

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Владивосток – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук
Салдин Виталий Иванович
(ИХ ДВО РАН,
ведущий научный сотрудник
лаборатории фторидных материалов)

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Сиваев Игорь Борисович
(ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ведущий научный сотрудник лаборатории алюминий- и борорганических соединений)

доктор физико-математических наук
Козлова Светлана Геннадьевна
(ФГБУН Институт неорганической химии им. Ак. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН,
зав. лабораторией физической химии конденсированных сред)

Ведущая организация: ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва (ИОНХ РАН)

Защита состоится _____ г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН и на сайте ИХ ДВО РАН <http://www.ich.dvo.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Бровкина О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 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, применяться для создания термостойких полимерных материалов, в качестве электролитов в химических источниках тока и для экстракции радионуклидов. Важное место занимают исследования по синтезу экзо-замещенных производных аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ для медицины¹.

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

¹Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кузнецов Н.Т. // Известия Акад. Наук. Сер. хим. 2002. № 8. С.1256.

основаны на использовании дорогих, высокотоксичных боранов и пожароопасных растворителей. Это значительно осложняет промышленное применение данных способов, вследствие чего их реализация 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 пиролиз смесей MBH_4-MBF_4 ($M-Na, K$) рассматривается исключительно как источник водорода². Недостаток смесей $NaBH_4-NaBF_4$, по мнению авторов², 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 $B_{12}H_{12}^{2-}$ данные 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-кклозо-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 ;

²Rude L.H., Filso U., V. D' Anna, 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. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. V. 15. P. 18185.

– 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%. Разработаны технологические схемы 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 диссертации 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 и симпозиумах: 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 исследования отражены в 14 публикациях, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах «Химическая технология» и «Журнал неорганической химии», рекомендуемых ВАК, 3 патентах, 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.

Структура и объем диссертации

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

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснован выбор темы исследования, сформулированы цель и задачи. Отражены научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

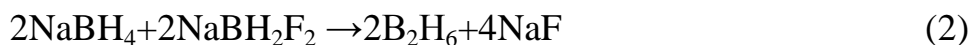
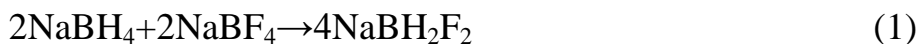
В **первой главе** представлен литературный обзор, проведен анализ отечественной и зарубежной литературы по теме исследования. Показано, что синтезы $M_2B_{12}H_{12}$ (M —Na, K) с относительно высокими выходами проведены с использованием огнеопасных органических растворителей, нейтральных боранов и $NaBH_4$. Отмечена перспективность синтеза с использованием тетрагидроборатов без применения растворителей. Кроме того, представлены известные способы выделения солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ из продуктов реакций.

Вторая глава посвящена методикам и технике лабораторных работ. Описаны процедуры синтеза солей аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ пиролизом смесей $NaBH_4$ — KBF_4 , $NaBH_4$ — $NaBF_4$ и KBH_4 — $NaBF_4$, методика выделения его соединений из смеси продуктов реакций. Кроме того, представлена методика получения исходного KBH_4 из $NaBH_4$. Также приведены методики химического анализа и обработки экспериментальных данных. Представлены сведения об инструментальных методах исследования, таких как дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), инфракрасная спектроскопия (ИК), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах фтора и бора в растворах и в твердой фазе с вращением под магическим углом (MAS ЯМР ^{19}F , ^{11}B).

В **третьей главе**, состоящей из трех разделов, представлены результаты исследований по пиролизу смесей $NaBH_4$ — KBF_4 , $NaBH_4$ — $NaBF_4$ и KBH_4 — $NaBF_4$ в различных условиях.

В **разделе 3.1** приведены результаты термического исследования смесей $NaBH_4$ — KBF_4 и описаны основные закономерности формирования аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, подтвержденные экспериментальными данными по синтезам $Na_2B_{12}H_{12}$ и $K_2B_{12}H_{12}$ пиролизом смесей $NaBH_4$ — $NaBF_4$ и $NaBH_4$ — KBF_4 .

Как было установлено, термическая диссоциация смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$, $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ начинается при более низких температурах, чем у отдельно взятых тетрагидроборатов. Согласно данным², это вызвано тем, что процесс начинается с взаимодействия между исходными компонентами, при котором в тетрагидроборатах происходит замещение водорода на фтор с образованием $\text{BH}_x\text{F}_{4-x}^-$ ($x=1\text{--}3$). Эти промежуточные соединения термически менее устойчивы, чем исходные. Так, при разложении смесей $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ на первой стадии процесса образуется, в основном, соединение идеализированного состава NaBF_2H_2 (уравнение (1))². Фторгидроборат далее взаимодействует с еще оставшимся тетрагидроборатом с образованием диборана (уравнение (2)).



Предполагаемый механизм разложения промежуточного NaBF_2H_2 не учитывает первичного распада тетрагидроборатного фрагмента, предусматривающего образование гидрида натрия².

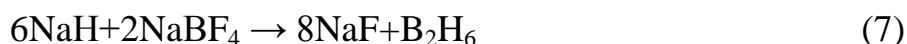
Разложение NaBH_2F_2 , по нашему мнению, проходит согласно уравнению реакции:



При суммировании уравнений (1) и (3) получаем уравнение:

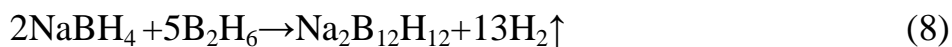


Гидрид натрия может реагировать с находящимся в смеси с тетрафтороборатом по трем различным направлениям:

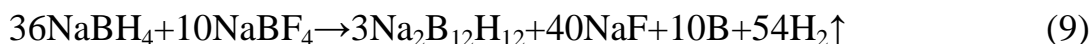


И, как показал анализ работ по гидрированию фтористых соединений бора, наиболее вероятным является взаимодействие гидрида и тетрафторобората натрия по уравнению (5).

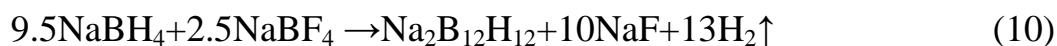
Выделяющийся диборан реагирует с NaBH_4 , находящимся в реакционной смеси, с образованием самого устойчивого в этих условиях додекагидро-клозо-додекабората натрия согласно уравнению реакции (8)²:



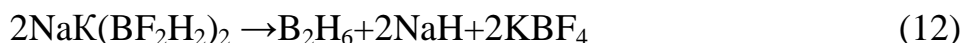
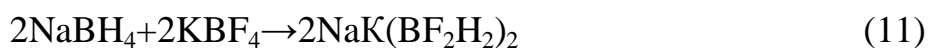
После суммирования уравнений реакций (4), (5) и (8) с приведенными коэффициентами и получается итоговое уравнение (9), описывающее процесс пиролиза смесей NaBH_4 – NaBF_4 ³.



Альтернативное уравнение реакции пиролиза, полученное после суммирования уравнений (1), (2) и (8) с приведенными коэффициентами, имеет вид²:



Если принять предложенный механизм образования $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ по уравнению (10), то он предусматривает участие атомов бора тетрафтороборатного компонента в образовании аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. При этом, по нашим расчетам, борный остов $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ более чем на 20% формируется из атомов бора тетрафтороборатного 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 (1) и (2) принимают вид:



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



³Кузнецов 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.

Это подтверждает способ получения KBH_4 из смеси KBF_4 и NaN с высоким выходом⁴ и объясняется тем, что образующийся тетрагидроборат калия устойчив в присутствии KBF_4 до температуры 703 К.

Для установления особенностей процессов, протекающих при пиролизе, были проведены подробные исследования (ДСК, РФА, ИК, MAS ЯМР) продуктов отжига смесей $\text{NaNH}_4\text{-KBF}_4$ с мольным соотношением компонентов 1:3, 1:1, 3:1 (С1, С2, С3).

Наиболее информативные данные получены из ЯМР-исследований, согласно которым изменения состава смесей начинаются при температуре 563 К (рисунок 1), характеризующиеся появлением в спектрах MAS ЯМР ^{19}F двух

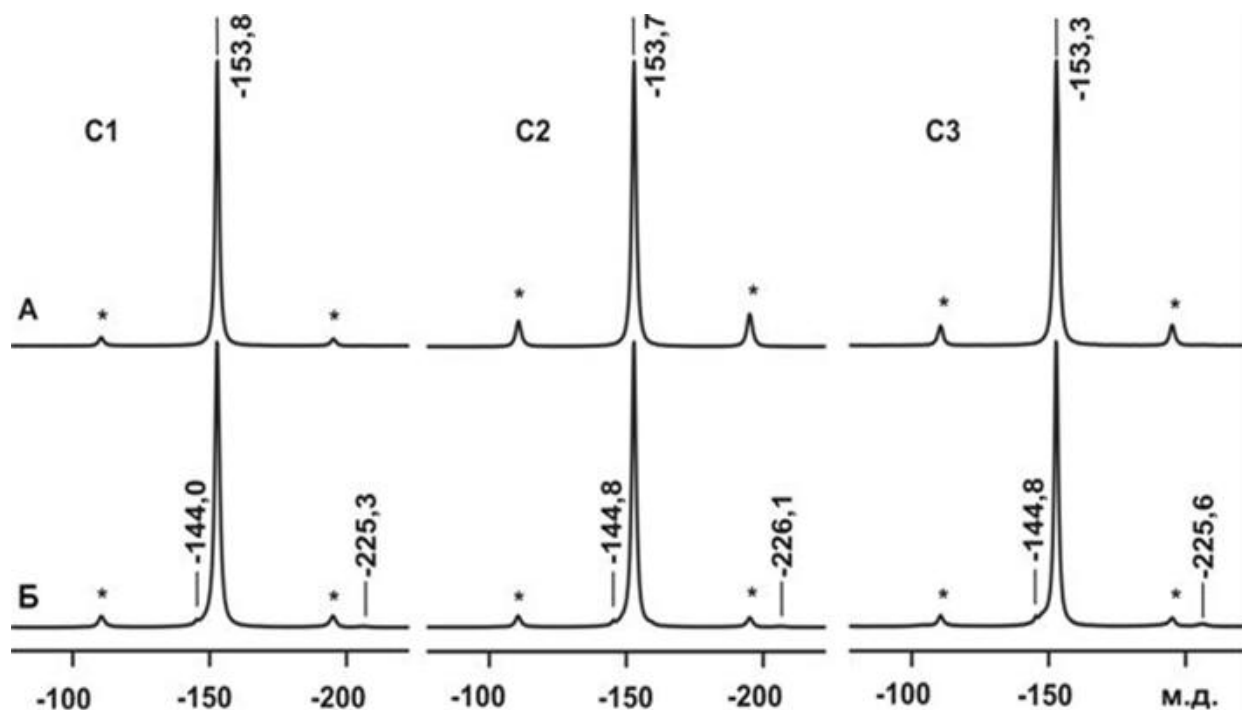


Рисунок 1– Спектры MAS ЯМР ^{19}F смесей С1–С3, отожженных при 483–553 (А) и 563 К (Б)

новых резонансных сигналов с химическим сдвигом (ХС) -144 и -225 м.д. (относительно CFCl_3). По данным работы², первый из них может быть отнесен к промежуточным $\text{BH}_x\text{F}_{4-x}^-$ ($x=1-3$). Однако направление смещения сигнала ЯМР предположительно $\text{BH}_x\text{F}_{4-x}^-$ (положительное в δ -шкале (шкале хим. сдвигов))

⁴А. с. 1365615 СССР, МПК⁶ С 01 В 35/18. Способ получения боргидрида калия / Е.Г. Ипполитов, В.И. Салдин, А.А. Уминский. 1999, БИ № 25.

обратно предполагаемому приводимыми в этой работе 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 . Сигнал с ХС -225 м.д. соответствует NaF . Наличие сигналов, отнесенных к NaF и KF , свидетельствует о том, что в ходе реакции происходит 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. (относительно $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{BF}_3$). Изменения ЯМР-спектров происходят при 563 К (рисунок 2 Б). При этом в спектрах фиксируется уменьшение интенсивности сигнала от NaBH_4 и появление сигнала с ХС -38 м.д., принадлежащего KBH_4 . Образование тетрагидробората калия подтверждается также данными РФА. Сигнал в области -29.9 м.д. относится к

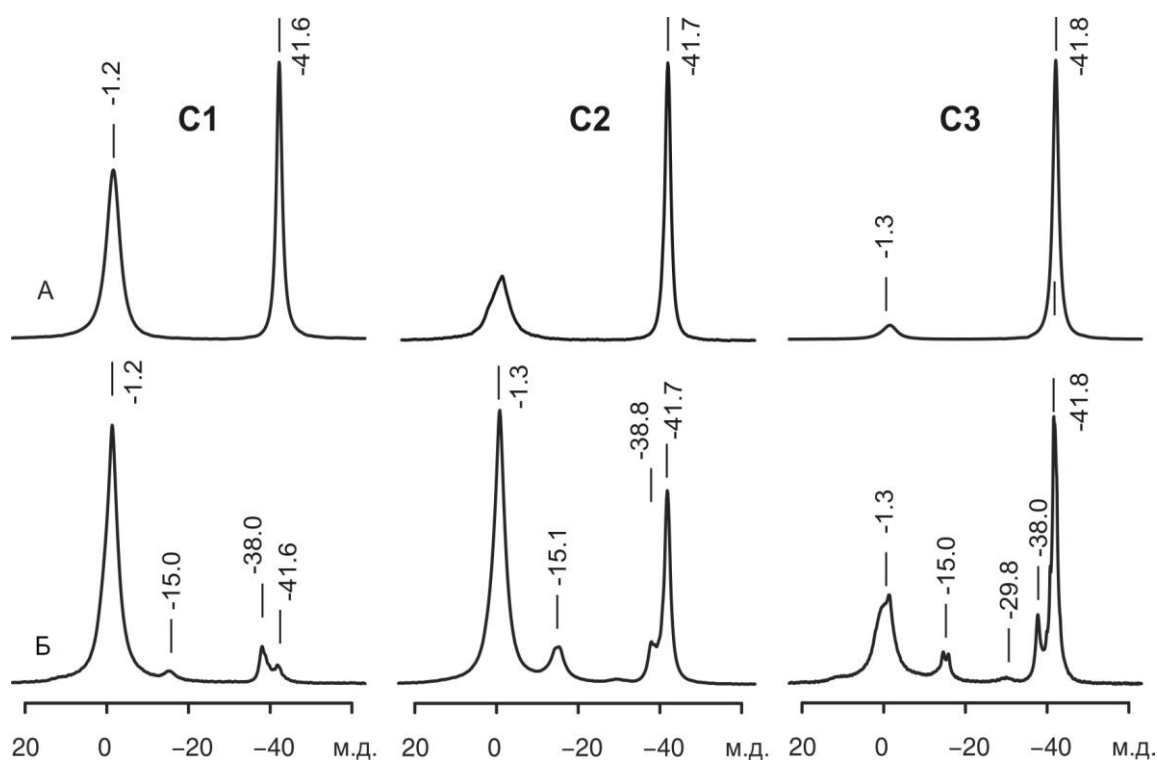
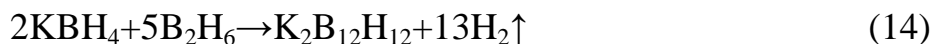


Рисунок 2– Спектры MAS ЯМР ^{11}B смесей С1–С3, отоженных при 483–553 (А) и 563 К (Б)

аниону B_3H_8^- , 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.).

Далее KBH_4 вступает в процесс BH_x -конденсации с дибораном, поставщиком которого является NaBH_4 , по уравнению реакции (14):



При суммировании уравнений (4), (13), (14) с приведенными коэффициентами получаем уравнение (15), описывающее процесс синтеза $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ пиролизом смесей NaBH_4 – KBF_4 :



Анализ экспериментальных результатов и литературных данных позволил предположить, что в построении аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ принимают участие атомы бора тетрафтороборатного компонента. Из уравнения (15) видно, что в ходе синтеза образуется промежуточный несвязанный KBH_4 , дальнейшее превращение которого в условиях пиролиза может идти двумя путями. В первом случае тетрагидроборат калия может взаимодействовать с фторидом натрия по обменной реакции:



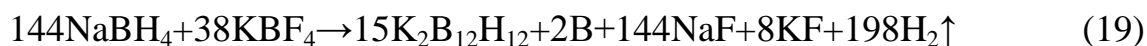
И после суммирования уравнений (15) и (16) получаем уравнение, которое показывает, что в этом случае весь бор тетрафтороборатного компонента встраивается в структуру аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$:



Однако об обменном взаимодействии подобного типа (уравнение (16)) в литературе не сообщалось. Кроме того, в результате проведенных нами ДСК-исследований эквимольной смеси KBH_4 – KBF_4 – NaF , а также ИК, РФА и ЯМР продуктов ее отжига при температуре 683 К было установлено, что реакция обмена (уравнение (16)) не проходит. Во втором случае, при избытке тетрафторобората калия, в смесях KBH_4 – KBF_4 при нагревании выше 703 К происходят превращения, сопровождающиеся выделением водорода и образованием $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. Процесс пиролиза здесь проходит без участия атомов бора тетрафтороборатного компонента в построении аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$:



Это подтверждают результаты исследования пиролиза смесей $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$, где практический выход $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, рассчитанный по уравнению (18), не превышал 93% по тетрагидроборату или 72,8 % по всему бору. Суммирование уравнений реакций (15) и (18) с приведенными коэффициентами дает итоговое уравнение (19), описывающее процесс пиролиза смеси $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$:



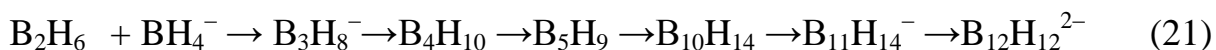
Из него следует, что из 180 атомов бора, входящих в состав 15 анионов $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, 36 приходятся на атомы бора тетрафтороборатного компонента, что составляет 20% от общего числа. Таким образом, за счет участия атомов бора из BF_4^- - анионов в формировании $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ теоретический выход $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ по бору составляет 98,9% (уравнение (19)). В том случае, если бор из состава тетрафтороборатного компонента не участвует в формировании $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, выход целевого соединения по бору будет составлять 78,3% (уравнения (9) и (18)).

Наилучшим способом установить основные закономерности пиролиза тетрагидроборатов в смеси с тетрафтороборатами является определение выхода додекагидро-*клозо*-додекаборатов. Для этого были синтезированы $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (M—Na, K) пиролизом смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ и $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ на укрупненной лабораторной установке с разовой загрузкой до ~2,5 кг. Исходные реагенты после тщательного перемешивания загружали в стальной герметичный реактор, снабженный патрубком для отвода летучих продуктов пиролиза и глицириновым затвором. Из реактора откачивали воздух, заполняли его аргоном и нагревали в электропечи. Температуру регулировали с помощью терморегулятора; ход реакции контролировали по скорости выделения пузырьков газа в глицириновом затворе и по мере убывания в смеси тетрагидробората повышали температуру пиролиза. Об окончании реакции свидетельствовало прекращение газовыделения. После завершения синтеза реактор заполняли аргоном и охлаждали до комнатной температуры.

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 уравнений (9) или (18). В противном случае по мере накопления целевого и побочных продуктов реакции в ходе взаимодействия контакт между оставшимися исходными соединениями 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:



Среди промежуточных соединений есть летучие, такие как диборан, тетраборан и пентаборан. Поэтому нами были созданы условия для того, чтобы они как можно дольше находились в реакционной смеси и превращались в $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, а не уходили в атмосферу. Благоприятным фактором, задерживающим диборан в зоне реакции, является образование расплава в смесях $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$, $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ до начала их разложения. Чтобы смесь как можно дольше находилась в состоянии расплава, необходимо использовать избыток MBF_4 (M–Na, K).

При избытке MBF_4 (M–Na, K) и оптимальном температурном режиме нами были синтезированы $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (M–Na, K) (таблицы 1, 2). Выход додекагидро-*клозо*-додекаборатов рассчитывали, исходя из предположения, что их образование идет по механизму без участия бора тетрафтороборатного компонента, т.е. по стехиометрии уравнений (9) или (18). 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.

Таблица 1 – 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	900	2,45:1	2193,8	773	4,17	2122,5	1,9	95,6	20,6	78,5	82,1
2	900	2,45:1	2193,8	726	3,08	2113,8	2,1	95,1	21,7	82,3	86,5
3	947,7	2,43:1	2194,1	703	4,1	2122,5	1,9	95,6	23,4	84,7	88,6
4	960,3	2,0:1	2494,3	748	2,5	2424,3	1,6	95,8	21,4	87,3	91,1
5	850,2	1,9:1	2279,0	773	2,8	2220,0	1,6	95,6	20,7	87,4	91,4
6	700,2	1,84:1	2031,3	723	5,68	1988,0	1,7	95,3	19,1	87,6	91,9
7	693,6	1,8:1	1914,1	723	3,1	1861,5	2,3	93,4	19,5	84,6	90,6

Примечание. T_{max} – максимальная температура синтеза; τ – время синтеза

Таблица 2 – Условия и результаты пиролиза смесей $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$

№ син-теза	Исходная смесь			Синтез		Продукт пиролиза					
	*m (NaBH_4), г	мольное соотношение $\text{NaBH}_4\text{:NaBF}_4$	m, г	T_{max} , К	t, 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	193,6	1,81:1	516	683	5,63	493,5	1,3	96,8	15,2	73,4	75,8
3	204,5	2,37:1	468,5	693	0,37	447,4	2,2	95,3	16,2	67,2	70,5
4	204,5	2,10:1	509,7	692	3,77	488,9	1,3	96,8	15,0	68,0	70,2
5	210,7	1,86:1	550,8	723	1	529	0,9	97,9	14,3	68,6	70,7
6	210,7	1,86:1	550,8	722	1	529,3	1,7	95,8	14,9	71,5	74,6

Из таблицы 1 следует, что при пиролизе смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ при оптимальных условиях синтеза выход калийной 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 пиролиза и подтверждено данными РФЭС, 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 19).

При пиролизе же чисто натриевых смесей $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ выход целевого соединения не превышает 78,3% (таблица 2). Это обусловлено тем, что бор тетрафтороборатного компонента в этом случае не участвует в формировании аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, а выделяется в свободном виде (см. уравнение 9).

В разделе 3.2 проведены исследования процессов пиролиза смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$.

По данным ДСК, ИК, РФА и ЯМР-исследований изменения состава смесей $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ (1:3, 1:1, 3:1 (С1, С2, С3)) начинались при температуре 563 К. В спектрах MAS ЯМР ^{19}F (рисунок 3) наблюдается уменьшение интенсивности резонансного сигнала от NaBF_4 ($\text{ХС} = -163$ м.д.) и появление резонансного сигнала от KBF_4 ($\text{ХС} = -154$ м.д.). Сигнал при -132 м.д. соответствует KF не только по величине ХС , но и по остаточной ширине линии MAS ЯМР ^{19}F . Также в спектрах наблюдается появление сигналов с $\text{ХС} -144$ 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), отожженной при 648 К, эти сигналы являются доминирующими. Они не относятся к известным фторзамещенным производным додекагидро-клозо-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. Сигналы с $\text{ХС} -144$ и -147 м.д. могли бы принадлежать фторзамещенным производным соединений с другими борогидридными клозо-анионами, однако, соответствующих сигналов в спектрах ЯМР ^{11}B не наблюдается (рисунок 4). С другой стороны, квантовохимические расчеты анионов $\text{BH}_x\text{F}_{4-x}^-$ 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 $\text{ВH}_x\text{F}_{4-x}^-$. Это, на наш взгляд, подтверждается исследованиями контрольного образца эквимольной смеси $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$. Так, в спектре MAS ЯМР ^{19}F при 633 К (рисунок 3), присутствуют линии при -144 и -147 м.д., которые могут быть отнесены к этим замещенным анионам $\text{ВH}_x\text{F}_{4-x}^-$. Следует также отметить присутствие в спектре сигнала при -161 м.д. Его можно, предположительно, отнести к фазе твердого раствора $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{BF}_4$ (где $x \ll 1$).

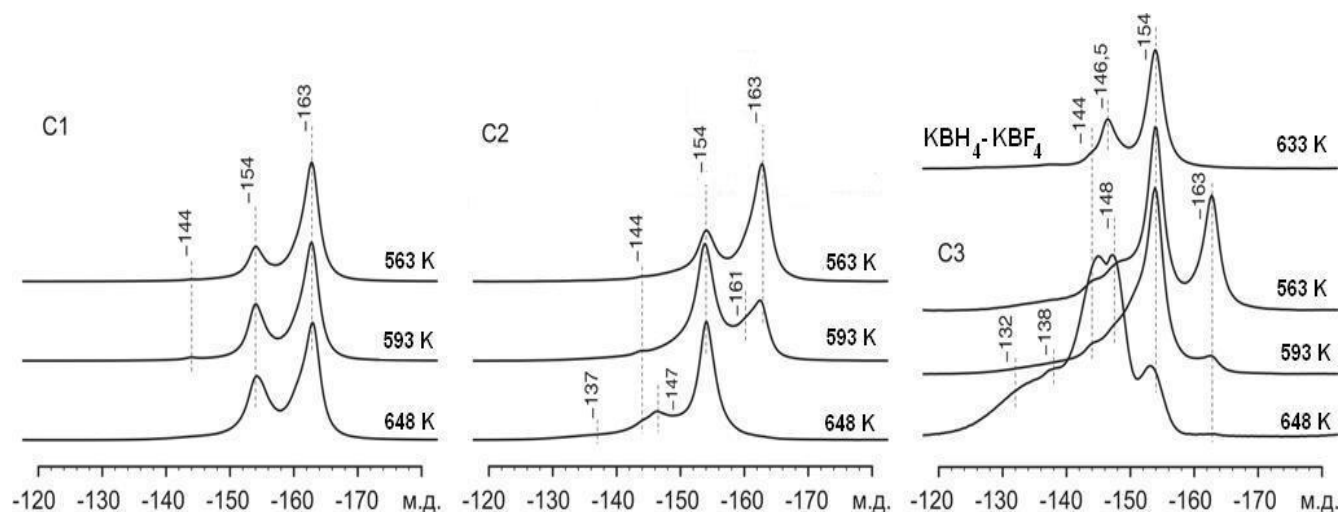


Рисунок 3– Спектры MAS ЯМР ^{19}F смесей С1–С3 и контрольной эквимольной смеси $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$, отожженных при различных температурах

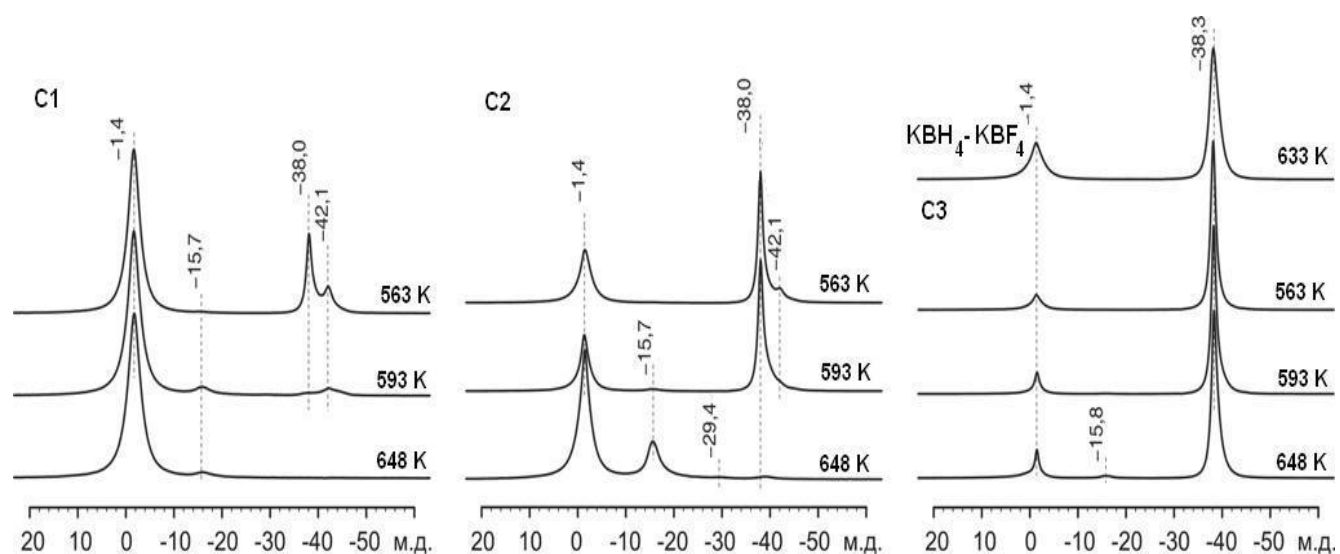
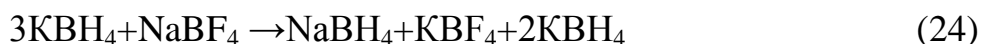


Рисунок 4– Спектры MAS ЯМР ^{11}B смесей С1–С3 и контрольной эквимольной смеси $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$, отожженных при различных температурах

Изменение составов смесей $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$ (1:3, 1:1, 3:1 (C1, C2, C3)) при температуре 563 К и выше подтверждается и данными MAS ЯМР ^{11}B (рисунок 4). Так, в спектрах наблюдается уменьшение интенсивности резонансного сигнала от KBH_4 (ХС= -38 м.д.) и появление сигнала от NaBH_4 (ХС= -42 м.д.). Сигнал от борогидрида натрия, заметный только при 563 К, практически исчезает при более высокой температуре. Что касается KBF_4 и NaBF_4 , то разница между ХС сигналов от этих соединений мала, поэтому наблюдается общий сигнал с ХС -1.4 м.д. Линия в области -29.4 м.д. на некоторых спектрах MAS ЯМР ^{11}B смесей $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$ относится к B_3H_8^- .

На основании вышеприведенных результатов физико-химических исследований можно заключить, что в смесях $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$ при нагревании идут обменные реакции, предшествующие пиролизу. И составы новых смесей будут определяться следующими уравнениями реакций, в которых далее идет синтез $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$:



В разделе 3.3 представлены исследования твердых продуктов пиролиза смесей $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$, $\text{NaBH}_4\text{-NaBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$ и их этанольных растворов.

Нам удалось экстрагировать этанолом соль аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ только из продуктов пиролиза смесей $\text{NaBH}_4\text{-NaBF}_4$. В остальных случаях экстрагирование было практически безрезультатным. А так как известно, что в EtOH растворима только натриевая соль аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, но не калийная, то значит, при термическом разложении смесей $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$ образуется только $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. Это еще раз подтверждает, что установленный нами механизм пиролиза смесей $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$ является верным.

В четвертой главе представлена схема выделения соединений аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ из продуктов пиролиза смесей $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$, $\text{NaBH}_4\text{-NaBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$. В ней не применяются триэтиламин или дорогостоящие соли цезия, что чаще всего используется в настоящее время при получении чистых солей

аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. По универсальной схеме (рисунок 5) продукты пиролиза измельчали и подвергали выщелачиванию водой (по массе 1:5). После окончания гидролиза большей части непрореагировавшего тетрагидробората (контроль по прекращению выделения газа), полученные суспензии подкисляли раствором

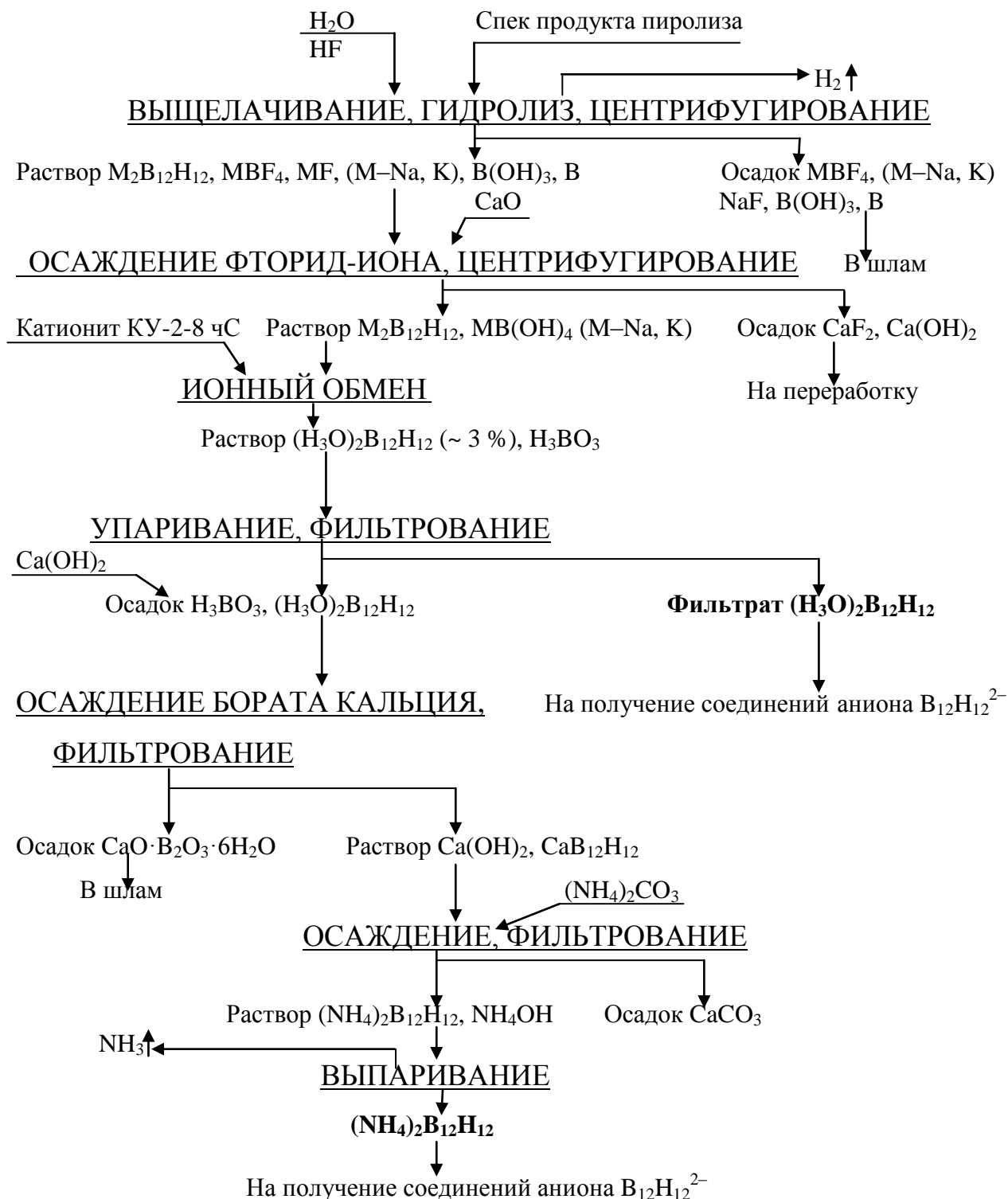


Рисунок 5 – Универсальная схема выделения соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$

HF до $\text{pH} \approx 3$ и центрифугировали. Затем добавляли негашеную известь (CaO), отделяли осадок фторида кальция, а раствор $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ пропускали через катионнообменную колонку. В отличие от кальциевой схемы, раствор $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, загрязненный H_3BO_3 , после катионообменной колонки упаривали на воздухе при $\sim 40^\circ\text{C}$ до концентрации 150 г/л (в пересчете на $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$) и затем охлаждали до 20°C . При этом вся примесная борная кислота выпадала в осадок благодаря высаливающему действию $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. Таким образом, мы выделяли из смесей продуктов пиролиза до $\sim 85\%$ целевого соединения аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ с чистотой до 99%. Осадок борной кислоты отмывали от захваченной $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ($\sim 15\text{--}20\%$), а полученный фильтрат перерабатывали отдельно (рисунок 5).

Свои преимущества имеет разработанная ранее хитозановая схема выделения и очистки, т.к. целевой анион здесь селективно выделяется в самом начале процесса. Однако из-за дефицитности хитозана она имеет ограничение.

В пятой главе даны практические рекомендации по планированию синтезов $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ($\text{M} - \text{Na}, \text{K}$) из смесей $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$, $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$, $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$.

Наиболее высокий выход целевого соединения при относительно невысокой температуре пиролиза обеспечивают смеси $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$. К недостаткам этих смесей можно отнести их гигроскопичность, трудность отделения образующегося NaF и необходимость центрифугирования для его удаления.

Достоинством смесей $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$, содержащих только натриевые соли, является то, что синтез при их использовании протекает при самой низкой температуре. Недостатки здесь те же, что и у $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ и, кроме того, для них получены самые низкие выходы целевого соединения.

Смеси $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ и $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ негигроскопичны, поэтому наиболее технологичны. Однако они дают выход $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ниже, чем $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ при большем расходе KBH_4 , который дороже чем NaBH_4 . Кроме того, энергозатраты в этом случае выше, чем при использовании смесей $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ и $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$.

Достоинством $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в качестве целевого продукта является то, что из нее легче всего получить любые другие соединения аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Но надо избегать ее высоких концентраций в растворе, 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. Поэтому в качестве коммерческого продукта она не совсем удобна. Целесообразнее перевести ее в аммонийную соль, которая устойчива при хранении и по содержанию $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ превосходит предельно сконцентрированные растворы $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, т.е. соль более приспособлена для транспортировки. Для получения $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ следует брать небольшой избыток (10 масс. %) раствора NH_3 для более полного перевода аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ в соль.

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 MAS 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 MAS 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 $K_2B_{12}H_{12}$ пиролизом смесей $NaBH_4-KBF_4$ и KBH_4-NaBF_4 и $Na_2B_{12}H_{12}$ пиролизом смеси $NaBH_4-NaBF_4$ (соотношение исходных компонентов, температурный режим и время процесса). Выход целевого продукта по бору в смеси $NaBH_4-KBF_4$ при температуре 723 К и соотношении компонентов 1,8:1 достигает 86,7%; в $NaBH_4-NaBF_4$ – при температуре 683 К и соотношении компонентов 1,8:1–73,4%; в KBH_4-NaBF_4 – при температуре 753 К и соотношении компонентов 1:1–75,7%.

5. Разработана и апробирована универсальная технологическая схема выделения соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ из продуктов пиролиза смесей $NaBH_4-KBF_4$, $NaBH_4-NaBF_4$, KBH_4-NaBF_4 и KBH_4-KBF_4 без применения триэтиламина и солей цезия с получением $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ с чистотой до 99,0 масс.%. и $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$ с чистотой до 98,0 масс.%. Даны практические рекомендации по планированию синтезов $M_2B_{12}H_{12}$ (М –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 $NaBH_4-KBF_4$.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в перечень ВАК:

1. Салдин В.И., Суховей В.В., Игнатьева Л.Н., Слободюк А.Б., Бузник В.М., Михайлов Ю.М. Улучшенный метод выделения и очистки додекагидро-клозо-додекаборатного аниона из водных растворов выщелачивания продуктов его высокотемпературного синтеза // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 1. С. 1–4.

2. Салдин В.И., Суховей В.В., Игнатьева 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. 193–197.

3. Салдин В.И., Суховей 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.

4. Салдин В.И., Суховей 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.

Материалы конференций:

1. Суховей 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.

2. Салдин В.И., Суховей 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.

3. 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.

4. Суховей 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.

5. Sukhovey V.V., Saldin V.V., Kavun V. Ya. The pyrolysis mechanism of the $M\text{BH}_4\text{--MBF}_4$ ($M=\text{Na, K}$) mixtures // Proceedings of the XV-th International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering». Zvenigorod, Russia, 2014. P. 224.

6. Суховей 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.

7. Суховой В. В., Салдин В.И., Слободюк А.Б., Савченко Н.Н., Кавун В.Я. Разработка технологии получения додекагидро-клозо-додекабората калия пиролизом смеси $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ // V международная конференция-школа по химической технологии. Волгоград, Россия: ВолгГТУ, 2016. С. 305–307.

Патенты:

1. Пат. 2323879 Российская Федерация, МПК (2006) С 01 В 35/18. Способ получения солей додекагидро-клозо-додекаборной кислоты / В.И. Салдин, В.М. Бузник, В.В. Суховой. № 2006122155; заявл. 20.06.2006; опубл. 10.05. 08, Бюл. № 13.

2. Пат. 2378196 Российская Федерация, МПК (2006) С 01 В 35/18. Способ получения химических соединений с додекагидро-клозо-додекаборатным анионом / В.И. Салдин, В.В. Суховой, В.М. Бузник, Ю.М. Михайлов, А.А. Меркин, П.И.Федотов. № 2008125972; заявл. 25.06.2008; опубл. 10.01.10, Бюл. № 1.

3. Пат. 2573679 Российская Федерация, МПК С 01 В 35/18 (2006.01). 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. 2013121608; заявл. 07.05.2013 г; опубл. 27.01.2016, Бюл. № 3.