

Акционерное общество «Государственный ордена Трудового Красного  
Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементорганических соединений»  
(АО «ГНИИХТЭОС»)

На правах рукописи

*УДК 546.05*

Белов Павел Павлович

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ  
СИНТЕЗА ДЕКАБОРАНА И ТЕХНОЛОГИИ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**

Специальность: 2.6.7. Технология неорганических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Акционерном обществе «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (АО «ГНИИХТЭОС»)

**Научный руководитель:**

**Стороженко Павел Аркадьевич**

Акционерное общество «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», доктор химических наук, профессор, академик РАН, Научный руководитель – первый заместитель генерального директора

**Официальные оппоненты:**

**Булычев Борис Михайлович**

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии высоких давлений химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

**Быков Александр Юрьевич**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии лёгких элементов и кластеров ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)

Защита состоится «\_\_\_»\_\_\_\_\_ 2023 года в \_\_\_ часов на заседании Диссертационного совета 74.1.001.01 при Акционерном обществе «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» по адресу: 105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» по адресу: 105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38: <http://www.eos.su>

Автореферат разослан: «\_\_\_»\_\_\_\_\_ 2022 г.

Учёный секретарь

Диссертационного совета 74.1.001.01

кандидат химических наук

Кирилина Н.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы:** Материалы на основе карборанов обладают уникальными физико-химическими характеристиками и способны выдерживать длительное воздействие высоких температур (более 400°C). Спирты карборанового ряда используются для получения большого количества полимеров, таких как карборансодержащие полиэферы, карборансилоксановые полимеры и др. Структурномодифицированные материалы, получаемые путем введения карборансодержащих фрагментов в структуру исходных мономеров или полимерных соединений, обеспечивают значительное увеличение прочности полученных материалов при высоких температурах, недостижимых для органических аналогов.

Это позволяет применять такие уникальные полифункциональные полимерные составы в качестве супертермостойких полимеров, нейтронозащитных материалов и пр.

Супертермостойкие клеи на основе карборановых соединений обладают высокой адгезией к металлам и неметаллам, большой коррозионной устойчивостью и атмосферостойкостью, используются в ракетно-космической и авиационной технике, в точном машиностроении, автомобилестроении, на предприятиях атомной и электронной промышленности. Они имеют температуры эксплуатации от минус 60 до 600°C.

Использование карборанов и их производных в топливных составах позволяет вдвое повысить дальность полета ракеты, а также в 1,5 раза увеличить выводимую на орбиту полезную массу космических аппаратов по сравнению со штатным горючим [6].

Высокоэнергетические составы на основе карборанов на 20-50% увеличивают эффективность гиперзвуковых летательных аппаратов.

В последнее время в крупнейших онкологических клиниках мира начала применяться нейтронзахватная терапия на основе производных карборанов, содержащих стабильный изотоп  $^{10}\text{B}$  (Boron Neutron Capture Therapy). Нейтронзахватная терапия более эффективна и безопасна, чем стандартная рентгенотерапия, особенно при лечении поражений мозга. В настоящее время этот вид лечения находится в фазе развития.

Основным и ключевым исходным соединением для получения всех карборанов является декаборан. Наиболее изученным способом синтеза декаборана является пиролиз диборана. Однако этот способ обладает целым рядом существенных недостатков, основными из которых являются использование в качестве сырья токсичного самовоспламеняющегося на воздухе пожаровзрывоопасного диборана, образование в процессе синтеза в качестве побочных продуктов не менее опасных пентаборана-9 и пентаборана-11, а также большого количества гидрированных борсодержащих смол, загрязняющих продукт. Кроме того, процесс проводится при высоких температурах, является взрывоопасным из-за неконтролируемого распада

бороводородов, очень сложен в аппаратном оформлении и отличается трудоёмкой стадией выделения чистого декаборана.

Актуальность представленной работы обусловлена поиском новых способов высокоэффективного безопасного получения декаборана и созданием технологии на их основе.

**Цель работы:** разработка и подробное изучение высокоэффективного процесса получения  $B_{10}H_{14}$ , основанного на взаимодействии боргидрида натрия с Льюисовыми кислотами и галоидными алкилами, а также поиском альтернативных окислителей тетрадекагидроундекаборат – иона ( $B_{11}H_{14}^-$ ) в декаборан с созданием конкурентноспособной технологии и опытного производства декаборана.

Для реализации поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- разработать высокоэффективный способ получения ундекабората натрия из боргидрида натрия и специально подобранных Льюисовых кислот или галоидных алкилов;
- изучить состав и строение образующихся побочных продуктов синтеза, а также найти способы очистки от них;
- изучить зависимость выхода декаборана от типа окислителя, температурного режима и времени реакции, загрузок реагентов и растворителя;
- разработать новый более экологически чистый высокоэффективный способ окисления ундекабората натрия до декаборана;
- разработать технологию и аппаратное оформление процесса получения декаборана;
- выдать исходные данные для проектирования и создать опытную установку по получению декаборана, провести отработку и освоение технологического процесса.

**Научная новизна данной диссертационной работы** определяется тем, что в ней впервые:

- разработан новый высокоэффективный способ и технология получения декаборана;
- найден новый класс окислителей иона  $B_{11}H_{14}^-$ , позволивший сократить количество твёрдых отходов производства и увеличить выход целевого продукта;
- установлена точная стехиометрия реакции окисления  $B_{11}H_{14}^-$  до декаборана;
- найдены оптимальные технологические режимы для каждой стадии, подобраны соотношения реагентов, обеспечивающие максимальный выход целевого продукта и минимальное количество отходов.

**Практическая значимость работы заключается в** создании высокоэффективной технологии получения декаборана, монтажа и ввода в эксплуатацию в АО «ГНИИХТЭОС» опытной установки получения декаборана, мощность которой позволила обеспечить

существующую годовую потребность в карборановых соединениях всех российских потребителей (АО ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», АО ММЗ «АВАНГАРД», ОАО «Металлист-Самара», АО «Дубненский машиностроительный завод им. Н.П. Фёдорова», ПК «Салют», АО «МПО им. И. Румянцева», АО «ОДК», АО ТМКБ «Союз», ООО «Элма-Хим» и др.).

**Степень достоверности результатов.** Достоверность экспериментальных данных, обоснованность положений и выводов диссертации подтверждается результатами, полученными с помощью современных физико-химических методов исследования, соответствием экспериментальных результатов исследований теоретическим расчётам, публикацией результатов в ведущих журналах, апробацией основных результатов работы, представленных на международных и всероссийских конференциях. Результаты исследования были интерпретированы на основании статистически обработанных данных, что обеспечивает достоверность количественных оценок и исключает субъективность заключений.

**Личный вклад автора.** Результаты, включённые в диссертацию, получены лично автором или при его непосредственном участии. Соискатель самостоятельно планировал, выполнял и анализировал эксперименты, участвовал в интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и написании публикаций, представлял работу на международных и всероссийских конференциях. Монтаж, ввод в эксплуатацию опытной установки и отработка процесса на ней осуществлялись при непосредственном участии и под руководством автора.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Новый высокоэффективный, малоотходный способ синтеза декаборана, основанный на взаимодействии боргидрида натрия и 1-бромбутана, с последующим окислением тетрадекагидроундекабората натрия.
- Данные по влиянию параметров процесса на выход тетрадекагидроундекаборат-иона ( $B_{11}H_{14}^-$ ). Состав и строение образующихся побочных продуктов, а также способы очистки декаборана.
- Способ окисления тетрадекагидроундекабората натрия новым классом окислителей.
- Данные зависимости выхода декаборана от технологических параметров ведения процесса окисления.
- Новая стехиометрия реакций, корректно описывающая процесс получения декаборана.

**Публикации.**

По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных перечнем ВАК и входящих в базу РИНЦ, 1 патент, тезисы 10 докладов на научных конференциях различного уровня.

### **Апробация работы.**

Отдельные результаты диссертационной работы докладывались на 8 Международных и 2 Всероссийских конференциях: Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (ИнМат-2013), Москва, 3-5 июня 2013 года; X Международной научно - практической конференции "Наука и техника: шаг в будущее 2014", Прага, 27 февраля – 5 марта 2014 года; Третий Междисциплинарный Симпозиум по Медицинской, Органической и Биологической Химии и Фармацевтике 2017 (МОБИ-ХимФарма 2017) Севастополь, 28-31 мая 2017 года; 8-ой Международный симпозиум IUPAC «Макро- и супрамолекулярная архитектура и материалы: многофункциональные материалы и структуры» (МАМ-17) Сочи, 6-10 июня 2017 года; XIV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», включая школу молодых ученых «Современные физико-химические методы в координационной химии» Краснодар, 3-9 сентября 2017 года; 3-я Российская конференция по медицинской химии (МедХим-Россия), Казань, 28 сентября- 3 октября 2017 года; 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry 4th Conference-School for Young Researchers “Physicochemical Methods in Coordination Chemistry”, Нижний Новгород 2-6 октября 2017 года; XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) Москва, ИМЕТ РАН, 17-20 октября 2017 года; Третий междисциплинарный молодежный форум с международным участием «Новые материалы» Москва, 21-24 ноября 2017 года; V Международная конференция «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (ASTICS-2020), Казань, 6-10 октября 2020 года.

### **Объём и структура работы.**

Диссертационная работа изложена на 126 страницах, содержит 22 таблицы, 27 рисунков. Она состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы (106 ссылок), и приложения с фотоматериалами и копией акта приёмки опытной установки.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, её научная и практическая значимость. Приводится список публикаций и сведения об апробации работы.

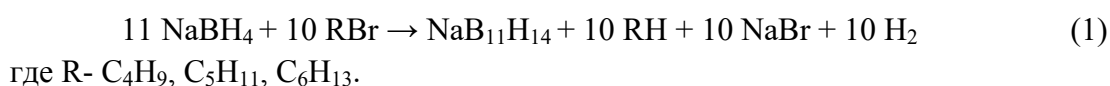
**Первая глава** содержит литературный обзор по теме диссертации. В данной главе представлены результаты анализа публикаций, касающихся ранее применявшихся и используемых по настоящее время способов получения декаборана.

Литературный обзор поделен на 2 больших блока. В первом представлено краткое описание и анализ пиролизических методов получения декаборана. Во втором блоке собраны все известные непиролизические методы его получения. Особое внимание уделено наиболее перспективным путям развития данного направления, одним из которых является двухступенчатый синтез декаборана через промежуточную соль – тетрадекагидроундекаборат с её последующим окислением. Дана подробная характеристика свойств ундекабората натрия. Описано строение аниона  $B_{11}H_{14}^-$  и его химические свойства. В заключении подведен итог анализа известных методик синтеза декаборана с указанием их «слабых мест», рисков и трудностей воспроизведения.

**Вторая глава** посвящена описанию экспериментальных подходов и методов исследования, которые применялись в работе: ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, газо-жидкостной хроматографии.

**Третья глава** содержит результаты, полученные при выполнении диссертационного исследования, и их обсуждение.

В ходе литературной проработки было установлено, что наиболее безопасным и технологичным процессом получения декаборана является его синтез через промежуточную соль  $B_{11}H_{14}^-$ , которую в свою очередь получают реакцией поликонденсации  $NaBH_4$  с кислотами Льюиса или галоидными алкилами. В качестве оптимальных был выбран ряд монозамещенных бромалкилов с линейной молекулой, позволяющих проводить синтез ундекаборат-иона в диглиме в интервале температур 90-110°C согласно уравнению 1.



Бромзамещенные алкилы стали золотой серединой при выборе между малоэффективными, но дешёвыми хлорзамещенными и дорогими йодсодержащими алкилами, выход ундекаборат иона при использовании, которых был максимален.

После проведения стандартной серии опытов по получению декаборана из ундекабората натрия с использованием в качестве окислителя диоксида марганца (уравнение 2), полученного на основе выбранных бромистых алкилов, был сделан вывод о существенно более высокой эффективности и практической целесообразности применения 1-бромбутана на первой стадии процесса (таблица 1).



Таблица 1 – Данные по выходу  $B_{10}H_{14}$  из 120 г боргидрида натрия с различными алкилбромидными (реакция 1 и 2). Теоретический выход в процессе составлял 35,28 г

Галоидный алкил	Выход декаборана, г.							Среднее значение, г/%
	18,1	18,5	19,5	20,2	19	20	19,5	
1-бромбутан	18,1	18,5	19,5	20,2	19	20	19,5	19,3/54,7
1-бромпентан	19	17,5	18	18,1	17,9	18,3	18	18,1/51,3
1-бромгексан	15,1	17,0	16,2	16,5	16,6	16	16,4	16,3/46,2

Применение бромистых алкилов имело один недостаток – образование в качестве побочного продукта бромида натрия, мешающего проведению реакции окисления  $NaB_{11}H_{14}$  сильными неорганическими окислителями, так как эта соль взаимодействует с ними. Поэтому при выборе данной схемы синтеза реакцию перед стадией окисления необходимо было отфильтровывать от осадка соли  $NaBr$ . Вторым побочным продуктом реакции был либо бутан, либо пентан или гексан. Удаление бутана из реакционной массы не представляло никакого труда, так как он находился в газовой фазе, тогда как пентан или гексан растворялись в реакционной массе и их удаление требовало использования дополнительного оборудования и затрат.

Для установления зависимости выхода ундекабората натрия от температуры реакции была проведена серия экспериментов получения целевого продукта при различных температурах в интервале от  $90^{\circ}C$  до  $130^{\circ}C$ .

При температуре менее  $100^{\circ}C$  по данным ЯМР исследования в реакционной массе образовывались примеси:  $B_5H_9$  (-13.7 м.д.,д,4В), -53.7(д,1В) в соотношении 4:1),  $B_{12}H_{12}^{2-}$  (-15.1 м.д.,д,12В) и  $B_9H_{14}$  (-8.19 м.д.,д,3В, -20.5 м.д.,д,3В, -23.8 м.д.,д,3В в соотношении 1:1:1). Причем их количество возрастало с понижением температуры реакции до  $85^{\circ}C$ . При повышении температуры основным продуктом реакции становился  $NaB_{11}H_{14}$  и его максимальный выход достигался в интервале  $95-105^{\circ}C$ .

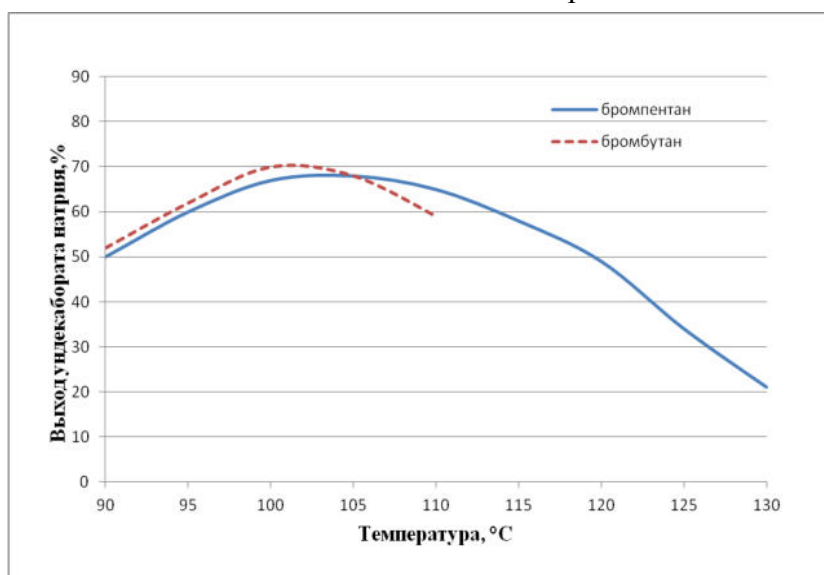


Рисунок 1 – Зависимость выхода ундекабората натрия от температуры в реакциях боргидрида натрия с бромбутаном и бромпентаном



Для изучения реакции при более высоких температурах и анализа влияния температурного режима на выход ундекабората натрия нами был выбран бромпентан, как имеющий более высокую температуру кипения. Результаты эксперимента представлены в виде графика (рис.1).

Анализ экспериментальных данных, полученных в ходе опыта, показал, что при использовании бромбутана наибольший выход ундекабората натрия (70%) достигался при температуре 101°C, далее происходило плавное снижение его выхода реакции из-за частичного уноса бромбутана вследствие его низкой температуры кипения и возрастания скорости образования водорода и бутана, которые при этом также способствовали выносу диборана из реакционной зоны.

При использовании бромпентана достижение максимального выхода ундекабората натрия происходило в районе 105°C и составляло около 68%. Повышение температуры выше 110°C приводило к снижению выхода ундекабората натрия из-за активно образующихся высших гидридов бора.

Незначительная разница выходов ундекабората натрия могла быть вызвана погрешностью анализов. Однако, принимая во внимание, выводы, сделанные американскими исследователями (Simplified synthesis of  $B_{10}H_{14}$  from  $NaBH_4$  via  $B_{11}H_{14}^-$  ion// J. Inorg. Chem. 1981. Vol. 20, № 6. P. 1692-1697), также вполне логично предположить, что налицо влияние более кислотного характера молекулы бромбутана, нежели у бромпентана.

Ещё одним аргументом, окончательно определившим использование в технологическом процессе бромбутана, стала его более низкая цена и, самое главное, наличие отечественного производства, что исключало зависимость от импорта при производстве декаборана.

Следующим этапом разработки процесса синтеза ундекабората натрия явилось изучение соотношения количества реагентов, используемых в реакции. Было установлено, что при эквивалентном соотношении боргидрида натрия и бромалкила в соответствии с уравнением (1) по окончании процесса в спектрах ЯМР  $^{11}B$  ( $C_6D_6$ ) диглимного раствора реакционной среды (рис.2), кроме сигналов  $\delta$ , м.д.: -14.1(д,1В), -16.0 (д,5В), -16.7(д,5В), относящихся к атомам бора в  $NaB_{11}H_{14}$ , идентифицированы сигналы  $\delta$ , м.д.: -8.3(д,3В), -20.5(д,3В), -23.8(д,3В) (соотношение интенсивностей 1:1:1), которые соответствуют химическим сдвигам атомов бора в  $B_9H_{14}^-$ , и характерный мультиплет  $B_3H_8^-$  при -30,1 м.д. (нонет,  $^1J_{BH}=33.3\text{Hz}$ ), который говорит о незавершенности реакции, т.е. о недостаточном количестве добавленного в реакцию галоидного алкила.

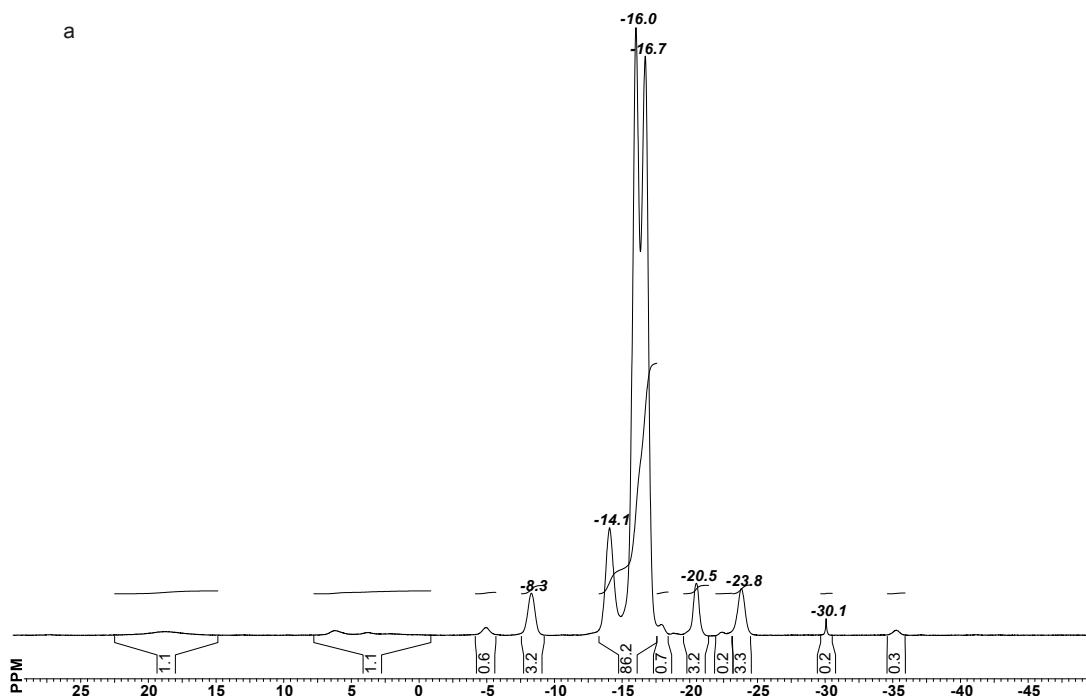


Рисунок 2 – Спектры ЯМР  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  диглимого раствора ундекабората натрия

В связи с этим были проведены дополнительные эксперименты и опытным путём было установлено, что для полного завершения реакции и отсутствия в ЯМР спектрах сигналов от аниона  $\text{B}_3\text{H}_8^-$  необходимо использование 30% избытка бромбутана.

Для определения оптимальной продолжительности процесса была использована способность диборана, уносимого из зоны реакции, образовывать с триэтиламином (ТЭА) комплекс – триэтиламинборан (ТЭАБ).

При проведении экспериментов триэтиламином заполняли ловушки, через которые пропускали реакционные сдувки, содержащие водород, бутан и непрореагировавший диборан, выделившиеся в ходе реакции. После каждого синтеза содержимое ловушек анализировали на содержание ТЭАБ, проводили окисление полученного  $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$  и выделяли декаборан. Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние продолжительности процесса поликонденсации боргидрида натрия (исходя из расчётов на 15 г  $\text{NaBH}_4$ ) на образование ТЭАБ и выход декаборана

	Время ведения реакции поликонденсации $\text{NaBH}_4$					
	4 часа	5 часов	6 часов	7 часов	8 часов	12 часов
ТЭАБ, г	35,4	29,5	26,3	21,9	16,0	10,1
Декаборан, г	1,89	2,12	2,24	2,28	2,34	2,34

Анализируя, количество ТЭАБ, полученного после реакции, было определено, что оптимальным временем реакции для получения максимального выхода декаборана является 8 часовой интервал.

В качестве оптимальных растворителей для проведения реакции поликонденсации боргидрида натрия были выбраны полиэфиры, в которых он достаточно хорошо растворим. Наилучшим оказался диглим, имеющий температуру кипения 162°C. Это позволяло проводить процесс при температуре 100-110°C, а также при необходимости достаточно легко удалять растворитель из реакционной массы.

Согласно литературным данным, растворимость  $\text{NaBH}_4$  в диглиме имеет ярко выраженный пик при 40°C, после чего следует её резкое снижение практически до нуля (рис 3).

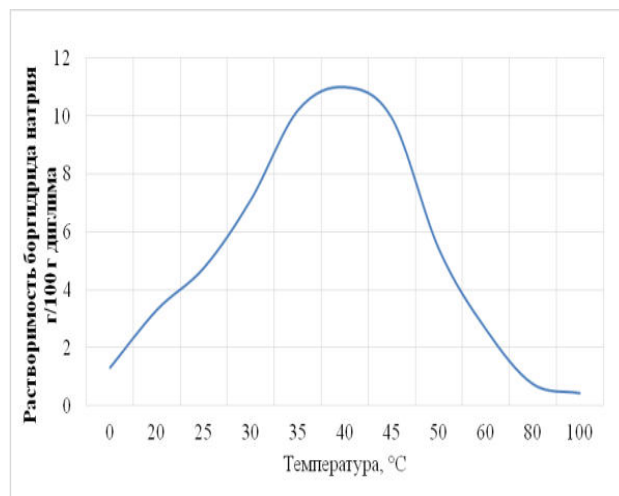


Рисунок 3 – Зависимость растворимости боргидрида натрия в диглиме от температуры

Данное свойство боргидрида натрия способствовало тому, что в реакцию с бромбутаном вступал боргидрид в виде мелкодисперсного порошка, образующегося при повышении температуры реакционной массы от 40 до 100°C по сравнению с его исходным кристаллическим состоянием, что обеспечивало существенное увеличение активной поверхности этого реагента и, как следствие, более полную конверсию.

Опытным путём было также установлено и оптимальное количество растворителя, необходимое для обеспечения высокого выхода и экономической целесообразности процесса. Оно составило 800 мл диглима на 120 г боргидрида натрия (6,7 мл диглима/грамм  $\text{NaBH}_4$ ).

При проработке стадии замены растворителей, было апробировано 3 способа, два из которых требовали введения в процесс дополнительных растворителей и их последующую регенерацию. Третий способ – вакуумная отгонка - оказался самым простым и удобным в технологическом и аппаратурном плане. Однако диглимный раствор ундекабората натрия приходилось фильтровать от бромистого натрия перед отгонкой диглима и бромбутана из-за того, что  $\text{NaBr}$  реагировал с сильными неорганическими окислителями (диоксид марганца, хромовый ангидрид и т.п.) с образованием брома, который в свою очередь бромировал декаборан, снижая его выход.

В ходе поиска новых перспективных окислителей ундекабората натрия было найдено, что альдегиды и кетоны, до настоящего времени известные как деструкторы декаборана являются эффективными окислителями ундекаборат-иона. Данное открытие послужило основой дальнейших исследований в этом направлении и патентованием процесса.

Применение для окисления этой группы органических соединений (альдегиды и кетоны) позволило не только использовать дешёвый толуол в качестве экстрагента декаборана, но и проводить окислительно-восстановительную реакцию в присутствии соли NaBr, что значительно сократило количество твёрдых отходов производства.

В таблице 3 представлены результаты окисления  $B_{11}H_{14}^-$  различными альдегидами и кетонами.

Таблица 3 – Сравнительный анализ влияния различных окислителей на выход декаборана

Окислитель – формула	Состав реакционного раствора			Время окисле- ния, мин	Выход декабора- на, г
	H <sub>2</sub> O, мл	Толуол, мл	Количество окислителя, г		
CH <sub>2</sub> O	100	40	7,6	90	2,1
	100	40	4,6	105	1,8
	100	40	5,0	120	2,1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	100	40	20	100	0,5
	100	40	7,0	50	1,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	100	40	7,0	100	2,4
	100	40	7,0	85	2,2
	100	40	7,0	80	2,3
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	200	40	18,6	110	1,4
Цикло-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	100	40	5,4	15	1,4
Цикло-1,4-C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	100	40	9,9	185	1,7

В ходе экспериментов было установлено, что в случае формальдегида и циклогександиона декаборан получается с хорошим выходом, т.к. образующиеся в ходе процесса метанол и циклогександиол хорошо растворимы в воде их легко отделить от органического слоя, содержащего декаборан. В случае бензальдегида продуктом реакции являлся бензиловый спирт, который практически не растворим в воде (0,4% в 100г H<sub>2</sub>O), но хорошо растворим в толуоле, где реагировал с декабораном, разрушая его. При окислении ацетилацетоном и циклогексаноном продукт получался «влажным» и отмыть его не удавалось. Наиболее высокий выход целевого продукта был получен при использовании ацетона.

В ходе изучения процесса окисления ацетоном было найдено, что выход целевого продукта согласно общепризнанному уравнению реакции (2) стал превышать 100%. Это позволило утверждать о стехиометрической неточности данного уравнения.

Таблица 4 – Данные теоретического и практического выхода декаборана, полученного разными способами, из расчёта на 60 г NaBH<sub>4</sub>, согласно уравнениям 1 и 2

№	Кислота Льюиса и бромалкилы	Окислитель	Теоретический выход B <sub>10</sub> H <sub>14</sub> , г по уравнению 2	Практический выход B <sub>10</sub> H <sub>14</sub> , % по уравнению 2	Практический выход B <sub>10</sub> H <sub>14</sub> , г
1	BF <sub>3</sub> ·O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe (II)	8,8	74,9	6,59*
2	BF <sub>3</sub> ·O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	KMnO <sub>4</sub>	8,8	80,0	7,04*
3	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br	MnO <sub>2</sub>	8,8	100,0	8,8
4	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,8	112,5	9,9
5	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br	CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,8	109,5	9,6
6	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,8	104,5	9,2

\* данные эксперимента, представлены в Simplified synthesis of B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> from NaBH<sub>4</sub> via B<sub>11</sub>H<sub>14</sub><sup>-</sup> ion// J. Inorg. Chem. 1981. Vol. 20, № 6. P. 1692-1697.

С целью уточнения стехиометрии окислительно-восстановительной реакции процесс окисления был разделен на два этапа: на первом – приготовление кислого водного раствора NaB<sub>11</sub>H<sub>14</sub>, на втором – проведение окислительно-восстановительной реакции.

Мы предположили, что B<sub>9</sub>H<sub>14</sub><sup>-</sup>, реагируя с водным раствором серной кислоты на первом этапе, образует низшие легколетучие бороводороды, которые в водной кислой среде разлагаются с образованием борной кислоты и водорода. Суммарное уравнение (3) выглядит следующим образом:



Оказалось, что чем ниже температура реакции поликонденсации (1), тем больше водорода выделяется на стадии приготовления кислого раствора NaB<sub>11</sub>H<sub>14</sub>. Это объясняется тем, что при более высокой температуре реакция протекает полнее и промежуточных продуктов образуется существенно меньше (таблица 5).

Таблица 5 – Зависимость количества водорода, выделяющегося при обработке диглимата ундекабората натрия раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, от температуры проведения реакции (1) поликонденсации (15 г NaBH<sub>4</sub>)

Температура синтеза NaB <sub>11</sub> H <sub>14</sub> , °C	90	95	100	105	110
Водород, выделившийся при приготовлении кислого раствора NaB <sub>11</sub> H <sub>14</sub> , л	2,68	1,78	1,48	1,21	0,89

Подобные опыты, проведенные в присутствии бромида натрия, не удалённого фильтрованием из диглимого раствора NaB<sub>11</sub>H<sub>14</sub> перед вакуумной отгонкой растворителя, показали, что количество выделявшегося водорода значительно больше, чем без NaBr (табл.6). Этот факт объясняется присутствием некоторого количества непрореагировавшего и нерастворённого в диглиме боргидрида натрия (4), находящегося в осадке совместно с бромидом натрия, а также реакцией (5), в результате которой образуется бромистоводородная

кислота, которая энергично реагирует с ундекаборатом натрия, разлагая его с выделением водорода.

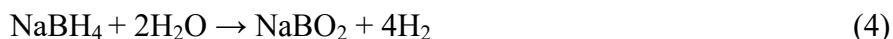


Таблица 6 – Влияние присутствия NaBr на объём H<sub>2</sub>, выделившегося при обработке диглимата NaB<sub>11</sub>H<sub>14</sub> раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

№	T <sub>синтеза</sub> , °C	NaB <sub>11</sub> H <sub>14</sub> •2,5C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> , г	NaBr, г	H <sub>2</sub> , л
1	95	16,8	+	2,80
2	95	16,2	-	0,93
3	100	16,8	+	2,58
4	100	16,8	-	0,80
5	105	16,3	-	0,44
6	105	16,8	+	2,18
7	110	16,5	-	0,3
8	110	16,5	+	1,51

Из анализа <sup>11</sup>B ЯМР спектров диглимных растворов ундекабората натрия, полученных при различных температурах в интервале 90-110°C, стало понятно, что с понижением температуры синтеза NaB<sub>11</sub>H<sub>14</sub> увеличивается содержание B<sub>9</sub>H<sub>14</sub><sup>-</sup> в реакционной массе, с которым и связано газообразование при его обработке водным раствором серной кислоты.

Но самым интересным результатом при приготовлении кислого раствора ундекабората натрия стало расслоение реакционной смеси на две жидкие фазы при температуре 30°C. При этом масса верхнего маслянистого слоя с прибавлением кислоты увеличивалась и, дойдя до определённого значения, не изменялась (рис. 4).

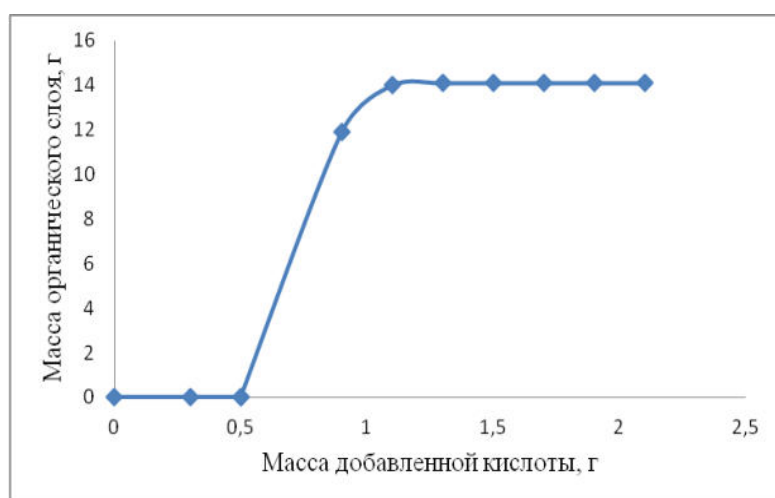


Рисунок 4 – График зависимости массы кислого органического слоя от количества добавленной кислоты, образованного из NaB<sub>11</sub>H<sub>14</sub>, полученного при взаимодействии 15 г NaBH<sub>4</sub> и бромбутана

Анализ спектров <sup>11</sup>B ЯМР (рис.5) этих слоёв показал наличие ундекаборат-иона только в верхнем органическом слое (сигналы δ, м.д.: -14.1(d,1B), -16.0 (d,5B), -16.7(d,5B) в соотношении 1:5:5), а также следовые количества декаборана (содержит сигналы δ, м.д.:

12.0(d,2B), 10.1(d,2B), -0.1(d,4B), -36.1(d,2B), которые соответствуют химическим сдвигам атомов бора декаборана.

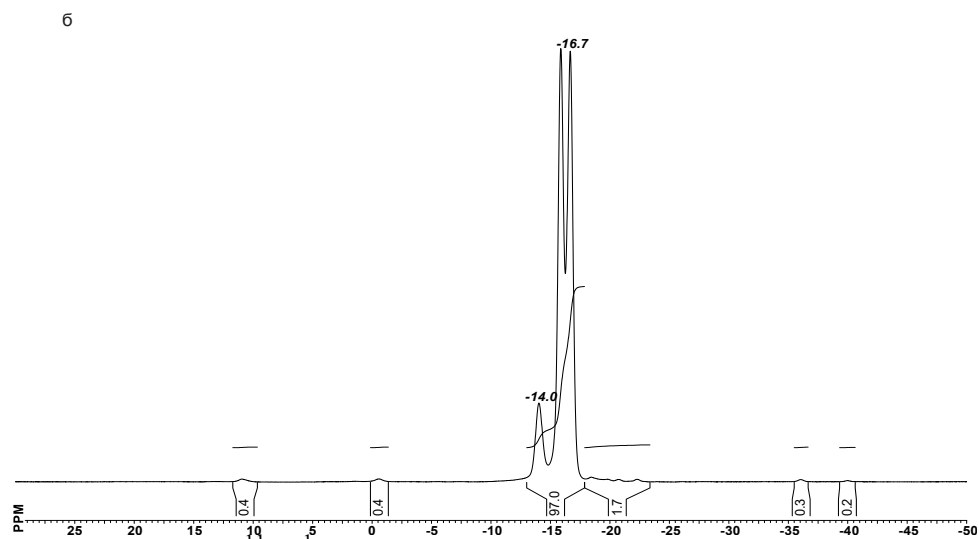
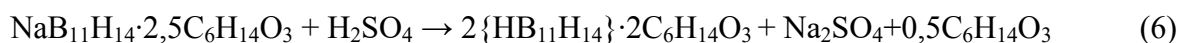


Рисунок 5 – ЯМР  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  спектр верхнего органического слоя, полученного после обработки  $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$  водным раствором серной кислоты

$^{11}\text{B}$  ЯМР спектр (рис.5) вновь образованного слоя совпадал с  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектром  $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}\cdot 2,5\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$  (рис. 2) (соотношение интенсивностей 1:5:5 -14,0(d)1B; -16,0(d)5B; -16,7(d)5B), что говорило о сохранении борного скелета, усечённого икосаэдра  $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$  с незамещёнными атомами водорода у всех атомов бора. Полученный продукт был хорошо растворим в воде, диглиме, частично в толуоле. Но стоило добавить кислоту в раствор, как слой с ундекаборатом образовывался вновь, но уже без выделения водорода. Исходя из вышеизложенного, мы предположили, что в окислительно-восстановительную реакцию вступает не  $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}\cdot 2,5\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ , а его кислый аналог –  $\{\text{HB}_{11}\text{H}_{14}\}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ , который образуется по реакции между солью  $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$  и сильной кислотой с получением более слабой кислоты –  $\{\text{HB}_{11}\text{H}_{14}\}$  (6).



По-видимому, электронодонорные молекулы диглима (основания Льюиса) образуют с  $\{\text{HB}_{11}\text{H}_{14}\}$  сольваты, которые хорошо растворимы в органических растворителях.

Нами было отмечено, что на стадии приготовления кислого раствора ундекабората натрия образовывались следы декаборана вследствие разложения  $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$ , поэтому целесообразнее уже на этой стадии вводить органический растворитель (гексан, толуол) для экстракции декаборана. В этом случае реакционная масса состояла из 3-х слоёв: нижний кислый водный слой с растворёнными в нём  $\text{NaBr}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , промежуточный слой, содержащий ундекаборат-ион с диглимом и толуолом, и верхний толуольный слой со следами диглима и декаборана. При этом вода, диглим и толуол распределялись между фазами в определенном соотношении.

Эксперименты показали, что масса промежуточного раствора, содержащего ундекаборат-ион, заметно увеличивалась при добавлении толуола к диглимату ундекабората натрия и незначительно варьировалась в зависимости от выхода  $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$  на стадии реакции поликонденсации.

Для уточнения механизма реакции окисления  $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$  нами был взят неорганический мягкий окислитель – диоксид марганца ( $\text{MnO}_2$ ). Была проверена зависимость реакционной способности  $\text{MnO}_2$  от порядка смешения реагентов. В первом случае в водный раствор  $\text{MnSO}_4$  присыпали порошок  $\text{KMnO}_4$  (№2 табл.7), а во втором – водный раствор  $\text{MnSO}_4$  прикапывали в водный раствор  $\text{KMnO}_4$  (№3 табл.7). Диоксид марганца синтезировали из расчёта на 1 моль  $\{\text{HB}_{11}\text{H}_{14}\}$  – 20 моль  $\text{MnO}_2$ . Количество реагентов, воды, температура и время синтеза были одинаковыми. Для сравнения синтез декаборана проводили с товарным  $\text{MnO}_2$ , относящимся к  $\gamma$ -модификации, которую получают электролитическим путём.

Таблица 7 – Сравнительные данные по процессу получения  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  и по соотношениям выделившегося  $\text{H}_2$ , декаборана и расхода окислителя к исходной «ундекаборной кислоте» \*\* в зависимости от способа получения  $\text{MnO}_2$

№	Способ приготовления $\text{MnO}_2$	Выход $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ г(моль)	Конверсия $\text{NaBH}_4, \%$	$\text{B}_{11}\text{H}_{14} : \text{B}_{10}\text{H}_{14}$ моль:моль	Выделившийся $\text{H}_2 \uparrow$ л(моль)	$\text{B}_{11}\text{H}_{14} : \text{H}_2$ моль:моль	Прореагировал $\text{MnO}_2$ г(моль)	$\text{B}_{11}\text{H}_{14} : \text{MnO}_2$ моль:моль
1	Электролитическая $\gamma\text{-MnO}_2$	1,31(0,0107)	27,0	1:0,45	0.72(0,032)	1:1,3	25,1(0,289)	1:12,0
		1,32(0,0108)	27,2	1:0,45	0.77(0,034)	1:1,4	25,4(0,292)	1:12,2
		1,32(0,0108)	27,2	1:0,45	1.05(0,047)	1:2,0	26,5(0,305)	1:12,7
		1,35(0,0110)	27,7	1:0,45	1.18(0,050)	1:2,1	27,2(0,313)	1:13,0
				<b>1:0,45</b>		<b>1:1,7</b>		<b>1:12,5</b>
2	$\text{MnO}_2(\delta+\alpha)$ ( $\text{MnSO}_4 +$ $\text{KMnO}_4$ твёрд)	1,44(0,0118)	29,7	1:0,41	1,06(0,047)	1:2,0	22,0(0,253)	1:10,5
		1,67(0,0137)	34,5	1:0,60	0,44(0,020)	1:0,8	23,2(0,267)	1:11,1
		1,83(0,0150)	37,8	1:0,62	0,66(0,029)	1:1,2	29,0(0,333)	1:13,9
		1,72(0,0141)	35,3	1:0,59	0,63(0,028)	1:1,17	21,6(0,248)	1:10,3
				<b>1:0,56</b>		<b>1:1,3</b>		<b>1:11,5</b>
3	$\delta\text{-MnO}_2$ ( $\text{KMnO}_4$ р-р + $\text{MnSO}_4$ )	2,00(0,0164)	41,3	1:0,68	0,48(0,021)	1:0,9	11,3(0,13)	1:5,4
		2,03(0,0166)	41,8	1:0,69	0,58(0,026)	1:1,1	10,9(0,125)	1:5,2
		2,13(0,0174)	43,8	1:0,72	0,46(0,020)	1:0,9	10,3(0,118)	1:4,9
				<b>1:0,70</b>		<b>1:0,97</b>		<b>1:5,1</b>

\*\* по расчёту из 0,397 моля  $\text{NaBH}_4$  образуется 0,24 моль  $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ .



Из данных таблицы 7 видно, что  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  обладала средней активностью. Конверсия  $\text{NaBH}_4$  до декаборана составляла  $\approx 27\%$ . Если в процессе окисления  $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$  участвовал диоксид марганца, приготовленный первым способом, то конверсия  $\text{NaBH}_4$  увеличивалась почти на 10% и составляла  $\approx 37\%$ .

Выход декаборана увеличивался ещё больше, когда в реакцию вступал диоксид марганца, полученный при медленном прибавлении водного раствора сульфата марганца к водному раствору перманганата калия при нагревании (2 способ). В этом случае конверсия боргидрида натрия достигала 43%. Но самые высокие результаты показал регенерированный  $\text{MnO}_2$  (конверсия 46%) (табл. 8). Если изначально приготовить окислитель в 3 раза меньшем количестве, то выход декаборана резко уменьшается.

Таблица 8 – Сравнительные данные по конверсии  $\text{NaBH}_4$  до  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  и по соотношениям декаборана, расхода окислителя к исходной  $\{\text{HB}_{11}\text{H}_{14}\}$  в окислительно-восстановительной реакции между  $\{\text{HB}_{11}\text{H}_{14}\}^{***}$  и регенерированным  $\text{MnO}_2$

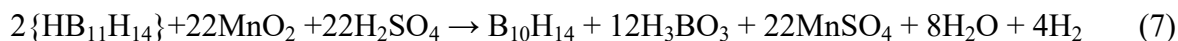
№	Способ приготовления $\text{MnO}_2$	Выход $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ , г(моль)	Конверсия $\text{NaBH}_4$ , %	$\text{B}_{11}\text{H}_{14}^- : \text{B}_{10}\text{H}_{14}$ моль:моль
1	<b><math>\text{MnO}_2</math> (<math>\text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4</math>)</b>	<b>1.72(0,0141)</b>	<b>35,3</b>	<b>1:0,59</b>
2	Водный раствор после окисления №1 + $\text{KMnO}_4(30\text{г})$	1.88(0,0154)	38,8	1:0,64
3	Водный раствор после окисления №2 + $\text{KMnO}_4(30\text{г})$	2.10(0,0172)	43,3	1:0,72
4	Водный раствор после окисления №3 + $\text{KMnO}_4(30\text{г})$	2.25(0,0184)	46,3	1:0,77
5	Водный раствор после окисления №4 + $\text{KMnO}_4(30\text{г})$	2.10(0,0172)	43,3	1:0,72
6	Водный раствор после окисления №6 без $\text{KMnO}_4$	1.94(0,0159)	40,0	1:0,66
7	$\text{MnO}_2$ (17.7г $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KMnO}_4$ 10г)	0.65(0,0053)	13,4	1:0,22

\*\*\* соотношение  $\text{MnO}_2$  к  $\text{HB}_{11}\text{H}_{14}$  составляло 6,5моль/моль.

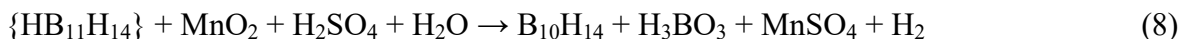
Но самым принципиальным выводом из экспериментальных данных, представленных в таблицах 7, 8, стало установление соотношения исходного  $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$  к декаборану. Если для  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  это соотношение равно 1:0.45, то для наиболее активной полиморфной формы  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  это соотношение равно 1:0.7. Это означает, что для получения 1 моль  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  в первом случае требуется 2 моль  $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ , а во втором случае – всего 1.4 моль  $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ .

С учётом затрат окислителя, выделившегося водорода и образовавшегося декаборана, уравнения окислительно-восстановительной реакции выглядят следующим образом:

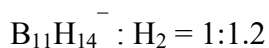
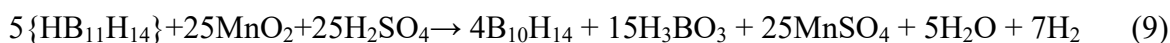
для  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>



для  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>

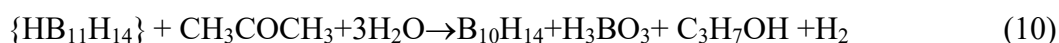


Мы предположили, что эти две реакции идут одновременно, но с использованием активной формы  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> реакция, описанная уравнением (8), идет быстрее. Если предположить, что скорость реакции (8) в 3 раза выше, чем скорость реакции (7), то суммарное уравнение реакции принимает вид (9), а вышеназванные соотношения будут выглядеть следующим образом:



Таким образом, полученные в ходе выполнения работы экспериментальные соотношения исходных и конечных продуктов дали нам возможность скорректировать ранее предложенные стехиометрические коэффициенты реакции, что по-нашему мнению наиболее эффективно отобразило процесс окисления  $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$  диоксидом марганца.

С учётом этого, данные, приведённые в таблице 4 с практическими выходами 100÷112,5 % на самом деле превратились в практические выхода 50÷56,3%, а окислительно-восстановительное уравнение реакции ацетона с «ундекаборной» кислотой приобрело вид:



Согласно этому уравнению для образования одного моля декаборана требуется один моль ундекабората натрия и при этом выделяется один моль водорода, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Эксперименты показали, что чем меньше концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в растворе, тем меньше выход декаборана. Это объясняется тем, что более кислый и насыщенный солями (NaBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> водный раствор способствует высаливанию образующегося декаборана из зоны реакции и улучшает экстракцию целевого продукта толуолом.

Концентрация кислоты в растворе при проведении окисления варьировалась от 39 до 42%. Выше этого предела выпадал осадок – H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, что затрудняло ведение процесса и снижало выход декаборана.

Была изучена зависимость выхода декаборана от количества кислого раствора, взятого в реакцию. Лучшие результаты были получены при использовании водного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, приготовленного из 100 мл воды и 35 мл серной кислоты.

При определении объемов используемого толуола необходимо было подобрать такое соотношение воды и толуола, при котором большая часть диглима, ацетона и изопропилового спирта оказались бы в водном слое. Результаты исследования выхода декаборана от соотношения вода - толуол в расчете на 15 г исходного боргидрида натрия представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Зависимость выхода декаборана от соотношения вода - толуол

NaBr, г	35	35	35	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O, мл	100	100	100	120	130	170	170
Толуол, мл	35	40	50	50	50	50	25
Объемное соотношение толуол - вода	2,9 : 1	2,5 : 1	2 : 1	2,4 : 1	2,6 : 1	3,4 : 1	6,8 : 1
B <sub>10</sub> H <sub>14</sub> , г	2,23	2,43	2,21	2,41	2,43	2,3	2,2

Из данных таблицы следует, что самым эффективным для количественного выделения декаборана из реакционной массы является объемное соотношение вода – толуол 2,5 : 1.

В силу малой концентрации NaB<sub>11</sub>H<sub>14</sub> в исходной смеси окислитель приходится брать с большим избытком (2-3 кратный) по отношению к теоретическому, вычисленному по уравнению (10), чтобы реакция прошла до конца. Причём для окисления NaB<sub>11</sub>H<sub>14</sub> в присутствии NaBr ацетона требуется больше, так как часть его, по-видимому, расходуется на образование побочных продуктов (табл. 10).

Таблица 10 – Зависимость необходимого количества окислителя от присутствия NaBr

№	H <sub>2</sub> O, мл	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мл	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O, г	NaBr	B <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	
					г	%
1	100	35	4,6	-	2,1	47,73
2	100	35	6,5	-	2,2	50,0
3	100	35	4,6	+	1,1	25,0
4	100	35	6,2	+	2,1	47,73
5	100	35	7,0	+	2,3	52,27
6	100	35	7,0	+	2,3	52,27

Наиболее результативный временной интервал проведения процесса окисления ундекабората натрия по нашим данным находится в пределах 90 – 115 минут (рис.6).

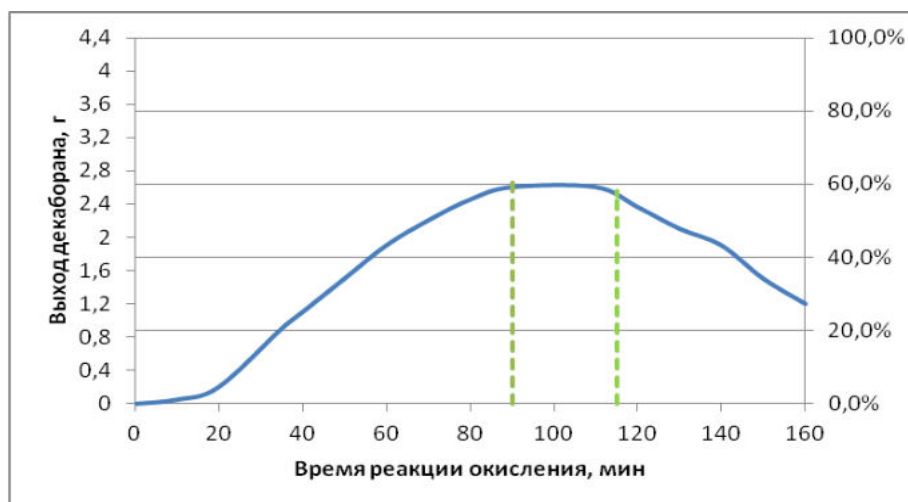


Рисунок 6 – График зависимости выхода декаборана от времени проведения процесса

Показателем, по которому можно контролировать ход процесса, является скорость выделения водорода. Зависимость выделения газа от времени прохождения реакции представлена на рисунке 7.

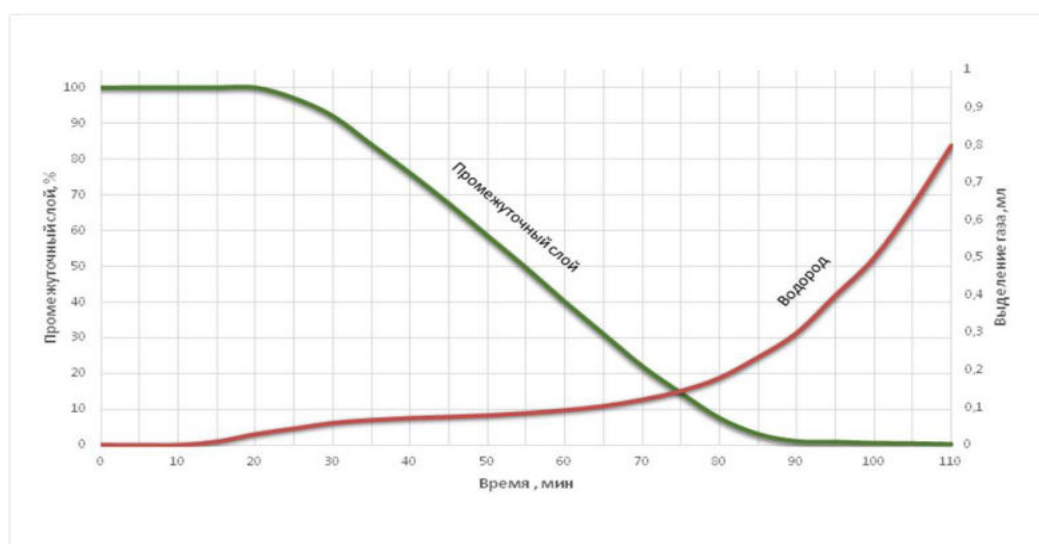


Рисунок 7 – Зависимость объема промежуточного слоя и скорости газовой выделении от времени

Из рисунка 7 видно, что в первые 15-20 минут выделения газа практически не происходит. Далее в течение часа идёт незначительное нарастание скорости газовой выделении, а затем она резко увеличивается и в это время начинается активное разложение декаборана. Учитывая это целесообразно сначала одновременно вводить в реакционную массу 30-35% ацетона, а оставшееся количество окислителя равномерно дозировать в течение 70-90 минут.

Реакция окисления  $V_{11}H_{14}^-$  сильными неорганическими окислителями такими, как  $KMnO_4$ ,  $Na_2Cr_2O_7$ ,  $H_2O_2/Fe(II)$ , уже при температуре меньше  $10^\circ C$  идёт энергично. С более слабыми окислителями эта реакция проходит в более мягких условиях. Так с  $MnO_2$  процесс проводился при  $30^\circ C$ . В случае с ацетоном температура  $35^\circ C$  оказалась наиболее оптимальной, что иллюстрируется рис.8.

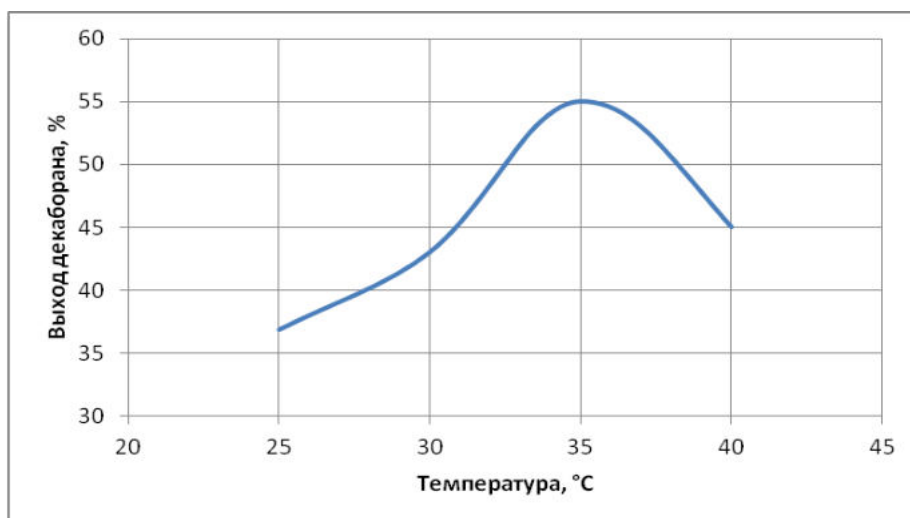


Рисунок 8 – Зависимость выхода декаборана от температуры реакции окисления ацетоном

Нами было установлено, что полученный декаборан вне зависимости от выбранного органического окислителя всегда содержал однотипную борную примесь в количестве от 3 до 5%. По полученным  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектрам это соединение было идентифицировано как декаборан с алкоксизамещенной группой у 5-го атома бора ( $5\text{-AlkO-B}_{10}\text{H}_{13}$ ). На рисунке 9 приведен  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектр алкоксидекаборана, полученного при взаимодействии  $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$  с ацетоном. Он содержит 9 сигналов,  $\delta$ , м.д.: 21.9(с,1В), 13.1(д,1В), 10.6(д,1В), 3.2(д,1В), -3.6(д,1В), -6.9(д,1В), -11.4(д,1В), -38.5(д, 2В), которые соответствуют химическим сдвигам атомов бора декаборана с заместителем у пятого атома бора  $5\text{-RB}_{10}\text{H}_{13}$  (соотношение 1:1:1:1:1:1:1:2). При взаимодействии  $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$  с другими кетонами и альдегидами образующиеся примеси отличались только ПМР спектрами.

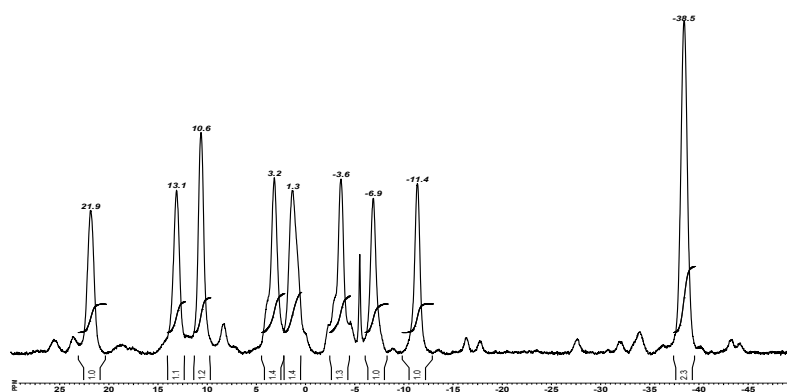


Рисунок 9 – ЯМР  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  спектр борной примеси типа  $5\text{-RB}_{10}\text{H}_{13}$

Тот факт, что образованная примесь не взаимодействовала с диметиланилином, позволил сделать вывод, что при последующем получении карборанов можно использовать декаборан, полученный с применением ацетона, не подвергая его дополнительной очистке от примеси. Однако в случае необходимости получения декаборана с чистотой 98% и выше, его подвергают перекристаллизации из гексана.

Таким образом, в ходе разработки высокоэффективного способа получения декаборана из  $\text{NaBH}_4$  и галоидных алкилов удалось повысить выход целевого продукта на 25% по сравнению с ранее известными литературными данными и существенно улучшить его экологичность за счёт применения ацетона.

Следует отметить, что предложенный способ получения декаборана сделал возможным проведение всех стадий процесса в одном аппарате.

Отработанная технология получения толуольного раствора декаборана позволила масштабировать процесс с 2-х литровой колбы до пилотной 10-ти литровой стеклянной установки (рис. 10), на которой был проведен ряд синтезов (таблица 11).

Таблица 11 – Сводные данные синтезов декаборана, проведенных на пилотной 10-ти литровой установке.

Номер синтеза	1	2	3	4	5	6	7
Выход декаборана, %	55,4	53,1	46,9	57,4	52,7	59,6	56,1

Полученные экспериментальные результаты полностью согласуются с лабораторными данными.



Рисунок 10 – Пилотная установка по получению толуольного раствора декаборана объёмом 10 литров

На следующем этапе масштабирования процесса нами были выданы исходные данные для проектирования опытной установки, разработан проект, подобрано аппаратное оформление, просчитан материально-технический баланс, произведен монтаж оборудования с

общим объёмом реактора синтеза на 216 литров. По завершению её создания был разработан полный комплект необходимой технологической документации.

После сдачи установки в эксплуатацию и отработки технологии был осуществлен её вывод на рабочий режим. На основании многочисленных синтезов был отмечен рост показателей выхода декаборана до 61% (таблица 12).

Таблица 12 – Сводные данные синтезов декаборана, проведенных на опытной установке.

Номер синтеза	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Выход декаборана, %	60,7	60,1	60,3	60,2	60,9	60,4	61,0	60,3	60,5	61,0	59,9

Мощность данной установки позволила полностью закрыть годовую потребность в карборановых соединениях всех отечественных потребителей.

**Четвёртая глава** посвящена краткому описанию технологического процесса.

## **ВЫВОДЫ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ**

1. Детально исследовано влияние параметров реакции на процесс синтеза тетрадекагидроундекаборат – иона ( $B_{11}H_{14}^-$ ) взаимодействием боргидрида натрия с алкилгалогенидами. Определены состав и строение образующихся побочных продуктов синтеза.
2. Разработан новый высокоэффективный, малоотходный способ синтеза высокодефицитного декаборана, основанный на взаимодействии боргидрида натрия и бромбутана с последующим окислением образующегося тетрадекагидронидо-ундекабората натрия.
3. Подробно изучена зависимость выхода декаборана в реакции окисления тетрадекагидроундекаборат – иона от типа окислителя, температурного режима и времени реакции, способов загрузок реагентов и растворителя. Определена точная стехиометрия реакций и способы очистки декаборана.
4. На основании комплекса проведенных исследовательских и опытно-конструкторских работ разработано аппаратное оформление процесса, выданы исходные данные, совместно с КБ спроектировано и создано опытное производство получения декаборана с рециклом оборотных продуктов, проведена отработка технологии и организован выпуск декаборана. Созданное опытное производство по получению стратегически важного декаборана позволило полностью обеспечить потребность всех российских потребителей в карборановых соединениях.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Белов, П. П. Получение декаборана взаимодействием ундекабората натрия с мягкими органическими окислителями/ П.П. Белов, П. А. Стороженко, Н. С. Волошина, М. Г. Кузнецова // Журнал прикладной химии. - 2017. - № 11. – С. 1498–1503.
2. Волошина, Н.С. Особенности окисления ундекабората натрия до декаборана диоксидом марганца/ Волошина Н. С., Белов П. П., Стороженко П. А., Шебашова Н.М., Козлова Е.Е., Егорова Н.В., Кузнецова М. Г., Гуркова Э.Л. // Журнал прикладной химии. - 2020. - № 6. – С. 809-814.
3. Пат. 2610773 Российская Федерация, МПК С01В 35/18. Способ получения декаборана [Текст]/ П.А. Стороженко, Н.С. Волошина, П.П. Белов, Н.М. Шебашова, Э.Л. Гуркова; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений" (АО "ГНИИХТЭОС"), Россия. – № 2016102974; заявл. 29.01.2016; опубл. 15.02.2017

**Тезисы докладов:**

4. Печурина, С.Я. Непиролитический способ получения декаборана/ С.Я. Печурина, Н.С. Волошина, П.П. Белов // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (ИнМат-2013). - Москва, - 2013. – С. 38.
5. Белов, П.П. Непиролитический способ получения декаборана/ П.П. Белов, П.А. Стороженко, Н.С. Волошина, С.Я. Печурина // X Международная научно - практическая конференция "Наука и техника: шаг в будущее 2014". - Прага. - 2014. – С. 87-90.
6. Белов, П.П. Необычное окисление ундекаборат иона как новый метод синтеза декаборана(14) / П.П. Белов, Н.С. Волошина, П.А. Стороженко, С.Н. Дугин // Третий Междисциплинарный Симпозиум по Медицинской, Органической и Биологической Химии и Фармацевтике 2017 (МОБИ-ХимФарма 2017). – Севастополь. – 2017. – С. 82.
7. Belov, P. An unexpected oxidation of undecaborate ion as a new method for synthesis of decaborane(14) / P. Belov, N. Voloshina, P. Storozhenko, S. Dugin // 8th International IUPAC Symposium « Macro-and Supramolecular Architectures and materials» (MAM-17). – Sochi. – 2017. – P. 140.
8. Пасько, В.И. Исследование кинетики реакции образования дикарболлида кобальта методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{11}\text{B}$  / В.И. Пасько, С.Н. Дугин, П.П. Белов, О.В. Алексеенко, Э.Л. Гуркова, М.Г. Кузнецова, А.В. Кисин, П.А. Стороженко // XIV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», включая школу молодых ученых «Современные физико-химические методы в координационной химии». – Краснодар. – 2017. – С. 234-235.



9. Belov, P. An unexpected oxidation of undecaborate ion as a new method perspective pharmacophores synthesis / P. Belov, N. Voloshina, P. Storozhenko, S. Dugin // 3rd Russian Conference on Medicinal Chemistry. – Kazan. - 2017. – P. 218.
10. Belov P. Boron oxidative extraction as a method for decaborane (14) synthesis / P. Belov, N. Voloshina, P. Storozhenko, S. Dugin // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Conference-School for Young Researchers “Physicochemical Methods in Coordination Chemistry”. - Nizhny Novgorod. – 2017. – P. 302.
11. Белов, П.П. Окисление ундекаборатов как новый способ получения многофункциональных материалов/ П.П. Белов, П.А. Стороженко, Н.С. Волошина, С.Н. Дугин // XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием). – Москва. – 2017. – С. 503-504.
12. Belov P.P. The oxidation of undecaborate as a new method of producing of multifunctional materials / P.P. Belov, P.A. Storozhenko, N.S. Voloshina, S.N. Dugin, E.L. Gurkova // Третий междисциплинарный молодежный форум с международным участием «Новые материалы» – Moscow. – 2017. – P. 482-483.
13. Belov P.P. Development of pilot decaborane production technology based on sodium undecaborate oxidation by acetone / P.P. Belov, N.S. Voloshina, P.A. Storozhenko, N.M. Shebashova, E.L. Gurkova // Vth INTERNATIONAL CONFERENCE “ACTUAL SCIENTIFIC & TECHNICAL ISSUES OF CHEMICAL SAFETY” ASTICS-2020. – Kazan. - 2020. – P. 161-162.