

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

СУХОВЕЙ ВАСИЛИЙ ВИКТОРОВИЧ

Закономерности процессов совместного пиролиза
тетрагидроборатов и тетрафтороборатов щелочных металлов как основа
для синтеза солей додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Салдин Виталий Иванович

Владивосток – 2018

Содержание

Введение	4
ГЛАВА 1 Литературный обзор	10
1.1 Открытие и свойства додекагидро- <i>клозо</i> -додекаборатного аниона	10
1.2 Классификация способов синтеза солей борогидридных <i>клозо</i> -анионов и типы реакции BH_x -конденсации	11
1.2.1 Образование солей додекагидро- <i>клозо</i> -додекаборатного аниона из тетрагидроборатов и аддуктов борана с основаниями Льюиса	12
1.2.2 Образование солей додекагидро- <i>клозо</i> -додекаборатного аниона при пиролизе октагидротриборатов	23
1.2.3 Образование солей додекагидро- <i>клозо</i> -додекаборатного аниона из <i>нидо</i> -соединений	28
1.2.4 Образование солей додекагидро- <i>клозо</i> -додекаборатного аниона из солей других борогидридных <i>клозо</i> -анионов	30
1.3 Разделение додекагидро- <i>клозо</i> -додекаборатов и побочных продуктов синтеза	31
1.4 Анализ литературных данных и постановка задач исследований	33
ГЛАВА 2 Экспериментальная часть	35
2.1 Исходные вещества и материалы	35
2.2 Методика экспериментов	36
2.2.1 Синтез тетрагидробората калия	36
2.2.2 Синтез додекагидро- <i>клозо</i> -додекаборатов натрия и калия	36
2.2.3 Получение свежееосажденного хитозана	38
2.2.4 Инструментальные методы исследования	38
2.2.5 Химический анализ	41
2.2.6 Выделение соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ из продуктов пиролиза смесей $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$ и KBH_4-NaBF_4	43

2.2.7 Выделение элементарного бора	45
ГЛАВА 3 Высокотемпературный синтез $M_2B_{12}H_{12}$ (M–Na, K)	
и основные закономерности образования солей	46
3.1 Пиролиз смесей $NaBH_4-KBF_4$ и $NaBH_4-NaBF_4$	46
3.2 Пиролиз смесей KBH_4-NaBF_4	70
3.3 Исследование продуктов пиролиза смесей $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$ и KBH_4-NaBF_4	83
ГЛАВА 4 Выделение соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ из продуктов пиролиза смесей $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$ и KBH_4-NaBF_4	89
ГЛАВА 5 Практические рекомендации по синтезу соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ с использованием смесей MBH_4-MBF_4 (M–Na, K)	100
Заключение	104
Список сокращений	106
Список литературы	107
Приложение	127
Лист благодарностей	132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Бороводородные соединения составляют важную часть химии бора. К ним относятся химически и термически неустойчивые нейтральные бораны и более стабильные борогидридные анионы. Причем среди вторых значительный интерес представляют *клозо*-анионы $B_nH_n^{2-}$ ($n=6-12$), особенность которых заключается в кластерном характере структур, расположении атомов в полиэдрах и их координации, электронодефицитности связей, и высоких координационных числах. Для борогидридов этого класса характерны реакции замещения водорода на различные атомы и молекулы, комплексообразования, полиэдрического расширения и деградации полиэдрической структуры. Ведущие позиции в РФ и мире в этой области занимают школы ИОНХ РАН (Кузнецов Н.Т., Солнцев А.А., Жижин К.Ю. и др.) и ИНЭОС РАН (Бубнов Ю.Н., Брегадзе В.И., Сиваев И.Б., Калинин В.Н. и др.), в практическом приложении этих материалов – ИПХФ РАН (Михайлов Ю.М. и др.). Наиболее химически и термически устойчивым из борогидридных *клозо*-анионов является $B_{12}H_{12}^{2-}$, в связи с чем он представляет большой интерес с практической точки зрения.

Синтезирован широкий комплекс соединений и материалов на основе аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, готовых к практическому применению. Они могут использоваться в качестве компонентов ракетных топлив, пиротехнике и взрывном деле [1], применяться для создания термостойких полимерных материалов [2], в качестве электролитов в химических источниках тока [3] и для экстракции радионуклидов [4]. Важное место занимают исследования по синтезу экзо-замещенных производных аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ для медицины [5–9].

Массовому применению соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ препятствует высокая стоимость и сложность их производства из-за опасности. В настоящее время способы получения $M_2B_{12}H_{12}$ ($M=Na, K$) в качестве исходных для синтеза других практически важных соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ и его замещенных производных основаны на взаимодействии дорогих и высокотоксичных боранов в пожароопасных растворителях. Это делает трудно реализуемым промышленное

использование данных способов, вследствие чего их применение ограничивается масштабами лабораторного и пилотного синтеза. Следовательно, более безопасные и экономичные способы синтеза $M_2B_{12}H_{12}$ ($M-Na, K$) из недорогих прекурсоров очень востребованы для практического применения.

Известно, что в мировой практике смеси на основе тетрагидроборатов металлов рассматриваются в качестве потенциальных источников водорода. С целью его выделения были проведены термические исследования смесей тетрагидроборатов с гидридами [10–20], с активированным углеродом [21], с тетрагидроборатами [22–26], с $M\Gamma_n$ (M – металл; Γ – Cl, Br, I) [27–34], тетрафтороборатами [35–37] и фторидами [38–40]. Для смесей $NaBH_4-NaBF_4$ было установлено, что выделение водорода идет при более низкой температуре, чем при пиролизе одного $NaBH_4$. Недостаток смесей $NaBH_4-NaBF_4$, по мнению авторов [36], заключался в том, что в процессе пиролиза шло образование промежуточного термически устойчивого $Na_2B_{12}H_{12}$, который трудно отщепляет водород. Однако для синтеза солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ эти смеси и аналогичные им представляют интерес, поскольку процесс пиролиза проводится без растворителей, и используются недорогие и доступные исходные соединения.

Целью работы являлась разработка нового более простого, безопасного и экономичного способа получения соединений додекагидро-клозо-додекаборатного аниона в качестве целевых продуктов по сравнению с традиционными приемами. Для этого необходимо было решить следующие задачи:

– исследовать термическое поведение смесей $NaBH_4-NaBF_4$, $NaBH_4-KBF_4$, и KBH_4-NaBF_4 , чтобы установить оптимальное соотношение исходных компонентов и оптимальную температуру для обеспечения эффективности процесса получения $M_2B_{12}H_{12}$ ($M-Na, K$);

– провести химический анализ и физико-химические исследования продуктов пиролиза смесей $NaBH_4-NaBF_4$, $NaBH_4-KBF_4$, KBH_4-NaBF_4 и KBH_4-KBF_4 ;

– установить основные закономерности трансформации реагирующих веществ при получении $M_2B_{12}H_{12}$ ($M=Na, K$);

– разработать способы выделения соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ из продуктов пиролиза смесей $NaBH_4-NaBF_4$, $NaBH_4-KBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 .

Научная новизна работы

– синтезирована соль аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ пиролизом смесей $NaBH_4-KBF_4$ с повышенным выходом (более 78,3% по бору) по сравнению с другими аналогичными смесями;

– на основании физико-химических исследований и химического анализа подтверждено участие атомов бора тетрафтороборатного компонента в формировании додекагидро-клозо-додекаборатного аниона в смесях $NaBH_4-KBF_4$;

– впервые установлено наличие ионного обмена, предшествующего процессу пиролиза, в солевых эвтектических расплавах в смесях KBH_4-NaBF_4 , в результате чего образуются смеси $NaBH_4-KBF_4$ и KBH_4-KBF_4 , в которых и проходит синтез $K_2B_{12}H_{12}$;

– определены оптимальные условия синтеза $K_2B_{12}H_{12}$ пиролизом смесей $NaBH_4-KBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 (соотношение компонентов 1,8:1 и 1:1; температура 723 и 753 К) и $Na_2B_{12}H_{12}$ пиролизом смесей $NaBH_4-NaBF_4$ (соотношение компонентов 1,8:1; температура 683 К);

– оптимизированы условия выделения соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ из продуктов пиролиза смесей $NaBH_4-NaBF_4$, $NaBH_4-KBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 .

Положения, выносимые на защиту:

– основные закономерности образования аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ при пиролизе смесей $NaBH_4-KBF_4$;

– особенности пиролитического поведения смесей $NaBH_4-NaBF_4$, $NaBH_4-KBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 ;

– разработанный способ синтеза соли $K_2B_{12}H_{12}$ пиролизом смесей $NaBH_4-KBF_4$;

– технологическая схема выделения додекагидро-клозо-додекаборатного аниона из продуктов реакций.

Практическая значимость настоящей работы

В результате проведенных исследований процессов пиролиза смесей, содержащих тетрагидро- и тетрафторобораты натрия и калия, предложен новый эффективный способ синтеза $K_2B_{12}H_{12}$ из смесей $NaBH_4-KBF_4$, отличающийся дешевизной исходных реагентов, пожаро-, взрыво- и экологической безопасностью и выходом целевого продукта по бору до 87,6%. Разработана упрощенная технологическая схема выделения соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ из водных растворов продуктов пиролиза.

По результатам исследований создана пилотная установка (ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», г. Дзержинск, Нижегородской обл.) и разработан проект технологического регламента получения ряда додекагидро-*клозо*-додекаборатов пиролизом смесей $NaBH_4-KBF_4$, производительностью 1000 кг/год в пересчете на $K_2B_{12}H_{12}$.

Соответствие паспорту научной специальности:

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.01–неорганическая химия в пунктах 1 “Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе” и 4 “Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях”.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования, таких как рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; спектроскопия ядерного магнитного резонанса; использованием методов химического анализа, таких как гравиметрия и иодометрическое титрование; воспроизводимостью экспериментальных данных; согласованностью с имеющимися литературными данными. Сделанные в диссертационной работе выводы не противоречат основным фундаментальным представлениям неорганической химии.

Апробация работы:

Основные результаты доложены или представлены на следующих международных конференциях: IV Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2007), Международной конференции по химической технологии ХТ'07 (Москва 2007), V Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011), XI международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», (Томск, 2014), II Всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием «Спектрометрические методы анализа» (Казань, 2014), XV международной конференции «High-Tech in Chemical Engineering» (Звенигород, 2014), V Международной Конференции-школе по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016).

Публикации по теме диссертации:

Основные результаты диссертационной работы отражены в 14 публикациях, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах «Химическая технология» и «Журнал неорганической химии», рекомендуемых ВАК, 3 патентах РФ, 7 тезисах докладов конференций.

Личный вклад автора заключался в подготовке литературного обзора по теме диссертации, проведении основной части экспериментов, участии в обработке полученных экспериментальных данных, их анализе и обобщении, подготовке публикаций и представлении докладов на конференциях. Все исследуемые образцы были синтезированы лично соискателем в Институте химии ДВО РАН.

Связь работы с научными программами:

Работа выполнена в лаборатории фторидных материалов Института химии ДВО РАН в соответствии с планами научно-исследовательских работы РАН по теме «Направленный синтез и исследование строения и свойств новых веществ, и материалов, в том числе наноразмерных с уникальными свойствами, перспективных для морских технологий и техники» № 01200964163. Исследования проведены в рамках государственного контракта №

12208.1007999.16.010 от 14.06.2012 (Федеральная целевая программа № 2) по хоздоговору с ИПФХ РАН (Черноголовка), а также поддержаны грантами РФФИ № 07-03-12057-офи и ДВО № 06-III-A-04-091.

Структура и объем диссертации:

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, приложения и списка литературы из 182 наименований. Общий объем диссертации составляет 132 страницы машинописного текста, работа включает 18 таблиц, 31 рисунок.

ГЛАВА 1 Литературный обзор

1.1 Открытие и свойства додекагидро-клозо-додекаборатного аниона

Додекагидро-клозо-додекаборатный анион $B_{12}H_{12}^{2-}$, являющийся самым химически и термически устойчивым среди борогидридных анионов этого типа, имеет строение, близкое к правильному икосаэдру (рисунок 1.1) [41] и представляет собой трехмерную ароматическую систему [42, 43]. Триэтиламмонийная соль аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, существование которого было предсказано Лонгет-Хиггинсом и Робертсом [44], была впервые получена Питочелли и Хоторном в 1960 г. из 2-иоддекаборана и триэтиламина в кипящем бензоле с выходом всего 3,8% [45].

Стабильность аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ в щелочах, сильных кислотах и окислителях, приписываемая его высокой симметрии, уникальна для борогидридных структур. Например, он стабилен при 95 °С в концентрированном растворе NaOH и в 3 н HCl, и его соли могут быть переведены в устойчивую кислоту $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ [46–49].

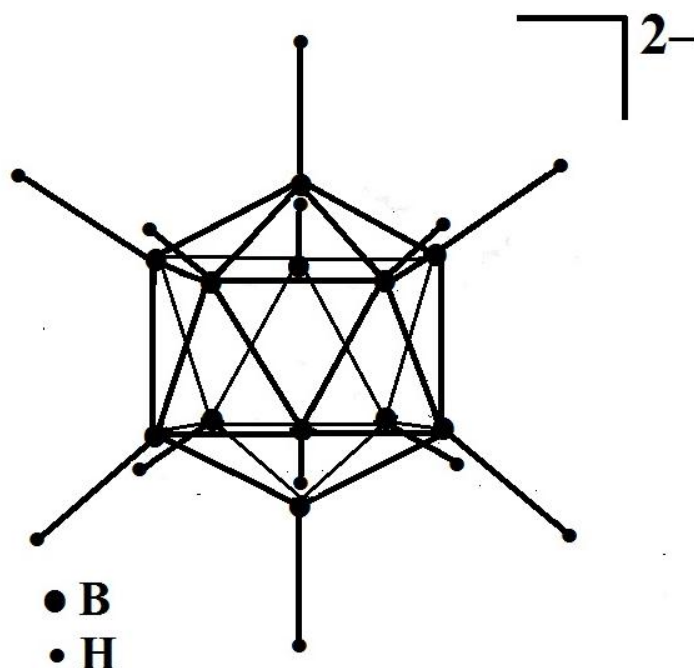


Рисунок 1.1– Структура аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$

К настоящему времени синтезированы и изучены соли аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, катионами в которых выступает большинство металлов периодической системы [50–78]. Кроме того, анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ образует многочисленный ряд солей с органическими катионами [45, 60, 61, 68, 70, 79–84]. Соли металлов 1 и 2 групп обладают наиболее высокой термической устойчивостью. Например, самая устойчивая из них $Cs_2B_{12}H_{12}$ в инертной атмосфере выдерживает нагревание до 810 °С [46]. В растворах на воздухе в кислой среде (в присутствии катализатора) соли аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ медленно окисляются до H_3BO_3 [85].

1.2 Классификация способов синтеза солей борогидридных

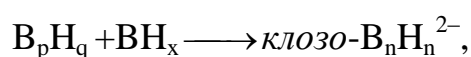
клозо-анионов и типы реакции BH_x -конденсации

В настоящее время уже известно множество методов, по которым можно провести синтезы солей, содержащих борогидридные *клозо-анионы*, в том числе и $B_{12}H_{12}^{2-}$ [86]. Авторами работы [50] была предложена классификация, которая включает все известные способы синтезов из бороводородных соединений, взятых в качестве исходных реагентов. К ним относятся: взаимодействие соли и аддукта бора с основанием Льюиса, соли и бора, аддукта бора с основанием Льюиса и бора, а также пиролиз бора, соли, аддукта бора с основанием Льюиса. И при определенных условиях синтеза любые классы соединений из этих групп могут привести к получению *клозо-структур* [45, 50–74, 79–84].

Однако разработаны и такие способы синтезов *клозо-боратов*, в которых бороводородные соединения не применяются или используются в сочетании с некоторыми другими классами веществ [58, 75–78]. В этом случае сначала *in situ* образуются бораны и борогидридные соли, из которых далее идет формирование *клозо-анионов*. Так что здесь проходят те же процессы, что и в синтезах, где бораны и борогидридные соли взяты в качестве исходных соединений, а не образуются в качестве промежуточных уже в ходе синтеза.

В получении солей с борогидридными анионами $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6-12$) основное значение имеют так называемые реакции BH_x -конденсации [45, 50–84]. К ним относятся процессы, в которых формирование полиэдрического борного остова можно формально представить как результат последовательного соединения друг с другом неких "элементарных" борсодержащих частиц или фрагментов. Первый тип таких процессов – это реакции образования полиэдрических борогидридов на основе солей аниона BH_4^- или аддуктов борана с основаниями Льюиса $L \cdot BH_3$, где роль конденсирующихся частиц приписывается BH_x^- и BH_x . Ко второму типу относятся синтезы из солей аниона $B_3H_8^-$, где, принимая во внимание геометрию полиэдрических борогидридов, частицы B_3H_x формально рассматриваются как готовые треугольные грани образующихся полиэдров. Поэтому не случайно, что соли анионов $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6, 9, 10, 12$) можно синтезировать на основе одних только октагидротриборатов.

Кроме того, процессы формирования полиэдров из *нидо*-борных и *клозо*-борных остовов тоже относятся к BH_x -конденсации в том случае, если эти два типа можно формально описать схемой последовательного присоединения "элементарных" борсодержащих частиц или фрагментов к готовому остову. Таким образом, описание механизма реакций по схеме BH_x -конденсации предполагает, что в принципе может проходить любой из процессов:



где B_pH_q –любой борогидрид и BH_x – любая "элементарная" борсодержащая частица или фрагмент.

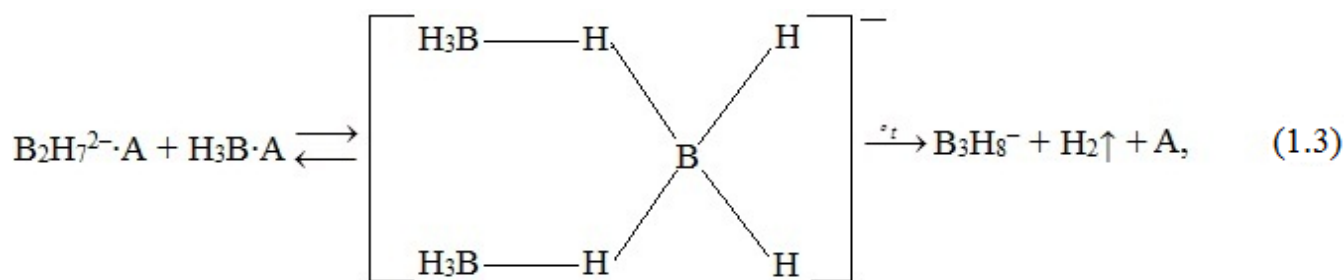
1.2.1 Образование солей додекагидро-клозо-додекаборатного аниона из тетрагидроборатов и аддуктов борана с основаниями Льюиса

К реакциям BH_x -конденсации первого типа относится, например, образование солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ при взаимодействии тетрагидроборатов металлов 1 и 2 группы с дибораном. Синтез можно провести либо в твердой фазе, либо в среде растворителя, где тетрагидроборат растворен или суспендирован.

Так в результате взаимодействия порошка $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ с B_2H_6 при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч образуется смесь солей анионов B_3H_8^- , $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, $\text{B}_{11}\text{H}_{11}^{2-}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ с выходом 0,5, 23,6, 0,3 и 22,3 мол. %, соответственно [62]. Но при замене порошка на наноккомпозит $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ с углеродом идет синтез смеси солей анионов $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (4 и 92,5 мол. %). Повышение выхода $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$, как предполагают авторы, достигается по причине уменьшения расстояния, на котором осуществляется диффузия BH_3 или B_2H_6 , и ускорения конверсии BH_4^- в $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [62].

Как считают авторы работы [68], любой полиэдрический борогидридный анион в соответствующих условиях способен вступить в реакцию BH_x -конденсации с тетрагидроборатами или BH_3 с формированием $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ как самого устойчивого аниона. И, согласно их мнению, полиэдрические анионы с числом атомов бора меньше двенадцати, скорее всего, не являются важными промежуточными соединениями при синтезе солей аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ из B_2H_6 и тетрагидроборатов. Так скорость образования аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ из диборана выше, чем скорость перехода $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ в $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [61]. Так что этим и можно объяснить наличие соли аниона $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ в продуктах реакций этих двух синтезов [62].

При проведении синтеза в эфирах сначала образуется комплекс с анионом $\text{B}_2\text{H}_7^{2-}$ [87, 88], а далее он взаимодействует с бораном, образуя интермедиат, напрямую переходящий в B_3H_8^- при отщеплении водорода [89]:



где А–эфир.

Повышение давления диборана способствует смещению равновесия всех трех реакций в сторону образования продуктов. Поэтому формирование октагидротрибората идет уже при 25 °С если давление B_2H_6 достигает 3 атм и выше [55], в то время как при 1 атм анион $B_3H_8^-$ образуется только при ~100 °С. Затем через цепь последовательных превращений происходит достройка аниона $B_3H_8^-$ до $B_{12}H_{12}^{2-}$ [64], и как было установлено, в этом процессе формирование боранов B_4H_{10} , B_5H_{11} , B_5H_9 и анионов $B_{10}H_{13}^-$, $B_{11}H_{14}^-$ является промежуточными стадиями [50].

Для борогидридных анионов вообще характерно образование устойчивых комплексов с эфирами [61]. При этом, как считают авторы [50], стабилизируются активные центры борогидридных анионов за счет образования донорно-акцепторной связей с эфирами, и это приводит к снижению химической активности первых и препятствует их дальнейшему превращению в анион $B_{12}H_{12}^{2-}$. Однако в дальнейших исследованиях образование этих связей не было подтверждено.

Но роль растворителя до конца не установлена. Так, при 60 °С в диэтиловом эфире реакция вообще не идет, а в диметоксиэтане образуется NaB_3H_8 (таблица 1.1). С повышением температуры до 100 °С в первом растворителе идет синтез только $Na_2B_{12}H_{12}$, в диметоксиэтане – смесь $NaB_{11}H_{14}$ и $Na_2B_{12}H_{12}$, тогда как в диглиме реакция проходит лишь до NaB_3H_8 .

Влияние температуры хорошо видно при сравнении состава реакционных продуктов и их выхода, полученного в температурном интервале 100–190 °С (таблица 1.1). Так с повышением температуры до 100 °С в некоторых реакционных смесях уже идет образование $Na_2B_{12}H_{12}$. При дальнейшем росте температуры либо увеличивается выход $Na_2B_{12}H_{12}$ по сравнению с NaB_3H_8 и $NaB_{11}H_{14}$, либо последние практически полностью переходят в целевой продукт.

Таблица 1.1 – Состав продуктов реакций взаимодействия тетрагидробората натрия с дибораном в эфирах

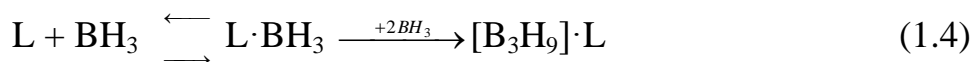
№	Эфир	t, °C	τ, ч	Продукты реакции	Выход по бору, %	Ссылка
1	Диглим	100	0,75	NaB ₃ H ₈	Не посчитан	[89]
2	Диметоксиэтан	60	10	NaB ₃ H ₈	Не посчитан	[61]
3	Диметоксиэтан	100	10	NaB ₁₁ H ₁₄ Na ₂ B ₁₂ H ₁₂	30 16	[61]
4	Диметоксиэтан	120	10	NaB ₁₁ H ₁₄ Na ₂ B ₁₂ H ₁₂	28 44	[61]
5*	Диметоксиэтан	120		NaB ₁₁ H ₁₄ Na ₂ B ₁₂ H ₁₂	40 ~50	[55]
6*	Диоксан	50		NaB ₃ H ₈	90	[55]
7*	Диоксан	120		NaB ₁₁ H ₁₄	Не посчитан	[55]
8	Диэтиловый эфир	60	10	Не идет	–	[61]
9	Диэтиловый эфир	100	10	Na ₂ B ₁₂ H ₁₂	40	[61]
10	Диэтиловый эфир	120	10	Не идет	–	[61]
11	Тетраглим	105	10	NaB ₃ H ₈	Не посчитан	[61]
12	Тетраглим	190	0,83	Na ₂ B ₁₂ H ₁₂	49	[61]

Примечание. Реакции (5) – (7) проведены при давлении 3 атм

К этому же типу реакций ВН_x-конденсации относится и синтез солей аниона В₁₂Н₁₂²⁻ с участием оснований Льюиса [68]. В этом случае получить их можно, например, при взаимодействии диборана (при избыточном давлении) с

основанием Льюиса или с аддуктом основания Льюиса и борана ($L \cdot BH_3$) [55, 61]. В первом варианте $L \cdot BH_3$ образуется уже *in situ* [60].

Процесс, видимо, проходит по механизму, согласно которому в качестве промежуточных соединений образуются производные гипотетического триборана-9 [B_3H_9] [60, 61, 90], причем их состав зависит от силы основания [50]:



С увеличением степени основности атома донора в основании Льюиса возрастает и вероятность отщепления им протона [50] от сильной кислоты [B_3H_9] с образованием ониевого катиона HL^+ и аниона $B_3H_8^-$ (схема (1.5)), который затем достраивается до $B_{12}H_{12}^{2-}$. Поэтому выход солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ здесь зависит от силы основания, и кроме того, от стерических затруднений у донорного атома [61].

Синтез солей незамещенного аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ с наиболее высоким выходом проходит с жесткими основаниями, такими как амины (таблица 1.3) [55, 61]. Если амин является менее стерически затрудненным, чем Et_3N , то в качестве реакционных продуктов образуются борониевые соли анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{12}H_{11}L^-$ [61]. Причем катионы $H_2BL_2^+$ формируются только в тех случаях, когда в состав амина входит хотя бы одна метильная группа. Также выход борониевых катионов $H_2BL_2^+$ и замещенных $B_{12}H_{11}L^-$ снижается с увеличением размера заместителей в молекулах аминов.

В реакциях с участием Et_3N и $[(n-Bu)]_3N$ образуются только аммонийные соли незамещенного аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ (таблица 1.2) [55, 61]. При взаимодействии диборана с N-метилпиперидином и циклогексилдиметиламином формируются аммонийные соли незамещенного $B_{12}H_{12}^{2-}$ и замещенного аниона $B_{12}H_{11}L^-$, а с Me_3N и Me_2EtN – борониевые соли анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{12}H_{11}L^-$ [61]. Снижение выхода соли замещенного аниона $B_{12}H_{11}L^-$ и значительное повышение

незамещенного $B_{12}H_{12}^{2-}$ при использовании циклогексилдиметиламина (по сравнению с N-метилпиперидином) вызвано, по-видимому, стерическими затруднениями.

В синтезах, где участвуют мягкие основания Льюиса (таблица 1.2) [55, 61], реакция идет преимущественно по схеме (1.6). Так, основным продуктом синтеза с участием Me_3P является $H_2B[P(CH_3)_3]_2B_{12}H_{11}P(CH_3)_3$. Тогда как с Me_2S , стерически относительно незатрудненным основанием, (таблицы 1.2) образуется $H_2B[S(CH_3)_2]_2B_{12}H_{11}S(CH_3)_2$ и $B_{12}H_{10}[S(CH_3)_2]_2$ (в основном в виде 1,7-замещенного [91, 92]).

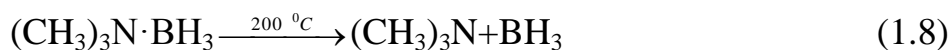
Таблица 1.2 – Состав продуктов реакций взаимодействия диборана с $L \cdot BH_3$

Основание Льюиса	t, °C	τ	Выход по бору, %			
			$B_{12}H_{12}^{2-}$	$B_{12}H_{11}L^-$	$B_{12}H_{10}L_2$	$H_2BL_2^+$
Me_3N	175	10 ч	40–60	20		8
Et_3N	180	2 ч	91			0
Me_2EtN	175	10 ч	10	11		2
$[(n-Bu)]_3N$	125	5	61			
Циклогексилдимет иламин	175	10 ч	74	4		
N-метилпиперидин	175	10 ч	14	16		
Me_3P	175	10 ч	низкий	60		5
Me_2S	150	Не указано	1	20	30	2

Вместо диборана могут быть использованы тетрагидробораты. Так, синтез с выходом солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ более 90% был проведен при взаимодействии MBH_4 (M – Na, K) с аддуктом $(CH_3)_3N \cdot BH_3$ (уравнение (1.7)) в декане или додекане в качестве реакционной среды [53]:



Как считают авторы [53], сначала $(CH_3)_3N \cdot BH_3$ необратимо диссоциирует:



Далее BH_3 реагирует с MBH_4 , формируя сначала MB_2H_7 , затем MB_3H_8 с постепенной достройкой до аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ аналогично реакции NaBH_4 с B_2H_6 [61]. Образование солей аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ происходило при температуре 200–250 °С в течение 8 ч с выходом 93–95%, одинаковым для синтеза с использованием NaBH_4 и KBH_4 .

С другими основаниями Льюиса выход $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ получается ниже. Так, при взаимодействии NaBH_4 с B_2H_6 при 120 °С в $[(n\text{-Bu})]_3\text{P}$ в течение 10 ч при повышенном давлении диборана продуктами реакции были $\text{Na}_2\text{B}_{11}\text{H}_{14}$ и $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ с выходом 5 и 50%, соответственно. В аналогичных условиях при замене $[(n\text{-Bu})]_3\text{P}$ на MeHS образовывался $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ с выходом 65% [61].

Кроме того, можно провести синтез солей аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ пиролизом или окислением тетрагидроборатов. Так, $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ образуется при пиролизе Et_4NBH_4 (как в растворителях, так и без них) при 185 °С в течение 24 ч (таблица 1.3) [83]. Сначала идет образование $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$, который далее взаимодействует с еще не разложившейся частью исходного соединения с формированием *клозо*-анионов. В ходе процесса может проходить достройка анионов $\text{B}_9\text{H}_9^{2-}$ и $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ до $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Если же пиролиз проводится в вакууме в течение 16 ч, то образуется только соль аниона $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ с выходом по бору 94% [69]. Так что выход целевого $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ получается либо невысоким (таблица 1.3) [83], либо он вообще не образуется [80]. К тому же требуется синтез Et_4NBH_4 в качестве прекурсора.

Таблица 1.3 – Состав продуктов пиролиза Et_4NBH_4

Условия синтеза		Степень разложения, %	Состав солей ($\text{Kt}=\text{Et}_4\text{N}$), мол. %			
Р, торр	Растворитель		$\text{Kt}_2\text{B}_9\text{H}_9$	$\text{Kt}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	$\text{KtB}_{11}\text{H}_{14}$	$\text{Kt}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$
760	декан/додекан	98–100	28,5	47,5	5,5	18,5
30	нет	90	33,8	47,2	5,7	13,3
760	нет	70	1	37	4	59

Тетрагидробораты металлов 1 и 2 группы термически более устойчивы по сравнению с Et_4NBH_4 [93–95]. И синтез солей аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ при их использовании можно провести либо при взаимодействии с органическими галогенидами в растворах, либо при твердофазном пиролизе выше $300\text{ }^\circ\text{C}$. Однако некоторые из них более доступны по сравнению с Et_4NBH_4 . Так, известен способ получения $[\text{N}(\text{n-Bu}_4)]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ из NaBH_4 , растворенного в кипящем диглиме, при взаимодействии с алкил- и арилгалогенидами (таблица 1.4) в атмосфере аргона в течение 3 ч при $162\text{ }^\circ\text{C}$ [63]. На первом этапе, предположительно, идет окисление аниона BH_4^- с выделением диборана [96]:

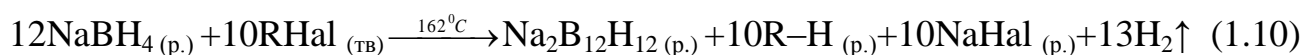


Окислителем здесь, вероятно, являются карбокатионы R^+ , образующиеся из

Таблица 1.4 – Выход целевого продукта

Алкилгалогенид	Выход $[\text{N}(\text{n-Bu}_4)]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, %
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	84
$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	80
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$	82
$(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{CH}_2\text{Cl}$	81
CH_2I_2	53
C_2HCl_3	55

галогенидов [63]. Далее растворенный в диглиме диборан взаимодействует с избытком NaBH_4 . Сначала формируется B_3H_8^- [97], который далее подвергается пиролизу. Суммарное уравнение процесса имеет вид [63]:



Далее проводится осаждение $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ в составе $[\text{N}(\text{n-Bu}_4)]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$.

В качестве окислителя NaBH_4 можно использовать не только алкил- и арилгалогениды. Так при взаимодействии с $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\cdot\text{BF}_3$ сначала при температуре

20 °С образуется диборан, далее при 90 °С – NaB_3H_8 , который подвергается пиролизу при 162 °С с образованием солей анионов $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ в соотношении 2:1:15. Причем выход $\text{Na}_2\text{B}_6\text{H}_6$ составляет всего 5% [98], в то время как при выведении из реакционной смеси значительного количества выделяющегося диборана он увеличивается до 25%, а $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ не образуется [99].

Если в качестве окислителя используется иод, то сначала при 100 °С проходило образование NaB_3H_8 [100]. Далее реакционную смесь кипятили в течение 24 ч. После удаления диглима и растворения продукта из водного раствора осаждали $[\text{NEt}_3\text{H}]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ с выходом по бору 51% и далее использовали для получения других додекагидро-кклозо-додекаборатов. При 100%-ном избытке тетрагидробората и уменьшении времени пиролиза NaB_3H_8 с 24 до 6–7 ч образуется $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ (выход по бору 7,2% после выделения в виде $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{H}_6$) и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (выход по бору 7,2%) [71].

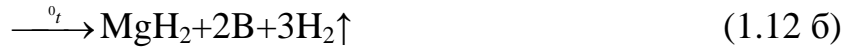
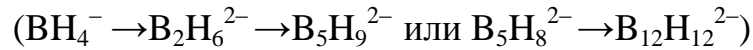
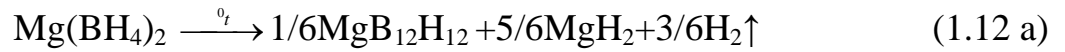
Особо стоит отметить синтез пиролизом тетрагидроборатов в твердой фазе. Авторами [50, 58] был предложен способ получения $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ пиролизом MBH_4 ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) в температурном интервале 500–850 °С. Суммарное уравнение процесса имеет вид [58]:



Такой способ более безопасен и менее затратный, поскольку здесь не используются органические растворители и дорогие, токсичные бораны.

Как известно, тетрагидробораты металлов 1 и 2 групп представляют интерес в качестве потенциальных источников H_2 (с очень высокой гравиметрической (более 10 масс. %) и объемной плотностью в связанном состоянии). Согласно не так давно проведенным исследованиям в этой области [101–114], $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Mg}$, n –валентность металла) подвергается многостадийному пиролизу с образованием $\text{M}_{2/n}\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в качестве промежуточных соединений. Так что устойчивость солей аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, с одной стороны, препятствует использованию тетрагидроборатов в качестве источников водорода, но с другой – облегчает синтез додекагидро-кклозо-додекаборатов данным способом.

Однако и сами тетрагидробораты термодинамически устойчивы и распад $M(BH_4)_n$ будет идти при высокой температуре [93]. Так, пиролиз $Mg(BH_4)_2$ с выделением водорода идет согласно уравнению реакции (1.12 а–в) [111, 112]:



Формирование $MgB_{12}H_{12}$ из $Mg(BH_4)_2$ начинается при 300 °С (в атмосфере аргона) [112, 113]. И при 400 °С выход достигает лишь 4,5 мол. % (пиролиз в течение 2 ч) [113]. Кроме того, $MgB_{12}H_{12}$ в качестве основного продукта образуется из $Mg(BH_4)_2$ в вакууме при 450 °С (при нагревании со скоростью 1 К/мин.) [111].

Другие соли образуются в еще более жестких условиях. Так, авторами работы [78] был получен $Na_2B_{12}H_{12}$ пиролизом $NaBH_4$ при 500–700 °С в водородной атмосфере. Литиевая соль формируется при 500–600 °С в атмосфере аргона [106,107]. Пиролиз KBH_4 (710–720 °С) с добавками SiO_2 в атмосфере азота дает $K_2B_{12}H_{12}$ с выходом по бору 47% [50]. Проведение синтеза при таких температурах не только энергозатратно, но и способствует распаду промежуточных летучих боранов, что снижает выходы солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. Кроме того, может идти разрушение и целевых соединений. При этом, как считают авторы [62, 66, 105–107, 115], сначала формируются субстехиометрические Н-дефицитные продукты $M_{2/n}B_{12}H_{12-x}$. Дальнейшее повышение температуры приводит к их полимеризации и, наконец, к разложению до водорода, боридов и элементарного бора.

Из работ по исследованию тетрагидроборатов в качестве источника водорода известно, что температуру пиролиза можно снизить, если проводить его либо в смеси с еще одним тетрагидроборатом $M_I(BH_4)_n - M_{II}(BH_4)_n$ ($M_I, M_{II} - Li, Na, K, Mg, Ca; n=1, 2$), либо с некоторыми другими классами веществ. При этом проходят такие процессы (в сочетании или по отдельности) как: окисление–восстановление [10–19], перевод в наноразмерное состояние [20–23],

эвтектическое плавление [22–26] и катионное замещение [20, 27]. Но при этом, как правило, идет разложение не только тетрагидроборатов, но и *клозо*-додекаборатов, либо формирование вторых вообще не идет. В результате соли аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ либо отсутствуют в продуктах реакций, либо обнаруживаются лишь в следовых количествах.

Авторами работы [58] показано, что процесс пиролиза $NaBH_4$ с образованием $Na_2B_{12}H_{12}$, помимо вышеуказанных способов, можно катализировать, если использовать его смесь с $NaBF_4$. Это объясняется тем, что при взаимодействии тетрагидроборатов с тетрафторборатами водород замещается на фтор, образуя гидрофторбораты MBH_xF_{4-x} ($M=Li, Na, K; n=1-3$) [35–37], термически менее устойчивые, чем исходные MBH_4 . То же происходит и при взаимодействии тетрагидроборатов с некоторыми фторидами [27, 38–40]. Особенно заметно идет снижение температуры пиролиза в смеси $NaBH_4-NaBF_4$ (на 176 К по сравнению с чистым тетрагидроборатом натрия) [36], что, отчасти, делает ее (и аналогичные ей смеси) перспективными для использования в синтезе соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$.

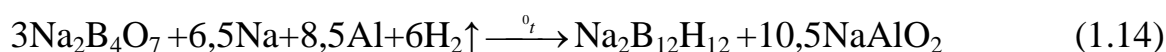
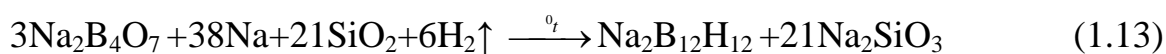
Кроме того, синтез $M_2B_{12}H_{12}$ ($M=Li, Na, K$) может быть проведен с участием гидрида металла 1 или 2 группы в качестве одного из исходных соединений. Синтез в этом случае проводится либо при взаимодействии диборана с гидридом металла [75], либо борогидридные соединения в качестве исходных не применяются [58, 76–78]. Получение солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ в этих синтезах тоже идет по реакциям BH_x -конденсации. Сначала *in situ* образуются тетрагидробораты, далее с повышением температуры на второй стадии идет их пиролиз с формированием солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. В результате развития данной идеи были разработаны способы синтеза $Na_2B_{12}H_{12}$ и $K_2B_{12}H_{12}$ [58,77] гидрированием тетрафторборатов гидридами металлов при пиролизе смесей $NaBF_4-NaH$, KBF_4-NaH и KBF_4-CaH_2 с выходом по бору порядка 72%.

Реакция гидрида лития с дибораном при нормальных условиях дает тетрагидроборат, который далее взаимодействует с оставшейся частью B_2H_6 при

150–200 °С [75]. Конечный продукт содержит ~ 68 мол. % LiBH_4 , 26 мол. % $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и 6 мол. % $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$.

Известен способ получения $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ с выходом до 38% при взаимодействии твердого NaN со смесью BCl_3 и H_2 при 250–350 °С [76]. Однако здесь в качестве побочных продуктов в значительных количествах образуется $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}\text{Cl}_n$ ($n=1-6$). При замене NaN на NaBH_4 можно достичь 82%-го выхода $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, но хлорпроизводные всегда будут присутствовать в продуктах реакций.

Другой подход (без применения борогидридов) заключается в использовании в качестве исходных таких широкодоступных соединений, как борная кислота и бораты натрия, а также различных восстановителей. Здесь, как и в синтезе с использованием гидридов, на первой стадии идет образование NaBH_4 [78] и далее его пиролиз. Так $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ был синтезирован из $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (уравнения (1.13) и (1.14)) при температуре 600–850 °С. Выход целевого соединения составляет 11,9 и 12,7 мол. %, соответственно.



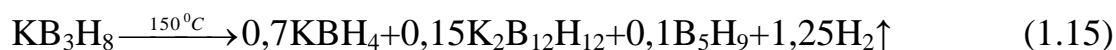
Таким образом, здесь была показана возможность формирования сложных полиэдрических борогидридных систем из простейших исходных элементов (BH_3 и BH_4^-).

1.2.2 Образование солей додекагидро-клозо-додекаборатного аниона при пиролизе октагидротриборатов

К следующему типу реакций BH_x -конденсации относится синтез *клозо*-боратов при пиролизе солей октагидротриборатного аниона [68]. Для этих реакций характерно то, что полиэдры здесь формируются при участии как BH_x -так и B_3H_x -фрагментов. В качестве исходных соединений используются сольваты или чистые соли; синтез проводится как в растворах и суспензиях, так и в твердой фазе. Состав продуктов реакций зависит, главным образом, от температурного

режима и природы катиона, причем процесс пиролиза октагидротриборатов отличает высокая селективность относительно получения солей анионов $B_9H_9^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Пиролиз октагидротриборатов металлов 1 группы в более жестком температурном режиме и при менее продолжительном времени приводит к формированию низших *клозо*-анионов. Это значит, что при повышении температуры пиролиза до определенных пределов и сокращении времени процесса может идти образование солей анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_9H_9^{2-}$, а не $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ [51, 70, 71]. Так пиролиз KB_3H_8 при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч в вакууме идет, в основном, согласно уравнению реакции [51]:



Тогда как при нагревании MB_3H_8 (M – K, Cs) до $\sim 230\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме в течение 1 ч синтезирована смесь солей анионов BH_4^- , $B_9H_9^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ [73]. После выделения (в виде солей цезия) выход $Cs_2B_9H_9$ значительно выше, чем солей $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ (таблица 1.5). В этих условиях природа катиона в октагидротриборатах не оказывает влияния на качественный состав образующихся *клозо*-анионов. Но при увеличении продолжительности процесса до 16 ч и атмосферном давлении их состав получается другой [69]. Так, при

Таблица 1.5– Состав солей, полученных из MB_3H_8 (M – K, Cs)

Исходный октагидротриборат	Выход по бору, %
KB_3H_8	$Cs_2B_9H_9$ (8%), $Cs_2B_{10}H_{10}$ (0,4%), $Cs_2B_{12}H_{12}$ (4,2%)
CsB_3H_8	$Cs_2B_9H_9$ (20%), $Cs_2B_{10}H_{10}$ (1,7%), $Cs_2B_{12}H_{12} + CsBH_4$ (0,3%)

пиролизе KB_3H_8 образуются соли анионов BH_4^- , $B_{10}H_{10}^{2-}$ (выход по бору 23%), $B_{11}H_{14}^-$ (6–7%) и $B_{12}H_{12}^{2-}$ (27%), а если использовали CsB_3H_8 , то получали смесь солей анионов BH_4^- , $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{11}H_{14}^-$ (60%).

Пиролиз твердого NaB_3H_8 при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в реакторе в атмосфере аргона в течение 24 ч приводил к образованию смеси $NaBH_4$, $Na_2B_{12}H_{12}$ и $Na_2B_{10}H_{10}$ [67].

При дальнейшем нагревании продукта реакции до 500 °С в течение 1 ч происходило разрушение $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. В итоге в продукте реакции оставались только NaBH_4 и $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. В то время как при проведении этого пиролиза в вакууме при 96–100 °С образуется NaBH_4 , пентаборан-9 и водород [116].

Термическое превращение $\text{NaB}_3\text{H}_8 \cdot 3\text{Dn}$ в глимовых растворах начинает происходить выше 105 °С (таблица 1.6) [70]. При нагревании от 150 до 195 °С образуется $\text{Na}_2\text{B}_6\text{H}_6$ с выходом 7 и 12% и $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, с выходом 64 и 34%, соответственно. Если применять методы удаления $\text{Na}_2\text{B}_6\text{H}_6$ из зоны реакции, то

Таблица 1.6 – Выход по бору солей *клозо*-анионов при пиролизе $\text{NaB}_3\text{H}_8 \cdot 3\text{Dn}$ в глимовых растворах

Условия пиролиза	t, °С	τ, ч	Выход ($\text{Na}_2\text{B}_6\text{H}_6$), %	Выход ($\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$), %
Нагревание	105	5	0	0
	150		7	63
	195		12	34
Нагревание в системе с границей раздела	150	5	10	23
Прикапывание в гексадекан	105	5	0	3
	150		11	40
	195		14	32

его выход может повыситься до 10–11 и 14%. В то время как выход $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в этой же реакции снижается до 40% при 150 °С и до 32% при 195 °С. Последнее вызвано тем, что при выведении соли низшего аниона из зоны реакции исключается переход $\text{B}_6\text{H}_6^{2-} + n\text{BH}_x \rightarrow \text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$.

При пиролизе диглиматов октатригидроборатов металлов 2 группы из *клозо*-анионов формируется только анион $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Разложение в вакууме $\text{Mg}(\text{B}_3\text{H}_8)_2 \cdot 2\text{Dg}$, $\text{Sr}(\text{B}_3\text{H}_8)_2 \cdot 3\text{Dg}$ и сольвата смешанной соли $\text{Ca}(\text{B}_3\text{H}_8)(\text{BH}_4) \cdot 2\text{Dg}$ приводит к образованию солей анионов BH_4^- и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [52]. Синтез $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$

проходит при 150–185 °С за 10 ч, SrB₁₂H₁₂ при 110–130 °С в течение 21 ч и CaB₁₂H₁₂ – уже при 100–120 °С в течение 5,5 ч. Причем, как и в случае с формированием K₂B₁₂H₁₂ из KB₃H₈, во всех трех реакциях участвуют пентаборан-9 и тетрагидробораты. Количества MB₁₂H₁₂ (M–Mg, Ca, Sr) в твердых остатках составляют 0,39; 0,30 и 0,34 моля/моль октагидротрибората [52].

Влияние катиона на состав продуктов реакций наиболее заметно при длительном пиролизе (в течение 24 ч) суспензий R₄NB₃H₈ (R–Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu) при температуре 175–185 °С в *транс*-декалине или смеси декан/додекан (50/50) при перемешивании [82]. Сначала идет образование аддуктов R₃N·BH₃, которые далее реагируют с оставшейся частью R₄NB₃H₈ [56, 82]. Причем аддукты бора с аминами могут достраивать анионы B₉H₉²⁻ и B₁₀H₁₀²⁻ до B₁₂H₁₂²⁻. С повышением температуры пиролиза до 185 °С увеличивается и выход целевого аниона B₁₂H₁₂²⁻ (таблица 1.7), а в случае с *n*-Pr₄NB₃H₈ вообще можно получить только B₁₂H₁₂²⁻. В то время как при пиролизе Et₄NB₃H₈ основным продуктом является анион B₁₀H₁₀²⁻, а из Me₄NB₃H₈ синтез B₁₂H₁₂²⁻ в этих растворителях не идет.

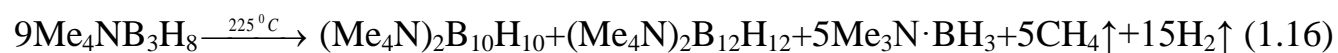
Таблица 1.7– Состав продуктов пиролиза R₄NB₃H₈, мол. %

R	B ₃ H ₈ ⁻	B ₉ H ₉ ²⁻	B ₁₀ H ₁₀ ²⁻	B ₁₁ H ₁₄ ⁻	B ₁₂ H ₁₂ ²⁻	t, °С
Me	83,1			16,9		175
						185
Et	18,2	31,9	30,3	4,4	15,2	175
		33,5	46,6			185
<i>n</i> -Pr			19,7		80,3	175
					100	185
<i>n</i> -Bu			46	22	54	175
					78	185

При пиролизе R₄NB₃H₈ (R–Et, *n*-Bu) в отсутствие растворителя тоже повышается выход соли аниона B₁₂H₁₂²⁻. В первом случае (R–Et) образуются соли

анионов $B_9H_9^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{11}H_{14}^-$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ с выходом 20,6%, 50%, 6,4% и 24%, а во втором (R-н-Bu) – $B_{11}H_{14}^-$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ с выходом 11,6% и 89% [82].

При пиролизе $Me_4NB_3H_8$, как без растворителя, так и в виде суспензии в гексадекане, термическое превращение начинается в интервале 150–185 °С [69, 70] и идет быстро при 225 °С согласно уравнению реакции:



При невысокой температуре образуются только соли высших анионов (таблица 1.8). Тогда как при 225 и 235 °С идет синтез соли аниона $B_6H_6^{2-}$ и ее можно выделить из продуктов реакций [70]. Характерно, что при увеличении времени пиролиза (с 0,5 до 5 ч) выход солей анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ постепенно снижается, а количество образующегося $(Me_4N)_2B_{12}H_{12}$ возрастает. Это вызвано тем, что здесь, как и при пиролизе $NaB_3H_8 \cdot 3Dn$, тоже идут реакции BH_x -конденсации с достройкой других *клозо*-анионов до $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Таблица 1.8–Выход по бору солей *клозо*-анионов при пиролизе твердого $Me_4NB_3H_8$

t, °С	τ, ч	Выход ((Me_4N) ₂ B_6H_6), %	Выход ((Me_4N) ₂ $B_{10}H_{10}$), %	Выход ((Me_4N) ₂ $B_{12}H_{12}$), %
100	5	0	0	0
185	0,5	0	0	0
	5	0	32	35
	16*	0*	35*	41*
225	0,5	1	16	62
	2	0,4	13	71
	5	0	0	81
235	0,5	3	4	64
250	0,5	0	4	86
260	0,5	0	3	79
280	0,5	0	0	0

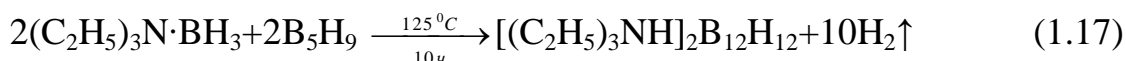
*Пиролиз проводили без растворителя

Таким образом, синтез солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ пиролизом октагидротриборатов, с одной стороны, дает хорошие результаты, поскольку целевые соединения можно получать с высоким выходом. Однако следует принять во внимание, что даже если проводить пиролиз без растворителя, то все равно потребуется синтез солей аниона $B_3H_8^-$ в качестве прекурсоров. Так что такие способы синтеза представляют интерес лишь в качестве лабораторных.

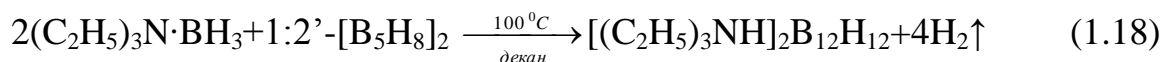
1.2.3 Образование солей додекагидро-клозо-додекаборатного аниона из *нидо*-соединений

Синтез солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ можно провести и из соединений с *нидо*-структурой. В качестве исходных реагентов обычно используют пентаборан-9, его димер, декаборан-14, соли аниона $B_{11}H_{14}^-$, а также тетрагидробораты или $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$, т.е. целевые соединения образуются по реакции BH_x -конденсации.

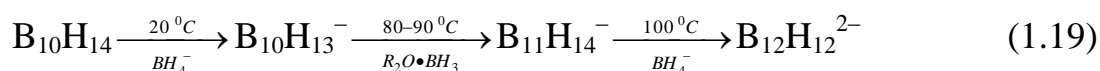
Так, при взаимодействии B_5H_9 с триэтиламинбораном в автоклаве при 125 °С (уравнение (1.17)) выход соли составил 90% [61].



Тогда как синтез из $1:2'$ - $[B_5H_8]_2$ с триэтиламинбораном в декане при 100 °С в течение 20 ч дает лишь 59%-ый выход [81]:

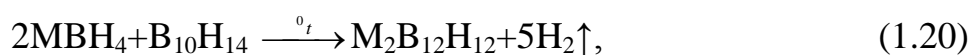


Синтез солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ можно провести при взаимодействии $B_{10}H_{14}$ с тетрагидроборатами металлов 1 и 2 группы. Так, $Na_2B_{12}H_{12}$ был получен авторами работы [57] в атмосфере аргона при добавлении декаборана-14 к раствору тетрагидробората натрия в диглиме при нормальных условиях и последующем нагревании реакционной смеси до 161° С в течение 24 ч. Образование целевого продукта проходит согласно схеме [79,117, 118]:

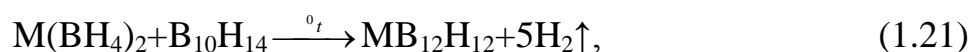


В результате выход $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{Dg}$ составил 91% [57]. Далее продукт растворяли и отгоняли диглим под вакуумом вместе с водой при 180–200 °С.

Получить соли аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ из тетрагидроборатов и декаборана-14 без использования растворителей тоже возможно. Так $\text{M}_{2/n}\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ получается при пиролизе перемолотых смесей $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ с $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ или с MH_n ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}$) [64–66]:



где $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.



где $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$.

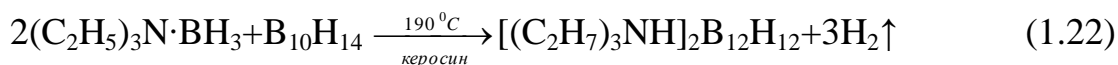
Синтез проводили в атмосфере аргона при различных условиях (таблица 1.9). Кроме солей аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ образуются соли анионов $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{B}_{11}\text{H}_{11}^{2-}$, но можно добиться получения только додекагидро-кклозо-додекаборатов повышением температуры пиролиза до 500 °С. Данный способ имеет то преимущество, что позволяет получать безводные соли магния и кальция.

Таблица 1.9 – Условия синтеза $\text{M}_{2/n}\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}$)

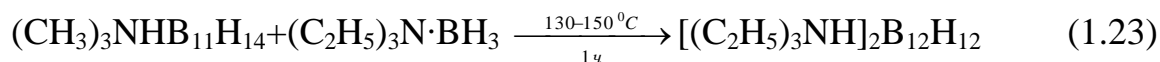
Соединение	τ , ч	t , °С
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	15	200
$\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	20	450
$\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	20	450
$\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$	1	300
$\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$	2	380

Примечание. Выход $\text{M}_{2/n}\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ авторами работ не указан

Один из наиболее удобных способов синтеза солей аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ основан на взаимодействии декаборана с триметиламин-бораном в инертном растворителе. Реакция (уравнение (1.22)) проходит при атмосферном давлении в течение 20 мин. Выход целевого продукта в результате достигает 92% [56].



Анион $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ сравнительно легко достраивается до $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ при высокой температуре [61]. Так при его взаимодействии с избытком триэтиламинборана (схема (1.23)) в атмосфере азота выход целевого продукта составляет 58%:



Достройка $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ до аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ возможна и при его взаимодействии с тетрагидроборатом. Так, выход целевого $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в результате синтеза из $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14} \cdot 2,5 \text{ Dn}$ и NaBH_4 в диглиме в течение 2 ч и последующем выделении составил 30% [61].

1.2.4 Образование солей додекагидро-клозо-додекаборатного аниона из солей других борогидридных клозо-анионов

Далее рассмотрим способы синтеза путем взаимопревращения клозо-анионов. Они могут быть проведены следующим образом: окислением анионов, пиролизом, а также при достройке до аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [72–74, 83, 84]. Так что реакции BH_x -конденсации тут тоже могут проходить, если формируются клозо-анионы с большим числом атомов бора, чем в исходном.

Так, согласно данным работы [72] при окислении $\text{Na}_2\text{B}_9\text{H}_9$ на воздухе при $\sim 25^\circ\text{C}$ в растворе диметоксиэтана или тетрагидрофурана идет образование соли аниона $\text{B}_8\text{H}_8^{2-}$. Если окисление продолжать, то в малых количествах образуются соли анионов B_3H_8^- , $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$ и $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ [72].

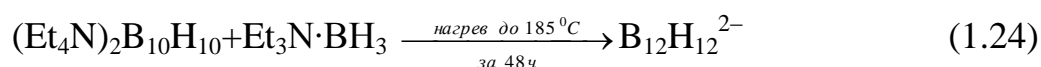
Окисление $\text{Na}_2\text{B}_8\text{H}_8$ в аналогичных условиях приводит к образованию соли аниона $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, и, кроме того, образуется соль аниона $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$ с низким и плохо воспроизводимым выходом [72]. Продуктами реакции являются также соли анионов BH_4^- , $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, но в малых количествах.

При окислении $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2\text{B}_9\text{H}_9$ в смеси диметоксиэтана с CH_2Cl_2 (барботирование кислорода в течение 0,5 ч при нагревании) состав продуктов

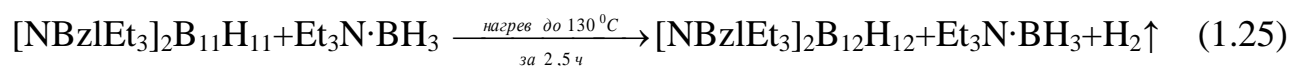
получается иной [84]. Так в результате был синтезирован $[\text{PPh}_4]_2\text{B}_7\text{H}_7$ с выходом 37% (по бору). Помимо $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$ формируются такие анионы как $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, B_6H_7^- , B_7H_8^- , $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ и следы $\text{B}_8\text{H}_8^{2-}$.

Соль аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ можно получить пиролизом соли $\text{B}_{11}\text{H}_{11}^{2-}$. Так $\text{Cs}_2\text{B}_{11}\text{H}_{11}$, в отличие от $\text{Cs}_2\text{B}_9\text{H}_9$ и $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, при $600\text{ }^\circ\text{C}$ переходит в смесь $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ [73].

Также соли аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ образуются и при достройке других *клозо*-анионов, например, при взаимодействии $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с триэтиламинбораном [83]:



Еще легче идет образование из соли аниона $\text{B}_{11}\text{H}_{11}^{2-}$ (уравнение (1.25)). Выход целевого продукта здесь составил 76% [74].



Таким образом, можно сделать вывод, что синтез солей аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ путем взаимопревращения борогидридных *клозо*-анионов не имеет практического значения (в отличие от солей анионов $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$ и $\text{B}_8\text{H}_8^{2-}$, для которых нет альтернативных способов получения).

1.3 Разделение додекагидро-*клозо*-додекаборатов и побочных продуктов синтеза

В технологии получения солей аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ не меньшее значение, чем синтез, имеет и стадия разделения целевых соединений и побочных продуктов. Так, основной способ синтеза додекагидро-*клозо*-додекабората натрия заключается во взаимодействии иода с NaBH_4 в диглиме до NaB_3H_8 с последующим диспропорционированием на BH_4^- и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ в кипящей реакционной смеси [100]. Сочетание повышенной температуры с пожароопасным растворителем делает невозможным применение такого синтеза в

крупномасштабном исполнении, поскольку само производство опасно, целевой продукт получается неоправданно дорогим и к тому же загрязненным.

Для получения чистых солей без примеси боратов проводится обработка $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ солями цезия в водном растворе с осаждением $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и его последующей перекристаллизацией [54]. Используют, как правило, CsF или Cs_2SO_4 , поскольку они не образуют с $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ смешанных солей [119–121]. Кристаллизационный способ разделения додекаборатов цезия и натрия основан на существенной разнице в растворимости этих солей в воде при 25 °С: $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ – 2,7 г/100 г, а $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ – 55,8 г/100 г. Эффективность очистки додекагидро-клозо-додекабората цезия перекристаллизацией из воды обусловлена высоким температурным коэффициентом этой соли (таблица 1.10) [54]. В результате

Таблица 1.10 – Растворимость додекагидро-клозо-додекабората цезия в воде при различных температурах

t, °С	25	30	40	50	70	90
Растворимость ($\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$), г/100г	2,7	3,1	4,4	6,8	15,1	18,3

двойной перекристаллизации $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ получается бесцветный кристаллический продукт, который, по результатам химического, рентгеноструктурного и ИК-спектроскопического метода анализа не содержит примесей. Недостаток данного способа – низкий выход целевого продукта. Это связано с его потерями в маточном и промывных растворах из-за довольно высокой растворимости $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ [54]. Кроме того, соли цезия недешевы, и это влияет на цену конечного продукта.

Намного лучше проводить осаждение в виде соли триэтиламмония [100]. Для этого реакционный продукт, содержащий $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ растворяют в воде, подкисляют, и после удаления осадка H_3BO_3 к раствору добавляют триэтиламин. Далее $[\text{NEt}_3\text{H}]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ очищают от остаточной борной кислоты пересуспендированием. Из полученного соединения легко синтезировать другие

соли аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ при взаимодействии со щелочами. Недостаток данного способа—использование пожароопасного и токсичного растворителя.

1.4 Анализ литературных данных и постановка задач исследований

Таким образом, из проведенного обзора литературы видно, что к настоящему времени разработан целый ряд способов синтеза соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ и их выделения из смесей продуктов реакций. Литературные данные свидетельствуют о том, что большинство известных способов получения соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ имеют очень серьезные недостатки. Это связано с использованием токсичных боранов, огнеопасных растворителей и дорогостоящих солей цезия, что, без сомнения, накладывает значительные ограничения, а иногда делает и невозможным их применение в промышленных масштабах.

Проанализировав имеющиеся в открытом доступе данные по синтезу и выделению соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, мы пришли к заключению, что наиболее перспективным является синтез пиролизом смесей $NaBH_4-NaBF_4$, $NaBH_4-KBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 как самых недорогих, доступных и безопасных соединений. Под эти критерии еще лучше подходит вода в качестве растворителя для выделения и очистки конечного продукта. Поэтому поиск новых способов синтеза, исследование их особенностей и механизмов, а также оптимизация условий проведения уже известных реакций для максимального выхода соединений с $B_{12}H_{12}^{2-}$ и разработка экономичных и безопасных способов выделения и очистки целевого вещества из сложной смеси продуктов реакции являются актуальной задачей, которую мы и решаем в этом исследовании.

Исходя из вышесказанного, ставились следующие основные задачи:

– исследовать термическое поведение смесей $NaBH_4-NaBF_4$, $NaBH_4-KBF_4$, и KBH_4-NaBF_4 , чтобы установить оптимальное соотношение исходных

компонентов и оптимальную температуру для обеспечения эффективности процесса получения $M_2B_{12}H_{12}$ (M–Na, K);

– провести химический анализ и физико-химические исследования продуктов пиролиза смесей $NaBH_4-NaBF_4$, $NaBH_4-KBF_4$, KBH_4-NaBF_4 и KBH_4-KBF_4 ;

– установить основные закономерности трансформации реагирующих веществ при получении $M_2B_{12}H_{12}$ (M–Na, K);

– разработать способы выделения соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ из продуктов пиролиза смесей $NaBH_4-NaBF_4$, $NaBH_4-KBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 .

ГЛАВА 2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества и материалы

При проведении настоящей работы в качестве исходных реагентов и материалов были использованы:

- гидроксид калия KOH марки «чда»;
- гидроксид натрия NaOH марки «чда»;
- глицерин технический $C_3H_5(OH)_3$;
- карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$ марки «хч»;
- кислота азотная HNO_3 12 н марки «чда»;
- кислота соляная HCl 36 %-ная марки «чда»;
- кислота фтористоводородная HF 40%-ная марки «хч»;
- нитрат серебра $AgNO_3$ марки «хч»;
- оксид кальция технический CaO;
- смола катионнообменная КУ-2-8чС;
- тетрагидроборат калия KBH_4 98,0, 99,0%-ный;
- тетрагидроборат натрия $NaBH_4$ 95,0, 98,0%-ный;
- тетрафтороборат калия KBF_4 марки «чда»;
- тетрафтороборат натрия $NaBF_4$ 99,0%-ный;
- фиксанал 0,1 н раствора HNO_3 ;
- фиксанал 0,05 н раствора I_2 ;
- фиксанал 0,1 н раствора $Na_2S_2O_3$;
- фторид натрия NaF марки «чда»;
- хитозан, ТУ 15-01 482-88, степень дезацетилирования 75,3 %, молекулярная масса 380 кДа;
- этанол C_2H_5OH 95,0%-ный.

2.2 Методика экспериментов

2.2.1 Синтез тетрагидробората калия

Брали 78 г 95%-го тетрагидробората натрия и смешивали со 125 г гидроксида калия (растворенного в 150 мл воды) при охлаждении на водяной бане. Тщательно перемешивали выпавший белый сметаноподобный осадок. Оставляли на 1 час. Затем еще раз перемешивали. Переносили на фильтр Шотта и отфильтровывали под вакуумом. Затем промывали осадок 95%-ным этанолом. Промытую соль переносили в стеклоуглеродную чашку и сушили сначала на воздухе, потом в сушильном шкафу при ~ 40 °С. Выход достигал 82–83%. Борогидрид анализировали сначала методами РФА и ЯМР ^{11}B . Далее определяли содержание KBH_4 хим. анализом. Чистота продукта составила 98–99%.

2.2.2 Синтез додекагидро-клозо-додекаборатов натрия и калия

Укрупненный лабораторный синтез проводили пиролизом смесей NaBH_4 – KBF_4 , NaBH_4 – NaBF_4 и KBH_4 – NaBF_4 , взятых в различных мольных соотношениях в температурном интервале 563–823 К, на установке, представленной схематически на рисунке 2.1. Реагенты по отдельности перетирали в ступке, затем тщательно перемешивали и загружали в стальной реактор. Для устранения увлажнения гигроскопичных компонентов большинство смесей готовили в сухом боксе в атмосфере аргона. В зависимости от веса смеси (~ 70 –2500 г) использовали реакторы объемом 800, 2850 и 6000 см^3 . Для проверки герметичности реактор **2** через трехходовой кран **4** подсоединяли к вакуумному насосу **1** и манометру, откачивали воздух. Затем трехходовой кран **4** открывали на манометр, отключали насос **1** и выдерживали полчаса. Если показания манометра не менялись, его отсоединяли, а к реактору **2** подсоединяли камеру, заполненную аргоном **7**. Отключали реактор **2** от вакуумного насоса **1**, наполняли аргоном и подсоединяли

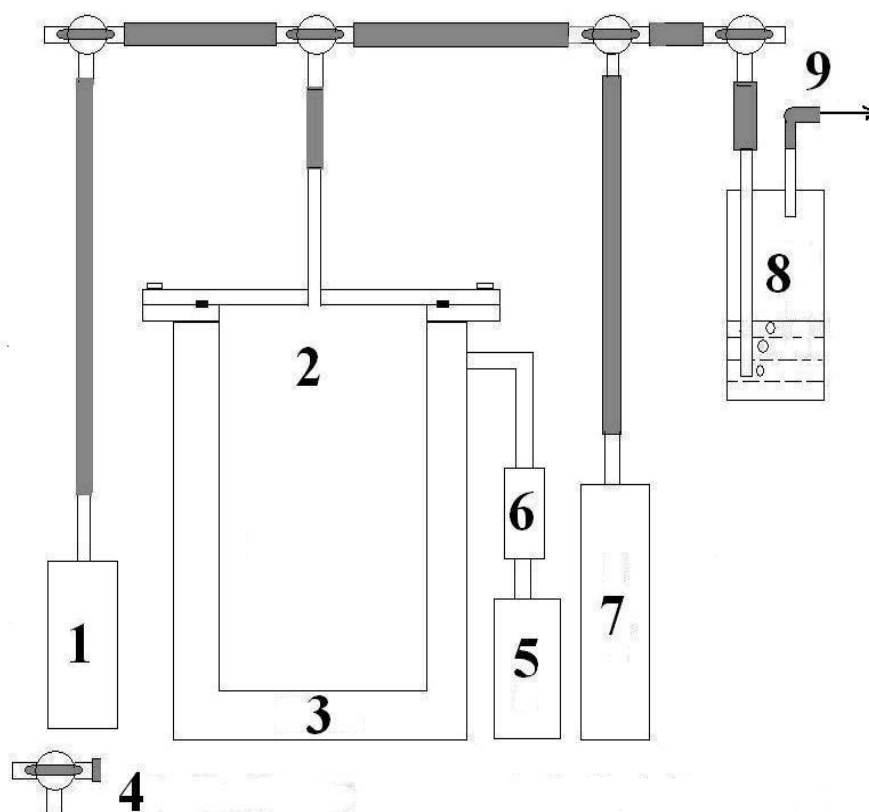


Рисунок 2.1 – Схема установка для проведения синтеза $M_2B_{12}H_{12}$ (M–Na, K)

к жидкостному затвору **8**, заполненному осушенным глицерином. Открывали трехходовой кран **4** на затвор **8**. Далее выставляли напряжение с помощью ЛАТРа **5** (лабораторного трансформатора). Температуру в печи **3** регулировали, используя терморегулятор «Овен» **6**. О ходе и окончании процесса судили по выделению газа в глицериновом затворе **8**, фиксируя время и температуру. Водород выводили в атмосферу через газоотводную трубку **9**. К температуре начала реакции (563 K) подходили с небольшой скоростью нагрева (около 1 град/мин) и поддерживали постоянной до тех пор, пока выделение водорода существенно не снижалось (до 1–2 пузырьков/мин). После чего температуру печи повышали. По прекращении газовыделения нагрев прекращали. И для предотвращения засасывания глицерина из жидкостного затвора **8** и возможного подсоса воздуха по прокладке в остывающий реактор **2** его вновь соединяли через трехходовой кран **4** с камерой, наполненной аргоном **7**. После охлаждения до комнатной температуры полученный в виде спека продукт пиролиза разбивали, извлекали из реактора и взвешивали. Далее его измельчали, перемешивали и

отбирали небольшое количество для исследований. Остальное использовали для выделения соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$.

2.2.3 Получение свежесажженного хитозана

Для получения свежесажженного хитозана брали навеску в 1,7 г и смешивали с 0,5 л воды. Затем добавляли 0,6 мл ледяной уксусной кислоты и перемешали стеклянной палочкой. Хитозан растворялся с образованием густого мутноватого раствора. Доводили объем до 1 л и оставляли на сутки. Происходило растворение большей части навески. Далее отфильтровывали раствор через фильтр Шотта под разряжением и переносили в стакан. Добавляли 2 мл раствора аммиака. Выпавший творожистый осадок отфильтровывали через фильтр Шотта под разряжением и промывали водой 3×100 мл.

2.2.4 Инструментальные методы исследования

Для установления механизма пиролиза, прежде всего, были проведены ДСК - исследования смесей различных составов, приведенных в таблице 2.1.

Приготовление исходных смесей проводили строго в инертной сухой атмосфере, чтобы исключить увлажнение и гидролиз исходных тетрагидроборатов, как подробно описано в разделе 2.2.2. Съёмку ДСК-кривых проводили на установке DSC-204-F1 фирмы NE-TZSCH при температуре 300–727 К в режимах нагревания и охлаждения со скоростью 10 град/мин в атмосфере аргона. С целью получения более надежных экспериментальных данных циклы нагревание-охлаждение образцов повторяли по несколько раз. Мелкодисперсные образцы, помещали в контейнер из алюминиевой фольги. Масса образцов составляла 10–15 мг. Ошибка в измерении температуры тепловых эффектов на кривой ДСК не превышала 1 К.

После анализа полученных ДСК-кривых были выбраны температуры, при которых проводились отжиги смесей $NaBH_4-KBF_4$, KBH_4-NaBF_4 и др. массой 1,6–11,2 г (таблица 2.1) в реакторе объемом 70 см^3 на установке, описанной в

Таблица 2.1 Составы смесей для исследования механизма пиролиза

№ смеси	Исследуемые образцы			Условия отжига		
	состав	масса смеси, г	мольное соотношение компонентов	температура отжига, К	время отжига, ч	
1	NaBH ₄ -KBF ₄	11,2	1:3	483	1	
				563	1	
2		4,5	1:1	483	1	
				563	1	
3		6,9	3:1	483	1	
				553	1	
				563	1	
4		KBH ₄ -NaBF ₄	3,6	1:3	563	1
					593	1
					648	1
5	2,4		1:1	563	1	
				593	1	
				648	1	
6	1,6		3:1	533	1	
				563	1	
				593	1	
				623	1	
		648		1		
*7	10,8	1,8:1	673	2,37		
*8	4,1	2:1	753	0,25		
9	KBH ₄ -KBF ₄	5,2	1:1	633	1	
10	KBH ₄ -KBF ₄	7,3	1:1	743	2	
11	KBH ₄ -KBF ₄ -NaF	4,1	1:1:1	683	0,25	

*Смеси с таким соотношением компонентов не исследовались методом ДСК

разделе 2.2.2. Были использованы 98 %-ный NaBH_4 и 99%-ный KBH_4 . После извлечения из реактора отожженные образцы исследовались различными методами, как и продукты синтеза $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$). Образец, полученный при отжиге смеси 10 (таблица 2.1), разделили на две части. Первую часть анализировали в неизменном виде. Вторую смешали с водой (1:2), выпарили на воздухе в течение нескольких дней при комнатной температуре и затем исследовали сухой остаток.

Для установления качественного состава полученных веществ и их характеристик использовали следующие методы: ИК-спектроскопия, РФА, спектроскопия ЯМР ^{11}B , ^{19}F и РФЭС.

ИК-спектроскопические исследования, проводили на спектрометре IFS EQUINOX-55S в области $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Образцы для съемки готовили в виде суспензий порошков в вазелиновом масле и в таблетках из KBr .

Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов проводили с использованием дифрактометров ДРОН-3 и D8 ADVANSE методом Брег-Бретано ($\lambda\text{CuK}\alpha$).

Спектры ЯМР ^{11}B водных растворов исследуемых веществ записывали на многоядерных спектрометре Bruker WP-80SY (25,7 МГц). Спектры MAS ЯМР ^{11}B , ^{19}F ($T = 305\text{ K}$, частота вращения 12–16 кГц) твердых веществ, и спектры ЯМР ^{19}F (282,4 МГц) водных растворов записывали также на многоядерном спектрометре ЯМР Bruker AVANCE AV 300. Измерение химических сдвигов резонансных линий проводили с точностью до 1,0 м.д. Для ядра ^{11}B (растворы) использовали в качестве внешнего стандарта NaBF_4 (25,7 МГц), а для ЯМР ^{19}F (растворы) – гексафторбензол. Измерение химических сдвигов резонансных линий твердых образцов проводили с использованием в качестве внешнего стандарта CCl_3F для ядра ^{19}F и $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\cdot\text{BF}_3$ для ^{11}B , соответственно.

Элементарный бор, выделенный из продукта реакции синтеза додекагидро-клозо-додекабората калия, идентифицировали методом РФЭС. Рентгеновские фотоэлектронные спектры были записаны на электронном спектрометре марки

ЭС-2401 (ФГУП ЭЗАН, г. Черноголовка, Россия) с использованием немонахроматизированного AlK_{α} излучения. При измерениях вакуум в энергоанализаторе спектрометра поддерживали на уровне $\approx 6 \times 10^{-8}$ Торр. Калибровку шкалы энергий связи остовных электронов ($E_{св}$) проводили по $E_{св}$ $C1s$ -электронов поверхностных углеводородов (285,0 эВ).

Концентрацию примесных катионов в растворах определяли методом атомной адсорбции на спектрометре АА-780.

Водородный показатель полученных водных растворов измеряли лабораторным рН-метром рН 211 Hanna instruments.

2.2.5 Химический анализ

Количественное определение тетрагидроборатов натрия и калия, как исходных, так и остаточных, проводили согласно методике, изложенной в работе [122]. Для того чтобы избежать гидролиза, навеску исследуемого вещества, в которой содержание борогидридов составляет 0,01–0,05 г, растворяли в 0,15 н растворе NaOH в мерной колбе на 100 мл и отбирали аликвоту 10 мл в коническую колбу. Затем прибавляли 0,05 н раствор иода, пока раствор не окрашивался в соломенно-желтый цвет. Раствор подкисляли 2 н HCl и определяли избыток иода V_2 0,1 н раствором $Na_2S_2O_3$:

$$V_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_2}, \quad (2.1)$$

где V_1 – объем $Na_2S_2O_3$, C_1 – концентрация $Na_2S_2O_3$, C_2 – концентрация I_2 . Зная избыток раствора I_2 , определяли объем прореагировавшего раствора V_{Δ} иода, 1 мл которого соответствует 0,2365 мг $NaBH_4$ или 0,3372 мг KBH_4 :

$$V_{\Delta} = V - V_2, \quad (2.2)$$

где V – объем прилитого раствора иода, мл.

Отсюда определяли массу MBH_4 (M – Na, K) в аликвоте:

1 мл – 0,3372 мг KBH_4 (0,2365 мг $NaBH_4$)

V_{Δ} – m мг KBH_4 ($NaBH_4$)

$$m = \frac{0,3372 \text{ мг} (0,2365 \text{ мг}) \cdot V_{\Delta}}{1 \text{ мл}} \quad (2.3)$$

Содержание MBH_4 (M – Na, K) определяли по формуле (2.4).

$$\omega = \frac{10m}{m_n} \times 100\%, \quad (2.4)$$

где m_n – масса навески исследуемого вещества.

Чтобы определить содержание солей аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ в продукте пиролиза, его осаждали в виде соли серебра согласно [123]. Для этого брали навеску ($\approx 0,5$ г), перетирали, высушивали до постоянного веса, переносили в стакан и добавляли воду. По окончании выделения газа, вызванного гидролизом тетрагидробората, подкисляли раствор до $\text{pH}=3-4$ для разложения низших полиэдрических борогидридных анионов 12 н азотной кислотой. Затем его переносили в мерную колбу и доводили объем раствора до 100 мл. После отстаивания осадка из раствора отбирали такую аликвоту, чтобы вес полученного $\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ был в пределах 30–50 мг. В этом случае осадок образуется в достаточном количестве и не вызывает затруднений при фильтровании и промывке осадка. К аликвоте подкисленного раствора приливали небольшой избыток 0,1 н раствора AgNO_3 и оставляли в темноте. Спустя 8 ч проверяли полноту осаждения. После этого осадок $\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ переносили на взвешенные пористые стеклянные фильтры № 3, и отфильтровывали под разрежением. Далее промывали 0,01 н HNO_3 (2×15 мл), дистиллированной водой (3×15 мл) и высушивали осадки до постоянного веса при ~ 70 °С. Находили:

357,7 мг $\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ – 220,0 мг $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (187,8 мг $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$)

n мг $\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ – m мг $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ($\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$),

$$m = \frac{n \text{ мг} \times 220,0 \text{ мг} (187,8 \text{ мг})}{357,7 \text{ мг}} \quad (2.5)$$

где m – масса $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ($\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$) в аликвоте.

Далее рассчитывали содержание $M_2B_{12}H_{12}$ (M– Na, K) в образце. Сначала находили массу соли в навеске:

m_1 мг $K_2B_{12}H_{12}$ ($Na_2B_{12}H_{12}$) – 100 мл

m мг $K_2B_{12}H_{12}$ ($Na_2B_{12}H_{12}$) – V, мл

$$m_1 = \frac{m \text{ мг} \times 100 \text{ мл}}{V}, \quad (2.6)$$

где V– объем аликвоты.

Содержание соли рассчитывали по формуле:

$$\omega = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%, \quad (2.7)$$

где m_2 –масса навески.

Для определения солевой формы $B_{12}H_{12}^{2-}$ в продуктах пиролиза смесей $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 проводили их обработку этанолом с последующим весовым анализом полиэдрического аниона. Для этого отбирали 36 г продукта пиролиза и смешивали с 144 мл этанола в пластиковой банке, неплотно прикрывали ее и оставляли на сутки. Затем раствор фильтровали на складчатом фильтре, отбирали 50 мл полученного экстракта в мерную колбу, доводили водой до 100 мл и определяли концентрацию аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ весовым методом, указанным в работе [123].

2.2.6 Выделение соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ из продуктов пиролиза смесей $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$ и KBH_4-NaBF_4

Полученные продукты реакций синтеза (после взвешивания и отбора небольшой части на исследование) измельчали и смешивали с дистиллированной водой в соотношении 1:5 и оставляли на сутки для разложения остаточных тетрагидроборатов и выщелачивания аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. Поскольку в полученных растворах среда была нейтральная или щелочная, то для ускорения разложения

подкисляли HF. Спустя сутки отделяли осадок от раствора в течение часа на центрифуге марки К-70 D со скоростью 8000 об./мин. После отделения раствора осадок извлекали, тщательно перемешивали, подливая воду (150–500 мл) так, чтобы получилась взвесь, и вновь центрифугировали. Процедуру повторяли еще дважды с такими же количествами воды. Промывные растворы объединяли с основным, добавляли избыток CaO, выдерживали сутки, и далее трижды нагревали до кипения.

После охлаждения на воздухе и отделения осадка центрифугированием (как указано выше) раствор, освобожденный от большей части побочных продуктов и непрореагировавших исходных соединений, пропускали через катионнообменную колонку (в H^+ -форме). Затем катионит промывали дистиллированной водой до тех пор, пока выходящий раствор не переставал давать осадок с $AgNO_3$ (при анализе на $B_{12}H_{12}^{2-}$). Растворы объединяли, упаривали до концентрации аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ ~ 2–3% и пропускали через подготовленную катионнообменную колонку, пока концентрация примесных катионов становилась не более 100 мкг/мл по данным ААС. Полученный раствор $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ с примесью H_3BO_3 упаривали на воздухе при ~ 40 °С до концентрации $H_2B_{12}H_{12}$ не менее 150 г/л. Раствор $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ оставляли в качестве готового целевого продукта.

Осадок борной кислоты с захваченной $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ отфильтровывали под разряжение через фильтр Шотта и далее перерабатывали отдельно. Сначала его промывали водой, пока фильтрат не переставал давать осадок с $AgNO_3$. Затем промывные растворы собирали, упаривали и насыщали CaO или $Ca(OH)_2$ при охлаждении на водяной бане. Через 12 ч отфильтровывали под разряжением через фильтр Шотта. После чего фильтраты смешивали с $(NH_4)_2CO_3$ и через 2 ч выпавший осадок $CaCO_3$ отфильтровывали. Полученный раствор соли $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$ с примесью $(NH_4)_2CO_3$ нагревали до 60–70 °С, затем при 40 °С упаривали до 45% или досуха.

Для исследования стабильности аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ в условиях сильнощелочной среды и повышенной температуры в стеклоуглеродную чашку отбирали 100 мл взвеси, полученной после центрифугирования водного раствора

реакционного продукта от нерастворимых фтористых соединений, добавляли в него СаО и выдерживали смесь в течение суток. Затем ее нагревали в течение часа. Температура раствора достигала 120 °С. Кипячения избегали. Далее отбирали 10 мл взвеси для ЯМР - исследований. Оставшийся продукт нагревали еще в течение часа и снова отбирали из него 10 мл взвеси для ЯМР - исследований, после чего нагрев прекращали. Полученные фракции, охлажденные до комнатной температуры, а также исходный раствор отфильтровывали через складчатый фильтр “синяя лента” и исследовали фильтраты методом ЯМР ¹¹В.

2.2.7 Выделение элементарного бора

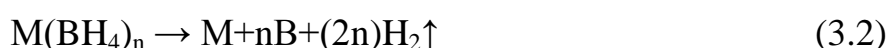
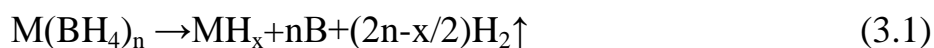
Для выделения элементарного бора 43 г продукта пиролиза смешивали с 480 мл воды, через 2 ч отфильтровывали на складчатом бумажном фильтре ”синяя лента” и добавляли плавиковую кислоту до рН 8. Далее полученный бурый раствор смешивали с 5 г свежесожденного хитозана и оставляли на 2 суток. Осадок в виде бурых комьев отфильтровывали на складчатом бумажном фильтре ”синяя лента”, промывали до обесцвечивания промывных вод и высушивали на воздухе при ~50 °С. После чего анализировали методом РФЭС.

ГЛАВА 3 Высокотемпературный синтез $M_2B_{12}H_{12}$ (M–Na, K) и основные закономерности образования солей

Синтез солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ проводили в интервале температур 563–823 К с использованием смесей $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 , разлагающихся при более низких температурах [35, 36, 124–133], чем отдельно взятые исходные компоненты (таблица 1, приложение). При ~ 373 К начиналось незначительное выделение газа из-за гидролиза $NaBH_4$ и KBH_4 адсорбированной водой. Основная реакция, идущая в эвтектических расплавах, начиналась при 563 и 703 К и прекращалась при 733–753 К. Величина выхода целевых продуктов $M_2B_{12}H_{12}$ (M–Na, K) обуславливались качественным и количественным составом смесей исходных реагентов и температурным режимом пиролиза. Поэтому необходимо было исследовать именно механизм формирования целевых соединений при пиролизе смесей $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 .

3.1 Пиролиз смесей $NaBH_4-KBF_4$ и $NaBH_4-NaBF_4$

В работе [36] приведен механизм разложения смесей $NaBH_4-NaBF_4$. Мы не оспариваем факт образования промежуточного соединения идеализированного состава $NaBF_2H_2$, но считаем, что дальнейшие его превращения не полностью отражают процессы, которые могут происходить с его участием. В связи с этим следует отметить, что проведены многочисленные исследования выделения водорода при нагревании $M(BH_4)_n$ ($n=1-4$ для металлов 1–4 и 12 групп) [35–37, 101–114, 134–141], которые рассматриваются с точки зрения перспективных возобновляемых источников водорода для химических источников тока. Так, в работе [104] отмечается, что максимальное выделение водорода из $M(BH_4)_n$, в зависимости от термической устойчивости образующегося гидрида металла, идет по уравнениям реакций:

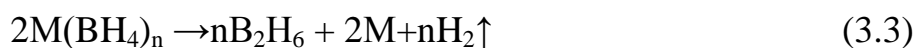


Эти варианты, видимо, реализуются при очень высоких температурах. Авторами [104] показано, что при отжиге LiBH_4 при 773 К в спектре MAS ЯМР ^{11}B твердого остатка наблюдаются две резонансных линии, одна из которых принадлежит исходному, не до конца разложившемуся тетрагидроборату лития (–40 м.д.). Вторая расположена в области от –25 до 0 м.д., где, как известно, находятся хим. сдвиги линий, принадлежащих борогидридным анионам B_3H_8^- , $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, $\text{B}_9\text{H}_9^{2-}$, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (таблица 3.1). Следовательно, наличие борогидридных полиэдрических анионов является результатом вторичных реакций диборана, выделяющегося в первичном акте разложения LiBH_4 , с твердыми продуктами распада тетрагидробората лития. Только при проведении отжига LiBH_4 при 773 К в вакууме остаток представляет собой аморфный бор согласно данным MAS ЯМР ^{11}B продукта отжига.

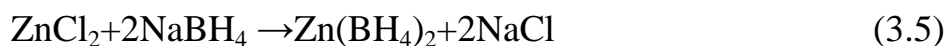
Таблица 3.1. Характеристика спектров ЯМР ^{11}B некоторых борводородных соединений

Соединение	δ , м.д. (Внешний стандарт– $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\cdot\text{BF}_3$)	Соотношение интенсивностей сигналов	Форма сигнала (без развязки от протонов)	Ссылка
B_3H_8^-	–30.1 (вода)		Мультиплет	[142]
$\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$	–9.9 (вода)		Дублет	[143]
$\text{B}_9\text{H}_9^{2-}$	–3.7, –21.5 (вода)	1:2	2 дублета	[144]
$\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$	–0.9, –28.9 (вода)	1:4	2 дублета	[145]
$\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$	–12.5, –14.1, –14.9 (глим)	1:5:5	3 дублета	[146]
$\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	–14.8 (вода)		Дублет	[60, 145]

По-видимому, первичным актом термической диссоциации $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ является выделение диборана, металла и водорода или гидроксида металла в зависимости от склонности металла к образованию гидроксида:



Например, в работе [135] осуществлен механохимический синтез тетрагидробората цинка по реакции между $NaBH_4$ и $ZnCl_2$, который контролировали с использованием РФА и ИК-спектроскопии:

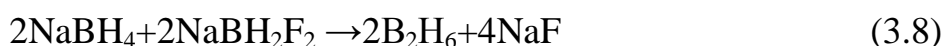
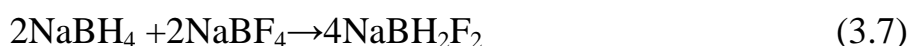


Далее методами ТГ/МС (совмещенной термогравиметрии и масс-спектрометрии) и ДСК исследовано термическое поведение $Zn(BH_4)_2$ в токе аргона в присутствии побочного продукта этой реакции $NaCl$. Найдено, что при 358 К $Zn(BH_4)_2$ плавится с разложением и выделением в газовую фазу диборана и водорода и образованием в твердом остатке цинка согласно уравнению:



Авторы отмечают [135], что цинк содержит следовые количества бора, который, по-видимому, присутствует в аморфной форме, поскольку не просматривается на дифрактограммах. Логично предположить, что образование бора в остатке связано с частичным разложением диборана. Причем чем выше температура начала выделения диборана, тем сильнее он разлагается. Это же относится к гидриду щелочного металла, если первичный акт разложения $M(BH_4)_n$ протекает согласно уравнению реакции (3.4). Как известно, гидриды щелочных металлов термически весьма устойчивы. Так $NaNH_2$ начинает разлагаться с выделением водорода при температуре порядка 673 К [93].

Так что механизм разложения образовавшегося промежуточного $NaBH_2F_2$, который предложен в работе [36], не учитывает первичного распада тетрагидроборатного фрагмента, предусматривающего образование гидрида натрия:



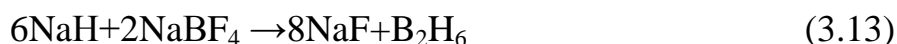
Разложение $NaBH_2F_2$, по нашему мнению, проходит согласно уравнению реакции:



При суммировании уравнений (3.7) и (3.9) получаем уравнение:

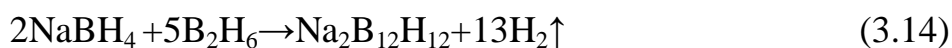


Гидрид натрия может реагировать с находящимся в смеси тетрафтороборатом по трем различным направлениям:

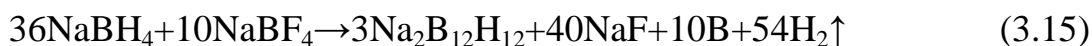


Реакция гидрида натрия с тетрафтороборатом натрия хорошо изучена и в литературе довольно подробно представлены результаты исследований. Показано, что получить NaBH_4 взаимодействием между NaBF_4 и NaN (уравнение (3.12)) с высоким выходом удается в расплавленном парафине и лишь при проведении реакции в пленочном реакторе при 523–623 К [147]. Авторы изобретения объяснили это тем, что быстрый вывод целевого соединения из высокотемпературной зоны препятствует его взаимодействию с исходными реагентами. Поскольку нет сведений по реакциям (3.11) и (3.13), рассмотрим взаимодействие между NaN и трифторидом бора BF_3 , которое описывается в литературе. В работе [141] найдено, что взаимодействие NaN и BF_3 начинается при 413 К, а при 473 К протекает очень бурно с образованием продукта коричневого цвета, содержащего бор. Вероятность третьего направления (уравнение (3.13)) весьма незначительна, т.к. показано, что взаимодействие BF_3 с водородом в присутствии активных металлов при высоких температурах приводит к низкому выходу диборана [148]. Таким образом, наиболее вероятно взаимодействие выделяющегося NaN с NaBF_4 по первому направлению (уравнение (3.11)).

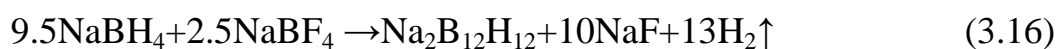
Далее, как считают авторы [36], выделяющийся диборан вступает во взаимодействие с NaBH_4 , находящимся в реакционной смеси, с образованием самого устойчивого в этих условиях *клезо*-бората натрия согласно уравнению реакции:



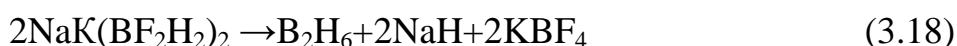
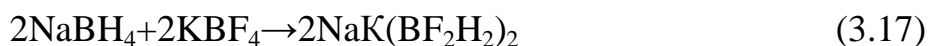
Это хорошо и давно известный факт [51, 60, 62–64, 71]. Именно за счет такой реакции идет образование аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ при пиролизе тетрагидроборатов натрия, калия и цезия. После суммирования уравнений реакций (3.10), (3.11) и (3.14) с приведенными коэффициентами получаем итоговое уравнение, описывающее процесс пиролиза смесей $NaBH_4-NaBF_4$ [60]:



Альтернативное уравнение реакции пиролиза [36], полученное после суммирования уравнений (3.7), (3.8) и (3.14) с приведенными коэффициентами имеет вид:



Если принять предложенный механизм образования $Na_2B_{12}H_{12}$ по уравнению (3.16) [36], то он предусматривает участие атомов бора тетрафторборатного компонента в образовании аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. При этом борный остов $B_{12}H_{12}^{2-}$, по нашим расчетам, более чем на 20% формируется из атомов бора тетрафторборатного компонента. Такой механизм пиролиза, в принципе, возможен. Но, по-видимому, он скорее характерен для смесей $NaBH_4-KBF_4$, а не для $NaBH_4-NaBF_4$. Тогда уравнения реакций (3.7) и (3.8) принимают вид:



В смесях $NaBH_4-KBF_4$ велика вероятность взаимодействия KBF_4 с NaN с образованием тетрагидробората калия, а не малоактивного элементарного бора:



Это подтверждает способ получения KBH_4 из смеси KBF_4 с NaN с высоким выходом [149] и объясняется тем, что образующийся KBH_4 устойчив в присутствии KBF_4 до температуры 703 К [125].

Для установления особенностей процессов, протекающих при пиролизе, были проведены подробные исследования (ДСК, РФА, ИК, MAS ЯМР) продуктов отжига смесей $NaBH_4-KBF_4$ с мольным соотношением компонентов 1:3, 1:1, 3:1 (С1, С2, С3) [132]. ДСК-кривые представлены на рисунке 3.1. Эндозэффект на кривой С3 при 364 К относится к удалению воды из гигроскопичного $NaBH_4$.

Эндотермические эффекты ДСК-кривых при максимуме в интервале 560–563 К относятся к полиморфному переходу KBF_4 из ромбической в кубическую сингонию [150]. Сразу за ними на ДСК-кривых проявляются экзотермические эффекты. Причем величина экзоэффектов увеличивается при переходе соотношения $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ от 1:3 к 3:1. Поскольку образцы различаются по содержанию борогидрида, а потеря веса при повышении содержания NaBH_4 возрастает (по результатам взвешивания образцов до и после отжига), то логично считать, что она связана с его разложением. Следует отметить, что на ДСК-кривых отсутствуют заметные экзоэффекты при температуре ниже полиморфного перехода KBF_4 , которые по аналогии с $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ можно было бы отнести к образованию промежуточных фторгидроборатов $\text{BH}_x\text{F}_{4-x}^-$ ($x=1\text{--}3$) термически менее стойких, чем исходные вещества [36]. Видимо, это связано с кинетикой образования замещенных производных аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ при пиролизе смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$.

Таким образом, по данным ДСК нам не удалось подтвердить образование промежуточных фторгидроборатных анионов. Однако на это косвенно может указывать снижение гидролитической устойчивости продуктов отжига С1, С2, С3, полученных при 483–563 К (см. таблицу 2.1, смесь 1–3). Нами было отмечено, что продукты отжига обладают более низкой гидролитической устойчивостью по сравнению с исходным NaBH_4 . Так, в 0,2 н и 1 н гидроксиде натрия С1, С2, С3 подвергались гидролизу [132], что может быть вызвано наличием промежуточных фторгидроборатов $\text{BH}_x\text{F}_{4-x}^-$, которые, как сообщалось в работе [151], разлагаются водой. При 563 К меняется вид продуктов отжига. Они приобретают вид пористых спеков и темнеют по сравнению с исходной смесью. При подкислении растворов выщелачивания этих спеков и приливании к ним раствора нитрата серебра происходит выпадение светлого осадка. Это говорит о наличии полиэдрических борогидридных соединений [123]. По данным РФА, продукты отжига, полученные в температурном интервале 483–553 К в течение 1 ч (см. таблицу 2.1, смесь 1–3), представляют собой смеси исходных соединений. При

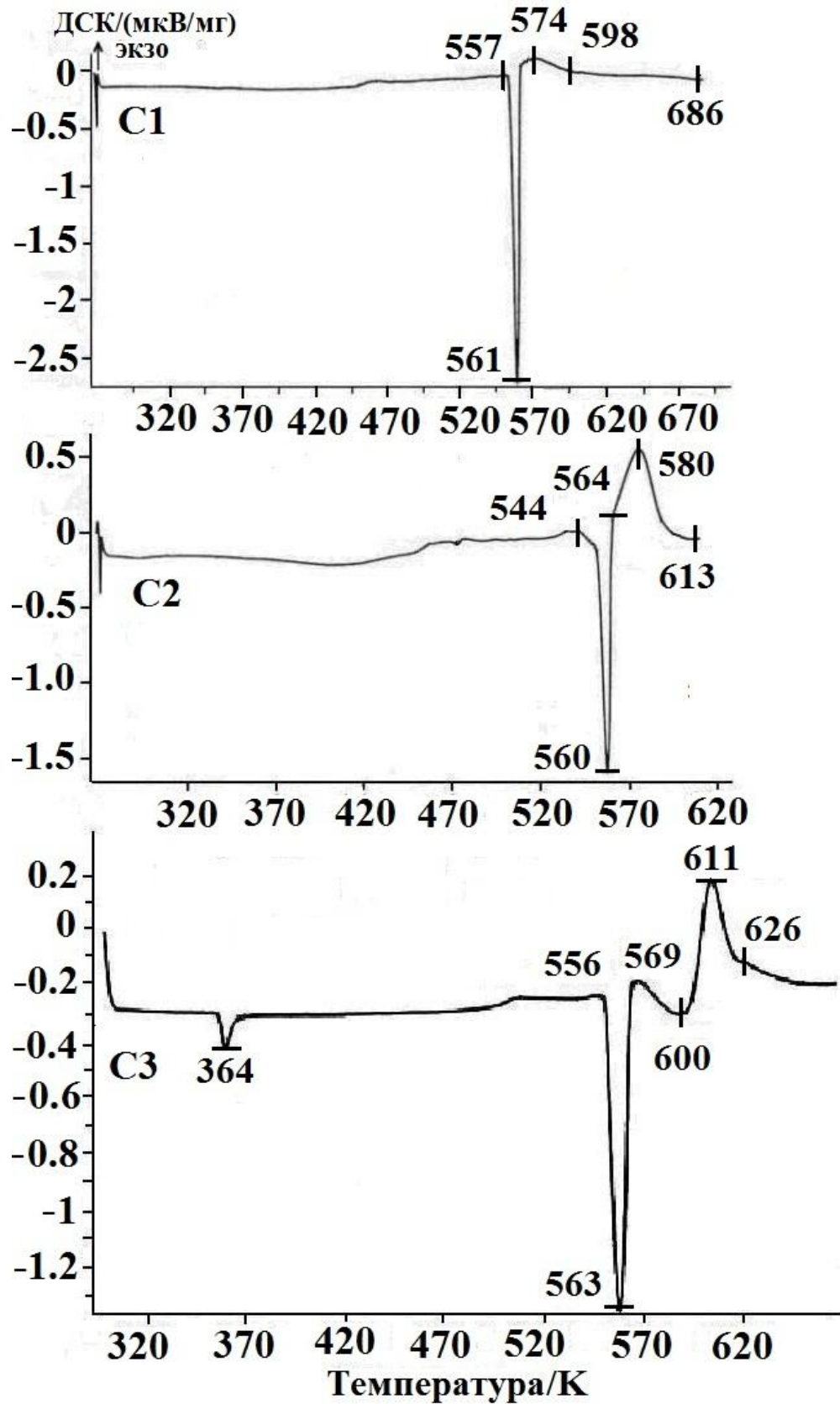


Рисунок 3.1 – ДСК-кривые образцов смесей NaBH₄-KBF₄ (C1, C2, C3)

более высокой температуре отжига в продуктах помимо исходных компонентов найдены другие фазы, о чем будет сказано далее.

В ИК-спектрах этих же продуктов отжига [132] присутствуют полосы поглощения NaBH_4 (1122, 2224, 2294 и 2386 см^{-1}) [152] и KBF_4 (518, 533, 961, 1030 и 1080 см^{-1}) [153]. Полос поглощения в области 900, 1148 и 1248 см^{-1} , которые в работе [36] отнесены к промежуточным фторгидроборатным анионам, не было обнаружено. При повышении температуры отжига до 563 К (рисунок 3.2) четко фиксируется появление новых полос в области $2480\text{--}2490 \text{ см}^{-1}$, которые относятся к валентному колебанию В–Н-связи в анионе $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [58, 32]. Следует отметить, что с увеличением времени отжига при 563 К интенсивность полос поглощения исходных компонентов уменьшается, а образующейся соли аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ возрастает.

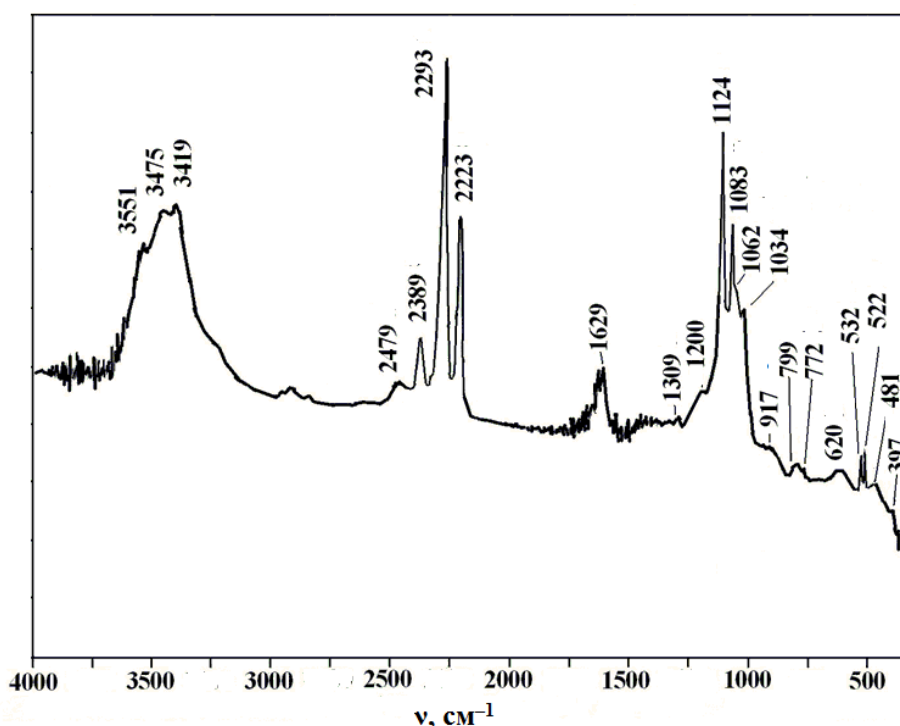


Рисунок 3.2 – ИК-спектр поглощения продукта отжига смеси С3 при 563 К

Наиболее информативные данные получены из ЯМР-исследований [132], согласно которым изменения состава смесей начинаются при температуре выше 563 К (рисунок 3.3), характеризующиеся появлением в спектрах MAS ЯМР ^{19}F двух новых резонансных сигналов с ХС -144 и -225 м.д. Согласно данным [36], первый из них может быть отнесен к промежуточным $\text{BH}_x\text{F}_{4-x}^-$. Однако

направление смещения сигнала ЯМР предположительно $\text{BH}_x\text{F}_{4-x}^-$ (положительное в δ -шкале (шкале хим. сдвигов)) обратно предполагаемому приводимыми в этой работе [36] квантово-химическими расчетами (положительному в σ -шкале (шкале магнитного экранирования)). Резонансный сигнал с ХС -144 м.д. наиболее близок к сигналу одной из гидратированных форм KF , который мог образоваться в результате реакции между компонентами смесей и обводниться ввиду своей гигроскопичности. Сигнал с ХС -225 м.д. соответствует NaF [154]. Наличие сигналов, отнесенных к NaF и KF , свидетельствует о том, что в ходе реакции происходит частичный распад BF_4^- .

В спектрах MAS ЯМР ^{11}B исходных NaBH_4 и KBF_4 наблюдаются сигналы с ХС -42 и -1.2 м.д., что хорошо согласуется с литературными данными [152, 155]. Изменения ЯМР-спектров происходят при 563 К (рисунок 3.4 Б). При этом в спектрах фиксируется уменьшение интенсивности сигнала от NaBH_4 и появление сигнала с ХС -38 м.д., относящегося к образующемуся KBH_4 . Это выявлено в результате сравнения спектров MAS ЯМР ^{11}B чистых NaBH_4 и KBH_4 .

Образование KBH_4 подтверждается и методом РФА (рисунок 3.5) [132]. Так, в продукте отжига при 563 К (смесь С3) помимо отражений исходных NaBH_4 и KBF_4 наблюдаются отражения, относящиеся к KBH_4 , а также к NaF (рисунок 3.5), одному из продуктов пиролиза смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$.

Сигнал в области -29.9 м.д. (рисунок 3.4), очевидно, относится к аниону B_3H_8^- [142], который при более высокой температуре переходит через ряд промежуточных борогидридных соединений в наиболее стабильный в таких условиях анион $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (сигнал в области -15.0 м.д. [145]).

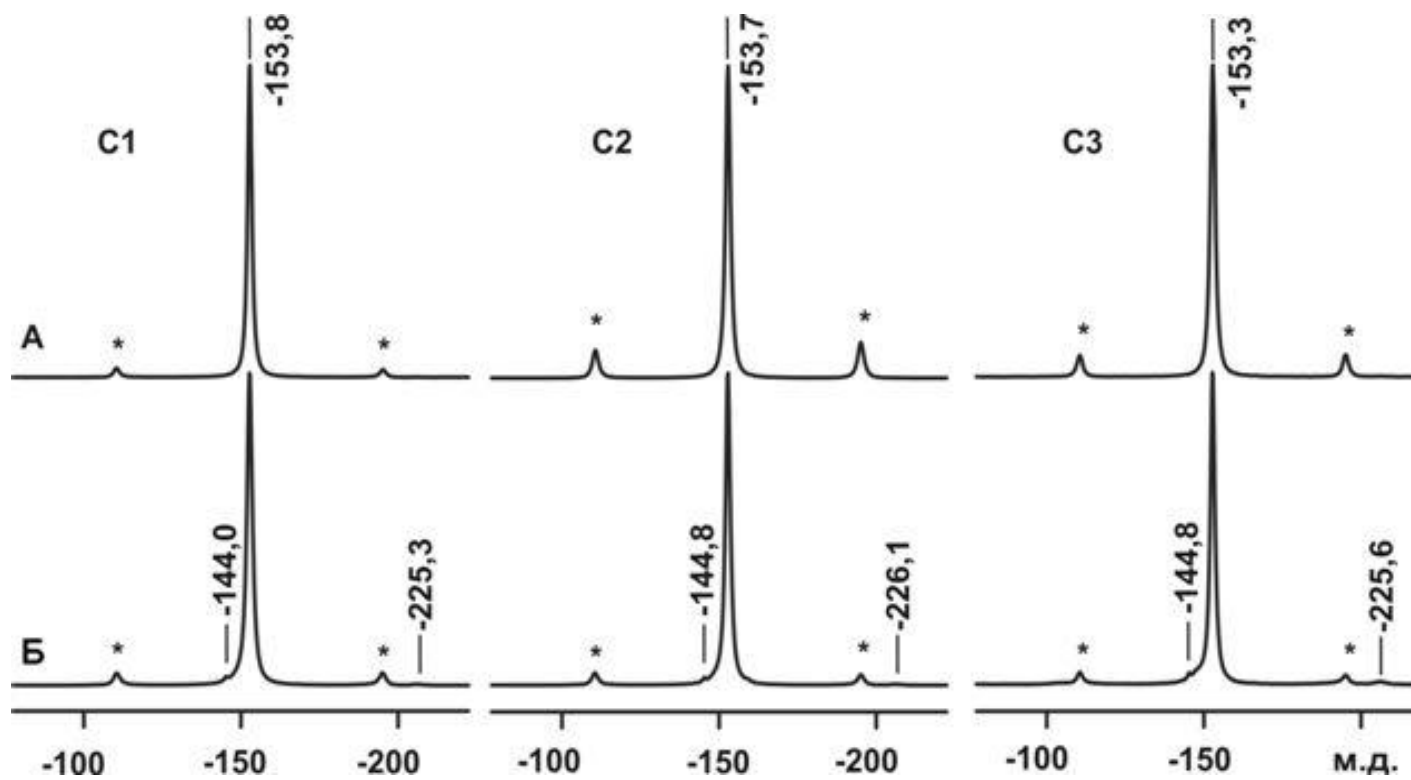


Рисунок 3.3 – Спектры MAS ЯМР ^{19}F смесей С1–С3, отожженных при 483–553 (А) и 563 К (Б)

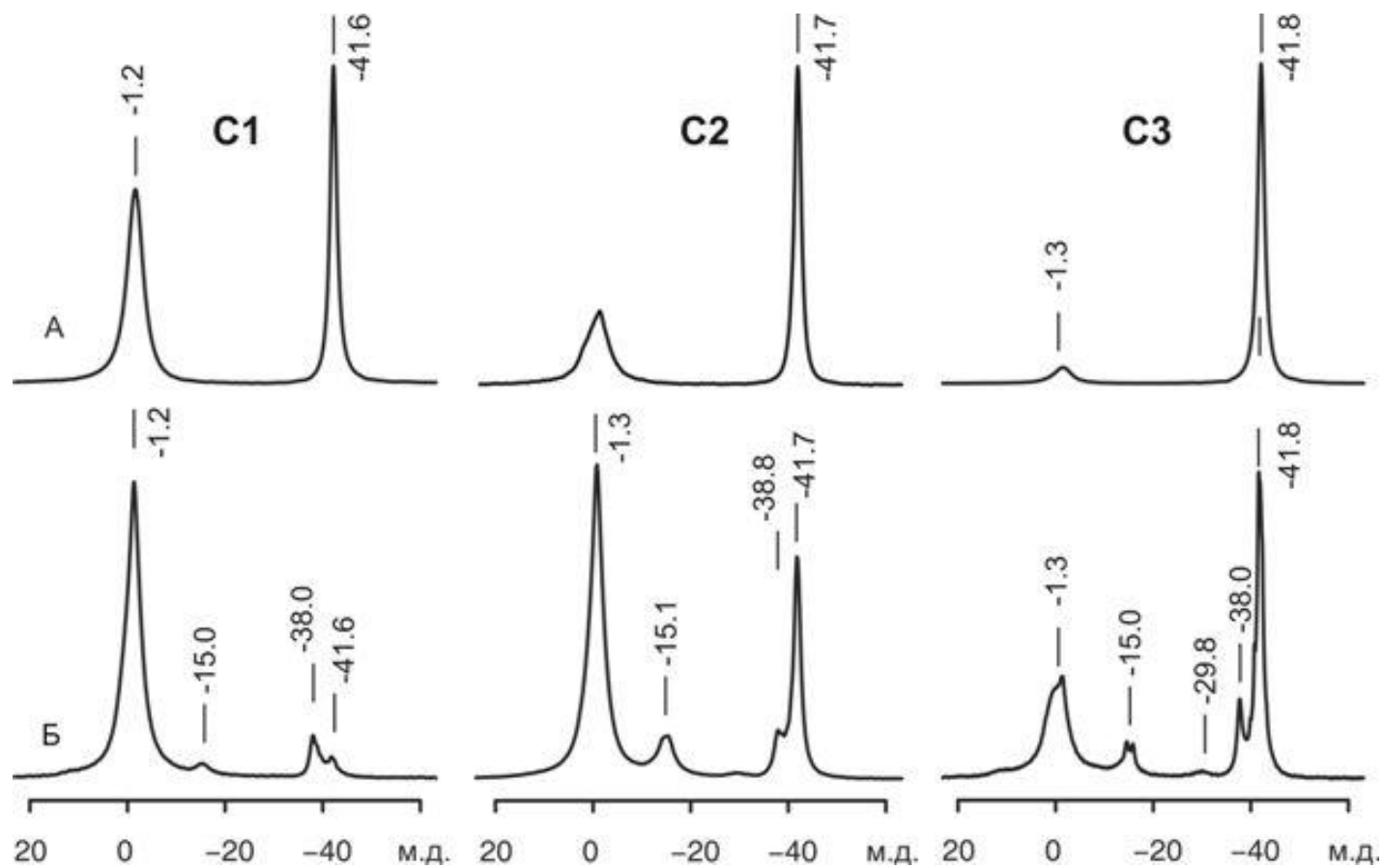


Рисунок 3.4 – Спектры MAS ЯМР ^{11}B смесей С1–С3, отожженных при 483–553 (А) и 563 К (Б)

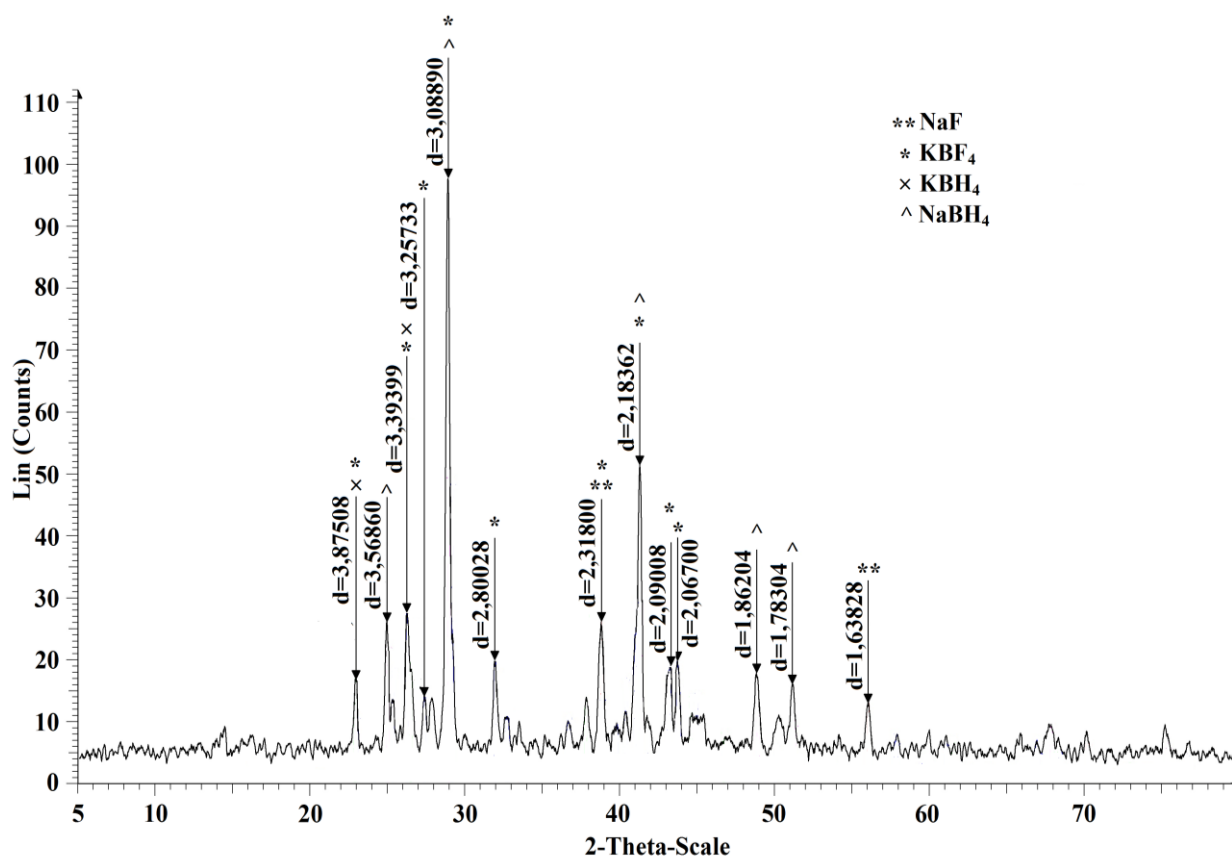
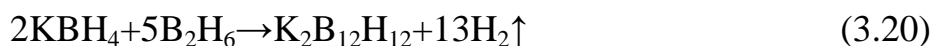


Рисунок 3.5 – Рентгенограмма продукта отжига смеси С3 при 563 К

Далее KBH₄ вступает в процесс VН_x-конденсации с бораном, поставщиком которого является NaBH₄, по уравнению реакции (3.20) [132]:



При суммировании уравнений (3.10), (3.19), (3.20) с приведенными коэффициентами получаем уравнение, описывающее процесс синтеза K₂B₁₂H₁₂ пиролизом смесей NaBH₄–KBF₄:



Анализ экспериментальных результатов и литературных данных позволил предположить, что в построении аниона B₁₂H₁₂²⁻ принимают участие атомы бора тетрафтороборатного компонента. Из уравнения (3.21) видно, что в ходе синтеза образуется промежуточный несвязанный KBH₄, дальнейшее превращение которого в условиях пиролиза может идти двумя путями.

В первом случае тетрагидроборат калия может взаимодействовать с фторидом натрия по обменной реакции:



И после суммирования уравнений (3.21) и (3.22) получаем уравнение, которое показывает, что в этом случае весь бор тетрафтороборатного компонента встраивается в структуру аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$:

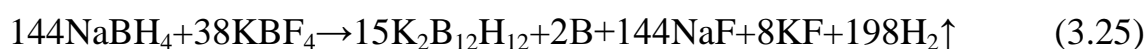


Однако об обменном взаимодействии подобного типа (уравнение (3.22)) в литературе не сообщалось. Кроме того, в результате проведенного нами ДСК-исследования эквимольной смеси KBH_4-KBF_4-NaF (см. таблицу 2.1, смесь 11), а также ИК, РФА и ЯМР продуктов ее отжига при температуре 683 К было установлено, что реакция обмена (уравнение (3.22)) не проходит.

Во втором случае при избытке тетрафторобората калия образуется смесь KBH_4-KBF_4 , в которой при нагревании выше 703 К [35, 125] происходят превращения, сопровождающиеся выделением водорода и образованием $K_2B_{12}H_{12}$. Процесс пиролиза здесь проходит без участия атомов бора тетрафтороборатного компонента в построении аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$:



Это подтверждают результаты исследования пиролиза смесей KBH_4-KBF_4 , проведенные в нашей работе [125], где выход $K_2B_{12}H_{12}$, рассчитанный по уравнению (3.24), не превышал 93% по тетрагидроборату или 72,8% по всему бору. Суммирование уравнений реакций (3.21) и (3.24) с приведенными коэффициентами дает итоговое уравнение (3.25), описывающее процесс пиролиза смесей $NaBH_4-KBF_4$:



Из него следует, что из 180 атомов бора, входящих в состав 15 анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$, 36 приходится на атомы бора тетрафтороборатного компонента, что составляет 20% от общего числа. Таким образом, за счет участия атомов бора из BF_4^- -анионов в формировании $B_{12}H_{12}^{2-}$ теоретический выход $K_2B_{12}H_{12}$ по бору составляет 98,9% (уравнение (3.25)). В том случае, если бор из состава тетрафтороборатного компонента не участвует в формировании $B_{12}H_{12}^{2-}$, то выход целевого соединения по бору составляет лишь 78,3% (уравнения (3.15) и (3.24)).

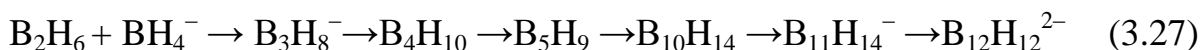
Обосновывая свой механизм пиролиза, авторы работы [36] отталкиваются только от выхода водорода и масс-спектров летучих продуктов разложения. Однако, на наш взгляд, это не совсем корректно. Так, потери веса после удаления водорода, вычисленные по уравнениям (3.15) и (3.16) при стехиометрическом соотношении компонентов, близки и составляют 4,14 и 4,43 масс.%. Уловить такую небольшую разницу в изменении массы смеси очень трудно, тем более что из-за высокой гигроскопичности NaBH_4 на процесс разложения может накладываться удаление адсорбированной воды или гидролиз тетрагидробората. Так, при разложении одного из образцов смеси $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ авторы [36] зафиксировали повышенную потерю массы, а в ИК-спектре летучих продуктов ими найдена широкая полоса в области $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, которую они отнесли к парам воды фона. Другими словами, эта разница относится к адсорбированной воде. Определение количества водорода по масс-спектрам летучих продуктов разложения также, на наш взгляд, дает большую ошибку.

Наилучшим способом установить основные закономерности пиролиза тетрагидроборатов в смеси с тетрафтороборатами является определение выхода додекагидро-*клозо*-додекаборатов. Для этого были проведены синтезы $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (M--Na, K) пиролизом смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ [124, 126] и $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ на укрупненной лабораторной установке с разовой загрузкой до $\sim 2,5$ кг (таблицы 3.2 и 3.3).

Прежде всего, при планировании синтезов исходили из того, что для повышения степени использования более дорогого компонента при проведении межфазных процессов, как правило, используют избыток более дешевого соединения (NaBF_4 или KBF_4) по сравнению со стехиометрическим соотношением уравнения (3.15) или (3.24). В противном случае по мере накопления целевого и побочных продуктов реакции в ходе взаимодействия контакт между оставшимися исходным компонентам становится затрудненным. Попытка активировать взаимодействие между исходными компонентами повышением температуры не всегда приводит к заметному повышению степени

использования более дорогого (NaBH_4), например, из-за низкой термической устойчивости как самого этого компонента, так и целевого соединения.

Для того чтобы оптимизировать температурный режим синтезов следует рассмотреть более подробно все процессы, которые могут проходить при нагревании этих смесей. Как известно, образование аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ из тетрагидроборатов происходит в результате следующих цепочек превращений [50, 59, 89]:



Среди промежуточных соединений этой цепочки превращений есть летучие, такие как диборан, тетраборан и пентаборан. Благоприятным фактором, задерживающим эти летучие бороводороды в зоне реакции, является образование расплава, предшествующего разложению, как найдено ранее, для смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ [125]. Однако по мере прохождения реакции между исходными компонентами в смеси накапливаются тугоплавкие фториды натрия и калия, (температура плавления 996 и 858 °С [156]) из-за чего вязкость расплава повышается, что создает диффузионные затруднения между исходными компонентами. Промежуточные летучие бороводороды быстро уходят из зоны реакции, что и приводит к низкому выходу соли аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, стоящего в конце этой цепочки превращений (3.27), даже при высокой степени разложения тетрагидробората. Поэтому важно поддерживать систему в расплавленном состоянии. Этому, по-видимому, способствует избыток NaBF_4 или KBF_4 (температура плавления 384 и 530 °С [156]), понижающий температуру плавления за счет образования эвтектических смесей на основе новых компонентов ($\text{MBF}_4\text{--MF}$ (M–Na, K)). С другой стороны, присутствие фторидов должно повышать термическую устойчивость тетрафтороборатов, которые при высокой температуре разлагаются на MF и BF_3 [157, 158]. Нужно также отметить, что при проведении реакции в расплаве снижается вероятность перегревов в различных частях реакционной смеси, которые характерны для твердофазных

Таблица 3.2 – Условия и результаты пиролиза смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$

№ син-теза	Исходная смесь			Синтез		Продукт пиролиза					
	*m (NaBH_4), г	моль-ное соотношение NaBH_4 : KBF_4	m смеси, г	T_{max} , К	τ , ч при T_{max}	m, г	содержание NaBH_4 , масс. %	степень разложения NaBH_4 , %	содержание $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, масс. %	выход по В, % (без учета степени разложения NaBH_4)	выход по В, % (с учетом степени разложения NaBH_4)
1	971,8	3,8:1	1788,4	748	6,1	1716,4	8,1	85,0	26,3	75,2	88,5
2	900	2,94:1	1987,7	803	1,05	1941,0	0,5	98,9	14,6	50,9	51,5
3	943,6	2,94:1	2083,7	823	1,05	2051,5	1,5	96,8	13,1	46,0	47,5
4	498,3	2,83:1	1123,7	723	1,1	1087,5	12,1	73,7	15,8	55,7	75,6
5	956,6	2,8:1	2047,5	748	1,1	1972,2	4,6	90,0	24,0	79,9	88,8
6	900	2,45:1	2193,8	773	4,17	2122,5	1,9	95,6	20,6	78,5	82,1
7	900	2,45:1	2193,8	726	3,08	2113,8	2,1	95,1	21,7	82,3	86,5
8	947,7	2,43:1	2194,1	703	4,1	2122,5	1,9	95,6	23,4	84,7	88,6
9	960,3	2,0:1	2494,3	748	2,5	2424,3	1,6	95,8	21,4	87,3	91,1

10	850,2	1,9:1	2279,0	773	2,8	2220,0	1,6	95,6	20,7	87,4	91,4
11	700,2	1,84:1	2031,3	723	5,68	1988,0	1,7	95,3	19,1	87,6	91,9
12	693,6	1,8:1	1914,1	723	3,1	1861,5	2,3	93,4	19,5	84,6	90,6

Примечание. Масса тетрагидробората во всех таблицах приведена в пересчете на 100%-е содержание соли

Таблица 3.3 – Условия и результаты пиролиза смесей NaBH_4 – NaBF_4

№ син-теза	Исходная смесь			Синтез		Продукт пиролиза					
	*m (NaBH_4), г	мольное соотношение NaBH_4 : NaBF_4	m смеси, г	T_{max} , К	τ , ч при T_{max}	m, г	содержание NaBH_4 , масс. %	степень разложения NaBH_4 , %	содержание $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, масс. %	выход по В, % (без учета степени разложения NaBH_4)	выход по В, % (с учетом степени разложения NaBH_4)
1	192,4	3,42:1	368	643	3,93	362	7,5	85,9	15,1	54,3	63,2
2	204,5	2,37:1	468,5	693	0,37	447,4	2,2	95,3	16,2	67,2	70,5
3	204,5	2,10:1	509,7	692	3,77	488,9	1,3	96,8	15,0	68,0	70,2
4	210,7	1,86:1	550,8	723	1	529	0,9	97,9	14,3	68,6	70,7
5	210,7	1,86:1	550,8	722	1	529,3	1,7	95,8	14,9	71,5	74,6
6	193,6	1,81:1	516	683	5,63	493,5	1,3	96,8	15,2	73,4	75,8

реакций. И поэтому, скорость реакции разложения тетрагидроборатов не будет слишком высокой. При избытке MBF_4 ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) и оптимальном температурном режиме нами были проведены синтезы $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) (таблицы 3.2 и 3.3). Выход додекагидро-клозо-додекаборатов рассчитывали, исходя из предположения, что их образование идет по механизму без участия бора тетрафтороборатного компонента, т.е. по стехиометрии уравнения (3.15) или (3.24). В этом случае теоретический выход по бору составляет 78,3%. Избыток тетрафтороборатов, который брали для улучшения условий образования аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, в расчетах не учитывался. Из таблицы 3.2 следует, что при пиролизе смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ при оптимальных условиях синтеза выход калиевой соли по бору выше 78,3%, что подтверждает участие бора тетрафтороборатного компонента в формировании аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. А присутствие элементарного бора, которое заметно по серому цвету продуктов реакций, указывает на то, что формирование аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ идет также и по механизму без участия бора тетрафтороборатного компонента (см. уравнение 3.25).

Наличие элементарного бора в продуктах реакций пиролиза смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ было точно установлено методом РФЭС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии). РФЭ спектр B1s продукта пиролиза приведен на рисунке 3.6 [159]. Сигнал остовных электронов бора хорошо описывается одиночной линией с $E_{\text{св}}=187,7\pm 0,1$ эВ, характерной для $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [160, 161]. Малоинтенсивная

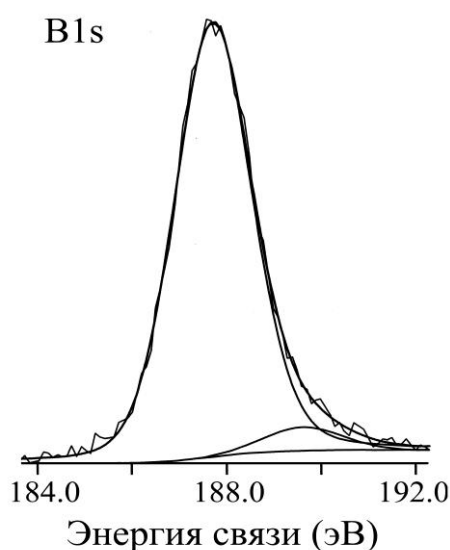


Рисунок 3.6– РФЭ спектр B1s продукта пиролиза смеси $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$

компонента спектра с $E_{\text{св}}=189,6\pm 0,1$ эВ может свидетельствовать о присутствии на поверхности образца некоторого количества частично окисленного аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{O}^{2-}$. Очевидно, что непосредственно в спектре В1s конечного продукта реакции выявить сигнал элементарного бора не представляется возможным вследствие низкого ($\approx 2\%$) содержания последнего и, соответственно, малой “ожидаемой” интенсивности его сигнала на фоне спектра В1s аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Поэтому элементарный бор был сконцентрирован на свежесаженном хитозане его обработкой раствором продукта пиролиза смеси $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$, как подробно описано в разделе 2.2.7.

На рисунке 3.7 приведены РФЭ спектры С1s исходного хитозана и после его взаимодействия с раствором продукта пиролиза смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ [159]. Известно, что отношение интегральных интенсивностей линий основных электронов элементов А и В, образующих между собой химическую связь или

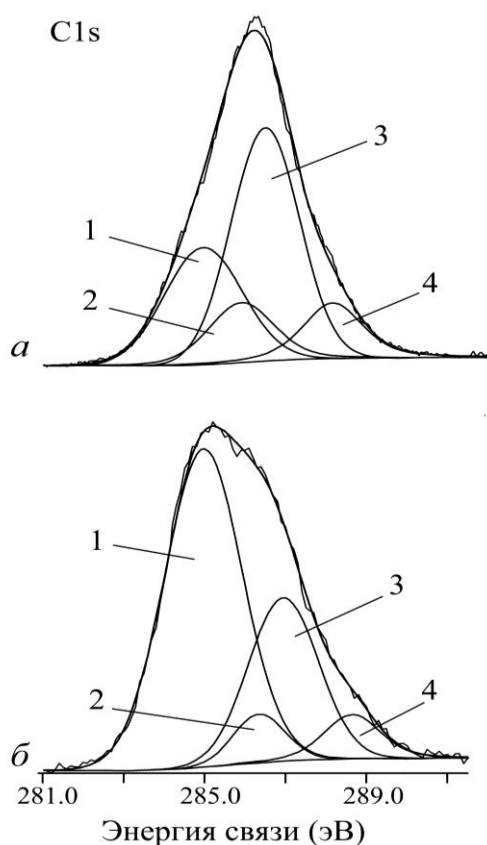


Рисунок 3.7 –РФЭ спектры С1s: *а* – исходный хитозан; *б* – хитозан, насыщенный бором. 1 – линия поверхностных насыщенных углеводородов, 2 – углерод хитозана, связанный с аминогруппами, 3 – с группами ОН, 4 – с двумя атомами кислорода

входящих в состав функциональных групп, удовлетворяют соотношению:

$$n_B I_A \cdot \sigma_B / n_A I_B \cdot \sigma_A \approx 1, \quad (3.28)$$

где I_A и I_B – интегральные интенсивности линий элементов A и B , соответственно, σ_A , σ_B – сечения фотоионизации, n_A , n_B – количество атомов A и B , входящих в состав функциональной группы или образующих фазу определенного химического состава. Поэтому при разделении экспериментальных спектров на компоненты (рисунок 3.7) учитывалось содержание в образцах кислорода и азота. Компоненты 2 ($285,9 \pm 0,1$ эВ), 3 ($286,5 \pm 0,1$ эВ) и 4 ($288,2 \pm 0,1$ эВ) в спектре C1s относятся к атомам углерода, связанным с азотом аминогрупп, группами ОН и двумя атомами кислорода, соответственно. После насыщения бором у хитозана увеличивается олеофильность, о чем свидетельствует повышенная интенсивность сигнала поверхностных насыщенных углеводов. E_{CB} линий хитозана увеличивается на $\approx 0,4$ эВ.

РФЭ спектр В1s-электронов хитозана, насыщенного бором, представлен на рисунке 3.8 [159]. Кроме основного сигнала элементного бора с $E_{CB} = 187,3 \pm 0,1$ эВ в спектре также присутствует линия бора, связанного с кислородом ($E_{CB} = 188,1 \pm 0,1$ эВ). Общее содержание бора в приповерхностных слоях осадка относительно углерода хитозана менее 3%.

Для сравнения были получены РФЭ спектры аморфного бора (рисунок 3.9) [159]. Энергия связи 1s-электронов бора в исследованном образце аморфного бора равна $187,5 \pm 0,1$ эВ. В спектре также наблюдается компонента окисленного бора ($E_{CB} = 188,8 \pm 0,1$ эВ). Линия В1s с $E_{CB} = 192,4 \pm 0,1$ эВ относится к бору фазы B_2O_3 , присутствующей на поверхности образца. Из этого следует, что, действительно, в продуктах пиролиза смесей $NaBH_4-KBF_4$ присутствует элементарный бор. Это однозначно доказывает, что образование аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ идет по механизму не только с участием бора из тетрафтороборатного аниона, а еще и без его участия.

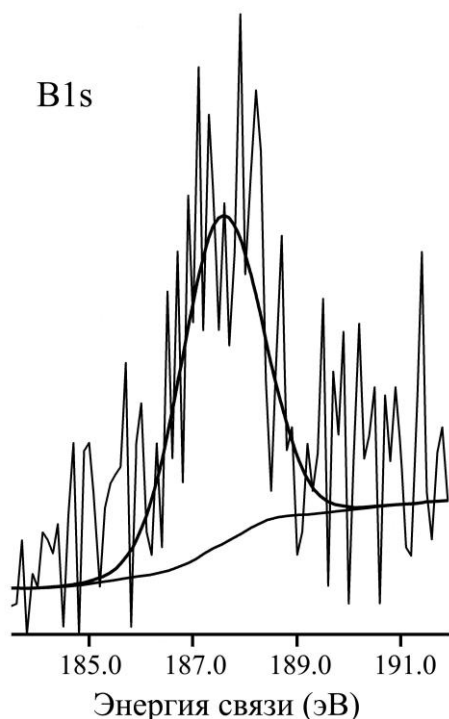


Рисунок 3.8 – Сглаженный РФЭ спектр B1s хитозана, насыщенного бором, с разделением на компоненты

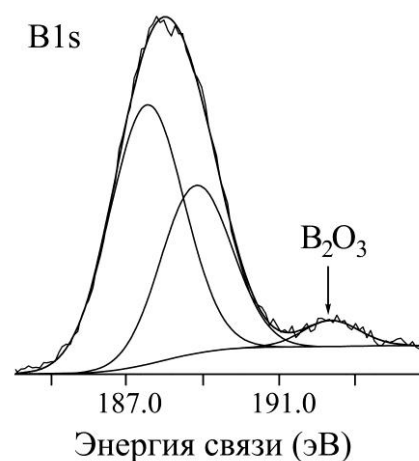


Рисунок 3.9–РФЭ спектр 1s-электронов аморфного бора

Далее, согласно данным РФА, продукты пиролиза смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ обычно состоят из NaF и KBF_4 . Иногда фиксировали остаточные тетрагидробораты. Соль аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ в продуктах пиролиза этих смесей на РФА не регистрируется. Хотя при ином качественном составе реакционных смесей ($\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$) случается, что калиевая соль аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ сразу видна на рентгенограммах. В нашем случае это происходит только после перекристаллизации продуктов реакции. То, что в условиях пиролиза возможно образование $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в аморфном состоянии, было однозначно установлено при исследовании продукта отжига смеси $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ (см. таблицу 2.1, смесь 10). Так, до перекристаллизации $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ методом РФА в нем не обнаруживается (рисунок 1А, приложение), а после перекристаллизации (рисунок 1Б, приложение) это соединение просматривается. По данным РФА, во всех продуктах пиролиза $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$, из фторидов присутствует только NaF (рисунок 2, приложение). В то время как KF не был обнаружен, что говорит, по-видимому, о его низком процентном содержании. Так, в продукте пиролиза при стехиометрическом

соотношении компонентов (уравнение (3.25)) оно составляет 4,7 %, а при наличии избытка KBF_4 содержание фторида калия еще ниже (~3,2–3,7%). Это косвенно указывает на то, что калий, входивший в состав разложившегося KBF_4 , в основном перешел в $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, и согласуется с тем, что формирование $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ при пиролизе смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ идет согласно уравнению реакции (3.25), а не иначе.

Сравним выход $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ при пиролизе смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$. В 1-ом синтезе тетрафтороборат был взят по стехиометрии уравнения (3.25) или с недостатком по стехиометрии уравнений (3.15) и (3.24) [126]. Отсутствие избытка тетрафторобората привело к тому, что 15% NaBH_4 не прореагировало, и выход получился невысокий. Но процесс шел в течение длительного времени и при сравнительно невысокой температуре. Поэтому летучие компоненты, несмотря на небольшое содержание KBF_4 (и, соответственно, недостаток расплава), успели перейти в целевое соединение, поскольку выход с учетом степени разложения получился высокий. Сравнимый, а также самый низкий выход был получен в тех случаях, когда тетрафтороборат был взят с небольшим избытком (таблица 3.2, синтезы 2–5-ый) [124, 126]. Затвердевание реакционной смеси не было устранено повышением температуры. Это, наоборот, привело к значительному снижению выхода. Степень разложения NaBH_4 при температуре выше 800 К хотя и возросла, но летучие промежуточные соединения не успели прореагировать до $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (поскольку реакция шла уже не в расплаве), а ушли из зоны реакции. Причем быстрее всего это произошло во 2 и 3-ем синтезе, так как они проводились при самых высоких температурах. Все это становится очевидным при анализе данных по 2, 3, 4 и 5-му синтезу. Так, в двух последних степень разложения борогидрида на ~25 и на ~8% ниже, чем в двух первых, но, несмотря на это, выход калийной соли получился более высокий. Однако в 4-ом синтезе, в отличие от 5-го, температура оказалась слишком низкой для такого соотношения компонентов, поэтому выход и получился намного ниже.

При соотношении исходных реагентов 2,45:1 и 2,43:1 (таблица 3.2) существенно повышается и выход целевого соединения, причем достигает

значения выше 78,3 масс. %. Это указывает не только на то, что KBF_4 способствует понижению температуры плавления реакционной смеси, но и участвует в построении аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ наряду с NaBH_4 . Разница в выходе между 6, 7 и 8-ым синтезом вызвана слишком высокой температурой в первых двух (что сказывается на скорости образования диборана). Так, самый высокий выход получен в 8-ом синтезе, хотя степень разложения борогидрида во всех трех примерно одинакова, и время синтеза при максимальной температуре незначительно различается.

При соотношении $\sim 2:1$ (синтезы 9–12) [124, 126] в трех случаях из четырех выход $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ превысил 87% (таблица 3.2). В 11-ом синтезе он самый высокий из всех представленных в данной работе, что можно объяснить оптимальными условиями его проведения, такими как соотношение исходных реагентов (1,84:1) и сравнительно низкой максимальной температурой пиролиза. Благодаря почти двукратному по сравнению со стехиометрией уравнения (3.24) избытку KBF_4 в реакционной смеси, именно 11-й синтез проходит по механизму с участием тетрафтороборатного компонента (см. уравнение (3.25)) в большей степени, чем остальные. И хотя выход в 9 и 10 -ом синтезах отличается всего на 0,2–0,3%, они были проведены при более высоких температурах, чем 11-ый. Пониженный выход в 12-ом синтезе, очевидно, обусловлен неоптимальным временем процесса, на что указывает более низкая степень разложения борогидрида по сравнению с 9, 10 и 11-ым синтезом.

Из анализа данных видно (таблицы 3.2 и 3.3), что при пиролизе чисто натриевых смесей $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ выход меньше зависит от мольного соотношения реагентов, чем при пиролизе $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$, что вызвано разницей в механизме реакций, хотя оптимальные условия проведения синтеза идентичны. Пиролиз смесей $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ проходит по механизму без участия тетрафтороборатного компонента в формировании аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Механизм с участием тетрафтороборатного компонента не реализуется, поскольку выход $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ не превышает 78,3%. Так, в 1-ом синтезе выход натриевой соли минимален (таблица 3.3). Это обусловлено слишком низкой температурой пиролиза. В результате

~ 15% тетрагидробората не разлагается. Также имеет значение и то, что NaBF_4 был взят здесь с небольшим избытком относительно стехиометрии (см. уравнение (3.15)). В остальных синтезах степени разложения незначительно различаются. Но в 6-ом синтезе выход получился наибольший и близок к теоретическому. Здесь оптимально подобрано соотношение, температура и время пиролиза. В 4 и 5-ом синтезах выход несколько ниже из-за меньшего, чем в 6-ом, времени пиролиза. Это частично компенсировано за счет более высокой конечной температуры пиролиза. Но, с другой стороны, ввиду более высокой температуры мог произойти местный перегрев. Так, в 4-ом синтезе выход получился самый низкий при самой высокой степени разложения NaNH_4 , и соизмерим с выходом в 2 и 3-ем синтезах, где соотношение компонентов не оптимально, и слишком короткое время синтеза.

3.2 Пиролиз смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$

Более сложным, как было нами установлено [131, 133], является взаимодействие в смесях $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$. На рисунке 3.10 показаны ДСК-кривые С1, С2 и С3 смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ в мольных соотношениях 1:3, 1:1, 3:1 и кривая СМ смеси $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ (1:1), взятой в качестве контрольной. Небольшой эндоэффект на ДСК-кривых С3 и СМ с минимумом 435 К и 442 К, как следует из [150], относится к полиморфному переходу KBH_4 , связанному с изменением ориентации ионов BH_4^- , которое проявлялось при ≈ 450 К на кривых изменения теплоемкости. У С1 и С2 это превращение практически не видно, возможно, из-за меньшего содержания KBH_4 . Далее на ДСК-кривых С1–С3 наблюдаются эндоэффекты, связанные с полиморфным переходом NaBF_4 (по данным [150] 519 ± 2 К). Интересно, что с уменьшением доли NaBF_4 идет незначительное падение температуры этих эндоэффектов в ряду С1–С3 с 520 К до 517 К. При температуре выше 543 (С1 и С2) и 535 К (С3) ДСК-кривые идут вниз до

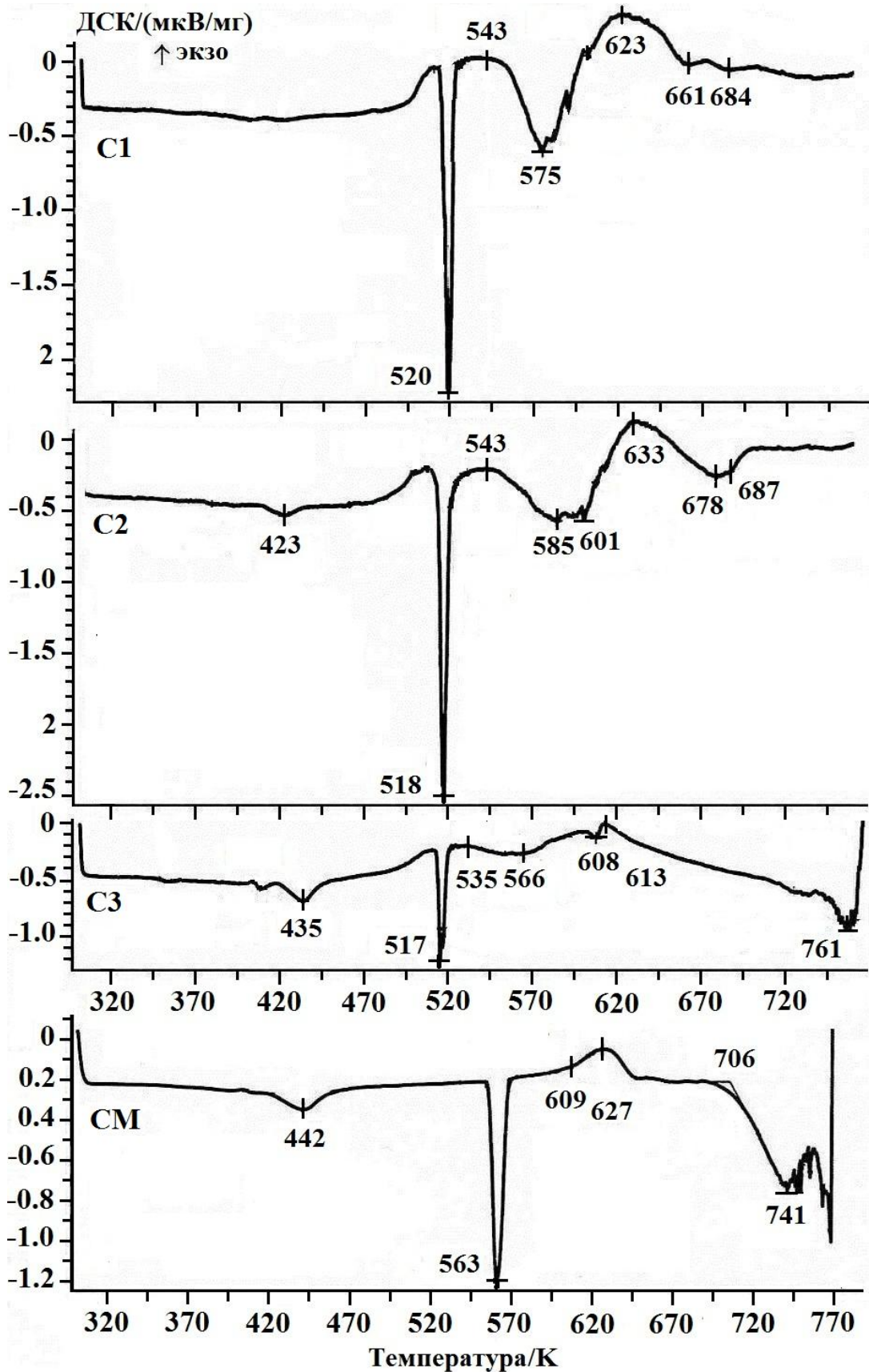


Рисунок 3.10 – ДСК-кривые образцов смесей $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$ (C1, C2, C3) и $\text{KBH}_4\text{-KBF}_4$ (CM)

минимума при 575 К (С1), 585 К (С2) и 566 К (С3). Затем ДСК-кривые С1 и С2 идут вверх, вторая проходит точку перегиба при 601 К, и далее достигают максимума при 623 К и 633 К, соответственно. ДСК-кривая С3 также поднимается вверх после минимума при 566 К, но не так круто, как в случае С1 и С2. Далее на ДСК-кривой С3 наблюдается небольшой скачок вверх, начиная с 608 К до 613 К, а затем плавное падение до минимума при 761 К. При выборе температуры отжига руководствовались следующими соображениями. Нижняя температура была определена в 533 К, поскольку выше нее на ДСК-кривых С1–С3 наблюдаются термические эффекты, которые, по-видимому, относятся к взаимодействию между исходными компонентами. Следующие температуры 563 К и 573 К лежат на левом и правом склоне эндотермического эффекта на ДСК-кривых всех смесей. При этом ход ДСК-кривых выше 543 К (С1 и С2) можно интерпретировать, как эндотермические эффекты с минимумами при 575 К (С1) и 585 К (С2), переходящие в экзоэффекты. В случае С3 ход ДСК-кривой выше 585 К идет симбатно ДСК-кривым С1 и С2, но без резких переходов, более плавно. На основании этого можно было предположить, что продукты отжига при 563 и 583 К и выше могут существенно различаться, поскольку при этих температурах могут проходить резко различающиеся между собой процессы. Так, продукты отжига, полученные при температуре 533 К (см. таблицу 2.1, смесь 6), устойчивы в 0,2 н и 1 н NaOH [133], как и MBH_4 (M–Na, K). Тогда как продукты отжига, полученные при 563 К и выше (см. таблицу 2.1, смеси 4–6), более активно выделяют газ при растворении в водно-щелочных растворах, что, по-видимому, указывает на наличие $\text{BH}_x\text{F}_{4-x}^-$ ($x=1-3$) [151].

При отжиге всех смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ при температуре 563 К и 593 К происходит спекание исходных порошкообразных масс. Причем степень спекания смесей повышается с увеличением температуры отжига и уменьшением содержания в них тетрагидроборатного компонента. Логично предположить, что спекание связано с появлением в смеси жидкого расплава на основе NaBF_4 .

Подкисление азотной кислотой щелочных растворов продуктов отжига, полученных при температуре не ниже 563 К, сопровождается гидролизом

тетрагидробората; при последующей добавке раствора нитрата серебра выпадает белый творожистый осадок. Это качественно подтверждает наличие в продуктах отжига полиэдрических гидроборатных анионов, которые выпадают в осадок в виде солей серебра [123]. Если продукт отжига был получен при температуре выше 623 К (см. таблицу 2.1, опыт 6), то осадки остаются белыми. Осадки, полученные из реакционных продуктов при более низких температурах, при стоянии в растворах постепенно желтеют и темнеют. Это говорит о том, что в первом случае образуется додекагидро-клозо-додекаборатный анион $B_{12}H_{12}^{2-}$, самый устойчивый из всех полиэдрических борогидридных анионов. Во втором случае, вероятней всего, идет образование каких-то низших полиэдрических борогидридных анионов.

По данным РФА (рисунок 3.11) в продуктах отжига смесей KBH_4-NaBF_4 , полученных при температуре 563 К, обнаружены новые фазы: KBF_4 и NaF . При повышении температуры процесса (см. таблицу 2.1, смесь 7) сначала исчезает $NaBF_4$ (рисунок 3.12), а затем KBH_4 и появляется $K_2B_{12}H_{12}$ (рисунок 3.13) [133].

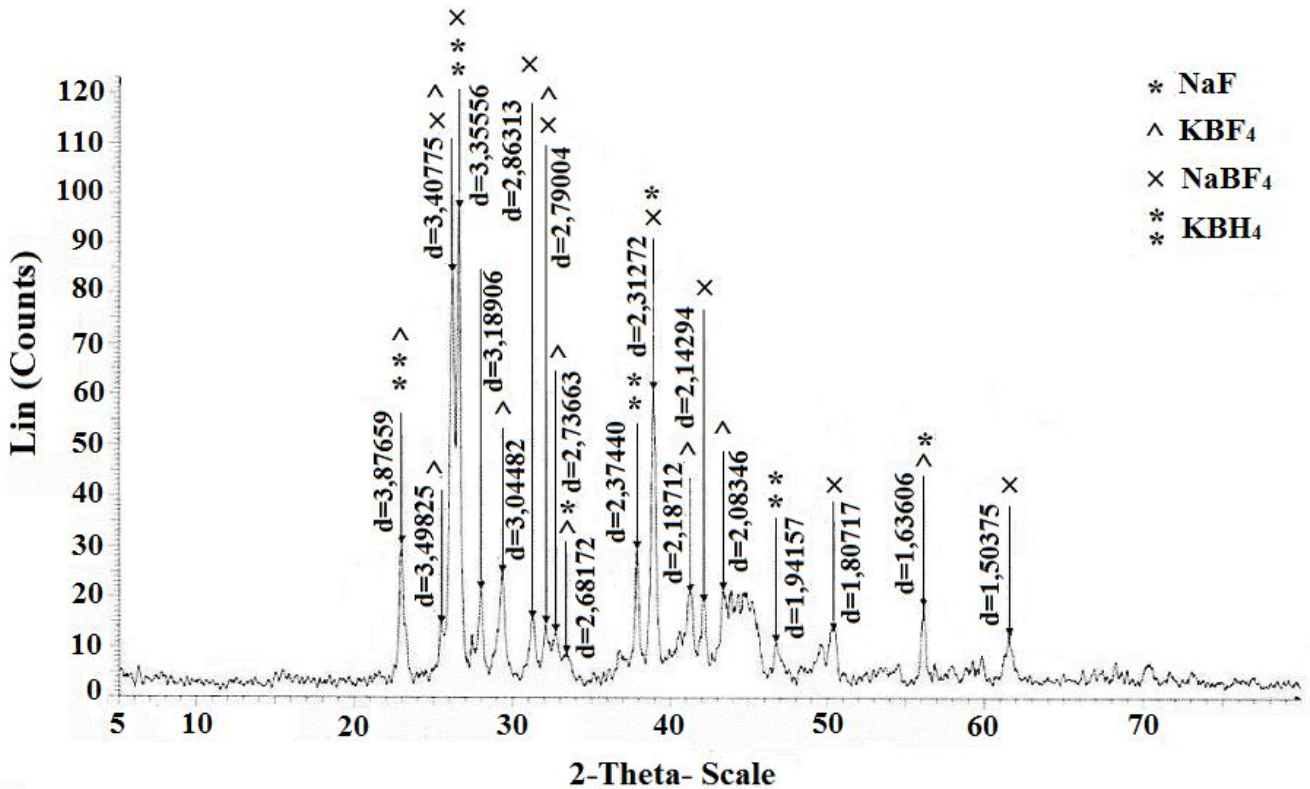


Рисунок 3.11 – Рентгенограмма продукта отжига смеси KBH_4-NaBF_4 (1:1) при 563 К

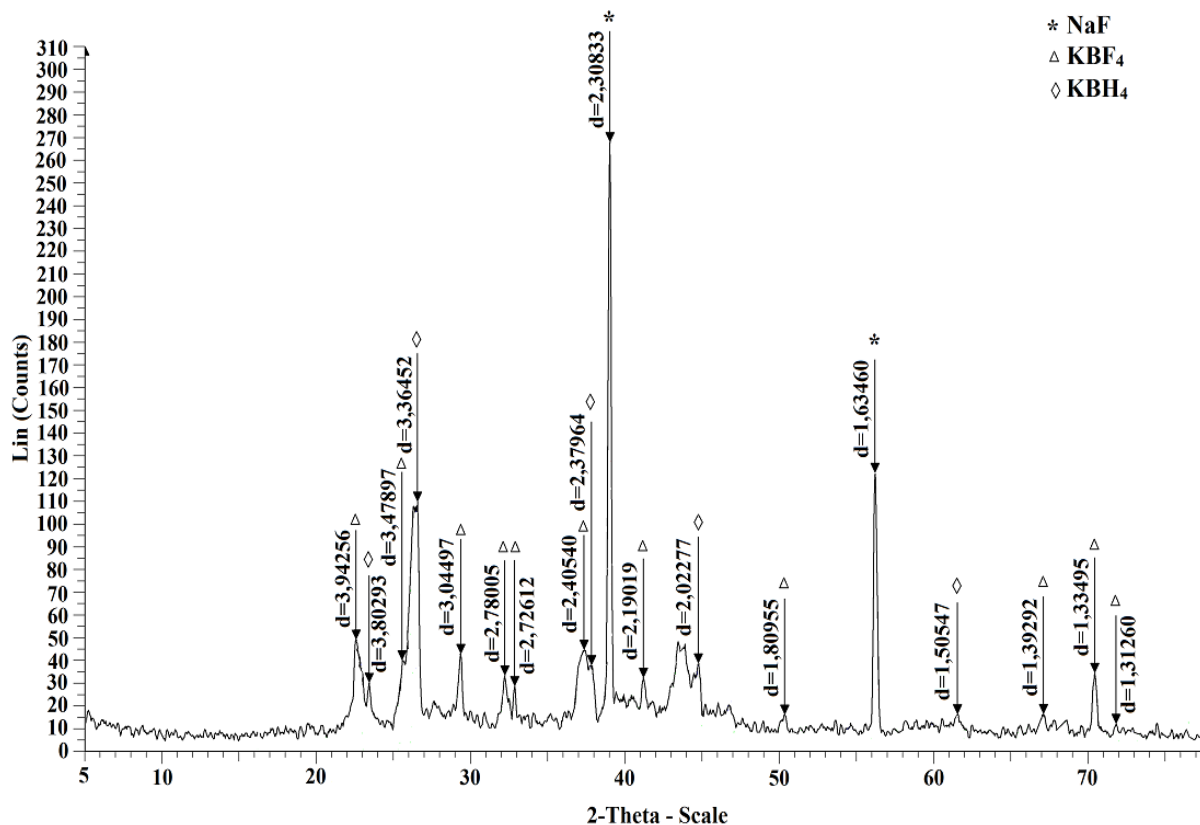


Рисунок 3.12 – Рентгенограмма продукта отжига смеси $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ (1,8:1) при 673 К

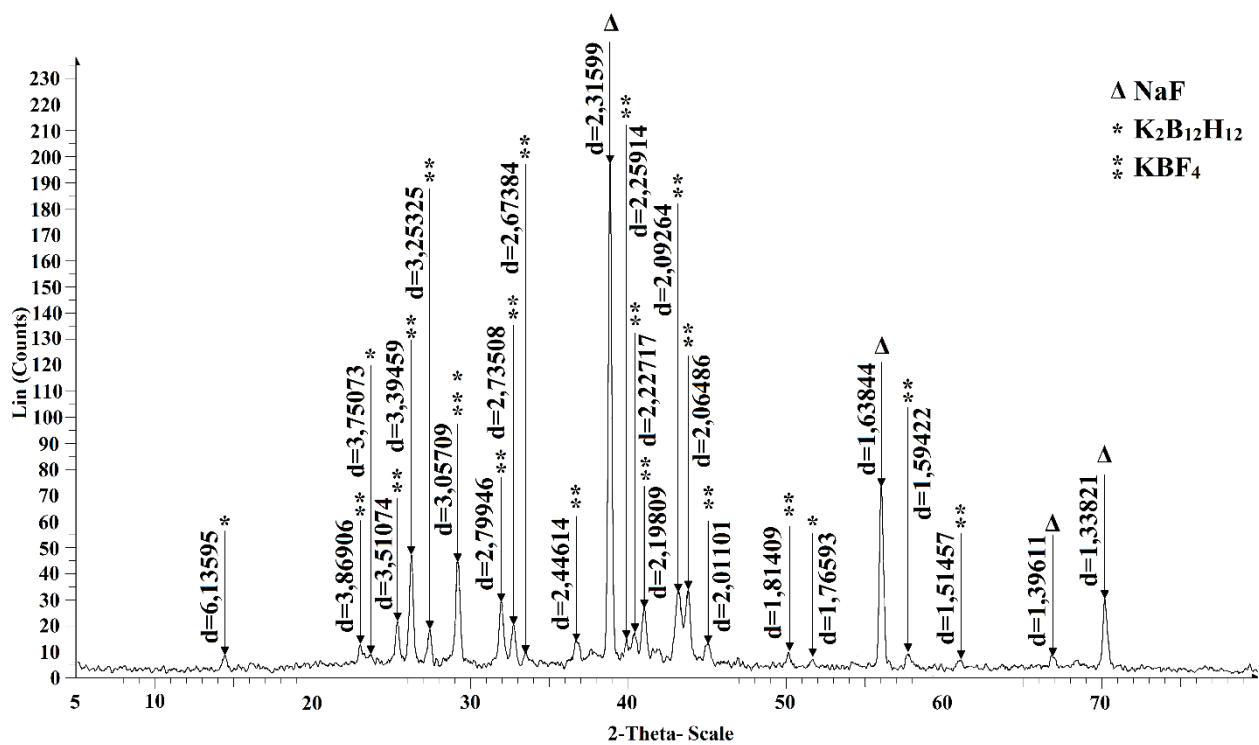


Рисунок 3.13 – Рентгенограмма продукта пиролиза смеси $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ (1:1) при 733 К

По данным MAS ЯМР ^{19}F (рисунок 3.14) первые изменения состава смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ (см. таблицу 2.1, смеси 4–6) наблюдаются при температуре отжига 563 К [133]. Видно, что происходит уменьшение интенсивности резонансного сигнала от NaBF_4 с ХС -163 м.д. и появление резонансного сигнала от KBF_4 (ХС -154 м.д.). Сигнал при -132 м.д. соответствует KF не только по величине ХС [154], но и по остаточной ширине линии MAS ЯМР ^{19}F . О наличии сигнала от NaF с ХС -225 м.д., который по данным РФА присутствует в продуктах отжига, судить трудно, т.к. он скрыт боковыми полосами от вращения образца. Также в спектрах наблюдается появление сигналов с ХС -144 и -147 м.д., интенсивность которых увеличивается с повышением температуры отжига и концентрации KBH_4 . В спектре MAS ЯМР ^{19}F смеси С3 (рисунок 3.14), отожженной при 648 К, эти сигналы являются доминирующими. Они не относятся к известным фторзамещенным производным додекагидро-кклозо-додекаборатов, поскольку сдвиги последних находятся в области -118 и -113 м.д. (для двух изомеров $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и более слабых магнитных полей [162]. Сигналы с ХС -144 и -147 м.д. могли бы принадлежать фторзамещенным производным соединений с другими полиэдрическими кклозо-анионами, однако соответствующих сигналов в спектрах MAS ЯМР ^{11}B не наблюдается (рисунок 3.15). С другой стороны, квантовохимические расчеты анионов $\text{BH}_x\text{F}_{4-x}^-$ [36] показали, что ХС сигнала ЯМР ^{11}B меняется при замещении незначительно, в отличие от сигнала ЯМР ^{19}F . Поэтому наиболее вероятным представляется отнесение сигналов при -138 , -144 , -146 и -147 м.д. к $\text{BH}_x\text{F}_{4-x}^-$ ($x=1\text{--}3$). Это, на наш взгляд, подтверждается исследованиями контрольного образца эквимольной смеси $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ (см. таблицу 2.1, смесь 9). Так, в спектре MAS ЯМР ^{19}F продукта ее отжига (рисунок 3.14) при 633 К присутствуют линии при -144 и -147 м.д., которые могут быть отнесены к этим замещенным анионам $\text{BH}_x\text{F}_{4-x}^-$. Их формированию, по-видимому, отвечает экзоэффект с максимумом при 627 К, который присутствует на ДСК-кривой этой смеси (рисунок 3.10) наряду с эндоэффектами полиморфных превращений исходных компонентов: KBH_4 при 442 К и KBF_4 при 563 К (556 ± 0.2 К по данным [150]). Кроме того реакционный продукт из контрольной

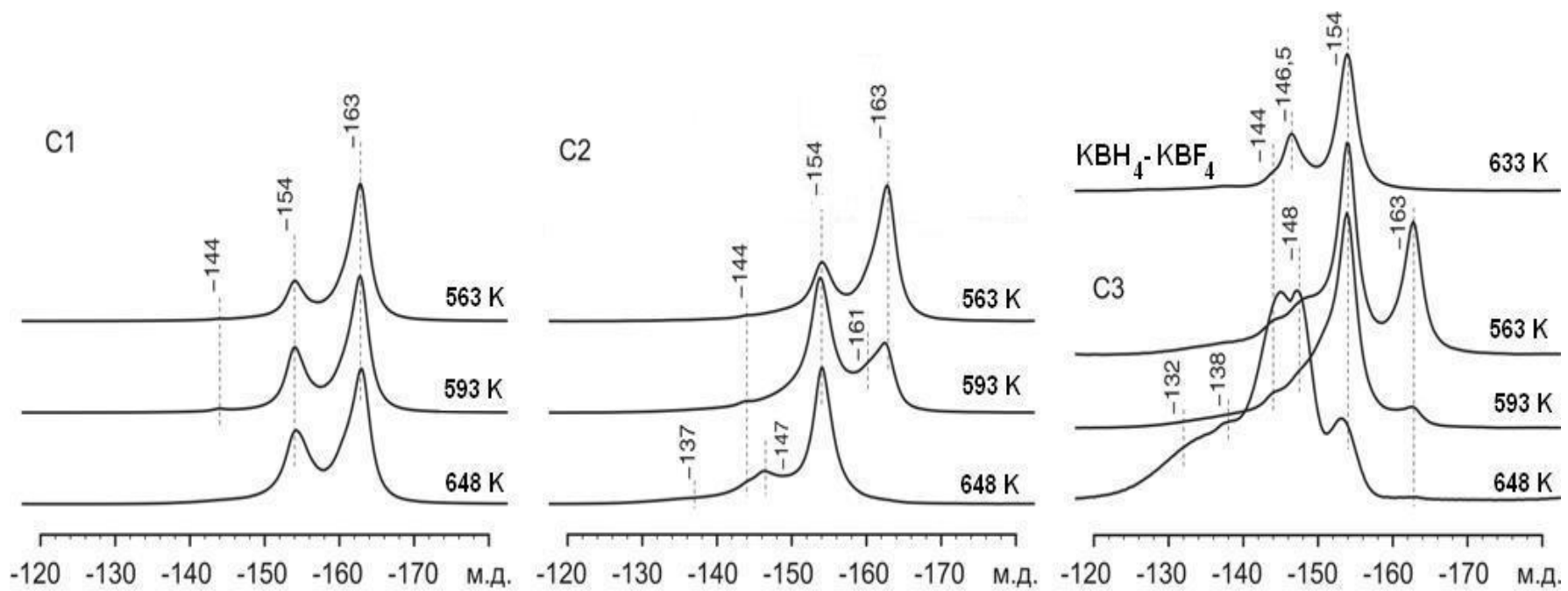


Рисунок 3.14 – Спектры MAS ЯМР ^{19}F смесей C1–C3 и контрольной эквимольной смеси $\text{KBH}_4\text{-KBF}_4$, отождненных при различных температурах

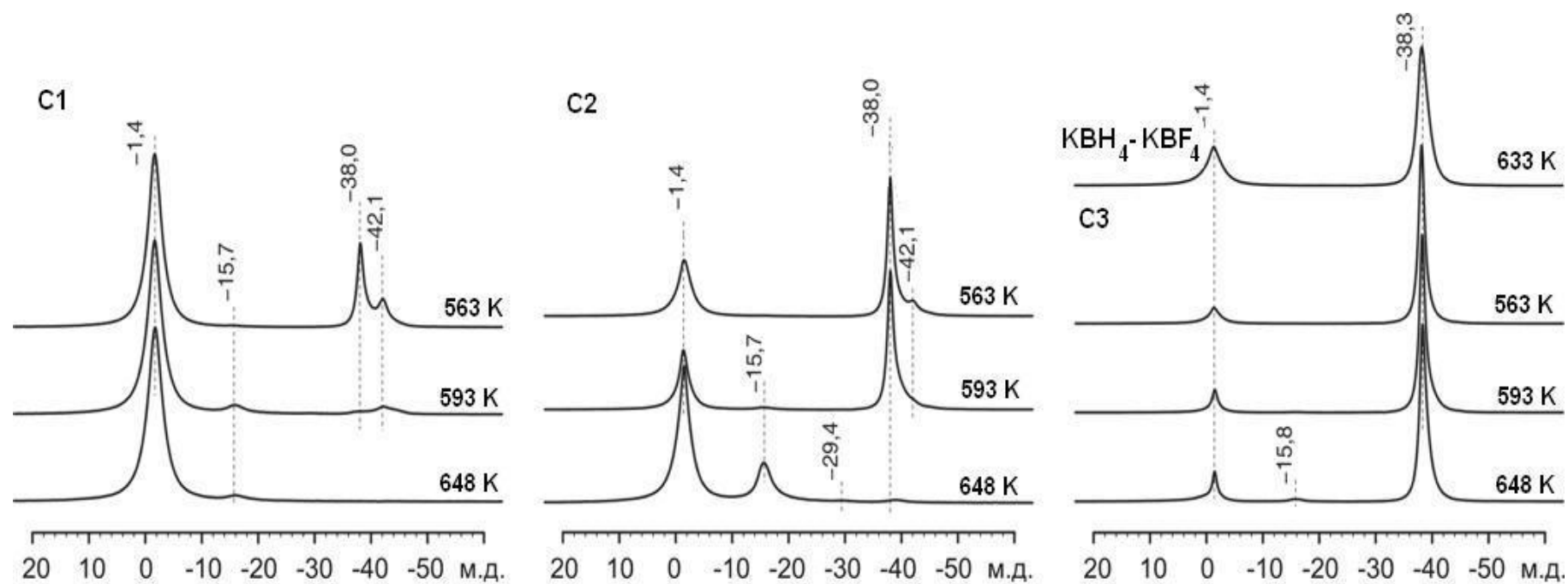
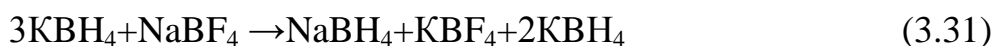


Рисунок 3.15 – Спектры MAS ЯМР ^{11}B смесей C1–C3 и контрольной эквимольной смеси $\text{KBH}_4\text{-KBF}_4$, отожженных при различных температурах 77

смеси гидролизуется в 1 н растворе NaOH, в то время как исходный KBH₄ растворяется в нем без газовой выделения. Возвращаясь к рисунку 3.14, следует также обратить внимание, что в спектрах ряда образцов присутствует сигнал при -161 м.д., который можно предположительно отнести к фазе твердого раствора Na_{1-x}K_xBF₄ (где x << 1).

Изменение составов (1:3, 1:1, 3:1 (C1, C2, C3)) при температуре 563 К и выше подтверждается и данными MAS ЯМР ¹¹B (рисунок 3.15) [133]. Так, в спектрах наблюдается уменьшение интенсивности резонансного сигнала от KBH₄ (ХС = -38 м.д.) и появление сигнала от NaBH₄ (ХС = -42 м.д.). Сигнал от NaBH₄, заметный только при 563 К, практически исчезает в реакционных продуктах, полученных при более высокой температуре отжига. Что же касается KBF₄ и NaBF₄, то разница ХС их сигналов мала, поэтому наблюдается общий сигнал при -1.4 м.д. Наиболее интенсивный сигнал от аниона B₁₂H₁₂²⁻ с ХС -15.7 м.д., был получен при температуре отжига 648 К для C2. Сигнал в области -29.4 м.д., который просматривается на некоторых спектрах MAS ЯМР ¹¹B продуктов отжига смесей KBH₄-NaBF₄ относится к B₃H₈⁻ [142]. На основании вышеприведенных результатов физико-химических исследований можно сделать вывод, что первичным процессом в смесях KBH₄-NaBF₄ после плавления является обменная реакция с образованием новых смесей. И состав новых смесей определяется следующими уравнениями реакций:



Борогидрид натрия, образующийся в продуктах отжига C1 (уравнение (3.29)) может далее взаимодействовать либо с KBF₄, либо с NaBF₄. В первом варианте (смесь NaBH₄-KBF₄) идет образование K₂B₁₂H₁₂ с участием как тетрагидроборатного, так тетрафтороборатного компонента. Во втором варианте (смесь NaBH₄-NaBF₄) формируется Na₂B₁₂H₁₂ и только за счет тетрагидроборатного компонента. Об этом говорят данные по выходу (см.

таблицу 3.3), полученные при пиролизе смесей $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ на укрупненной лабораторной установке.

При эквимольном соотношении (смесь С2) в результате обменного взаимодействия получается смесь $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ (уравнение (3.30)), и при ее последующем пиролизе образуется $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ с участием бора тетрафтороборатного компонента (см. уравнение (3.25)).

При пиролизе смеси С3 часть $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ образуется с участием сформировавшейся в результате обмена новой смеси $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$. После этого остается смесь $\text{KBF}_4\text{--}2\text{KBH}_4$ (уравнение (3.31)). По существу, дальнейшее разложение KBH_4 прекращается до температуры 703 К, которая установлена для смесей $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ [125]. Подтверждение этому следует из сравнения ИК-спектров С1 и С3 (рисунок 3.16), отожженных при 583 К. В продуктах отжига смеси С1 тетрагидроборат не обнаружен [133]. В то же время в интервале

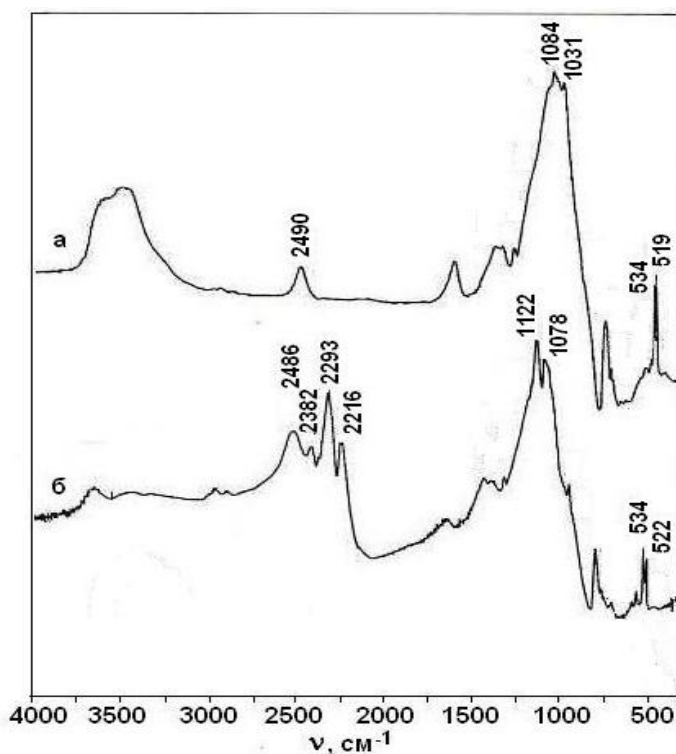


Рисунок 3.16 – ИК-спектры поглощения продуктов отжига смесей С1 при 583(а), С3 при 583 (б)

$2480\text{--}2490\text{ см}^{-1}$ наблюдается полоса, которая относится к валентному колебанию связи В–Н в анионе $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [60, 61]. В продукте отжига смеси С3 при 583 К содержится заметная доля тетрагидробората (полосы поглощения

1122, 2224, 2294 и 2386 см^{-1}) [152] и незначительная доля додекагидро-клозо-додекабората. На процессе пиролиза смесей, в которых соотношение KBH_4 к NaBF_4 больше чем 1:1 это должно было отразиться новым увеличением скорости выделения газа при температуре выше 703 К, что и подтверждают эксперименты по пиролизу $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ (2:1) (см. таблицу 2.1, смесь 8). После весьма бурного выделения газа при 593–603 К было отмечено резкое падение скорости газовыделения. При достижении температуры 648 К выделение газа практически не наблюдалось в течение 1 ч, оно интенсивно возобновилось только выше 703 К. И эта интенсивность тем заметнее, чем больше соотношение тетрагидробората к тетрафтороборату.

Таким образом, в смесях $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ пиролиз может идти как с вовлечением, так и без вовлечения тетрафтороборатного компонента в построение структуры аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$.

Данные, полученные в результате исследования смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ [133], не являются неожиданными, как может показаться на первый взгляд. Если проанализировать поведение тетрагидроборатов щелочных металлов в присутствии тетрафтороборатов металлов той же самой группы, то их термическая устойчивость зависит от того, какой именно тетрафтороборат использовали. Так, смеси $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ начинают разлагаться при температуре около 563 К [36], что на 176 К ниже температуры разложения чистого NaBH_4 . При замене NaBF_4 на LiBF_4 падение температуры разложения NaBH_4 более значительно, до 448 К [163]. То же относится и к устойчивости KBH_4 . В смесях $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ разложение начинается при температуре около 703 К [125]. При замене KBF_4 на LiBF_4 температура разложения KBH_4 снижается до 408 К [163]. Еще заметней снижение термической устойчивости CsBH_4 в смесях с LiBF_4 . Так, чистый тетрагидроборат цезия разлагается при 933 К, а его смесь с тетрафтороборатом лития при 403 К [163].

На основании результатов исследования смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ можно сделать вывод, что и в смесях $\text{MBH}_4\text{--LiBF}_4$ (М – Na, K, Cs) первичной реакцией является обменное взаимодействие между их компонентами с образованием

самого неустойчивого из тетрагидроборатов – LiBH_4 , температура разложения которого составляет около 653 К [93]. Однако в данных смесях она еще ниже, чем у чистого LiBH_4 . Это происходит, возможно, из-за образования каких-то промежуточных неустойчивых кристаллических структур со смешанными анионной и катионной подрешетками по аналогии со смесями $\text{KBH}_4\text{--KBf}_4$ и $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$, в которых предполагается формирование фторгидроборатных анионов $\text{BH}_x\text{F}_{4-x}^-$ [35, 36]. Но доказательство этого является, на наш взгляд, очень сложной экспериментальной задачей из-за чрезвычайно высокой гигроскопичности LiBH_4 .

В работе [125] компоненты смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ были взяты в мольных соотношениях, в которых количество тетрагидробората выше, чем тетрафторобората. Поэтому синтез при прохождении обмена (см. уравнение (3.31)) должен был идти не только в смеси $\text{NaBH}_4\text{--KBf}_4$. И в результате выходы целевого продукта по бору не превысили 78,3 %. Таким образом, исходя из уравнения (3.30), для смеси $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ оптимальным является соотношение 1:1. И поскольку наиболее достоверным подтверждением тех или иных закономерностей пиролиза является выход додекагидро-*клозо*-додекаборатов, нами был проведен синтез $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ пиролизом смеси $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$, в которой компоненты взяты в эквимольном соотношении (таблица 3.4). Однако, в результате проведенных лабораторных синтезов пиролизом смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ (таблица 3.4) достичь выходов целевого соединения более 78,3 масс. % не удалось, также как в работе [125]. Но здесь точно установлено, что синтез при пиролизе смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ проходил по механизму с участием бора тетрафтороборатного компонента в формировании аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. На это указывает величина выхода $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ с учетом степени разложения тетрагидробората (таблица 3.4). Хотя формирование аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ из бора тетрафторобората здесь идет в гораздо меньшей степени, чем в смесях $\text{NaBH}_4\text{--KBf}_4$ (см. таблицу 3.2). Это скорее всего обусловлено тем, что в процессе пиролиза эквимольной смеси $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ имеет место неполное прохождение

Таблица 3.4 – Условия и результаты пиролиза смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$

№ син-теза	Исходная смесь			Синтез		Продукт пиролиза					
	*m (KBH_4), г	соотно- шение KBH_4 : NaBF_4	m смеси, г	T_{max} , К	τ , ч при T_{max}	m, г	содер- жание KBH_4 , масс. %	степень разло- жения KBH_4 , %	содержа- ние $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, масс. %	выход по В, % (без учета степени разложения KBH_4)	выход по В, % (с учетом степени разложе- ния KBH_4)
1	34,3	1:1	105,4	773	0,17	104,2	2,2	96,4	9,5	66,6	69,1
2	45,0	1:1	138,2	733	0,53	135,7	3,4	89,8	9,2	64,0	71,3
3	40,0	1:1	122,6	753	1,55	120,7	2,9	91,2	10,3	71,4	78,8
4	45,0	1:1	138,2	753	1,8	135,5	2,9	91,3	10,6	73,4	80,4
5	45,0	1:1	137,7	723	6,0	135,5	1,35	95,9	10,6	74,0	77,2
6	45,0	1:1	137,7	753	6,0	135,5	0,6	98,2	11	75,7	79,4

обменных процессов с образованием $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$. Соответственно, реакция пиролиза смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ будет проходить по механизму без участия бора тетрафтороборатного компонента в формировании $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ значительней, чем при пиролизе смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$.

Выход синтезированного вещества зависит, в основном, от времени синтеза при конечной температуре. Если сравнить выход во всех 6 синтезах (таблица 3.4), то лучшие результаты (5 и 6-й) получены при более длительных процессах. Разница в конечной температуре значительного влияния не оказала. В то время как выходы в 3 и 4-ом синтезах, тоже проведенных при 753 К, получились несколько ниже из-за слишком малого времени процесса при T_{max} (около 10% борогидрида не разложилось). Самые низкие выходы достигнуты в 1 в 2-ом синтезах. Причем в 1-ом при температуре процесса 773 К хотя и повысилась степень разложения тетрагидробората по сравнению с остальными, но летучие компоненты не прореагировали до целевого соединения, а ушли из зоны реакции. Во 2-ом синтезе низкий выход обусловлен невысокой температурой и слишком коротким временем процесса при T_{max} .

Таким образом, оптимальные условия проведения синтеза $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ из смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ при соотношении 1:1 таковы: температура не выше 753 К, продолжительность реакции порядка 6 ч.

3.3 Исследование продуктов пиролиза смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$, $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$

Исследование продуктов пиролиза в этанольных растворах позволило получить дополнительные сведения о процессах пиролиза (таблица 3.5). Было установлено, что содержание аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ в растворе зависело от качественного состава исходной смеси. В первых двух опытах концентрация аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ на два порядка выше, чем в остальных. Следовательно, при термическом разложении $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ образуется только

$K_2B_{12}H_{12}$, который не растворим в EtOH (растворимость $\sim 4,6 \cdot 10^{-5}$ г/100 г), в отличие от $Na_2B_{12}H_{12}$ (растворимость $\sim 6,4$ г/100г). Это еще раз подтверждает, что

Таблица 3.5 – Содержание $B_{12}H_{12}^{2-}$ в этанольных экстрактах продуктов пиролиза

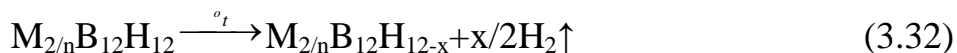
№	Смесь, из которой получен продукт реакции	Мольное соотношение	m ($B_{12}H_{12}^{2-}$ в навеске), г	m ($B_{12}H_{12}^{2-}$ в 50 мл экстракта), г	C ($B_{12}H_{12}^{2-}$), г/мл
1	NaBH ₄ –NaBF ₄	1,86:1	3,8	1,4	$2,8 \cdot 10^{-2}$
2		1,86:1	4,0	1,7	$3,4 \cdot 10^{-2}$
3	NaBH ₄ –KBF ₄	1,84:1	4,4	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
4		2,45:1	4,8	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
5	KBH ₄ –NaBF ₄	1:1	2,2	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
6		1:1	2,5	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$

Примечание. Методика эксперимента приведена в разделе 2.2.5

установленный нами механизм пиролиза смесей NaBH₄–KBF₄ и KBH₄–NaBF₄ является верным. И еще указывает на то, что хотя в смесях KBH₄–NaBF₄ и происходит обмен, далее процесс синтеза соли аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ проходит в смесях NaBH₄–KBF₄ и KBH₄–KBF₄, но не в NaBH₄–NaBF₄.

Из работ [105–108, 111, 112] по исследованию пиролиза чистых $M(BH_4)_n$ (M –Li, Mg) известно, что образцы, полученные при 573 К, содержат соли анионов BH_4^- , $B_2H_6^{2-}$, $B_5H_9^{2-}$, $B_5H_8^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$, в то время как при 673–873 К в них идентифицированы только первый и последний. Спектр MAS ЯМР ^{11}B продуктов пиролиза KBH₄, полученных при повышенной температуре [115], представляет собой пик, более широкий, чем у чистого $K_2B_{12}H_{12}$, с ХС –12 м.д., а не –15 м.д. Согласно исследованиям [62, 66, 105–107, 115] это вызвано частичным

дегидрированием солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ с сохранением борного остова B_{12} . Авторы считают, что при разложении солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ сначала образуются Н-дефицитные субстехиометрические соединения $M_{2/n}B_{12}H_{12-x}$ (с неустановленной структурной симметрией):



При дальнейшем повышении температуры идет образование нерастворимых полимеров и, затем полное разложение до боридов, водорода и элементарного бора, хотя $M_2B_{12}H_{12}$ (M– Na, K) термически весьма устойчивы [115] и при таких температурах синтеза (см. таблицы 3.2–3.4) их распад происходить не должен.

Известно [104–107], что температура начала разложения $Li_2B_{12}H_{12}$, образующегося в процессе пиролиза $LiBH_4$ (*in situ*), более высокая (500 °С), чем у предварительно полученного (*ex situ*) (выше 250 °С). В то время как температура полного разложения более высокая у *ex situ*, чем у *in situ* (650–700 °С и 600 °С, соответственно). В первом случае это связано с кинетикой, т.е. с тем, что пиролиз $LiBH_4$ (с образованием $Li_2B_{12}H_{12}$) начинается при более высокой температуре, чем пиролиз додекагидро-κлозо-додекабората лития, предварительно полученного. Второй случай объясняется тем, что гидриды могут дестабилизировать соли аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. Причем это возможно и при наличии гидридов в составе исходных смесей, таких как $M(BH_4)_n-MH_n$ [10–19] и $M_{2/n}B_{12}H_{12}-MH_n$ (M–Li, Na, K, Mg, Ca,) [114,164, 165], так и при их образовании уже в процессе пиролиза чистых $M(BH_4)_n$ [105, 108, 111, 112, 114]. Таким образом, выход солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ получается выше (см. таблицы 3.2–3.4), чем при пиролизе KBH_4 в присутствии SiO_2 в атмосфере азота [50], по-видимому, не только вследствие более низких температур процесса. Вторая причина может заключаться в том, что при пиролизе $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 образующиеся гидриды связываются тетрафтороборатами. Так, самый низкий выход, достигнутый при небольшом избытке KBF_4 (см. таблицу 3.2, 2-ой синтез), близок к полученному авторами работы (47%) [50]. Кроме того, следует

отметить, что спектры MAS ЯМР ^{11}B всех продуктов пиролиза (см. таблицы 3.2–3.4) идентичны представленным на рисунках 3.17 и 3.18. В них один из сигналов

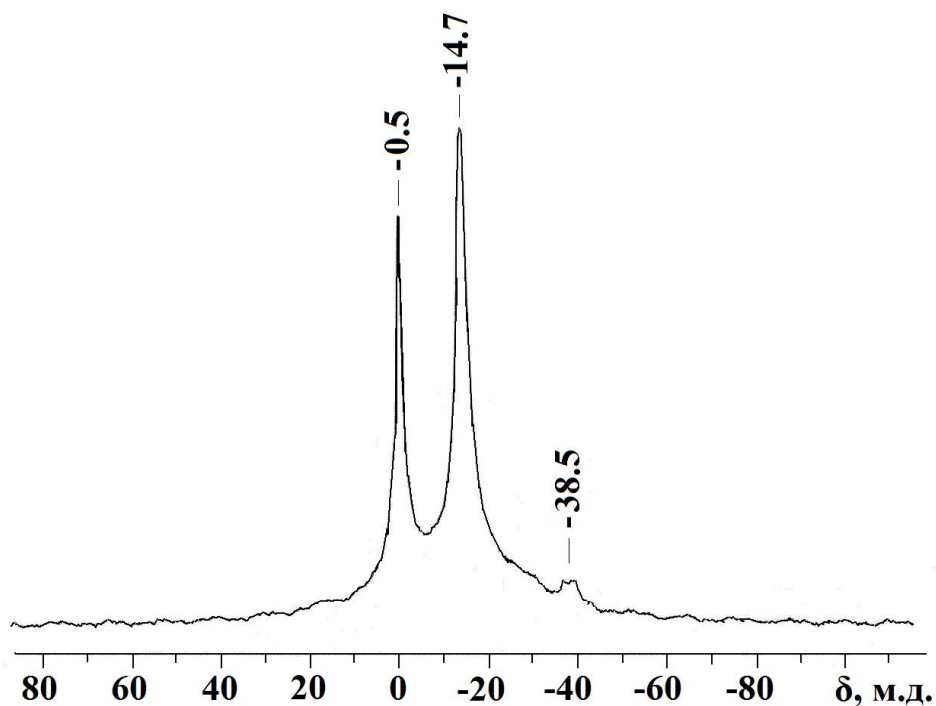


Рисунок 3.17 – Спектр MAS ЯМР ^{11}B продукта пиролиза смеси $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$

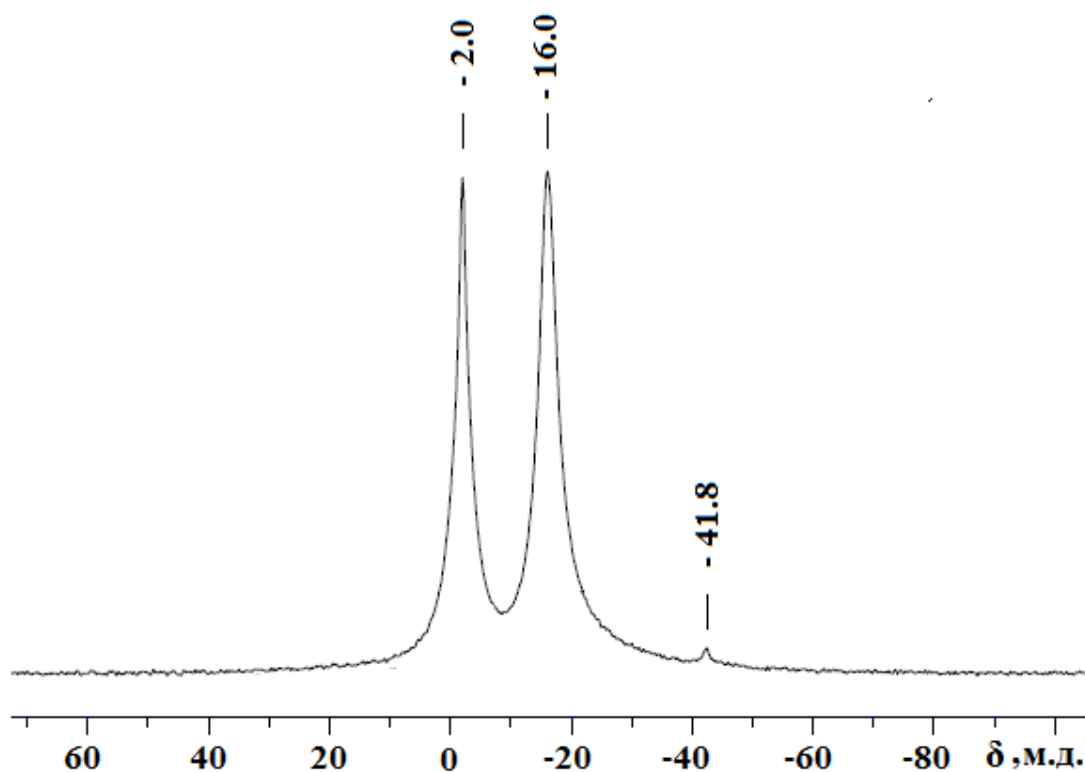


Рисунок 3.18 – Спектр MAS ЯМР ^{11}B продукта пиролиза смеси $\text{NaBH}_4\text{-NaBF}_4$

характерен для солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ (ХС ~ -15 м.д. [108, 140]). В то время как $M_2B_{12}H_{12-x}$, по мнению авторов [105–107, 115], дают широкий сигнал при -12 м.д. Также, по данным MAS ЯМР ^{11}B , в продуктах пиролиза в значительных количествах содержатся тетрафторобораты (ХС = -0.5 , -2.0 м.д.) и некоторые количества неразложившихся тетрагидроборатов (ХС = -38.6 , -41.8 м.д.) [115, 154].

В способах получения полиэдрических борогидридных соединений по реакции диборана с $NaBH_4$ процесс проводят в среде растворителей при умеренных температурах (до 463 К) [61]. Роль растворителя сводится не только к улучшению контакта между реагирующими соединениями и устранению перегрева реакционной среды. Как предполагают авторы [50], растворители активно участвуют в процессе синтеза, образуя комплексы с промежуточными борогидридными соединениями. Это препятствует их дальнейшей достройке до самого устойчивого аниона – $B_{12}H_{12}^{2-}$. Известно, что при температуре выше 423 К проходит образование полиэдрических борогидридных анионов из твердых октагидротриборатов [51, 69, 70, 73, 82]. Для этих процессов характерно формирование *клозо*-гидроборатных анионов $B_9H_9^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. Но поскольку температура довольно высокая, то образовывались, в основном, соли додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона. Однако в некоторых случаях эти соли присутствуют в продуктах пиролиза лишь в незначительном количестве. Это можно объяснить, тем, что достройка низших *клозо*-гидроборатных анионов до $B_{12}H_{12}^{2-}$ не может быть осуществлена только анионами BH_4^- (образующимися в процессе пиролиза солей аниона $B_3H_8^-$), по крайней мере, при вышеназванных условиях.

Если с этой точки зрения проанализировать условия формирования полиэдрических борогидридных анионов при пиролизе смесей $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 , то выход низших представителей борогидридных *клозо*-анионов должен быть незначительным. Во-первых, в процессе не участвуют растворители, которые могли бы выводить из зоны реакции промежуточные

борогидриды в виде инертных комплексов или нерастворимых солей. Во-вторых, взаимодействие в рассматриваемых смесях начинается в расплавах при высоких температурах. Так, нами были обнаружены лишь октагидротрибораты и только в начале процесса, а *клозо*-бораты, кроме солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, не идентифицированы ни в одном из экспериментов. Как известно, при пиролизе солей аниона $B_3H_8^-$ образуются именно *клозо*-бораты [51, 69, 70, 73, 82]. Причем в смесях $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 процесс не останавливается на низших *клозо*-боратах. При температуре выше 563 К они если и образуются, то идет их достройка до $B_{12}H_{12}^{2-}$, но не при участии BH_4^- , а путем BH_x -конденсации с дибораном. Только в самом конце синтеза с полным истощением исходной смеси по MBH_4 (M–Na, K) и прекращением его разложения с выделением борана из-за нехватки MBF_4 (M–Na, K) заблокированного побочными продуктами синтеза, могло произойти сохранение “недостроенных” низших полиэдрических анионов, в том числе *клозо*-гидроборатных. Хотя этот недостаток присущ всем гетерофазным процессам. И он устраняется (в наших синтезах) введением в реакционную смесь большого избытка тетрафторбората. Это продлевает прохождение реакции в расплаве и способствует практически полной “переработке” более дорогого компонента. Также следует отметить, что пиролиз смесей $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 завершается при умеренных температурах (см. таблицы 3.2–3.4), а разложение $Na_2B_{12}H_{12}$ и $K_2B_{12}H_{12}$ начинается при 600 и 625 °С [115]. К тому же образующиеся высокоактивные гидриды, вызывающие дестабилизацию целевых соединений, связываются тетрафторборатами. Это делает маловероятным распад $B_{12}H_{12}^{2-}$ до дефицитных анионов и тем более образование полимеров.

ГЛАВА 4 Выделение соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ из продуктов пиролиза смесей $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$ и KBH_4-NaBF_4

Для выделения соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ из продуктов пиролиза смесей $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 нами применялось водное выщелачивание (см. 2.2.6). В полученных растворах, согласно данным ЯМР ^{11}B , содержались соли аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ и (ХС = -13.9 м.д.), тетрафторбораты (ХС = -0.2 м.д.) и продукты их гидролиза (ХС = 1.7, 2 м.д.) (рисунок. 4.1) [166, 167]. Сигналы ЯМР ^{11}B анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{11}H_{14}^-$ и неустойчивых в кислой среде $B_6H_6^{2-}$ и $B_9H_9^{2-}$ здесь отсутствуют [143–146]. Наличие MBH_4 (M – Na, K) тоже не было обнаружено, так как они полностью гидролизовались до тетраборатов (ХС = 8.2) в ходе выщелачивания.

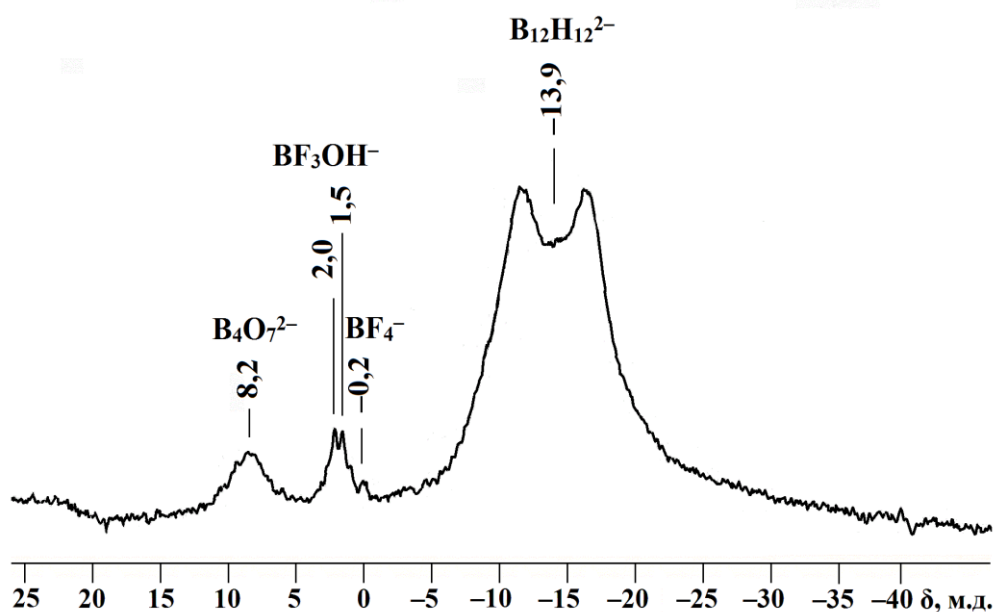


Рисунок 4.1 – Спектр ЯМР ^{11}B раствора выщелачивания продукта пиролиза

Типичный спектр ЯМР ^{19}F растворов выщелачивания продуктов пиролиза смесей $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 представлен на рисунке 4.2. Согласно полученным данным, в растворах, кроме BF_4^- (ХС=15.1 м.д.), находились также продукты его гидролиза и пиролиза: $[BF_3OH]^-$ (ХС=22.0 м.д.), $[BF_2(OH)_2]^-$ (ХС= 28.8 м.д.) и $[BF(OH)_3]^- + F^-$ (ХС=45.9 м.д.) [168]. Принимая во

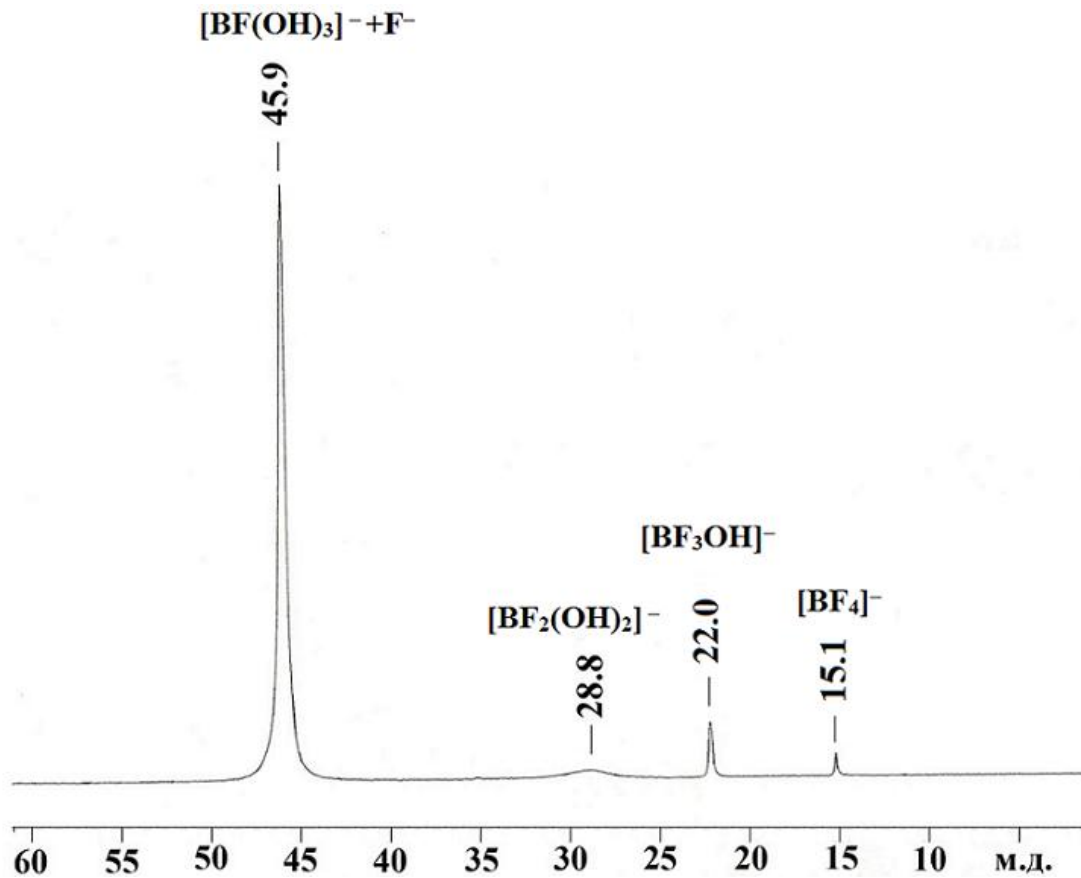


Рисунок 4.2 – Спектр ЯМР ^{19}F раствора выщелачивания продукта пиролиза

внимание сложные составы полученных водных растворов, ранее нами были разработаны “кальциевая” [129, 169] и хитозановая [170, 171] схемы выделения соединений аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ из продуктов пиролиза. Выделение соединений по этим схемам хотя и позволяет добиться чистоты продуктов не менее 98%, но в первом случае [169] является довольно сложным процессом и занимает длительное время. Что касается второй схемы [170,171], то выделение здесь происходит по замкнутому циклу и уже в начале процесса (рисунок 4.3). Однако хитозан гораздо менее доступен, чем CaO . Нам удалось разработать универсальную схему выделения основной части (~80–85%) целевого продукта (рисунок 4.4). В результате смешивания продуктов пиролиза с водой в раствор практически полностью переходят остаточные тетрагидробораты, KF (если он присутствует) и целевые соединения. Фторид натрия и KBF_4 обладают довольно низкой растворимостью (4,1 г/100 г и 0,44 г/100 г, соответственно) [156] и в основном остаются в твердой фазе. Тетрафтороборат натрия намного лучше

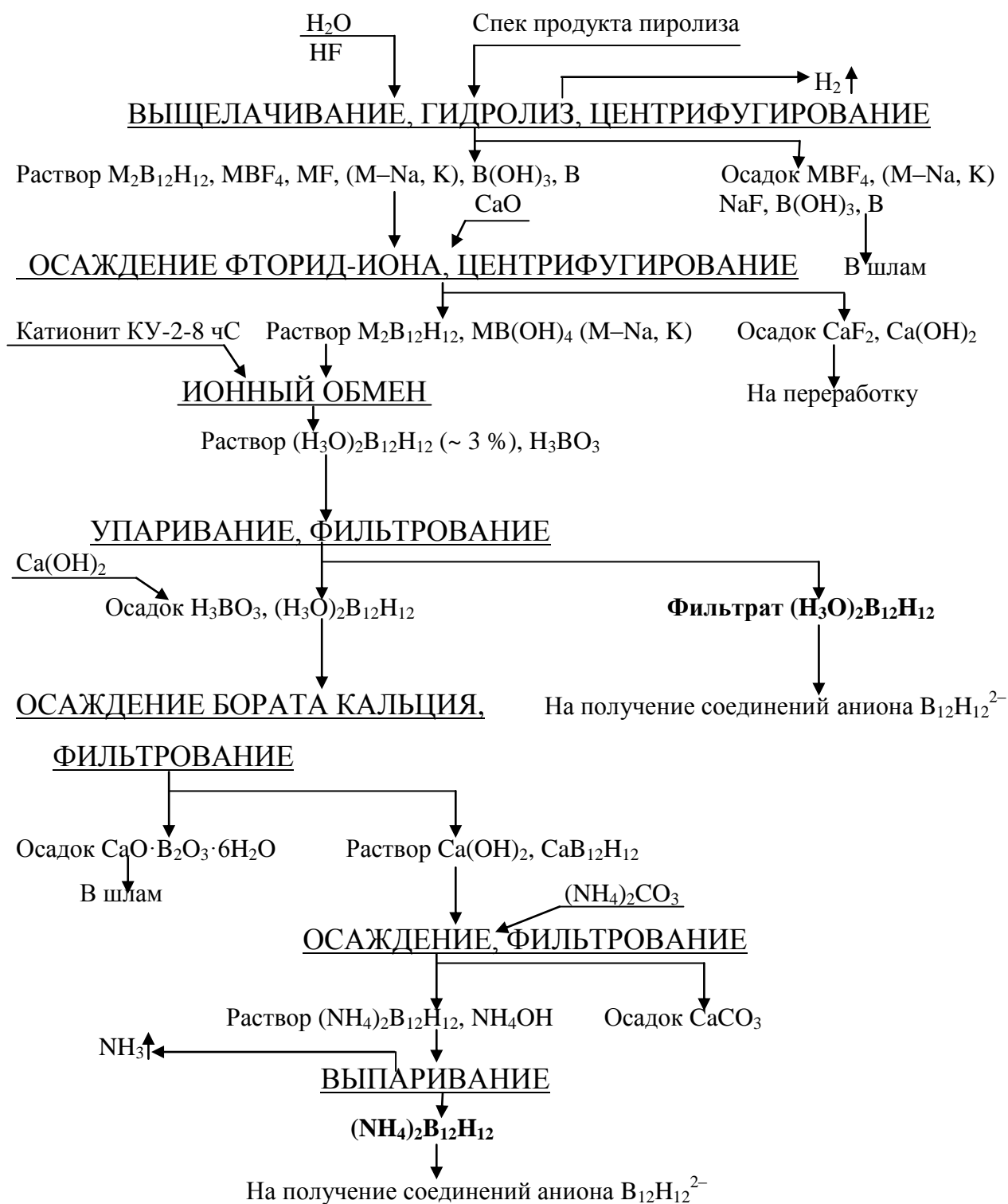


Рисунок 4.3 – Универсальная схема выделения соединений аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$

растворим (105,5 г/100 г) и при выщелачивании должен был бы перейти в водный раствор. Но эта соль показала неожиданно низкую растворимость. Так, по данным ЯМР-исследований продуктов пиролиза смеси $\text{NaBH}_4-\text{NaBF}_4$,

содержание тетрафторбората в твердом продукте (см. рисунок 3.18) ~ 20 раз выше, чем в растворе, полученном в результате его выщелачивания (рисунок 4.1). Данные РФА (рисунок 4.4) и ИК тоже подтверждают, что тетрафторборат натрия является компонентом твердых остатков после выщелачивания. Как известно,

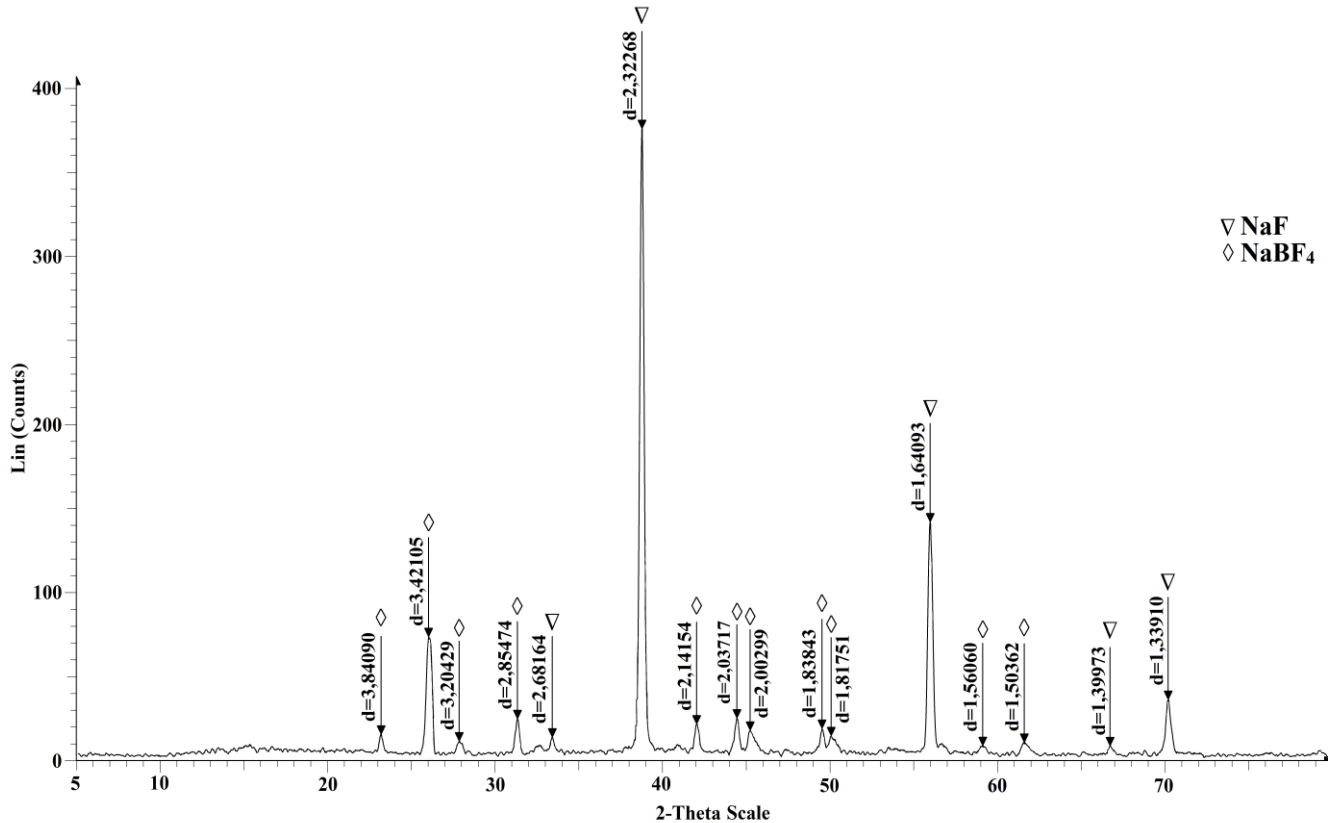


Рисунок 4.4 – Рентгенограмма твердого остатка продукта пиролиза после выщелачивания (смесь NaBH_4 – NaBF_4)

растворимость одного электролита может снижаться под действием другого при наличии одноименных ионов в этих соединениях, как было показано в работах [172–174], т.е. происходит процесс высаливания. И, похоже, что и наш целевой $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ аналогичным образом высаливает хорошо растворимый NaBF_4 и большая его часть остается в осадке, который удаляется при центрифугировании.

Остаточные тетрагидробораты сначала активно гидролизуются с бурным газовыделением. По мере разложения происходит повышение pH, и гидролиз замедляется, так как MBH_4 (M – Na, K) устойчивы в щелочной среде [93, 152].

Поскольку количества остаточных тетрагидроборатов в продуктах пиролиза разнятся (см. таблицы 3.2–3.4), то и pH растворов может колебаться от 6,9 до 11.

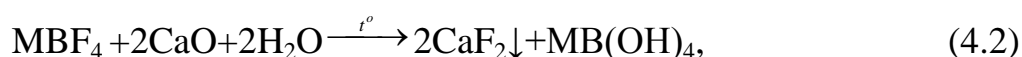
От присутствия тетрагидроборатов нужно полностью избавиться, иначе они будут разлагаться уже при пропускании центрифугатов через катионообменную колонку, вызывая дополнительный расход катионита и его расслоение при газовой выделении. Поэтому растворы обязательно сначала подкисляли плавиковой кислотой до $\text{pH} \approx 3$ для полного разложения MBH_4 ($\text{M} - \text{Na}, \text{K}$) до H_3BO_3 [152].

Также нам необходимо было полностью освободиться от фторид-иона и утилизировать его. Поэтому после удаления центрифугированием малорастворимых примесей ($\sim 60\%$ от исходной массы) в полученные растворы добавляли оксид кальция по разработанной нами схеме, связывая F^- согласно уравнению реакции:



где $\text{M} - \text{Na}, \text{K}$.

На этой же стадии в условиях сильнощелочной среды ($\text{pH} 12,5$) в результате разогрева (при “гашении” CaO и дополнительном подогреве) происходит гидролиз остаточного аниона BF_4^- [175] до $\text{B}(\text{OH})_4^-$, суммарно выраженный уравнением:



где $\text{M} - \text{Na}, \text{K}$.

Помимо аниона BF_4^- , в $\text{B}(\text{OH})_4^-$ переходят $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$, $[\text{BF}_2(\text{OH})_2]^-$ и $[\text{BF}(\text{OH})_3]^-$ (рисунок 4.5). Нами было установлено, что при нагревании раствора продуктов выщелачивания с суспензией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в течение 2 ч при температуре выше 100°C и $\text{pH} 12,5$ целевой анион $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, в отличие от BF_4^- , изменений не претерпевает (рисунок 4.5). Разложению аниона BF_4^- также способствует и каталитическое действие катионов Ca^{2+} [176].

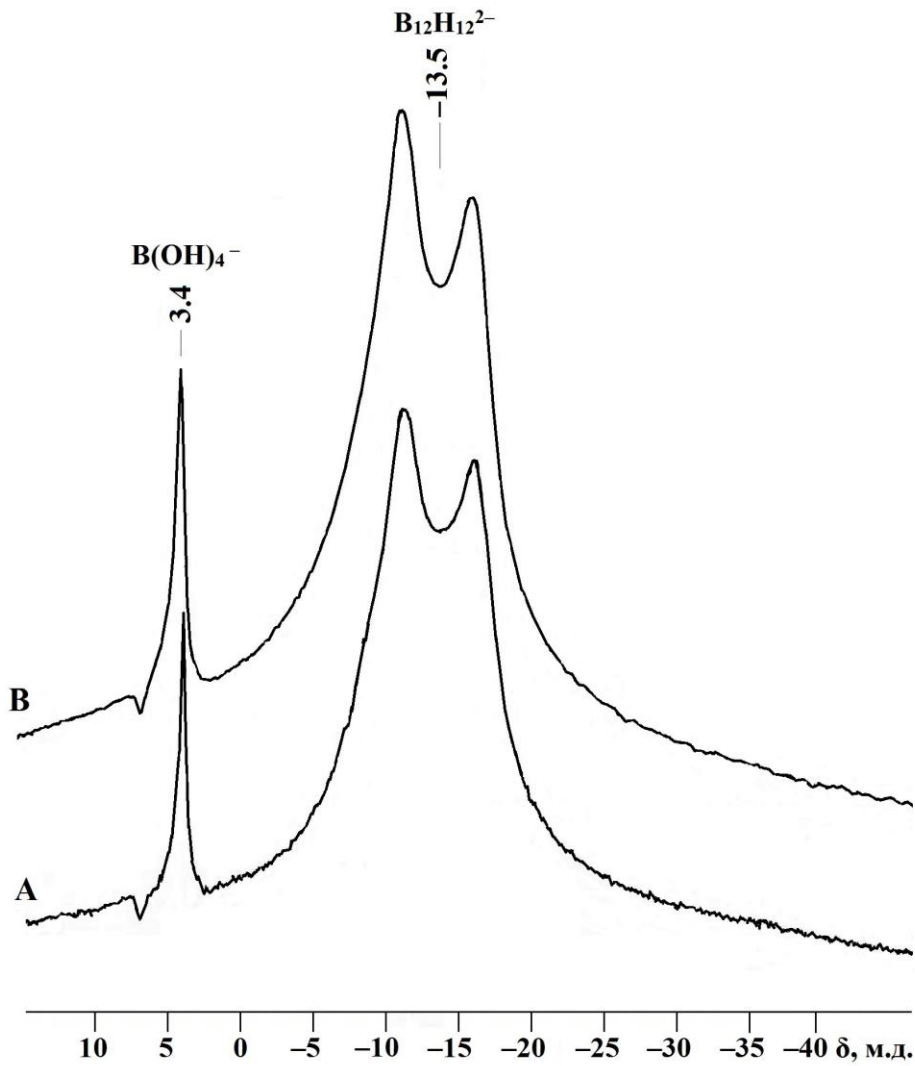


Рисунок 4.5 – Спектр ЯМР ^{11}B (25,7 МГц) водного раствора продукта пиролиза после добавления CaO (А) и кипячения (В)

Без нагревания гидролиз тетрафтороборатов идет очень медленно, и через десять дней в таком растворе еще могут присутствовать продукты их неполного гидролиза ($\text{XC}=1.8$ м.д.), которые затем попадают в выходящую из катионно-обменной колонки кислоту $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (рисунок 4.6). Таким образом, в полученной $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ($\text{XC}= -14.1$ м.д.), помимо H_3BO_3 ($\text{XC}= 20.7$ м.д.) [166], в итоге будет содержаться примесь F^- и гидроксофтороборатов [168], из-за чего потребуется повторная очистка.

Предлагаемый нами способ не только предусматривает выделение соединений аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ из продуктов пиролиза, но имеет еще одно практическое значение. Так, фторид кальция, получаемый здесь в качестве

побочного продукта, представляет промышленный интерес, поскольку он применяется в качестве базового сырья для получения фтора и его соединений.

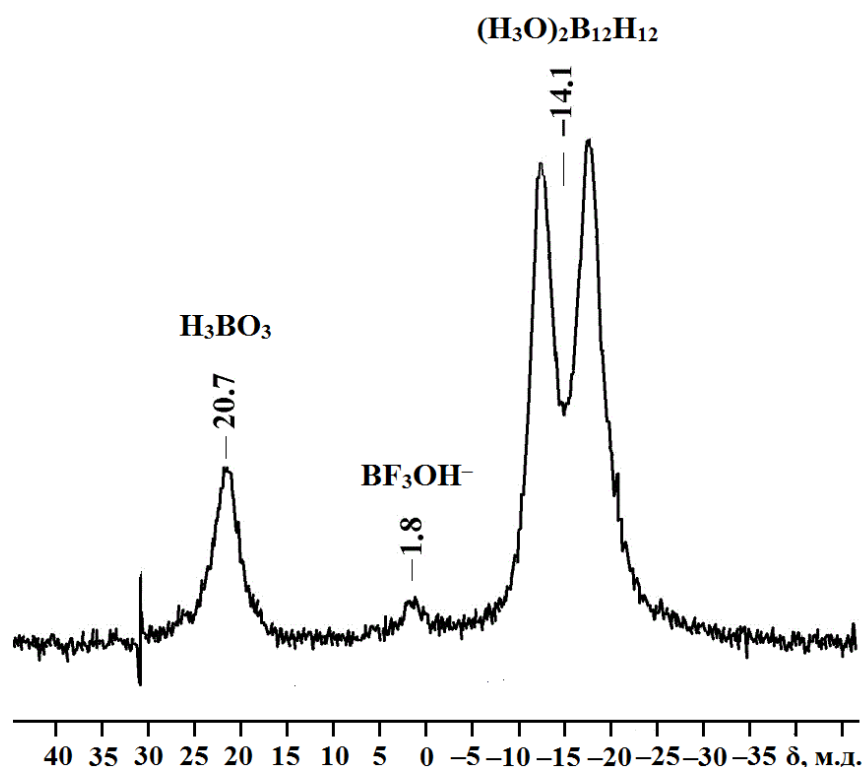


Рисунок 4.6 – Спектр ЯМР ^{11}B (25,7 МГц) раствора $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ с примесью H_3BO_3 при неполном разложении тетрафторборатов

Что же касается элементарного бора, образующегося в тонкодисперсном виде, (если температура синтеза была ниже 773 К), то он частично переходит в центрифугаты, а частью задерживается на осадках KBF_4 , NaF и NaBF_4 после первого центрифугирования. На это указывает тот факт, что все осадки окрашены в серый цвет, как и продукты реакций. Более существенно задержка бора идет на высокоразвитой поверхности $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поскольку растворы после обработки CaO заметно осветляются, меняя цвет с бурого на желтый. Сами же осадки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaF_2 окрашены в серый цвет, как и те, что образовались при выщелачивании продуктов пиролиза.

Далее, при пропускании центрифугатов через катионообменную колонку, происходит нейтрализация MOH ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$), а также перевод $\text{MB}(\text{OH})_4$ и $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в H_3BO_3 и $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. Пропускание проводится повторно, если концентрация катионов Na^+ и K^+ в растворе, выходящем из колонки,

превышает 100 мкг/мл. Одновременно на катионите идет разложение образовавшихся карбонатов. В нижней части колонки борная кислота выпадает в осадок и частично задерживается катионитом. На выходе образуются растворы, содержащие только смесь $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и H_3BO_3 .

Полученный элюат затем упаривали на воздухе до концентрации 150 г/л в пересчете на $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ при $\sim 40^\circ\text{C}$, а затем охлаждали до 20°C . При этом происходило выпадение всей примесной H_3BO_3 в осадок. На это указывает отсутствие сигнала ЯМР ^{11}B от борной кислоты в полученном растворе (рисунок 4.7). Следовательно, чтобы получить $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ с высокой степенью чистоты, примесную борную кислоту можно просто высолить из раствора повышением концентрации целевого соединения [124], что позволяет нам избавиться H_3BO_3 в основной части целевого продукта ($\sim 80\text{--}85\%$) без перевода примеси в малорастворимый борат кальция, долгой и сложной операции [169]. Чистота полученного соединения здесь достигает 99,0 масс. %.

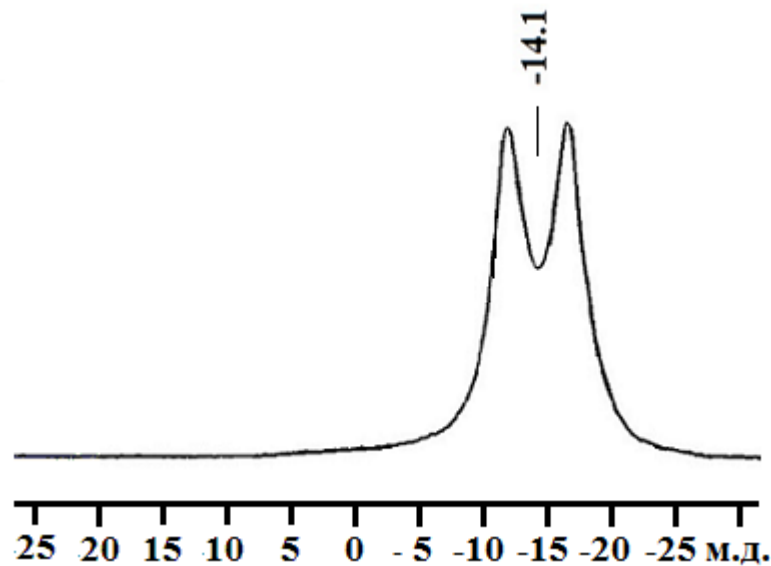
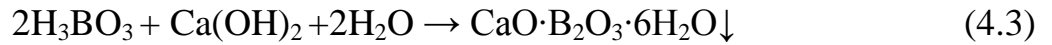


Рисунок 4.7 – Спектр ЯМР ^{11}B (25,7 МГц) конечного продукта

Поскольку осадок борной кислоты, отделенный от концентрированного раствора $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, содержит $\sim 15\text{--}20\%$ целевого продукта, его доизвлекали промыванием осадка водой. Для извлечения $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ из промывного фильтрата в кислый раствор добавляли CaO или $\text{Ca}(\text{OH})_2$, переводя H_3BO_3 в малорастворимый борат кальция состава $\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [172]:



Сама $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ при этом переходит в кальциевую соль. После отделения осадка бората и гидроксида кальция фильтрованием получали раствор додекагидро-*клозо*-додекабората кальция, который упаривали досуха до $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Показано, что основными примесями в растворе и целевом $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, является борат кальция (рисунок 4.8) и гидроксид кальция, которые остаются в фильтрате из-за их остаточной растворимости.

Как было установлено [169], в ходе выпаривания эти примеси могут взаимодействовать с углекислым газом до борной кислоты и менее растворимого, чем этот борат, карбоната кальция согласно следующему уравнению реакции [172]:

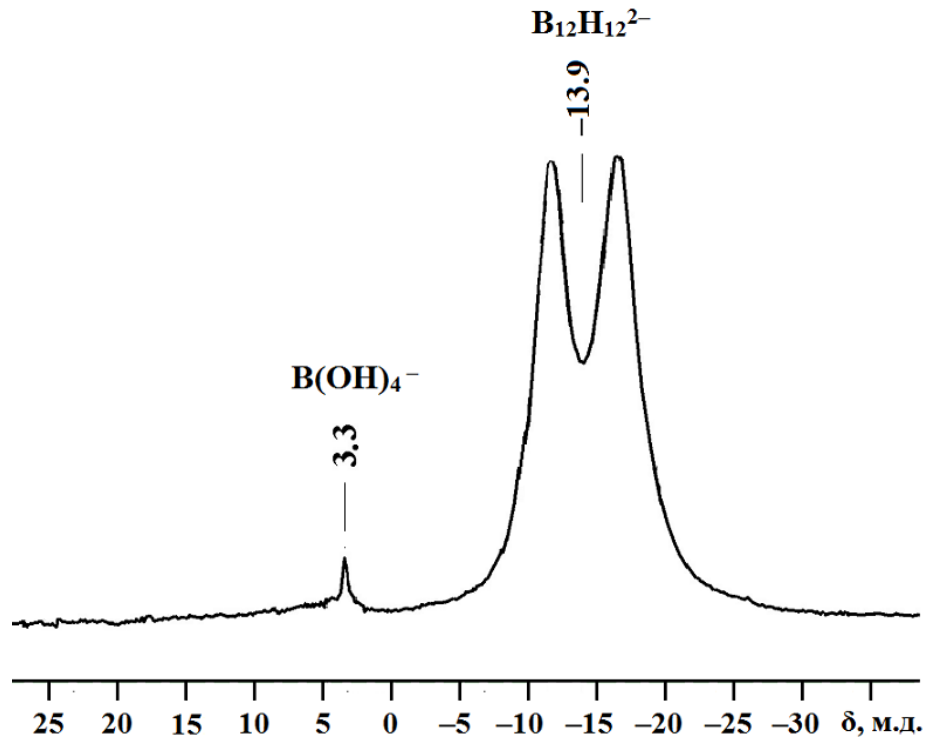
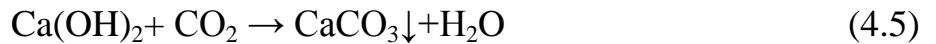
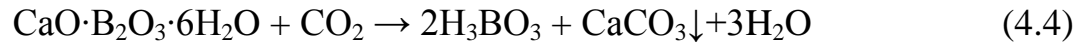


Рисунок 4.8 – Спектр ЯМР ^{11}B (25,7 МГц) раствора, полученного при постепенном добавлении CaO к $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и охлаждении

Поэтому, чтобы получить $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 98%-ной чистоты, необходимо упаривание ее раствора вести в присутствии избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Также следует обратить внимание на то, что при добавлении CaO к раствору $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ идет его сильный разогрев, что может вызвать разложение целевого соединения (что происходит при $80\text{ }^\circ\text{C}$ [49]). Поэтому обработку проводили так, чтобы этого избежать, т.е. при постепенном добавлении CaO и охлаждении на водяной бане или при использовании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вместо оксида, и тогда анион $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ сохраняется (рисунок 4.8). В противном случае идет разрушение целевого продукта, что подтверждается данными ЯМР ^{11}B : в спектре (рисунок 4.9) наблюдается появление двух новых сигналов с ХС 20.5 и 25.1 м.д. от соединений неуставленного состава, не относящихся к боратам или замещенным производным аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [155, 162, 172]. Так что предпочтительней применять $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вместо CaO , хотя использование гидроксида кальция и приводит к разбавлению, а значит и к более долгому упариванию.

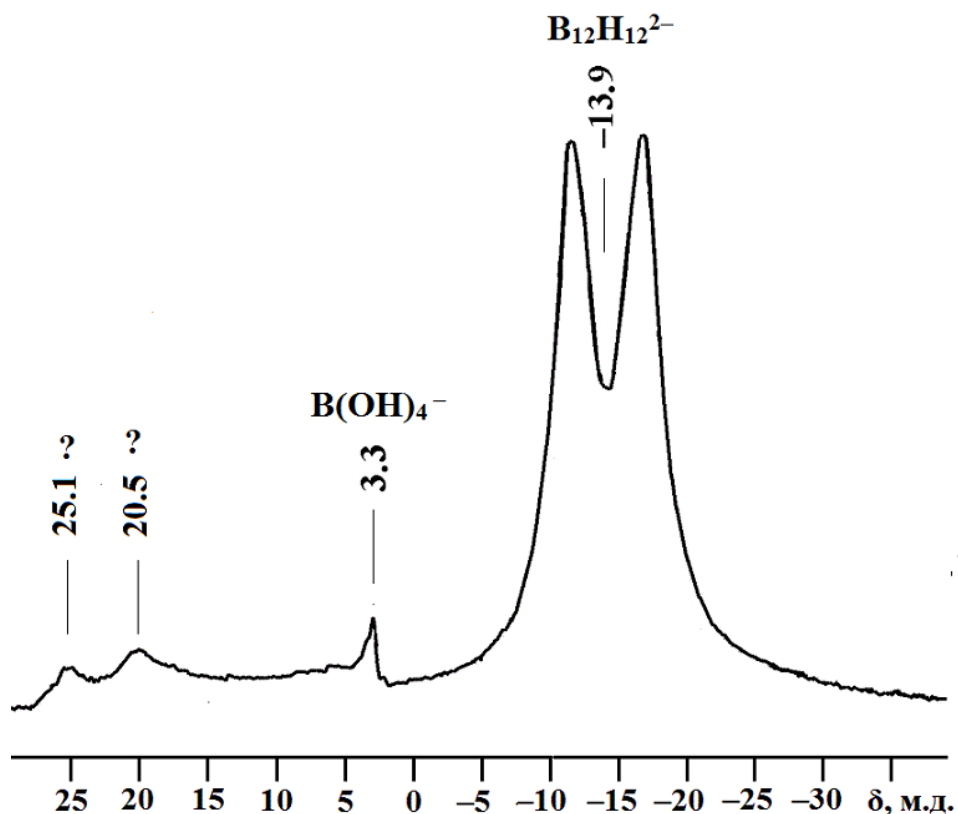
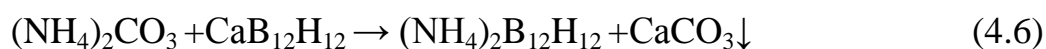


Рисунок 4.9– Спектр ЯМР ^{11}B (25,7 МГц) раствора, полученного при добавлении к $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ оксида кальция без охлаждения

Для устранения этого недостатка целесообразнее добавлять раствор $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ к суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В этом случае разогревание тоже будет происходить, но не такое сильное, как при гашении извести. Кроме того, как было показано выше, в щелочной среде анион $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ более устойчив, чем в кислой.

В другом варианте можно использовать раствор $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$, не выпаривая, для получения практически любого додекагидро-*клозо*-додекабората [169]. Например, для получения аммонийной соли в раствор $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$, насыщенный $\text{Ca}(\text{OH})_2$, добавляли избыток карбоната аммония (рисунок 4.3) и нагревали до 60–70°C, а образующийся карбонат кальция отделяли фильтрованием:



Полученный фильтрат или использовали для получения других додекагидро-*клозо*-додекаборатов или упаривали досуха до безводного $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. Это более предпочтительный вариант, т.к. он негигроскопичен и имеет более высокое, по сравнению с кристаллогидратом кальциевой соли, содержание додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона.

Таким образом, преимуществом разработанной универсальной схемы выделения додекагидро-*клозо*-додекаборатных соединений из продуктов пиролиза смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$, $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$, $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ является ее упрощение по сравнению с “кальциевой” [169] и доступность основного реагента (CaO) по сравнению с хитозановой [170, 171]. Преимущество заключается в исключении стадии получения щелочного раствора $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ и длительного процесса его переработки после проведения каждого синтеза (рисунок 4.3), а также в том, что позволяет получить целевой продукт более высокой чистоты.

ГЛАВА 5 Практические рекомендации по синтезу соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ с использованием смесей MBH_4-MBF_4 (M – Na, K)

При планировании синтезов соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ с использованием смесей MBH_4-MBF_4 (M–Na, K) нужно учитывать их преимущества или недостатки с нескольких точек зрения.

Если проводить стоимостную оценку рассматриваемых смесей, то наиболее предпочтительны смеси с участием $NaBH_4$ (таблица 5.1) т.к. он является исходным реагентом класса тетрагидроборатов [152]. Все остальные $M(BH_4)_n$, в том числе KBH_4 , как правило, получают исходя из него обменными реакциями, что делает их более дорогими. Вклад тетрафтороборатов в стоимость исходной смеси незначителен, т.к. они на два порядка дешевле по сравнению с MBH_4 .

Не меньший вклад в себестоимость конечных додекагидро-клозо-додекаборатов вносит стадия высокотемпературного синтеза солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. В этом плане преимущества на стороне смесей $NaBH_4-KBF_4$ и $NaBH_4-NaBF_4$. Их разложение начинается при температуре порядка 290 °С. Однако, как показали проведенные нами исследования, в смесях $NaBH_4-KBF_4$ часть $K_2B_{12}H_{12}$ образуется при температуре выше 450 °С. Поэтому энергозатраты здесь выше, чем при применении смесей $NaBH_4-NaBF_4$. Но синтез $K_2B_{12}H_{12}$ из смесей $NaBH_4-KBF_4$ идет по механизму, где в процесс образования аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ включается (в значительном количестве) бор тетрафторобората, что дает более высокий выход целевого соединения (>78,3% по бору) [124, 126], чем при пиролизе остальных смесей (<78,3% по бору). Самые высокие энергозатраты в смесях KBH_4-KBF_4 [125], таким образом, они наименее предпочтительны с этой точки зрения.

Если оценивать технологичность смесей, то наименее приемлемы для промышленного получения смеси $NaBH_4-KBF_4$ и $NaBH_4-NaBF_4$. Они поглощают воду даже при кратковременном контакте с влажным воздухом из-за чрезвычайно высокой гигроскопичности тетрагидробората натрия. Особенно это сильно

Таблица 5.1 – Практические рекомендации по синтезу солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$

Смесь	Достоинства	Недостатки
$NaBH_4-KBF_4$	а) низкая стоимость реагентов б) наибольший выход целевого соединения в) невысокая температура синтеза (290– 475 °С) по сравнению с KBH_4-KBF_4	а) смесь гигроскопична б) NaF трудно отделяем
* $NaBH_4-NaBF_4$	а) самая низкая температура синтеза (290–430 °С)	а) Смесь гигроскопична б) NaF трудно отделяем в) самый низкий выход целевого соединения
KBH_4-NaBF_4	а) негигроскопичны б) невысокая температура синтеза (290–475°С) по сравнению с KBH_4-KBF_4	а) NaF трудно отделяем б) невысокий выход целевого соединения по сравнению с $NaBH_4-KBF_4$ в) KBH_4 дороже, чем $NaBH_4$ и его больше расходуется
KBH_4-KBF_4	а) негигроскопичны б) не содержит трудно отделяемый NaF	а) самая высокая температура синтеза (450– 500 °С) б) KBH_4 дороже, чем $NaBH_4$ и его больше расходуется в) невысокий выход целевого соединения по сравнению с $NaBH_4-KBF_4$

*Самые неудобные в использовании смеси

сказывается при измельчении коммерческого NaBH_4 , который, в основном, продают в виде гранулированного продукта. Поглощенная вода вызывает гидролиз этого компонента [93, 152], что приводит к снижению выхода $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (M–Na, K). Поэтому измельчение тетрагидробората натрия необходимо проводить в осушенном боксе. Если применять тонкодисперсный NaBH_4 , то тогда кратковременную операцию взвешивания тетрагидробората и его смешивание с тетрафтороборатом допустимо проводить и на открытом воздухе. Менее всего гигроскопичны смеси $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$. Поэтому они наиболее подходят для проведения укрупненного лабораторного синтеза и промышленного производства $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. В этой паре преимущество на стороне смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$, поскольку их разложение начинается при более низкой температуре (290 °C) и лишь в конце процесса ее нужно поднимать до 475 °C, т.е. они менее энергозатратны.

Если рассматривать стадию очистки и выделения додекагидро-*клозо*-додекаборатов, то здесь наиболее удобны смеси $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$. В ходе водного выщелачивания в раствор переходят хорошо растворимые $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и KF. Избыточный KBF_4 довольно легко отделяется фильтрованием или центрифугированием и его можно возвращать на приготовление исходных смесей.

Недостатком остальных смесей является то, что сложно отделить осадок NaF после растворения полученных реакционных продуктов в воде (таблица 5.1). При фильтровании идет забивание фильтра, и скорость падает практически до нуля даже при вакуумировании. При этом образуются обводненные осадки (консистенции сметаны), в которых остается значительное количество $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (M–Na, K), что приводит к падению его выхода. Поэтому необходимо центрифугирование растворов порядка 10000–12000 об/мин для удаления фторида натрия. В этом случае осадки хорошо отделяются от маточного раствора, что уменьшает потери $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$.

Если конечный продукт получать в виде кислоты $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (см. рисунок 4.3), то необходимо избегать слишком высокого концентрирования, так как при содержании более 330 г/л в (пересчете на $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$) на воздухе начинается разрушение аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ до борной кислоты. Достоинством $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в качестве целевого продукта является то, что из нее легче всего синтезировать другие соединения аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, а недостатком – значительные объемы раствора с конечным продуктом. И чтобы легче было хранить, кислоту можно перевести в соль, причем лучше получать всего $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, поскольку он негигроскопичен, отличается самым высоким содержанием $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ среди его соединений, и легко может быть переведен в другие соли при взаимодействии с сильными основаниями. Для получения $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ следует брать небольшой избыток (10 масс. %) аммиачной воды по сравнению со стехиометрией реакции для более полного перевода аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ в эту соль. Причем проблем с удалением избытка основания здесь не возникает.

Заключение

1. Впервые на основании систематических физико-химических исследований и химического анализа продуктов пиролиза смесей $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$, $\text{NaBH}_4\text{-NaBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$ установлены общие закономерности образования *клозо*-додекаборатного аниона в них, и разработан перспективный способ получения додекагидро-*клозо*-додекабората калия пиролизом смеси $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$.
2. На основании данных МАС ЯМР ^{11}B , ^{19}F , РФА, РФЭС и химического анализа доказано вовлечение атомов бора тетрафтороборатного аниона в формирование додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона при пиролизе смеси $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$. Участие атомов бора как тетрагидробората, так и тетрафторобората в образовании додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона приводит к максимальному выходу целевого продукта (86,7 % по бору).
3. По результатам МАС ЯМР ^{11}B , ^{19}F , РФА и химического анализа установлено наличие процесса первичного ионного обмена при нагревании смесей $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$ с образованием новых смесей: $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{-KBF}_4$. В результате чего формирование додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона идет как с участием бора тетрафтороборатного компонента (смесь $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$), так и без его участия (смесь $\text{KBH}_4\text{-KBF}_4$).
4. Определены оптимальные условия синтеза $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ пиролизом смесей $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$, и $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ пиролизом смеси $\text{NaBH}_4\text{-NaBF}_4$ (соотношение исходных компонентов, температурный режим и время процесса). Выход целевого продукта по бору в смеси $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$ при температуре 723 К и соотношении компонентов 1,8:1 достигает 86,7%; в $\text{NaBH}_4\text{-NaBF}_4$ – при температуре 683 К и соотношении компонентов 1,8:1–73,4 %; в $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$ – при температуре 753 К и соотношении компонентов 1:1–75,7 %.
5. Разработана и апробирована универсальная технологическая схема выделения соединений аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ из продуктов пиролиза смесей $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$, $\text{NaBH}_4\text{-NaBF}_4$, $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{-KBF}_4$ без применения триэтиламина и солей цезия с получением $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ с чистотой до 99,0 масс.% и $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ с чистотой

до 98,0 масс.%. Даны практические рекомендации по планированию синтезов $M_2B_{12}H_{12}$ (M – Na, K) из смесей $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$, KBH_4-NaBF_4 и KBH_4-KBF_4 . Впервые на промышленном предприятии (ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», г. Дзержинск, Нижегородской обл.) внедрена в практику пилотная установка по получению додекагидро-клозо-додекабората калия пиролизом смеси $NaBH_4-KBF_4$.

Список сокращений

ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия

атм – атмосфера

ДСК–дифференциально-сканирующая калориметрия

ИК– инфракрасная спектроскопия

м.д. – миллионная доля

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС– рентгенофотоэлектронная спектроскопия

ХС, δ – химический сдвиг сигнала ЯМР

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Bu – бутил

Bzl – бензил

Dg – диглим

Dn – диоксан

Et – этил

$E_{св}$ –энергия связи

MAS – быстрое вращение образца (с частотой 14 кГц) под магическим углом θ ($\approx 54^\circ 44''$)

Me – метил

Pr – пропил

T_{max} –конечная температура синтеза

Z–порядковый номер химического элемента

τ – время синтеза при T_{max}

Список литературы

1. Zhang Z., Zhang Y., Li Z., Jiao N., Liu L. and Zhang S. $B_{12}H_{12}^{2-}$ -Based Metal (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) Complexes as Hypergolic Fuels with Superior Hypergolicity // *European Journal of Inorganic Chemistry*. –2018. – V. 2018, №8. –P.981–986.
2. Yisgedu T.B., Chen X., Schricker S., Parquette J., Meyers E.A., and Shore S.G. Synthesis and characterization of homopolymers and copolymers containing *closo*- $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ boron cage derivatives // *Chemistry - A European Journal*. – 2009. – V. 15, №9. – P. 2190–2199.
3. Johnson J. W., Broady J. F. Lithium Closoborane Electrolytes III. Preparation and Characterization // *Journal Electrochemical Society*. –1982. – V. 129, №10. – P. 2213–2219.
4. Bernard R., Cornu D., Gruener B., Dozol J.-F., Miele P., Bonnetot B. Synthesis of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ based extractants and their application for the treatment of nuclear wastes // *Journal of Organometallic Chemistry*. –V. 657, № 1–2. – 2002. – P. 83–90.
5. Nestor M., Persson M., Cheng J., Tolmachev V., Dongen G., Anniko M, and Kairemo K. Biodistribution of the Chimeric Monoclonal Antibody U36 Radioiodinated with a *closo*-Dodecaborate-Containing Linker. Comparison with Other Radioiodination Methods // *Bioconjugate Chemistry*. –2003. – V. 14, №4. – P. 805–810.
6. Sivaev I. B., Semioshkin A. A., Brellocks B., Sjöberg S., Bregadze V. I. Synthesis of oxonium derivatives of the dodecahydro-*closo*-dodecaborate $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Tetramethylene oxonium derivatives of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ as a convenient precursor for the synthesis functional compounds for boron neutron capture therapy // *Polyhedron*. – 2000. – V. 19, №6. – P. 627–632.
7. Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кузнецов Н.Т. Производные *клозо*-додекаборат аниона и их использование в медицине // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2002. – № 8. – С.1256–1265.
8. Tachikawa S, Miyoshi T, Koganei H, El-Zaria M.E, Vin~as C., Suzuki M., Onoe K. and Nakamura H. Spermidinium *closo*-dodecaborate-encapsulating liposomes as efficient

- boron delivery vehicles for neutron capture therapy // *Chemical Communications*. – 2014. – V. 50, №82. – P. 12325–12328.
9. Bondarev O., Khan A.A., Tu X., Sevryugina Y. V., Jalisatgi S.S. and M. Frederick Hawthorne M.F. Synthesis of $[\text{closo-B}_{12}(\text{OH})_{11}\text{NH}_3]^-$: A New Heterobifunctional Dodecaborane Scaffold for Drug Delivery Applications // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135, №35. – P.13204–13211.
 10. Bösenberg U., Doppiu S., Mosegaard L., Barkhordarian G., Eigen N., Borgschult A., Jensen T.R., Cerenius Y., Gutflesch O., Klassen T., Dornheim M., Bormann R. Hydrogen sorption properties of $\text{MgH}_2\text{-LiBH}_4$ composites // *Acta Materialia*. – 2007. – V. 55, № 11. – P.3951–3958.
 11. Garroni S., Pistidda C., Brunelli M., Vaughan G.B.M., Suriñach S. Baró M.D. Hydrogen desorption mechanism of $2\text{NaBH}_4\text{-MgH}_2$ composite prepared by high-energy by milling // *Scripta Materialia*. – 2009. – V. 60, № 12. – P.1129–1132.
 12. Garroni S., Milanese C., Pottmaier D., Mulas G., Nolis P., Girella A., Caputo R., Olid D., Teixdor F., Baricco M., Marini A., Suriñach S. and Baró M. D. Experimental Evidence of $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ and Na Formation in the Desorption Pathway of the $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$ System // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115, № 33. – P.16664–16671.
 13. Yang J.Z., Fu H., Song P., Zheng J., Li X.G. Reversible dehydrogenation of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-LiH}$ composite under moderate conditions // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37, № 8. – P.6776–6783.
 14. Orimo S., Nakamori Y., Eliseo J.R. Züttel A., Jensen C.M. Complex Hydrides for Hydrogen Storage // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107, № 10. – P.4111–4132.
 15. Pinkerton F. E., Meyer M. S., Meisner G. P., Balogh M. P., Vajo J. J. Phase Boundaries and Reversibility of $\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$ Hydrogen Storage Material // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V.111, № 37. – P.12881–12885.
 16. Goslawit-Utke R., Milanese C., Nielsen T.K., Karimi F., Saldan I., Pranzas K., Jensen C.M., Marini A., Klassen T., Dornheim M. Nanoconfinement $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ for

- Reversible Hydrogen Storages: Reaction Mechanism, Kinetics and Thermodynamics// International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V.38, № 4. – P.1932–1942.
17. Vajo J. J., Olson G. L. Hydrogen storage in destabilized chemical systems// Scripta Materialia. – 2007. – V.56, № 9. – P.829–834.
18. Vajo J. J., Salguero T. T., Gross A. F., Skeith S. L., Olson G. L. Thermodynamic destabilization and reaction kinetics in light metal hydride systems // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 446–447, № 1–2. – P.409–414.
19. Kim K.B, Shim J.H., Park S.H., Choi I.-S., Oh K. H. and Cho Y.W. Dehydrogenation Reaction Pathway of the $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ Composite under Various Pressure Conditions // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119, № 18. – P.9714–9720.
20. Nielsen T.K., Besenbacher F. and Jensen T.R. Nanoconfined hydrides for energy storage // Nanoscale. – 2011. – V. 3, № 5. – P. 2086–2098.
21. Sartori S., Knudsen K.D., Zhao-Karger Z., Bardaji E.G., Fichtner M., Hauback B.C. Small-angle scattering investigations of Mg-borohydride infiltrated in activated carbon // Nanotechnology. – 2009. – V.20, N.50. – P. 505702
22. Bardaji E.G., Zhao-Karger Z., Boucharat N., Nale A., van Setten M.J., Lohstroh W. $\text{LiBH}_4\text{-Mg(BH}_4)_2$: a physical mixture of metal borohydrides as hydrogen storage material // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115, № 13. – P. 6095–6101.
23. Ibikunle A.A., Goudy A.J. Kinetics and modeling study of a $\text{Mg(BH}_4)_2/\text{Ca(BH}_4)_2$ destabilized system // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V.37, № 17. – P. 12420–12424.
24. Jensen S.R.H., Jepsen L.H., Skibsted J., Jensen T.R. Phase Diagram for the $\text{NaBH}_4\text{-KBH}_4$ System and the Stability of a $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{BH}_4$ Solid Solution // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119, № 50. – P. 27919–27929.
25. Roedern E., Hansen B.R.S., Ley M.B., Jensen T.R. Effect of eutectic Melting, Reactive Hydride Composites, and Nanoconfinement on Decomposition and

- Reversibility of $\text{LiBH}_4\text{-KBH}_4$ // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2015. – V. 119, № 46. – P. 25818–25825.
26. Javadian P., Jensen T.R. Enhanced Hydrogen Reversibility of Nanoconfinement $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2014. – V.39, № 18. – P. 9871–9876.
27. Fang F., Li Y., Song Y., Sun D., Zhang Q., Ouyang L. and Zhu M. Superior Destabilization Effects of MnF_2 over MnCl_2 in the Decomposition of LiBH_4 // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2011. – V.115, № 27. – P. 13528–13533.
28. Mosegaard L., Moller B., Jorgensen J.-E., Filinchuk Y., Cerenius Y., Hanson J. C., Dimasi E., Besenbacher F. and Jensen T.R. Reactivity of LiBH_4 : In situ synchrotron Radiation Powder X-ray Diffraction Study // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2008. – V. 112, № 4. – P. 1299–1303.
29. Arnbjerg L.M., Ravnsbaek D.B., Filinchuk Y., Vang R.T., Cerenius Y., Besenbacher F., Jørgensen J.-E., Jakobsen H. J. and Jensen T. R. Structure and Dynamics for $\text{LiBH}_4\text{-LiCl}$ Solid Solutions // *Chemistry of Materials.* – 2009. – V. 21, № 24. – P. 5772–5782.
30. Rude L. H., Zavorotynska O., Arnbjerg L.M., Ravnsbaek D.B., Malmkjaer R.A., Grove B.C., Hauback M., Baricco M., Filinchuk Y., Besenbacher F., Jensen T. R. Bromide substitution in lithium borohydride, $\text{LiBH}_4\text{-LiBr}$ // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2011. – V. 36, № 24. – P. 15664–15672.
31. Rude L. H., Groppo E., Arnbjerg L.M., Ravnsbaek D.B., Malmkjaer R.A., Filinchuk Y., Baricco M., Besenbacher F., Jensen T. R. Iodide substitution in lithium borohydride, $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ // *Journal of Alloys and Compounds.* 2011. – V.509, № 33. – P. 8299–8305.
32. Zavorotynska O., Corno M., Pinatel E., Rude L. H., Ugliengo P., Jensen T. R. and Baricco M. Theoretical and Experimental Study of $\text{LiBH}_4\text{-LiCl}$ Solid Solution // *Crystals.* – 2012. – V. 2, № 1. – P. 144–158.
33. Ravnsbaek D.B., Rude L. H., Jensen T. R. Chloride substitution in sodium borohydride // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2011. – V.184, № 7. – P.1858–1866.

34. Olsen J.E., Sorby M. H., Hauback B.C. Chloride-substitution in sodium borohydride // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V.509, № 24. – L228–L231.
35. Heyn R. H., Saldan I., Sorby M. H., Frommen C., Arstad B., Bougza A.M, Fjellvag H. and Hauback B.C. Structural and spectroscopic characterization of potassium fluoroborohydrides // *Physical Chemistry Chemical Physics*. –2013. – V. 15, № 27. – P.11226–11230.
36. Rude L.H., Filso U., D' Anna V., Spyratou A., Richter B., Hino S., Zavorotynska O., Baricco M., Sorby M.H., Hauback B.C., Hagemann H., Besenbacher F., Skibsted J. and Jensen T.R. Hydrogen-fluorine exchange in $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15, № 41. – P. 18185–18194.
37. Richter B., Ravnsbaek D.B., Sharma. M., Spyratou A., Hagemann H. and Jensen T.R. Fluoride substitution in LiBH_4 ; destabilization and decomposition // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – V. 19, № 44. – P. 30157–30165.
38. Chong L., Zou J., Zeng X. and Ding W. Mechanisms of reversible hydrogen storage in NaBH_4 through NdF_3 addition // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1, № 12. – P. 3983–3991.
39. Chong L., Zou J., Zengab X. and Dingab W. Reversible hydrogen sorption in NaBH_4 at lower temperatures // *Journal of Materials Chemistry A*. –2013. – V.1, № 43. – P. 13510–13523.
40. Yuan P.P., Liu B. H., Zhu H. P., Pan W. Y., Li Z. P. Destabilized dehydrogenation reaction of LiBH_4 by AlF_3 // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 557. – P. 124–129.
41. Wunderlich J.A., Lipscomb W.N. Structure of $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ion // *Journal of the American Chemical Society*. –1960. – V. 82, № 16. – P. 4427–4428.
42. Aihara J. Three-dimensional aromaticity of polyhedral boranes // *Journal of the American Chemical Society*. –1978. – V. 100, № 11. – P. 3339–3342.
43. Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А. Развитие концепции ароматичности; Ин-т общ. и неорган. химии им. Н.С. Курнакова РАН. М. : Наука, 2009. – 486 с.

44. Longuet-Higgins H.C., Roberts M.V. The electronic structure of icosahedron of boron atoms // Proc. Royal Soc. –1955. – V. A230, N 1180. – P. 110–119.
45. Pitochelli A.R., Hawthorne M.F. The Isolation of the Icosahedral $B_{12}H_{12}^{2-}$ Ion // Journal of the American Chemical Society. –1960. –V. 82, № 12. – P. 3228–3229.
46. Muetterties E. L., Balthis J.H., Chida V.T., Knoth W.H., Miller H.C. Chemistry of Boranes. VIII. Salts and Acids of $B_{10}H_{10}^{2-}$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$ // Inorganic Chemistry. – 1964. –V. 3, № 3. –P. 444–451.
47. Hofmann K., Liu T., Yajima H., Yanaihara N., Yanaihara C., Humes J. Derivative chemistry of $B_{10}H_{10}^{2-}$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$ // Journal of the American Chemical Society. –1962. – V. 84, № 6. – P. 1056–1057.
48. Bechtold R., Kaczmarczyk A. Coupled Products from Low-Temperature Decomposition of Hydronium Dodecahydrododecaborate(2–), $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ // Journal of the American Chemical Society. – 1974. – V. 96, № 18. – P. 5953–5954.
49. Paetzold P., Volkov O., Bettinger H. The Anions $[B_{24}H_{23}]^{3-}$ and $[B_{36}H_{34}]^{4-}$ the Thermal Protolysis of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 2007. – V. 633, № 5–6. – P. 846–850.
50. Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Агафонов А.В. Некоторые закономерности синтеза *клозо*-гидроборатов // Координационная химия. –1979. –Т. 5, № 9. – С. 1297–1308.
51. Левичева М.Д., Титов Л.В. Термическое разложение октагидротрибората калия // Известия АН СССР. Серия химическая. –1984. № 7. – С. 1629–1632.
52. Титов Л.В., Левичева М.Д., Психа С.Б. Синтез и термическое разложение октагидротриборатов магния, кальция и стронция, сольватированных диглимом // Журнал неорганической химии. –1984. – Т. 29, № 3. – С. 668–673.
53. Волков В.В., Постная Н.С. О синтезе додекагидро-*клозо*-додекаборатов (2–) щелочных металлов. Взаимодействие тетрагидроборатов щелочных металлов с триэтиламинобораном // Журнал неорганической химии. – 1979. – Т. 24, № 10. – С. 2824–2826.
54. Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Куликова Л.Н. О синтезе чистых солей с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ // Координационная химия. – 1976. – Т. 2, № 11. – С. 1574–1575.

55. Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E. L. Synthesis of Polyhedral Boranes // Journal of the American Chemical Society. –1963. – V. 85, № 23. – P. 3885–3886.
56. Muetterties E. L. Inorganic Synthesis. New York: McGraw Hill, 1967. – P.218.
57. Кузнецов Н.Т., Клименчук Г.С. Додекагидроклозододекабораты щелочных металлов // Журнал неорганической химии. – 1971. – Т. 16, № 5. – С. 1218–1221.
58. Кузнецов Н.Т. Химия полиэдрических бороводородных соединений / Исследования в неорганической химии и химической технологии: сб. науч. тр. ИОНХ АН СССР / под ред. М.Ю. Цивадзе. М. Наука, 1988. С. 78.
59. Агафонов А.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Новая реакция BH_x - конденсации // Координационная химия. – 1980. – Т. 6, № 2. – С. 252–254.
60. Михайлов Б.М. Химия бороводородов. М.: Наука, 1967. –520 с.
61. Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L. Chemistry of Boranes. XX. Synthesis of Polyhedral Boranes // Inorganic Chemistry. – 1964. – V. 3, № 10. – P. 1456–1463.
62. Remhof A., Yan Y., Rentsch D., Borgschulte A., Jensen C.M., Züttel A. Solvent- free synthesis and stability of $MgB_{12}H_{12}$ // Journal Materials Chemistry A. – 2014. – V.2, № 20. – P.7244–7249.
63. Быков А.Ю., Мальцева Н.Н., Генералова Н.Б., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. О взаимодействии тетрагидробората натрия с алкил- и арилгалогенидами: новый подход к синтезу анионов $B_3H_8^-$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 11. – С. 1474–1477.
64. He L., Li H.-W., Hwang S.-J., Akiba E. Facile Solvent-Free Synthesis of Anhydrous Alkali Metal Dodecaborate $M_2B_{12}H_{12}$ (M= Li, Na, K) // Journal Physical Chemistry C. – 2014. – V.118, № 12. – P. 6084–6089.
65. He L., Li H.-W., Nakajima H., Tumanov N., Filinchuk Y., Hwang S.-J., Sharma M., Hagemann H., Akiba E. Synthesis of a bimetallic dodecaborate $LiNaB_{12}H_{12}$ with outstanding superionic conductivity // Chemistry of Materials. –2015. –V. 27, № 16. – P. 5483–5486.

66. He L., Li H.-W., Tumanov N., Filinchuk Y., Akiba E. Facile synthesis of anhydrous alkaline earth metal dodecaborates $MB_{12}H_{12}$ ($M = Mg, Ca$) from $M(BH_4)_2$ // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44, № 36. – P.15882–15887.
67. Chen W., Wu G., He T., Li Z., Guo Z., Liu H., Huang Z., Chen P. An improved synthesis of unsolvated NaB_3H_8 and its application in preparing $Na_2B_{12}H_{12}$ // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41, № 34. – P.15471–15476.
68. Muettterties E. L., Knoth, W. H. Polyhedral Boranes; Marcel Dekker: New York, 1968. – 197 pp.
69. Makhlof J.X., Hought M.V., Hefferan G.T. Practical Synthesis for Decahydrodecaborates // Inorganic Chemistry. – 1967. – V. 6, № 6. – P. 1196–1198.
70. Агафонов А.В., Солнцев К.А., Винницкий Д.М., Кузнецов Н.Т. Проблемы синтеза низших полиэдрических бороводородных анионов // Журнал неорганической химии. – 1982. – Т. 27, № 12. – С. 2995–3006.
71. Агафонов А.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Получение гексагидро-клозо-гексаборатного аниона $B_6H_6^{2-}$ // Координационная химия. – 1980. – Т. 6, № 11. С. 1767–1768.
72. Klanberg F., Eaton D.R., Guggenberger L.G., Muettterties E.L. Chemistry of Boranes. XVIII. New Polyhedral Borane Anions, $B_8H_8^{2-}$, $B_8H_8^-$ and $B_7H_7^{2-}$ // Inorganic Chemistry. – 1967. – V. 6, № 7. – P. 1271–1281.
73. Klanberg F., Muettterties E.L. Chemistry of Boranes. XXVII. New Polyhedral Borane Anions, $B_9H_9^{2-}$ and $B_{11}H_{11}^{2-}$ // Inorganic Chemistry. – 1966. – V. 5, № 11. P. – 1955–1960.
74. Volkov O. Dirk W., Englert U., Paetzold P. Undecaborates $M_2[B_{11}H_{11}]$: Facile Synthesis, Crystal Structure, and Reactions // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1999. – V. 625, № 7. – P. 1193–1200.
75. Friedricsh O., Remhof A., Hwang S.-J., Züttel A. Role of $Li_2B_{12}H_{12}$ for the Formation and Decomposition of $LiBH_4$ // Chemistry of Materials. – 2010. – V. 22, № 10. – P. 3265–3268.

76. Gruner B., Procházka V., Šubrt J., Heřmánek S., Pospěch R. Reaction of sodium hydride of high surface area with boron trichloride // *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*. – 1991. – V.28, N.3–4. – P. 597–609.
77. Патент РФ № 1695619: Способ получения додекагидро-клозо-додекабората калия / Солнцев К.А., Салдин В.И., Кузнецов Н.Т.: опубл. 10.06.98. Бюл. № 25. 84
78. Harzdorf C., Niederpum H., Odenbach H. Herstellung und Analyse von ikosaedrigen dodecahydro-dodecaboraten // *Zeitschrift für Naturforsch B*. – 1970. – V. 6, N 1. – P. 6–10.
79. Adams R.M., Siedle A.R. and Grant J. Convenient Preparation of the Dodecahydrododecaborate Ion // *Inorganic Chemistry*. – 1964. – V. 3, № 3. – P. 461.
80. Ellis I.A., Gaines D.F., Schaeffer R. A. Convenient Preparations of $B_{12}H_{12}^{2-}$ Salts // *Journal of the American Chemical Society*. – 1963. – V. 85, № 23. – P. 3885.
81. Briguglio J.J., Carrol P.J., Corcoran E.W., Jr. and Sheddon L.G. Structural Characterization and Cage-Condensation Reactions of the Coupled -Cage Borane 1:2'- $[B_5H_8]_2$: New Routes to Higher Single-Cage Boranes and Carboranes // *Inorganic Chemistry*. – 1986. – V. 25, № 26. – P.4618–4622.
82. Bonnetot B., Frange B., Mongeot H., El Shamy S., Ouassas A., R'kha C. Pyrolyse des octahydroborates $R_4NB_3H_8$ (R=Me, *n*-Pr et *n*-Bu) // *Bulletin de la Société Chimique de France*. – 1989. N5. – P. 632–634.
83. Mongeot H., Bonnetot B., Atchekzai J., Colombier M., Vigot-Vieillard C. $(Et_4N)_2B_{10}H_{10}$ et $(Et_4N)_2B_{12}H_{12}$: synthèse de Et_4NBH_4 , séparation et purification // *Bulletin de la Société Chimique de France*. – 1986. – N3. – P.385–389.
84. Schlüter F. and Bernhardt E. Syntheses and Crystal Structures of the *closo*-Borates $M_2[B_7H_7]$ and $M[B_7H_8]$ (M= PPh₄, PNP, and N(*n*-Bu₄)): the Missing Crystal Structure in the Series $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6–12) // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – V. 50, № 6. – P.2580–2589.
85. Volkov O., Paetzold P. 1-Oxa-*nido*-dodecaborate $[OB_{11}H_{12}]^-$ from the Controlled Oxidation of the *closo*-Borates $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ and $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 2006. – V. 632, № 6. – P. 945–948.

86. Sivaev I. B., Bregadze V. I. Sjöberg S. Chemistry of *closo*-Dodecaborate Anion $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$: a Review // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 2002. – V. 67, № 6. – P.679–727.
87. Brown H.C., Stehle P.F., Tierney P.A. Singly-bridged compounds of the boron halides and boron hydrides // Journal of the American Chemical Society. – 1957. – V. 79, № 8. – P. 2020–2021.
88. Baker E.B., Ellis R.B., Wilcox W.S. Sodium borohydride-borane complex // Journal of Inorganic and Nuclear chemistry. – 1961. – V. 23, № 1–2. – P. 41–44.
89. Gaines D.F., Schaeffer R., Tebbe F. Convenient Preparations of Solutions Containing the Triborohydride Ion // Inorganic Chemistry. – 1963. – V. 2, № 3. – P. 526–528.
90. Enrione R.E., Schaeffer R. Interconversion of boranes– II deuterium isotope effect in the decomposition of diborane // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1961. – V.18. – P.103–107.
91. Hamilton E.J.M. Jordan IV G.T. Meyers E. A., Shore S. G. One-Step Preparation of Dimethyl Sulfide Substituted Icosahedral Boranes: The Crystal and Molecular Structure of 1,7-(Me_2S) $\text{B}_{12}\text{H}_{10}$, 1,12-(Me_2S) $\text{B}_{12}\text{H}_{10}$ and $[\text{SMe}_3][\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SMe}_2)] \cdot \text{MeCN}$ // Inorganic Chemistry.–1996. –V. 35, №18. –P. 5335–5341.
92. Kultyshev R. G., Liu J., Meyers E. A., Shore S. G. Isolation, Characterization, and Molecular Structure of 1,2-(Me_2S) $\text{B}_{12}\text{H}_{10}$ // Inorganic Chemistry. –1999. –V. 38, № 21. –P. 4913–4915.
93. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. – 396 с.
94. Caputo R., Garroni S., Olid D.,Teixidor F., Surinach S., Baro M.D. Can $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ be a decomposition product of NaBH_4 ?// Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – V. 12, № 45. – P. 15093–15100.
95. Züttel A., Wenger P., Rentsch S. LiBH_4 a new hydrogen storage material // Journal of Power Sources. – 2003. – V. 118, № 1–2. – P. 1–7.
96. Быков А.Ю., Разгоняева Г.А., Мальцева Н.Н., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новый метод синтеза аниона B_3H_8^- // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 4. – С. 531–534.

97. Dunks G.B., Barker K., Hedaya E., Hefner C., Palmer-Ordonez K., and Remec P. Simplified Synthesis of $B_{10}H_{14}$ from $NaBH_4$ via $B_{11}H_{14}^-$ Ion // *Inorganic Chemistry*. – 1981. – V.20, №.6 – P.1692–1697.
98. W. Preetz, G.Peters. The Hexahydro-closo-hexaborate Dianion $[B_6H_6]^{2-}$ and Its Derivatives // *European Journal of Inorganic Chemistry*. –1999. – V. 1999, №11. – P.1831–1846.
99. Kabbani R.M. High Yield Synthesis of $[(C_4H_9)_4N] [Ni(\eta^5-C_5H_5)B_6H_6]$ // *Polyhedron*. – 1996. –V. 15, №12. – P. 1951–1955.
100. Geis V., Guttsche K., Knapp C., Scherer H. and Uzun R. Synthesis and characterization of synthetically useful salts of the weakly- coordinating dianion $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ // *Dalton Transactions*. – 2009. – № 15. – P.2687–2694.
101. Li H.W., Yan Y., Orimo S., Züttel A. and Jensen C.M. Recent Progress in Metal Borohydrides for Hydrogen Storage // *Energies*. – 2011. – V. 4, № 1. – P.185–214.
102. Züttel A., Borgschulte A. and Orimo S.-I. Tetrahydroborates as new hydrogen storage materials// *Scripta Materialia*. – 2007. – V.56, № 10. – P. 823–828.
103. Orimo S.-I., Nakamori Y., Ohba N., Miwa K., Aoki M., Towata S., Züttel A. Experimental studies on intermediate compound of $LiBH_4$ // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V.89, № 2. – P.021920.
104. Hwang S.-J., Bowman Jr. RC, Reiter J.W., Rijssenbeek J., Soloveichik G.L., Zhao J.-C. NMR confirmation for formation of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ complexes during hydrogen desorption from metal borohydrides // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V.112, № 9. – P. 3164–3169.
105. Hwang S.-J., Bowman R.C. Jr., Kim C., Zan J.A., Joseph W. Reiter J.W. Solid State NMR Characterization of Complex Metal Hydrides systems for Hydrogen Storage Applications // *Journal of Analytical Science & Technology*. – 2011. – V.2, No 3. – A159–A162.
106. Yan Y., Remhof A., Hwang S.-J., Li H.-W., Mauron P., Orimo S., Züttel A. Pressure and temperature dependence of the decomposition pathway of $LiBH_4$ // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – V. 14, № 18. – P. 6514–6519.

107. Pitt M.P., Paskevicius M., Brown D. H., Sheppard D. A. and Buckley C.E. Thermal Stability of $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ and its Role in the Decomposition of LiBH_4 // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – V. 135, № 18. – P. 6930–6941.
108. Li H.-W., Kikuchi K., Nakamori Y., Ohba N., Miwa K., Towata S., Orimo S. Dehydriding and Rehydriding Processes of Well-Crystallized $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ Accompanying with Formation of Intermediate Compounds // Acta Materials. – 2008. – V. 56. – P.1342–1347.
109. Li H.-W., Miwa K., Ohba N., Fujita T., Sato T., Yan, Y., Towata S., Chen M., Orimo S. Formation of an intermediate compound with a $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ cluster: Experimental and theoretical studies on magnesium borohydride $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ // Nanotechnology. – 2009. – V. 20, N.20. – P. 204013.
110. Soloveichik G. L., Gao Y., Rijssenbeek J., Andrus M., Kniajanski S., Bowman R. C., Hwang S.-J. and Zhao J.-C. Magnesium borohydride as a hydrogen storage material: Properties and dehydrogenation pathway of unsolvated $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34, № 2. – P. 916–928.
111. Yan Y., Li H.-W., Maekawa H., Aoki M., Noritake T., Matsumoto M., Miwa K., Towata S.-I., Orimo S.-I. Formation Process of $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ from $[\text{BH}_4]^-$ during the Dehydrogenation Reaction of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ // Materials Transaction. –2011. – V. 52, № 7. – P.1443–1446.
112. Chong M., Karkamkar A., Autrey T., Orimo S., Jalisatg S., Jensen C.M. Reversible dehydrogenation of magnesium borohydride to magnesium triborane in the solid state under moderate conditions // Chemical Communications. – 2011. – V. 47, № 4. – P.1330–1332.
113. Zavorotynska O., Kharbachi A.E., Deledda S., Bjørn C. Hauback B. C. Recent progress in magnesium borohydride $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$: Fundamentals and applications for energy storage // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41, № 32. – P.14387–14403.
114. Ozolins V., Majzoub E. H. and Wolverton C. First-Principles Prediction of Thermodynamically Reversible Hydrogen Storage Reactions in the Li-Mg-Ca-B-H

- System // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – V. 131, № 1. – P. 230–237.
115. He L., Li H.-W. and Akiba E. Thermal Decomposition of Anhydrous Alkali Metal Dodecaborates $M_2B_{12}H_{12}$ ($M = Li, Na, K$) // Energies. – 2015. – V. 8. – P.12429–12438.
116. Титов Л.В., Левичева М.Д., Росоловский В.Я. Новый метод синтеза и свойства октагидротрибората натрия // Журнал неорганической химии. – 1980. – Т. 25, № 11. – С. 2953–2958.
117. Hought W.V. Metal boron hydrides / Hought W.V., Edwards L.J. // Advances in Chemistry Series, American Chemical Society. – 1961. № 32. – P. 184–194.
118. Aftandilian V.D., Miller H.C., Parshall G.W., Muetterties E.L. Chemistry of Boranes. V. First Example of a B_{11} Hydride, the $B_{11}H_{14}^-$ Anion // Inorganic Chemistry. – 1962. – V. 1, № 4. – P. 734–737.
119. Солнцев К. А., Кузнецов Н.Т., Трунов В. К., Карпинский О.Г., Климчук Г.С., Успенская С.И., Обозненко Ю. В. Додекаборат-галогениды щелочных металлов // Журнал неорганической химии. – 1977. – Т. 13, № 10. – С. 2867–2869.
120. Канаева О.А., Кузнецов Н.Т., Сосновская О.О. Система $Cs_2B_{12}H_{12}-CsI-H_2O$ при 25 °С // Журнал неорганической химии. – 1978. – Т. 23, № 10. – С. 2867–2869.
121. Канаева О.А., Кузнецов Н.Т., Сосновская О.О. Система $Cs_2B_{12}H_{12}-Cs_2SO_4-H_2O$ при 25 °С // Журнал неорганической химии. – 1978. – Т. 23, № 10. – С. 2869–2870.
122. Норкус П.К. Иодометрическое определение борогидрида // Журнал аналитической химии. – 1968. –Т. 23, № 6. – С. 908–911.
123. Кузнецов Н.Т., Куликова Л.Н., Канаева О. А. Гравиметрическое определение *клозо*-боратов // Журнал аналитической химии. – 1976. – Т. 31, № 7. – С. 1382–1383.
124. Салдин В. И., Суховей В. В. Оптимизация высокотемпературного метода получения додекагидро-*клозо*-додекаборного аниона // 5-й международный симпозиум «Химия и химическое образование» 12–18 сентября 2011 г. Владивосток, Россия. – С. 195–197.

125. Патент РФ № 2378196: Способ получения химических соединений с додекагидро-*клозо*-додекаборатным анионом / Салдин В.И., Суховой В.В., Бузник В.М., Михайлов Ю.М., Меркин А.А., Федотов П.И.: опубл. 10.01.10. Бюл. №1.
126. Патент РФ № 2573679: Способ получения додекагидро-*клозо*-додекабората калия / Салдин В.И., Суховой В.В., Бузник В.М., Михайлов Ю.М., Меркин А.А., Рыбин В.Е., Комаров А.А.: опубл. 27.01.2016. Бюл. №3.
127. Суховой В. В. Перспективы промышленного производства соединений додекагидро - *клозо*-додекаборного аниона // Сборник научных трудов XI международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». 22–25 мая 2014 г. Томск, Россия. – С. 503–505.
128. Суховой В.В., Салдин В.И. Разработка улучшенной технологии получения солей додекагидро-*клозо*-додекаборного аниона // 4-й международный симпозиум «Химия и химическое образование» 16–19 мая 2007 г. Владивосток, Россия. – С. 200 – 202.
129. Салдин В.И., Суховой В.В., Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. Новые подходы в технологии получения додекагидро-*клозо*-додекаборного аниона // Сборник тезисов международной конференции по химической технологии ХТ'07. Москва. – 2007. – С.63–65.
130. Sukhovey V.V., Saldin V.V., Kavun V. Ya. The pyrolysis mechanism of the $MBH_4 - MBF_4$ (M=Na, K) mixtures // Proceedings of the XV-th International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering». Zvenigorod, Russia, 2014. P. 224.
131. Суховой В. В., Салдин В.И., Слободюк А.Б., Савченко Н.Н., Кавун В.Я. Разработка технологии получения додекагидро-*клозо*-додекабората калия пиролизом смеси $KBH_4 - NaBF_4$ // V международная конференция-школа по химической технологии. Волгоград, Россия: ВолгГТУ, 2016. С. 305–307.
132. Салдин В.И., Суховой В.В., Савченко Н.Н., Слободюк А.Б., Игнатъева Л.Н. Термические исследования смесей тетрагидроборат натрия–тетрафтороборат калия // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т.61, № 5. – С. 661–669.

133. Салдин В.И., Суховой В.В., Савченко Н.Н., Слободюк А.Б., Кавун В.Я. Термические исследования смесей тетрагидроборат калия – тетрафтороборат натрия // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62, № 4. – С. 489–497.
134. Nakamori Yu, Li H., Miva K., Towata S. and Orimo S. Synthesis and Hydrogen Desorption Properties of Metal-Borohydrides $M(\text{BH}_4)_n$ ($M=\text{Mg}$, Sc , Zr , Ti , and Zn ; $n=2-4$) as Advanced Hydrogen Storage Materials // Material Transactions. –2006. –V. 47, № 8. – P. 1898–1901.
135. Jeon E., Cho Y.-W. Mechanochemical synthesis and thermal decomposition of zinc borohydride // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – V.422, № 1–2. – P. 273–275.
136. Her J.-H., Stephens P. W., Gao Y., Soloveichik G. L., Rijssenbeek J., Andrus M. and Zhao Ji- C. Structure of unsolvated magnesium borohydride $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ // Acta Crystallographica, Section B: Structural Science. – 2007. – B. 63, № 4. – P. 561–568.
137. Li H.-W., Kikuchi K., Nakamori Yu. Effects of ball milling and additives on dehydriding behaviors of well-crystallized $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ // Scripta Materialia. – 2007. – V. 57, № 8. – P. 679–682.
138. Стерлядкина З.К., Мальцева О.Н., Крюкова О.Н., Михеева В.И. Взаимодействие борогидрида натрия с хлоридом никеля при нагревании // Журнал неорганической химии. – 1966. –Т. 11, №5. – С. 981–986.
139. Стерлядкина З.К., Алексеева Л.С., Михеева В.И. О реакции треххлористого хрома с гидридоборатом натрия // Журнал неорганической химии. –1969. – Т. 14, № 10. – С. 2677–2682.
140. Мальцева Н.Н. Взаимодействие боргидридов щелочных металлов с хлоридами переходных металлов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1978. – Т. 14, № 9. – С. 1718–1721.
141. Goubeau J. Bergman R. About the reaction of boron trifluoride with sodium tetrahydroborate // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1950. – V. 263, № 1–3. – P.69–81.

142. Huang Z., Chen X., Yisgedu T., Meyers E.A., Shore S.G. and Zhao J.-C. Ammonium Octahydrotriborate ($\text{NH}_4\text{B}_3\text{H}_8$): New Synthesis, Structure, and Hydrolytic Hydrogen Release // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – V.50, № 8. – P.3738–3742.
143. Привалов В.И., Тарасов В.П., Меладзе М. А., Винницкий Д. М., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Квадрупольные и дипольные взаимодействие ядер в поликристаллическом гексагидро-к closо-гексаборате цезия $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{H}_6$ // *Журнал неорганической химии*. – 1989. – Т. 34, № 5. – С. 1121–1128.
144. Тарасов В.П., Привалов В.И., Меладзе М.А. ЯМР ^1H , ^{11}B , ^{133}Cs в поликристаллическом $\text{Cs}_2\text{B}_9\text{H}_9$ // *Координационная химия*. – 1994. – Т. 20, № 11. – С. 819–823.
145. Тарасов В.П., Привалов В.И. ЯМР ^1H , ^{11}B , ^{133}Cs в поликристаллических $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ // *Координационная химия*. – 1994. – Т. 20, № 12. – С. 918–921.
146. Hosmane N., Wermer J., Hong Z., Getman T., Sheldon S. High Yield Preparation of the Tetradecahydroundecaborate(1–) Anion, $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$, from Pentaborane (9) // *Inorganic Chemistry*. – 1987. – V. 26, № 14. – P. 3638–3639.
147. А.с. 230107 СССР. Способ получения борогидридов щелочных металлов / В. Пецак, Я. Вит, В. Прохаска 1968. Б.И. 34.
148. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев: Издательство АН УССР, 1960. –590 с.
149. А. с. 1365615 СССР. Способ получения боргидрида калия / Е.Г. Ипполитов, В.И. Салдин, А.А. Уминский. 1999, БИ № 25.
150. Термические константы веществ: Справочник. Вып.1-10 / Отв. ред. Глушко В.П. – М.:ВИНИТИ, 1965–1982.
151. Duda K., Himmelspach A., Landmann J., Krausb F. and Finzea M. Synthesis of the Fluorohydridoborate Anions $[\text{BHF}_3]^-$ and $[1\text{-HF}_2\text{B-9,12-X}_2\text{-closо-1,2- C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9]^-$ (X = H, I): Deboronation of 1,2- and 1,7-dicarba- closododecaboranes with anhydrous $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$ // *Chemical Communications*. – 2016. –V. 52, №.90. –P. 13241–13244.

152. Хаин В.С. Борогидриды металлов. Том I. Борогидриды щелочных металлов и тетраалкиламмония. Ухта: УГТУ, 2001. –223 с.
153. Накамото К. ИК и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. – 536 с.
154. Kiczenski T. J., Stebbins J.F. Fluorine sites in calcium and barium oxyfluorides: F-19 NMR on crystalline models compounds and glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2002. – V. 306, № 2. – P. 160–168.
155. Onak O.P., Landesman H., Williams R. B. and Shapiro I. The ^{11}B nuclear magnetic resonance chemical shifts and spin coupling values for various compounds // Journal of Physical Chemistry. – 1959. – V. 63, № 9. – P. 1533–1535.
156. Химический энциклопедический словарь / под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1983. –792 с.
157. Бухалова Г.А., Волкова В.К. Фазовые равновесия в системах из тетрафторобората и галогенидов натрия // Журнал неорганической химии. –1978. – Т. 23, № 7. – С. 1915–1917.
158. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1955. – 620 с.
159. Суховой В.В., Николенко Ю.М., Салдин В.И. Определение элементарного бора в продуктах термолиза смеси $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ методом РФЭС // Материалы Всероссийской научной Интернет - конференции с международным участием «Спектрометрические методы исследования в науке и технике». 23 сентября 2014 г. Казань, Россия. – С. 148–153
160. Салдин В.И., Цветников А.К., Игнатьева Л.Н., Николенко Ю.М., Бузник В.М. Внутримолекулярные реакции в интеркалированных соединениях оксида графита с додекагидро-клозо-додекаборной кислотой при нагревании // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50. № 9. – С. 1412–1417.
161. Салдин В.И., Игнатьева Л.Н., Николенко Ю.М., Бузник В.М., Михайлов Ю.М. Термические превращения додекагидро-клозо-додекабората хитозания // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. № 8. – С. 1296–1302.

162. Солнцев К.А., Мебель А. М., Воротинова Н.А., Кузнецов Н.Т., Чаркин О.П. Полиэдрический анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ как пространственно-ароматическая система // Координационная химия. – 1992. – Т. 18, № 4. – С. 340–364.
163. Saldin V.I., Sukhovey V.V. Study of Alkali Tetrahydroborate-Lithium Tetrafluoroborate Mixtures At Heating // WIT Transactions on the Built Environment: Environment and Sustainability. – 2015. – V. 154. – P. 736–739.
164. Stavila V., Her J.-H., Zhou W., Hwang S.-J., Kim C., Ottley L.A.M. Udovic T.J. Probing the structure, stability and hydrogen storage properties of calcium dodecahydro-closo-dodecaborate // Journal of Solid State Chemistry. – 2010. – V. 183, № 5. – P.1133–1140.
165. White J.L., Newhouse R.J., Zhang J.Z., Udovic T.J. and Stavila V. Understanding and Mitigating the Effects of Stable Dodecahydro-closo-dodecaborate Intermediates on Hydrogen-Storage Reactions // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – V.120, № 45. – P. 25725–25731.
166. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в растворах неорганических веществ / отв. ред. С.П. Габуда. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986. – 200 с.
167. Akitt J. W. Multinuclear nuclear magnetic resonance studies of aqueous solutions of tetrafluoroborate salts // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1975. – V. 71. – P. 1557–1572.
168. Mesmer R.E. and Rutenberg A.C. Fluorine -19 Nuclear Magnetic Resonance Studies on Fluoroborate Species in Aqueous Solution // Inorganic Chemistry. – 1973. – V. 12, № 3. – P. 699–702.
169. Салдин В.И., Суховой В.В., Игнатьева Л.Н., Слободюк А.Б., Бузник В.М., Михайлов Ю.М. Улучшенный метод выделения и очистки додекагидро-клозо-додекаборатного аниона // Химическая технология. – 2009. – Т. 10, № 1. – С. 1–4.
170. Патент РФ № 2323879 РФ: Способ получения солей додекагидро-клозо-додекаборной кислоты / Салдин В.И., Бузник В.М., Суховой В.В.. опубл. 10.05. 08. Бюл. № 13.

171. Салдин В.И., Суховой В.В., Игнатъева Л.Н., Слободюк А.Б., Бузник В.М., Михайлов Ю.М. Извлечение додекагидро-клозо-додекаборатного аниона из водных растворов с помощью хитозана // Химическая технология. –2009. – Т.10, № 4. – С. 193–196.
172. Ткачев К.В., Плышевский Ю.С. Технология неорганических соединений бора. Л.: Химия, 1983. – 208 с.
173. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. – 304 с.
174. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности. М.: Химия, 1979. – 343 с.
175. Буз Г., Мартин Д. Химия фтористого бора и его производных. М: ИЛ, 1955. – 288 с.
176. Плахотник В.Н., Евсиков В.В., Пархоменко Н.Г., Шатухина Л.И. О характере ассоциации BF_4^- с катионами Ca^{2+} и Cd^{2+} в водных растворах // V Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. 23–30 июня 1978 г. Днепропетровск, СССР. – С. 238.
177. Стерлядкина З.К., Крюкова О.Н., Михеева В.И. О реакции борогидрида натрия с серой // Журнал неорганической химии. –1965. – Т.10. № 3. – С.583–587.
178. Дымова Т.Н., Елисеева М.Г., Михеева В.И. Термографическое изучение гидридобората натрия и некоторых родственных веществ// Журнал неорганической химии. –1967. – Т.12. № 9. – С.2317–2320.
179. Кузнецов В.И., Михеева В.И. Диаграмма плавкости NaBH_4 – NaOH // Журнал неорганической химии. –1970. – Т.15. № 6. – С.1658–1662.
180. Михеева В.И. Селивохина М.С., Крюкова О.Н. Диаграмма плавкости в системе гидрат окиси калия-борогидрид калия // Журнал неорганической химии. –1962. – Т.7. № 7. – С.1622–1627.
181. Стерлядкина З.К., Крюкова О.Н., Михеева В.И. О реакции борогидрида калия с серой // Журнал неорганической химии. –1965. – Т.10. № 1. – С.10–17.

182. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие для вузов. – 5-е издание, стереотипное. – М.:КолосС, 2006. – 480 с.

Приложение

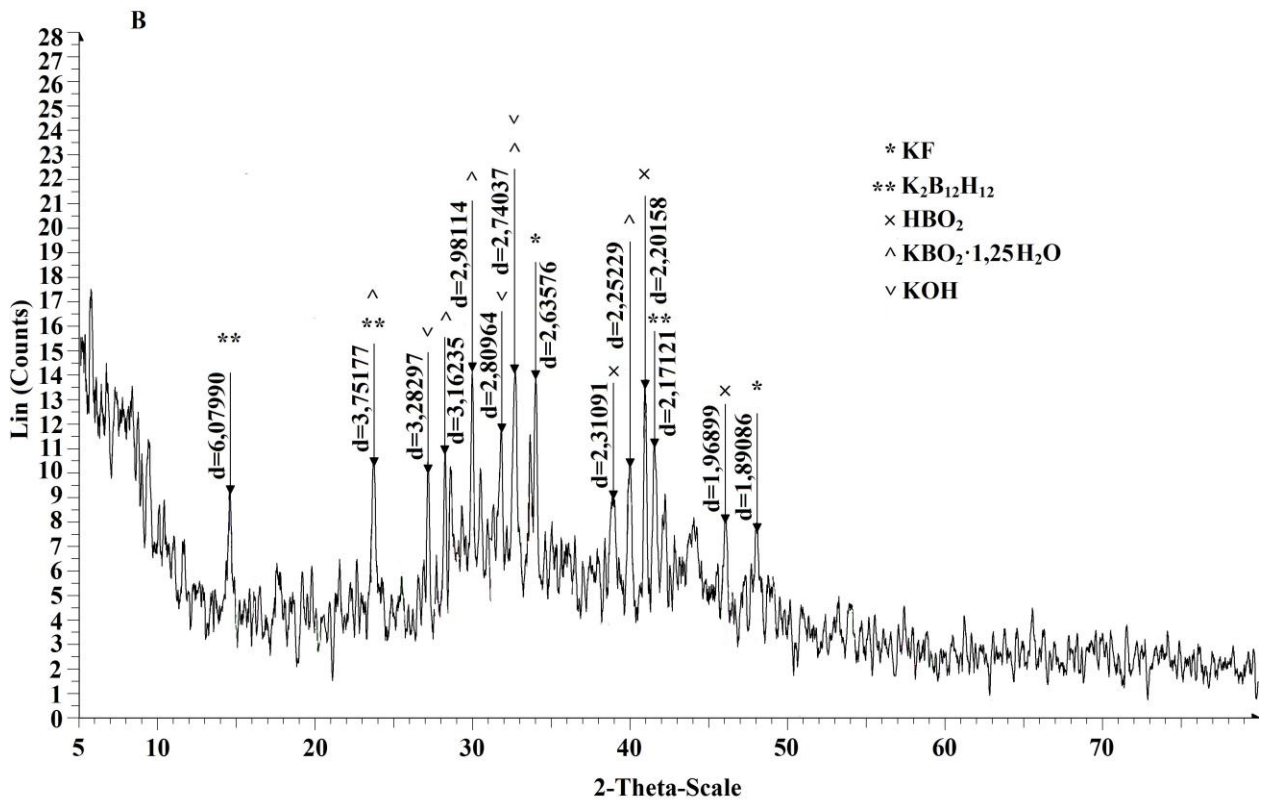
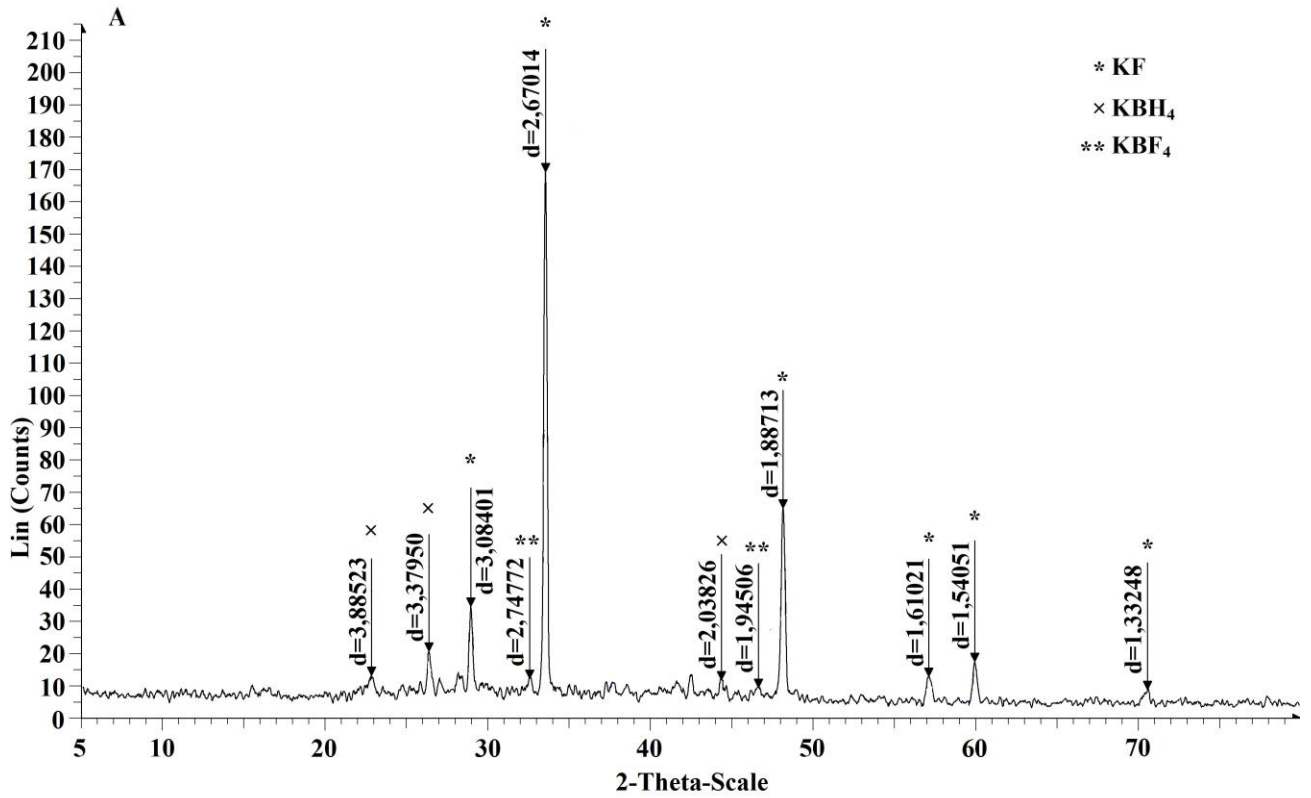


Рисунок 1–Рентгенограмма продукта отжига (смесь KBH₄–KBF₄ (1:1) при 753К) до (А) и после (Б) растворения в воде и выпаривания

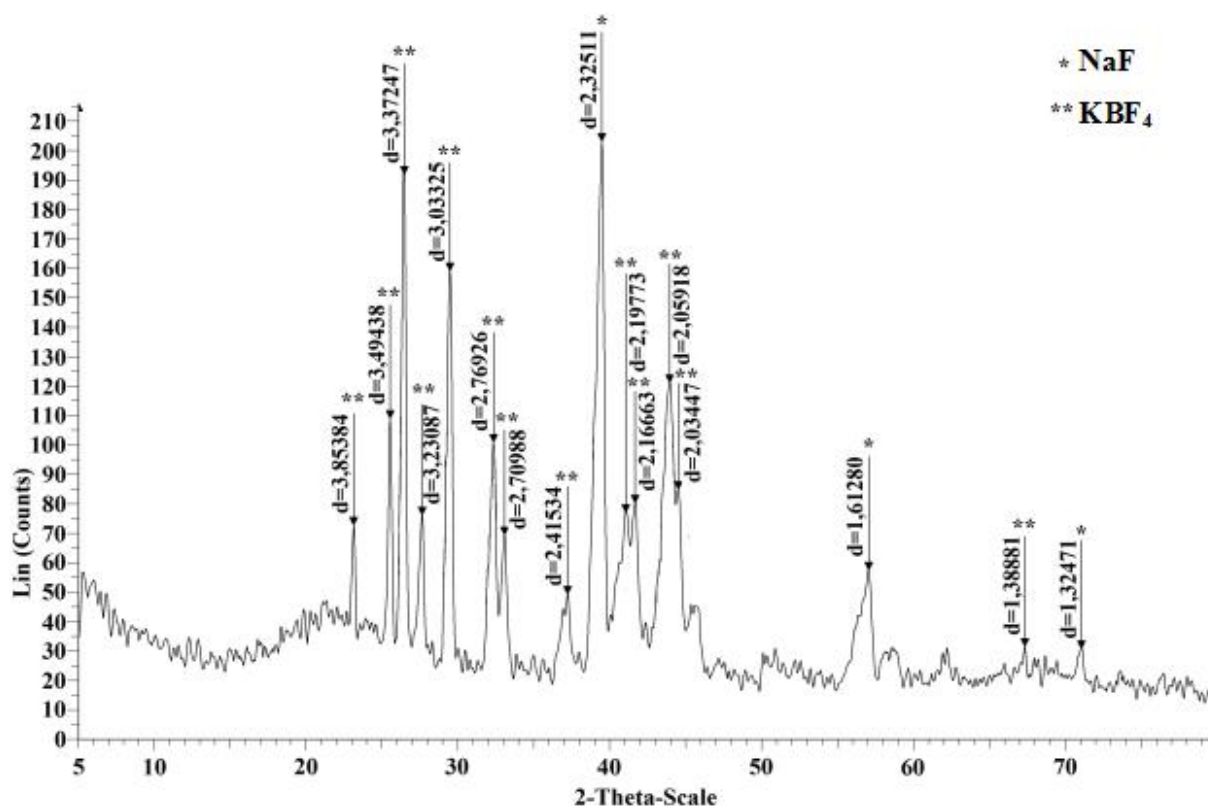


Рисунок 2– Рентгенограмма продукта пиролиза смеси NaBH₄–KBF₄ (2,45:1) при 753 К

Таблица 1. Некоторые термические характеристики исходных соединений

Соединение	t _{пл} , °С	Ссылка	t _{разл} , °С	Ссылка
NaBH ₄	498	[177]	565	[178]
	505	[178]	595	[177]
	515	[179]	615	[179]
KBH ₄	590	[180]	640	[180]
	595	[181]	675	[181]
NaBF ₄	384	[156]	384	[156]
			>450	[182]
KBF ₄	530	[156]	930	[156]

Наименование Исполнителя

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)
Юридический и почтовый адрес: 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159
ИНН 2539007698/КПП 253901001
Получатель: УФК по Приморскому краю (ИХ ДВО РАН, л/с 20206Ц11650)
Р/с 40501810205072000002 в ГРКЦ ГУ Банка России по Приморскому краю г. Владивосток

Наименование Заказчика

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)
Юридический и почтовый адрес: 142432 Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, проспект академика Семёнова, д. 1
ИНН/КПП 5031007735/503101001
Получатель: УФК по Московской области (Отдел № 43 УФК по Московской области) (ИПХФ РАН л/с 20486Ч27590)
Текущий счет № 40501810300002000104
Банк получателя: Отделение 1 Московского ГТУ Банка России г. Москва 705
БИК 044583001.
В поле «Назначение платежа» необходимо указывать:
Код доходов 00000000000000000130
обязательно указывать в поле 104.

АКТ

сдачи-приемки № 1 от 2013 года.

**«РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА И СОЕДИНЕНИЙ НА
ЕГО ОСНОВЕ»
Шифр «АНИОН»
(заключительный отчет)**

Мы, нижеподписавшиеся, представитель Исполнителя, директор Института химии ДВО РАН Сергиенко В.И., с одной стороны и представитель Заказчика, заместитель директора ИПХФ РАН В. Б. Минцев с другой стороны, составили настоящий акт в том, что научно-техническая продукция удовлетворяет условиям Дополнительного соглашения № 1 к договору от 09 июля 2012 г. №159/12-ИХ и его ТЗ и в надлежащем порядке оформлена.

Краткое описание научно-технической продукции:

Согласно технического задания представлены проект Технологического Регламента на процесс получения додекагидро-клозо-додекаборатов натрия (калия), гексаметилентетраммония на пилотной установке, проект Технических Условий на додекагидро-клозо-додекабораты натрия (калия), гексаметилентетраммония, справка-отчет и научно-технический отчет по второму (заключительному этапу) договора.

Стоимость работы составляет 500,0 тыс. руб.

С учетом аванса в размере 150,0 тыс. руб. к перечислению следует 350,0 тыс. руб.

Работу сдал

От исполнителя



В.И. Сергиенко

М.П.

Работу принял:

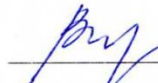
От заказчика



В.Б. Минцев

М.П.

УТВЕРЖДАЮ

Начальник НТЦ ФКП «Завод им.
Я.М.Свердлова»

 Видяева Т.И.
 16 декабря 2013 года
АКТ

Мы, нижеподписавшиеся составили настоящий акт о проведении высокотемпературного синтеза додекагидро-клозо-додекабората калия на укрупненной лабораторной установке с емкостью реактора 6 дм³. Загружено 1180 г боргидрида натрия (94.7% чистоты) и 2820 г калия борфтористого (99.2% чистоты). Время выхода на начало процесса пиролиз 5 ч, время пиролиза 18 ч, максимальная температура в реакторе 320С. Получено 3970 г реакционного продукта (РП). По результатам анализа в нем 2.47% остаточного боргидрида натрия, что соответствует 91.2%-ной степени разложения NaBH₄. Содержание K₂B₁₂H₁₂ в РП составляет 14.0 % или 555.8 г. Выход по схеме 12BH₄⁻=B₁₂H₁₂²⁻ составляет 102.6%. Выход по схеме 19BH₄⁻=2B₁₂H₁₂²⁻ составляет 81.3%. Если рассчитать выходы K₂B₁₂H₁₂ по степени разложения NaBH₄ в 91.2%, то они составляют 112.5 и 89.1%, соответственно.

Начальник ОХП НТЦ

Инженер-исследователь ОХП НТЦ

Инженер-исследователь ОХП НТЦ

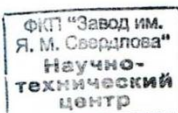
Вед.н.с. ИХ ДВО РАН, д.х.н.

Митрофанов Н.Б.

Петрова Н.В.

Ошарина Ю.С.

Салдин В.И.



Лист благодарностей

Автор выражает благодарность всем коллегам, принимавшим участие в данной работе:

ААС- исследования проведены в лаборатории молекулярного и элементного анализа к.х.н. Азаровой Ю. А. (зав. лаб., к.х.н. С.В. Суховерхов);

рентгенофазовые исследования проведены сотрудниками лаборатории рентгеноструктурного анализа ИХ ДВО РАН к.х.н. Т.А. Кайдаловой, к.х.н. А.А. Удовенко, к.х.н. А.В. Герасименко;

ИК- спектроскопические и калориметрические измерения проведены Н.Н. Савченко в лаборатории фторидных материалов ИХ ДВО РАН (зав. лаб., д.х.н. Л.Н. Игнатьева);

РФЭС- исследования проведены к.х.н. Николенко ЮМ. в лаборатории электронных физических методов исследований ИХ ДВО РАН (зав. лаб., д.ф.-м.н. А.М. Зиатдинов);

ЯМР- исследования проведены к.х.н. Коньшиным В.В. и к.х.н. Слободюком А.Б. в лаборатории химической радиоспектроскопии ИХ ДВО РАН (зав. лаб., д.х.н. В.Я. Кавун).

Автор выражает особую благодарность научному руководителю д.х.н. Салдину Виталию Ивановичу, а также к.х.н. Слободюку Арсению Борисовичу, д.х.н. Кавуну Валерию Яковлевичу, д.х.н. Земсковой Ларисе Алексеевне (лаборатория сорбционных процессов ИХ ДВО РАН, зав. лаб., д.х.н. Авраменко В.А.) и инженеру Кухлевской Тамиле Станиславовне (лаборатория фторидных материалов ИХ ДВО РАН) за помощь в обсуждении результатов и в оформлении диссертационной работы.