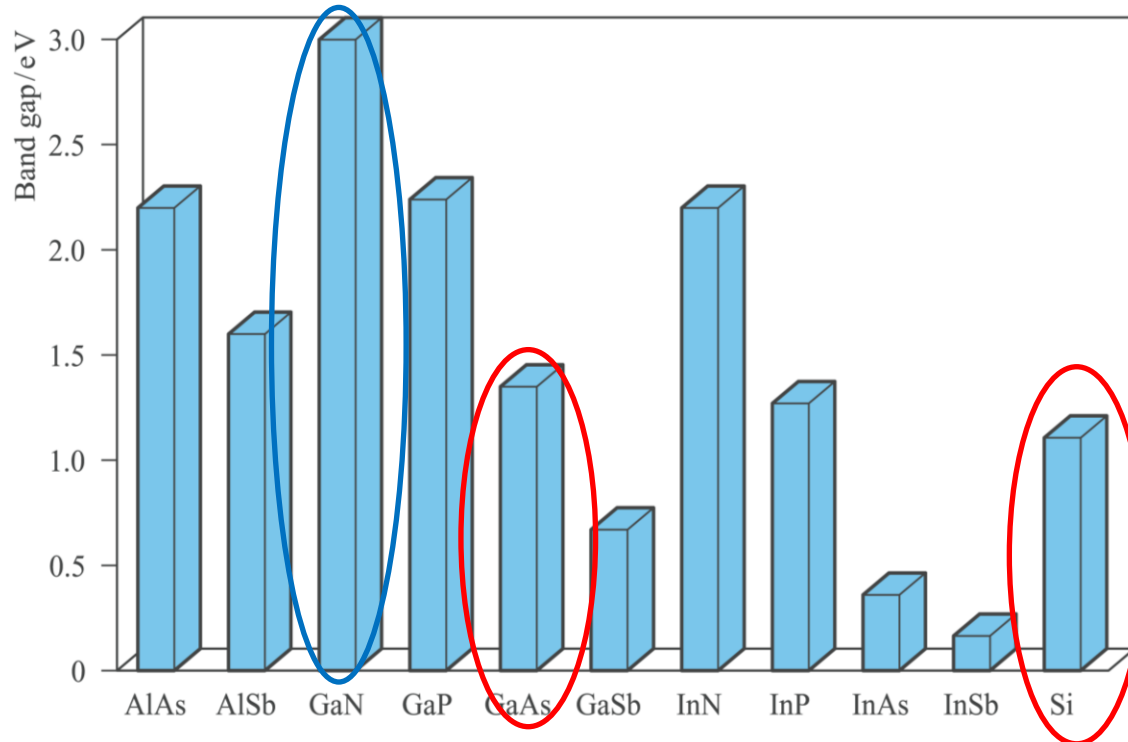
Allumi

I più importanti osso-sali del Gruppo 13 sono gli **allumi**. Si chiamano **allumi** tutti i sali doppi del tipo $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, dove M è un catione monovalente come Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , o NH_4^+ . Contengono il catione idrato trivalente $[Al(OH_2)_6]^{3+}$. Le restanti molecole d'acqua formano legami a idrogeno tra i cationi e gli ioni solfato.

Il minerale *allume*, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, dal quale l'alluminio prende il suo nome, è l'unico minerale comune contenente alluminio a essere solubile in acqua. Molto usato come deodorante naturale (antisettico) ed emostatico. È stato usato sin dai tempi antichi come **mordente** per fissare i coloranti sui tessuti.

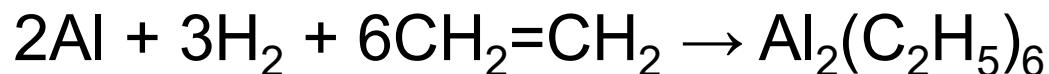
Semiconduttori del Gruppo 13/15

Al, Ga e In reagiscono con P, As e Sb per formare composti (isoelettronici a Si e Ge) che si comportano da **semiconduttori**. Il più noto di questi materiali, molto usati per circuiti integrati, LED,... è **GaAs** che ha una banda proibita di ampiezza simile al silicio, ma per molte applicazioni è migliore del silicio perché ha una maggiore mobilità degli elettroni (funziona a frequenze > 250 GHz).



Composti organometallici di Al

Il **triethylalluminio** e i composti con alchili superiori vengono preparati trattando il metallo con un opportuno alchene e idrogeno gassoso, a temperature e pressioni elevate (60 – 110 °C, 10 – 20 MPa):



Nei composti dimerici i legami Al–C–Al sono più lunghi dei legami Al–C terminali, il che suggerisce che siano legami del tipo 3c,2e, con una coppia di legame condivisa sull'intera unità Al–C–Al, come nei legami del diborano, B₂H₆.

I composti di alchilalluminio, acidi di Lewis, hanno trovato molte applicazioni commerciali. Il triethylalluminio, spesso scritto come monomero Al(C₂H₅)₃, è un complesso organometallico di grande importanza dal punto di vista industriale. E' usato nei catalizzatori di polimerizzazione di Ziegler-Natta.