

Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
институт химии и технологии элементоорганических соединений

ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»

На правах рукописи

Белов Павел Павлович

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ
СИНТЕЗА ДЕКАБОРАНА И ТЕХНОЛОГИИ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Специальность: 2.6.7. Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель – академик РАН,
доктор химических наук, профессор
Стороженко Павел Аркадьевич

Москва – 2022

Оглавление

| | |
|--|-----|
| 1. Введение | 3 |
| 2. Литературный обзор | 8 |
| 2.1. Пиролитические способы получения декаборана | 8 |
| 2.2. Непиролитические способы получения декаборана | 19 |
| 2.3. Заключение по обзору литературы | 33 |
| 3. Экспериментальная часть | 35 |
| 3.1 Методика проведения опытов | 39 |
| 3.1.1 Синтез диглимного раствора ундекабората натрия из тетрагидробората натрия | 39 |
| 3.1.2. Замена растворителя в диглимном растворе ундекабората натрия | 43 |
| 3.1.3 Окисление диглимата ундекабората натрия неорганическими окислителями | 46 |
| 3.1.4 Окисление диглимата ундекабората натрия соединениями, содержащими карбонильную группу | 50 |
| 3.1.5 Отгонка растворителя из раствора декаборана | 54 |
| 3.1.6 Сублимирование декаборана | 55 |
| 3.1.7 Очистка декаборана от примесей | 55 |
| 3.1.8 Выделение борной примеси типа $5\text{-AlkO-B}_{10}\text{H}_{13}$ из толуольного раствора декаборана | 55 |
| 4. Результаты и их обсуждения | 57 |
| 4.1 Исследование влияния различных факторов на ход процесса синтеза декаборана | 60 |
| 4.1.1 Синтез тетрадекагидроундекабората натрия реакцией поликонденсации боргидрида натрия | 60 |
| 4.1.2 Окисление тетрадекагидроундекабората натрия до декаборана | 71 |
| 4.2 Оптимальные условия ведения процесса | 95 |
| 5. Описание технологического процесса | 95 |
| 6. Выводы и основные результаты | 104 |
| 7. Список литературы | 105 |
| 8. Приложение | 118 |

1. Введение

Актуальность работы. В начале прошлого века Альфред Шток открыл и описал новый класс неорганических соединений – бороводородов [1,2,3]. Он заложил основы для изучения этой необычной и сложной области химии [4], затем работы в этом направлении были продолжены Шлезингером и Бёргом [5].

Наибольший интерес бороводороды вызывали в 60-е годы двадцатого века из-за их чрезвычайно высокой теплоты сгорания. Именно на этот период приходится пик исследований по применению гидридов бора в качестве перспективных авиационных топлив и эффективных горючих ракетных топлив. Результатом этих исследований явилась разработка технологии получения диборана, высших бороводородов и установление их строения. Дальнейшие исследования в этом направлении показали, что бороводороды, конденсированные при реакции с ацетиленом или его гомологами, способны превращаться в карбораны - электронно-делокализованные соединения, состоящие из атомов бора и углерода и отличающиеся своими непревзойденными свойствами.

Полимерные материалы на основе карборанов обладают уникальными физико-химическими характеристиками и способны выдерживать длительное воздействие высоких температур (более 400°C). Спирты карборанового ряда также используются для получения большого количества полимеров, таких как карборансодержащие полиэферы, карборансилоксановые полимеры и др. Ещё одним из направлений исследований является получение новых структурномодифицированных материалов путем введения карборансодержащих фрагментов в структуру исходных мономеров или полимерных соединений, что обеспечивает значительное увеличение прочности полученных материалов при высоких температурах, недостижимых для органических аналогов.

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

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 [7].

В последнее время в крупнейших онкологических клиниках мира применяется нейтронзахватная терапия на основе производных карборанов, содержащих стабильный изотоп ^{10}B (Boron Neutron Capture Therapy). Нейтронозахватная 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 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 борводородов, очень сложен в аппаратурном оформлении и отличается трудоёмкой стадией выделения чистого декаборана.

Поэтому поиск новых способов высокоэффективного безопасного получения декаборана и создание технологии на их основе является крайне важной научной актуальной задачей.

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

Для достижения этой цели требовалось решить следующие задачи:

- разработать высокоэффективный процесс 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 процесс 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, с проведением отработки технологического процесса и освоения технологии.

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. На основании проведенных научных исследований и отработки процесса на базе ГНИИХТЭОС создана и запущена в эксплуатацию опытная установка 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 «ОДК» и др.).

Апробация работы и публикации. По результатам исследования опубликовано 2 статьи в научных журналах (входящих в перечень научных изданий, рекомендуемых ВАК РФ) и получен 1 патент РФ, подтверждающий научную новизну разработки.

Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены 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» (МММ-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.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, описания технологического процесса, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 126 страницах, содержит 22 таблицы, 27 рисунков. Список литературы включает 106 ссылок.

2. Литературный обзор

Декаборан относится к числу ключевых и наиболее востребованных представителей конденсированных бороводородов. Высокая термическая устойчивость декаборана и его необычайно разнообразные химические превращения явились стимулом для обширных исследований свойств этого гидрида бора. Декаборан способен вступать в обменные реакции с различными реагентами, образовывать соли, содержащие ионы $B_{10}H_{13}^-$, $B_{10}H_{14}^{2-}$, $B_{10}H_{15}^-$, $B_{10}H_{13}L^-$, нейтральные комплексы типа $B_{10}H_{12}L_2$, а также превращаться в соединения с замкнутой полиэдрической структурой – карбораны [8].

Разработка безопасных и эффективных способов получения декаборана представляет большой интерес с научной и практической точек зрения, так как синтезированные на его основе карборансодержащие соединения являются базовыми для получения ряда уникальных материалов, включая высокоэнергетические горючие, полимерные материалы, сверхтермостойкие клеи и др.

Существующие методы получения декаборана можно разбить на две большие группы: пиролитические и непиролитические.

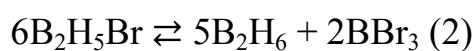
Первая группа является самой обширной по количеству описанных способов получения декаборана, потому что именно пиролиз диборана долгое время был самым доступным способом его получения.

Во вторую группу объединяют непиролитические способы получения декаборана. Часть из них основана на применении химического DF-лазера [9], другая часть способов основана на синтезе ионов $B_9H_{14}^-$ [10,11] или $B_{11}H_{14}^-$ [12-18] из боргидридов щелочных металлов и галогенидов или алкилгалогенидов бора или кремния ($Et_2O \cdot BF_3$, BCl_3 , $SiCl_4$) с их последующим окислением различными окислителями: бихроматом натрия, перманганатом калия, перекисью водорода, диоксидом марганца либо смесью $H_2O_2/FeSO_4$ и др.

2.1 Пиролитические способы получения декаборана

Впервые описанные Штоком способы пиролиза диборана (B_2H_6) и тетраборана (B_4H_{10}) [2,3] для получения высших бороводородов применялись исключительно для получения тетраборана (B_4H_{10}), пентаборана-9 (B_5H_9) и декаборана-14 ($B_{10}H_{14}$) [5, 19 –22].

Для получения диборана очищенный водород медленно барботировали через жидкий хлорид или бромид бора при температуре минус $40^\circ C$, затем полученную смесь пропускали при остаточном давлении 10 мм. рт. ст. через электрический разряд мощностью 12-15 кВт. Далее смесь галогеноводорода, бром- или хлордиборана и непрореагировавшего галогенида бора конденсировали из избытка водорода с последующим удалением хлористого или бромистого водорода. Постепенным повышением давления до 2 ат при $0^\circ C$ удавалось достичь разложения галогензамещенного диборана в соответствии с уравнениями (1,2).



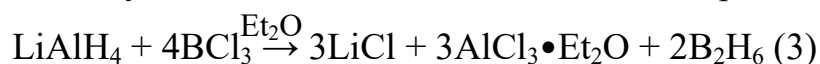
При этом важную роль играл быстрый отвод образующегося диборана с его последующей низкотемпературной очисткой. Чуть позднее для повышения выхода диборана галогенид бора в смеси с водородом стали напрямую пропускать через электроразряд.

Эти способы получения диборана имели низкие выходы, были малоэффективны, крайне трудоёмки и опасны в своём исполнении.

Для получения из диборана пентаборана-9 или декаборана-14 использовали циркуляционные системы, в которых роль реактора играла нагретая до определенной температуры стеклянная трубка. Тетраборан синтезировали посредством нагрева смеси водорода и пентаборана-9 при повышенных давлениях. В этих же работах была показана принципиальная возможность получения декаборана из тетраборана и пентаборана.

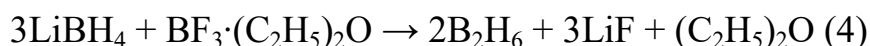
Все вышеперечисленные процессы начинались с диборана, как стартового вещества, однако сложности его синтеза и низкие выходы заставили учёных

искать другой, более простой и эффективный способ его получения. Вследствие чего было предложено получать B_2H_6 восстановлением BCl_3 по реакции (3) [23].

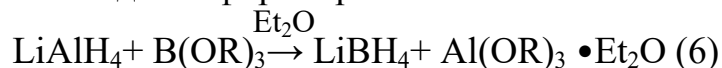


Процесс получения диборана проводили в вакуумированном реакторе, охлаждаемом жидким азотом, куда предварительно загружали алюмогидрид лития в безводном диэтиловом эфире, а затем подавали трёххлористый бор. Из-за чрезвычайно высокой реакционной способности реагентов и гомогенной реакционной среды реакция протекала бурно. После её окончания реакционную смесь постепенно нагревали до комнатной температуры с последующим выделением газообразного диборана.

С целью снижения количества отходов, в частности эфирата хлорида алюминия, были разработаны альтернативные способы его получения. В качестве исходных материалов для получения диборана были взяты боргидриды щелочных металлов [24] и эфират трёхфтористого бора [25], реакция с которыми протекает согласно уравнениям (4-5).



Однако тот же самый боргидрид лития обычно получали из боргидрида натрия путём обменной реакции с хлористым литием, либо же из диборана и гидрида лития [26-29]. Вместо гидрида лития можно брать алюмогидрид лития, который в среде диэтилового эфира или тетрагидрофурана вступает в реакцию с алкилборатами с образованием боргидрида лития по реакции (6) [30]. Но в этом случае также возникают отходы – эфират триалкоксиалюминия.



Несколько иначе дело обстоит с боргидридом натрия, являющимся самым широко распространенным и доступным боргидридом. Способы его получения можно разделить на две большие группы: первая, также как и в случае с боргидридом лития, основана на применении диборана, что иррационально в контексте обсуждаемого вопроса, а вторая – на взаимодействии гидрида натрия с различными борными соединениями (7) [31].



где X – Cl, F, CH₃O, C₂H₅O₄ и др.

Для промышленного производства боргидрида натрия используют методы Брауна-Шлезингера и Байера. В процессе Брауна-Шлезингера борогидрид натрия получают из гидрида натрия и триметилбората при 250–270 °С по реакции (8).

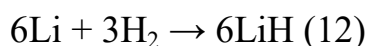
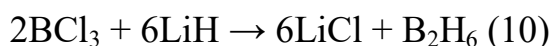


А в процессе Байера метод основан на взаимодействии буры, натрия и оксида кремния в атмосфере водорода при температуре 700°С (9).



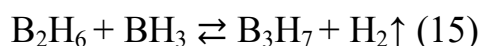
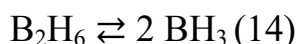
Именно эти два способа нашли наибольшее распространение в химической промышленности.

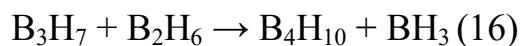
Также следует упомянуть и про электролитический метод синтеза диборана, основанный на взаимодействии водорода с расплавом гидридов и галогенидов щелочных металлов, растворимых друг в друге [32]. Процесс протекает согласно уравнениям (10-13), где электролизом осуществляется регенерация гидрида лития из его хлорида посредством периодического пропускания через расплав тока напряжением 4 В.



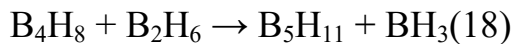
Однако этот метод не смог стать основным способом получения диборана в виду его сложности и необходимости очистки получаемого диборана от примесей.

Кларком и Писом [33] было установлено, что процесс получения высших борводородов начинается с диссоциации диборана на нестабильные BH₃ группы, которые, в свою очередь, комбинируются с другими нераспавшимися молекулами диборана, образуя нестабильный триборан(15), затем тетраборан (16).

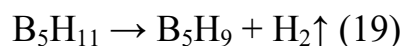




Последующие реакции тетраборана, описанные Дюпонттом и Шафером [34], имели следующий вид:



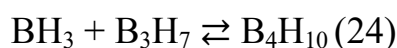
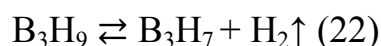
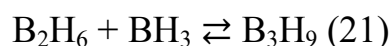
Для пентаборана Брэг и др. [35] установили два возможных пути реакций:

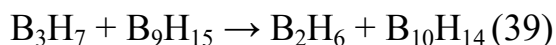
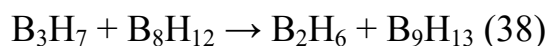
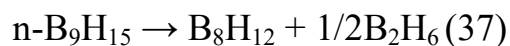
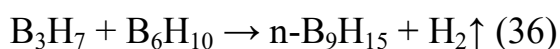
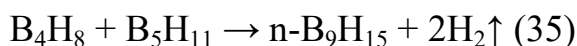
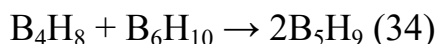
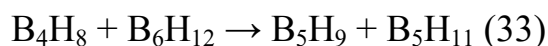
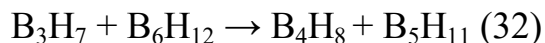
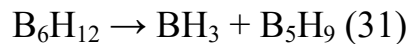
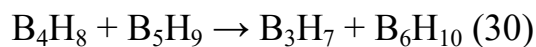
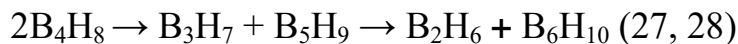
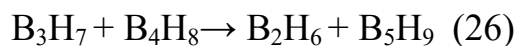


А Хилман, Манголд и Норман [36] после изучения пиролиза на всех стадиях пришли к выводу, что декаборан в основном образуется из пяти атомов бора из диборана и пяти атомов бора из пентаборана-9. В соответствии с чем было высказано предположение, что B_5H_9 является прекурсором для декаборана:

Исследования Шапиро [37] показали, что образовавшийся при пиролизе декаборан, также вступает в реакцию с дибораном с образованием полимеров типа $(\text{BH})_n$, поэтому важным моментом при пиролизе является быстрый и своевременный вывод целевого продукта из зоны реакции. Было также установлено, что при проведении процесса без добавления водорода в реакционный объём резко возрастает количество образующихся смолообразных продуктов, загрязняющих декаборан и усложняющих его выделение.

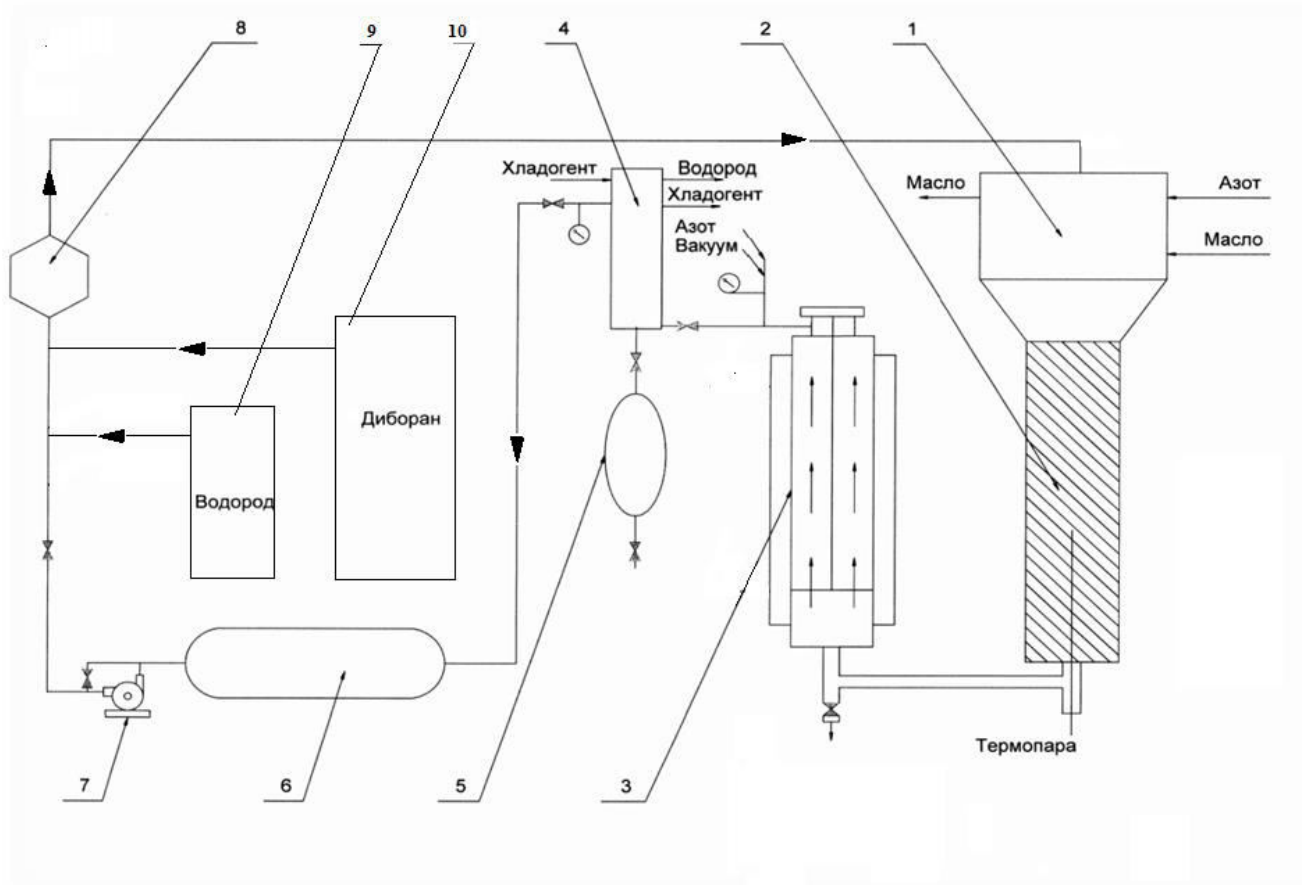
Постепенно с развитием химии гидридов бора и тщательного изучения процесса пиролиза были введены уточнения и предложены другие возможные пути протекания реакции (21-39) [38-40], рассчитаны уточненные константы равновесия, энергии активации, в соответствии с чем было достигнуто более полное понимание процесса [41], что позволило гораздо эффективнее «управлять» процессом пиролиза.





В промышленных условиях пиролиз диборана с целью получения декаборана ведут с использованием циркуляционных технологических установок при повышенном или атмосферном давлениях с быстрым охлаждением продуктов реакции и рециркуляцией непрореагировавшего B_2H_6 (рисунок 1). Разбавление диборана водородом приводило к увеличению степени его конверсии и повышало выход целевого продукта реакции за счёт уменьшения скорости процесса образования смол. Подвод энергии для пиролиза диборана может быть осуществлен несколькими путями. В данном случае наиболее эффективным и безопасным является обогрев реактора нагревательной лентой.

Как отмечал Шток [4], при циркуляции B_2H_6 в течение 1 часа (0,5 ч при 240°C и 0,5 часа при 230°C) выход загрязнённого декаборана составил 78,3%, при степени конверсии диборана $\sim 90\%$.



1 – подогреватель, 2 – реактор, 3 – конденсатор, 4 – дополнительный конденсатор, 5 – резервуар для пентаборана, 6 – ресивер, 7 – насос, 8 – ротаметр, 9 – узел подачи водорода, 10 – узел подачи диборана.

Рисунок 1 – Схема пиролитической установки получения декаборана из диборана

Диборан, проходя через нагреватель, обогреваемый горячим маслом, поступал в реактор – трубку, выполненную из боросиликатного стекла диаметром 50,8 мм и длиной 1,2 метра. Реактор обмотан нагревательной лентой, содержащей нихромовую проволоку и снабжён стеклянной рубашкой, защищающей от тепловой конвекции. Выходящие из нижней части реактора продукты реакции поступают по обогреваемой трубе в конденсатор, охлаждаемый водой. Оседающий на стенках конденсатора декаборан, содержащий и другие твёрдые бороводороды, непрерывно удалялись с помощью специального скребка, совершающего возвратно-поступательные движения. Декаборан собирался в специальном приёмнике (на схеме не показан). Далее газы направлялись в

дополнительный конденсатор, охлаждаемый до минус 60°C, для отделения и сбора непрореагировавшего пентаборана в специальный резервуар. Несконденсировавшиеся газы собирались в ресивере, откуда при помощи насоса возвращались в реактор.

Наиболее оптимальной температурой процесса является 180-185°C, так как при повышении температуры до 200°C резко возрастало количество смолообразных продуктов, а при более низкой температуре степень конверсии диборана снижалась и составляла лишь 30-40%, что противоречит данным Штока [4]. При самых благоприятных условиях выход декаборана на такой установке составлял около 60%. Полученный декаборан содержал значительное количество побочных продуктов и требовал дополнительной очистки.

При проведении пиролиза в аппарате с коаксиальным типом реактора диборан пропускали через узкий (8,7 – 34 мм) зазор между горячей и холодными стенками (20°C). По внутренней трубке циркулировал теплоноситель, а внешние стенки реактора охлаждались хладагентом [42]. Для увеличения производительности установки несколько реакторов могут быть объединены в пучки трубок с последующей сборкой реакторного блока, помещаемого в охлаждаемую баню. Полученные результаты работы установки приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость выхода декаборана от параметров процесса

| | | | | | | |
|---|-----|------|------|------|------|------|
| Температура стенки, °C | 150 | 200 | 230 | 250 | 275 | 280 |
| Степень конверсии B ₂ H ₆ , % | 0,7 | 36,4 | 47,5 | 65,0 | 75,5 | 70,5 |

Из данных таблицы 1 видно, что максимальный выход декаборана достигается при температуре горячей стенки 275°C, правда для этого также необходимо иметь минимальное расстояние между горячими и холодными стенками – 8,7 мм. А это в свою очередь снижает производительность установки и затрудняет её очистку от твёрдого кристаллического продукта. Увеличение зазора между поверхностями существенно снижает выход продукта.

Пиролиз диборана возможен и при более низких температурах, но при повышенном давлении [43]. Реакция проходила при 50 – 100°C и давлении 20 – 40 ат в автоклаве в присутствии растворителя – алифатического углеводорода,

например 2,3 – диметилбутана. Без растворителя за 1 час степень конверсии B_2H_6 составляла 35% с выходом $B_{10}H_{14}$ около 9%, а с растворителем – конверсия диборана за тот же час составляла уже 50%, при этом выход декаборана увеличивался до 43%. Если проводили эту реакцию в присутствии водорода под давлением до 35,2 ат и температуре в автоклаве 90°C, то количество загрязняющих смолообразных продуктов снижалось с 30% до 5%.

Получение декаборана по непрерывной схеме в присутствии растворителя впервые было предложено американцами Джонстоном, Морисоном и др. в 1965 году [44]. В заполненный насадкой трубчатый реактор сверху вниз с заданной скоростью подавали диборан под давлением до 28 ат. Насадка орошалась выбранным растворителем (пентан, бензол, гексан, 2,3 – диметилбутан) при постоянной температуре внутри реактора 82°C. Подачу газа регулировали так, чтобы «отработанные» газы после шестичасовой циркуляции содержали около 55% водорода. В процессе пиролиза образовывался раствор, содержащий различные борводороды, который проходил через холодильник и поступал на фильтр для отделения кристаллического декаборана. Маточник после нагрева вновь возвращался в процесс на орошение реактора.

В таблице 2 представлены результаты анализа циркулирующего раствора, который отбирался по мере работы установки. Наибольшее содержание $B_{10}H_{14}$ достигалось по прошествии 6 часов непрерывной работы реактора.

Таблица 2 – Изменение содержания высших гидридов бора в зависимости от непрерывного времени работы установки.

| Время циркуляции, ч | Содержание борводородов, мг/мл | | |
|---------------------|--------------------------------|----------|----------------|
| | B_4H_{10} | B_5H_9 | $B_{10}H_{14}$ |
| 0,5 | 6,9 | 10,2 | 3,7 |
| 1,0 | 8,0 | 10,9 | 11,3 |
| 2,0 | 5,2 | 8,5 | 18,5 |
| 3,0 | 6,8 | 9,9 | 29,3 |
| 4,5 | 7,4 | 13,1 | 36,2 |
| 6,0 | 6,9 | 11,7 | 42,6 |

Для увеличения выхода целевого продукта может быть добавлен диметиловый, диэтиловый эфир или окись углерода. Также в этих целях к диборану добавляли тетраборан и пентаборан-9 в пределах 5-20% [45,46].

Недостатками такой технологии являются достаточно большие давления ядовитого, самовоспламеняющегося на воздухе диборана и высокая вероятность возникновения аварийной ситуации при забивке реактора смолообразующими продуктами. Главным недостатком является то, что требуется организовать производство чистого диборана, который потребляется в больших количествах.

Кроме того, образующийся декаборан всегда содержит значительное количество примесей в виде твёрдых бороводородов и смол, поэтому нуждается в дополнительной очистке.

Декаборан можно также получать пиролизом B_4H_{10} , B_5H_9 или B_5H_{11} , являющихся промежуточными продуктами при его получении из B_2H_6 [36, 47].

Согласно [48, 49] пиролиз тетраборана или его смеси с пентабораном-11 проводят при 55-65°C и давлении 70-175 ат в среде аргона, азота или гелия.

Пентаборан-11 превращается в декаборан при температуре свыше 120 °C [50], а при 250°C и динамических условиях B_5H_{11} подвергается полному превращению, при этом выход $B_{10}H_{14}$ составляет около 40%.

Сообщается также, что под действием анилина или дифениламина при 75-150°C пентаборан-9 превращается в декаборан [51].

Однако эти альтернативные пути получения декаборана пиролизом высших бороводородов не нашли применения, так как получение исходных компонентов также вызывало необходимость проведения процесса пиролиза диборана.

Многие исследователи наряду с достоинствами процесса пиролиза отмечали и его недостатки, которые порой ставили под сомнение не только эффективность метода, но и вообще целесообразность проведения пиролиза. Большое количество смол постоянно забивало различные технологические узлы установок, что создавало аварийные ситуации на производстве и требовало постоянных остановок процесса для их удаления. Но из-за нерастворимости

полимерных бороводородов в большинстве растворителей очистка узлов установки оказывалась очень трудоёмкой и дорогой операцией. Высокие температуры и давление, а также водородсодержащие среды требовали использования специальной дорогостоящей аппаратуры. При организации полунепрерывного или непрерывного процесса возникала необходимость его бесперебойного обеспечения дибораном, следовательно, создание производства диборана, его транспортировки и хранения. Учитывая чрезвычайную токсичность диборана и склонность к самовоспламенению на воздухе, всё производство становилось чрезвычайным опасным. Кроме того, сам процесс получения декаборана является взрывоопасным из-за неконтролируемого распада бороводородов, очень сложен в аппаратурном оформлении и трудоёмок на стадии выделения целевого продукта[52].

2.2 Непиролитические способы получения декаборана

Создание теории вынужденного излучения А. Эйнштейном, метод оптической накачки, предложенный русскими академиками Басовым и Прохоровым, послужило основанием тому, чтобы в мае 1960 года американским физиком Т. Майманом был создан первый лазер. Сразу после этого, работы в этом направлении были развернуты во всем мире множеством научных коллективов.

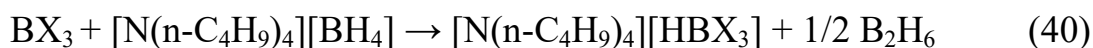
Новая разработка также дала возможность применения лазерного излучения в химических реакциях. В 1979 году Мерритом и Пуласки [9] был изобретен метод получения декаборана, основанный на использовании монохроматического лазерного излучения в определенном частотном диапазоне, что позволяло селективно возбуждать колебания молекул одного вида. Авторам работы удалось подобрать чуть ли не максимальную степень перекрытия полос в спектре поглощения диборана.

Получение декаборана осуществлялось следующим образом. На установку подавали газообразную смесь диборана с аргоном, которую затем разделяли методом низкотемпературной сепарации. Чистый B_2H_6 , охлажденный до минус $126\text{ }^\circ\text{C}$, перекачивали в реактор, представляющий собой цилиндр длиной 10 см. На торцах такой реактор имел ИК-прозрачные окошки диаметром 3 см, изготовленные из NaCl, KCl или KBr. Находящемуся в реакторе газу давали нагреться до комнатной температуры, и когда давление в цилиндре достигало 1,33 кПа, происходило облучение диборана DF-лазером в течение 13 секунд. При этом наблюдалось образование декаборана, который в виде белых кристаллов оседал на стенках реактора. Мощность лазера варьировалась от 13 Вт до 1 кВт, чем достигалось различная глубина прохождения процесса. При таких условиях расстояние, пройденное лазерным лучом, достигало 92 метров, что позволяло соосно устанавливать целый ряд реакторов. Помимо декаборана в реакции образовывались пентаборан-9 и водород, которые удалялись из реактора методом откачки, что потребовало использования специальных взрывозащищённых насосов со стойкими к бороводородам материалами уплотнителей. Кристаллы декаборана со стенок смывались метилциклогексаном для последующей его

рекристаллизации в сухой камере. Практический выход целевого продукта составлял около 45%.

Однако этот оригинальный процесс имеет ряд неустранимых недостатков. В первую очередь, его очень низкая производительность и невысокий выход целевого продукта, сопровождающийся образованием пожаровзрывоопасного ядовитого пентаборана-9, а также необходимость постоянных сборок и разборок реактора для удаления декаборана и промывки растворителем внутренней части установки с последующей обязательной тщательной проверкой соединений на герметичность из-за угрозы взрыва реактора в случае натекания воздуха. Всё это не позволило рассматривать этот процесс как перспективный для промышленного использования.

В 1981 года в рамках выделенного гранта группа американских учёных во главе с Джоном Личем [10, 11] разработала принципиально новый подход к синтезу, основанный на наблюдении, что из соответствующего аниона гидрида бора может быть получен продукт в виде нейтрального гидрида бора, содержащего на один атом бора больше, чем исходное соединение.



Таким способом им удалось получить тетраборан и пентаборан-11 с выходами 67% и 63% соответственно.



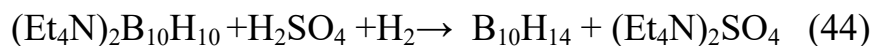
Декаборан предполагалось синтезировать при комнатной температуре и отсутствии растворителя с выходом 45% по следующей схеме:



Представленный синтез гидридов бора однозначно был оригинальным решением поставленной задачи и скорее всего, стал бы основой для промышленного получения декаборана, если бы не сложности в получении аниона $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$, который до этого получали только посредством разложения $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ [53].

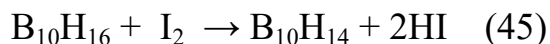
Было предложено получать тетраметиламмонийную соль ундекабората путём взаимодействия B_5H_9 , NaN (KH) и $[N(CH_3)_4]Cl$ [54]. Данная реакция на практике протекала крайне медленно, синтез был осложнен работой с гидридами щелочных металлов, но самое главное, в процессе использовали пентаборан-9, который необходимо было отдельно синтезировать.

Ещё одним способом синтеза декаборана, исключая применение газообразного диборана, стал процесс взаимодействия суспензии тетраэтиламмоний клозо-декабората $(Et_4N)_2B_{10}H_{10}$ в гексане с концентрированной серной кислотой и водородом при комнатной температуре (44). Выход декаборана в этом процессе не превышал 20%.



Поскольку исходный анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ синтезируется в несколько стадий с малыми выходами на каждой из них, то данный метод синтеза декаборана не может рассматриваться как пригодный для получения целевого продукта в укрупненных масштабах [55].

Синтез декаборана-14 также возможно осуществлять из декаборана-16, в результате взаимодействия последнего с йодом [56].



Однако этот путь также не является препаративным, так как декаборан-16 получают пиролизом пентаборана-9.

Была предпринята одна из первых попыток синтезировать $B_{10}H_{14}$ непиролитическим способом в растворителе через соль промежуточного соединения, представлявшего собой результат взаимодействия ионов щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+) с $B_5H_8^-$, в среде эфирного растворителя [57]. Получение такого рода солей происходило путём взаимодействия гидридов щелочных металлов и пентаборана-9 (B_5H_9) при пониженных температурах (минус $78^\circ C$) и постоянно возрастающем давлении вследствие выделения водорода в результате реакции. По окончании реакции к полученному KB_5H_8 в реактор при постоянном перемешивании добавляли диборан, которому давали время для растворения в реакционной массе. Затем температуру повышали до комнатных значений и

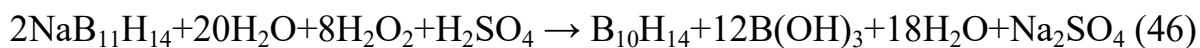
оставляли реактор с постоянным перемешиванием на 7 дней. По окончании этого времени при помощи фракционного разделения смеси легколетучих гидридов бора и их идентификации определяли выход декаборана, который составлял 25%.

Недостатки этого процесса настолько очевидны что не вызывает сомнений его неприменимость не только в производстве, но даже в препаративном синтезе.

Вскоре был опубликован патент [16] по оригинальному синтезу декаборана в одну стадию путём окисления тетрадекагидроундекаборат – иона ($B_{11}H_{14}^-$) окислителями, имеющими электродный потенциал в диапазоне от +0,6 В до +1,0 В и при температуре от минус 10 до 50°C.

К таким окислителям относятся: $NaMnO_4$, $KMnO_4$, MnO_2 , $K_2Cr_2O_7$, H_2CrO_4 , $COOH-COOH$, $CH_3CO-O-OH$, $NaOCl$, H_2O_2 , пероксибензойная кислота, перекись бензоила и кислые водные растворы, содержащие Ag^{+2} , Au^{+3} , Ce^{+4} , $CeOH^{+3}$, $HClO^-$, ClO_3^- , ClO_4^- , Co^{+3} , Cr^{+4} , Mn^{+7} , IO_3^- и др.

Процесс проходит в кислой водной среде, в которой реагенты растворимы, а для экстракции продукта реакции – декаборана, добавляют неполярный органический растворитель (бензол, толуол, гексан, диэтиловый эфир и т.д.)



Американские учёные из всех вышеперечисленных соединений выбрали именно перекись водорода для масштабирования процесса получения декаборана, так как при её использовании достигался достаточно высокий выход (60-76% по уравнению (46) и отсутствовали нежелательные токсичные отходы. Однако данный окислитель хорошо себя зарекомендовал только вместе с катализатором – в присутствии солей двухвалентного железа. Время, затрачиваемое на стадию окисления ундекабората натрия без применения катализатора, составляло 42 часа, с катализатором – около трёх часов. Наибольший выход (80%) и наименьшее время реакции (0,7 часа) было достигнуто при использовании перманганата калия, но его применение требовало увеличенных объёмов аппаратуры, что в разы снижало показатель съёма целевого продукта с реакционного объёма, а из-за слишком интенсивного протекания реакции требовалось интенсивное охлаждение реакционной массы, что требовало жесткого теплового контроля. Использование

хром-содержащих соединений по своей эффективности не уступало перекиси водорода, но предполагало образование водных отходов, содержащих высокотоксичные хромовые соли [14].

Российские ученые [58] предложили использовать в качестве окислительного агента такие соединения как MnO_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CrO_3 . Особый интерес вызвал именно диоксид марганца, в силу уникальности его свойств.

Диоксид марганца – кристаллический порошок, обладающий амфотерными свойствами и являющийся эффективным окислителем. В чистом виде в природе встречается в виде минерала пиролюзита. В зависимости от строения кристаллической решетки различают несколько модификаций диоксида марганца – α , β , γ , δ , λ и др. [59-61].

Основные блоки, формирующие решетку MnO_2 , – октаэдры $\{\text{MnO}_6\}$, которые, соприкасаясь друг с другом различными ребрами и вершинами при варьируемых условиях, образуют туннелевидные и слоистые структуры.

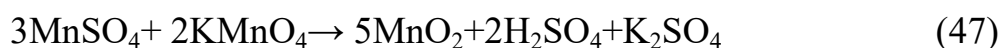
Туннельную структуру имеют α , β , γ - модификации, различающиеся размерами каналов, образующихся при построении кристаллов MnO_2 в пространстве. В эти каналы способны внедряться такие ионы, как K^+ , H^+ , OH^- , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} и др., а также молекулы воды. Самыми узкими тоннелями ($\approx 440 \times 440$ нм, 1×1), в которые могут поместиться только ионы H^+ и Li^+ , обладает строго симметричный β - MnO_2 (пиролюзит), самая чистая и термодинамически стабильная модификация MnO_2 . Чуть большими размерами каналов (1×1 , 1×2 , 2×2) с их менее упорядоченным расположением характеризуется γ - MnO_2 (образуется электролитическим путем). Самые большие каналы (2×2 , 3×3), за счет которых эта структура способна абсорбировать крупные ионы K^+ , NH_4^+ и другие [62-64], а также молекулы H_2O , присутствуют в α -полиморфной модификации.

MnO_2 δ -модификации состоит из чередующихся слоев, содержащих соединенные между собой вершинами, углами и ребрами, октаэдры $\{\text{MnO}_6\}$, между которыми располагаются молекулы H_2O и другие катионы. Строго говоря, эту решетку нельзя назвать кристаллической, так как δ -модификация имеет аморфное строение и обладает развитой поверхностью, составляющей около

300 м²/г [65], что обуславливает её высокую реакционную способность в реакциях окисления.

Приготовленный разными способами MnO₂ обладает различной реакционной способностью в окислительно-восстановительных реакциях. Так, электролитический MnO₂, получаемый при осаждении из слегка кислых растворов солей марганца на графитовых анодах, в виде гранул, состоит на 90% из MnO₂, 8% Mn₂O₃, 4% H₂O, 0,8% SO₄²⁻, 1,5% Fe₂O₃ и относится к γ-модификации. Им заполняют батарейки, гальванические элементы. В реакции с ундекаборат-ионом он проявляет среднюю активность.

Интерес представляет MnO₂, полученный «мокрым» способом, т.е. при взаимодействии сульфата марганца и перманганата калия в кислой водной среде по реакции(47)



Приготовленный таким образом MnO₂ обладает высокой реакционной способностью по отношению к ундекаборат-иону и представляет собой аморфную взвесь. Эта смесь состоит из α и δ модификаций MnO₂.

Варьируя условия (температуру, концентрацию, порядок смешения) проведения синтеза MnO₂ из MnSO₄ и KMnO₄ можно получить продукт с преобладающим содержанием наиболее активной аморфной формы δ-модификаций MnO₂.

Используя эти типы окислителей В.А. Братцев и др. смогли синтезировать декаборан с выходом 70%.

Таким образом, при появлении возможности получения декаборана окислением ундекаборат – аниона различными окислителями, встал вопрос об эффективном методе получения исходного NaB₁₁H₁₄, как наиболее устойчивой формы декагидридоундекабората.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение аниона B₁₁H₁₄⁻ и его солей: (Et₃NBn)[B₁₁H₁₄] [66], (Me₃PH)[B₁₁H₁₄] [67], (Ph₃PH)[B₁₁H₁₄] [68] и [(Cp₂Zr)₂B₅H₈][B₁₁H₁₄] [69]. Борный каркас тетрадекагидроундекаборат-иона (рис.2) представляет собой икосаэдр с одной отсутствующей вершиной, в

котором каждый атом бора связан с одним «концевым» водородом. При этом два из трех оставшихся атомов водорода связывают атомы бора на открытой пентагональной грани, занимая положение мостиков, а третий атом «парит» над открытой гранью, занимая эндо-положение. В открытой грани икосаэдра расстояния В–В составляют 1.856–1.919 Å, в то время как длины остальных связей В–В лежат в интервале 1.741–1.784 Å [70].

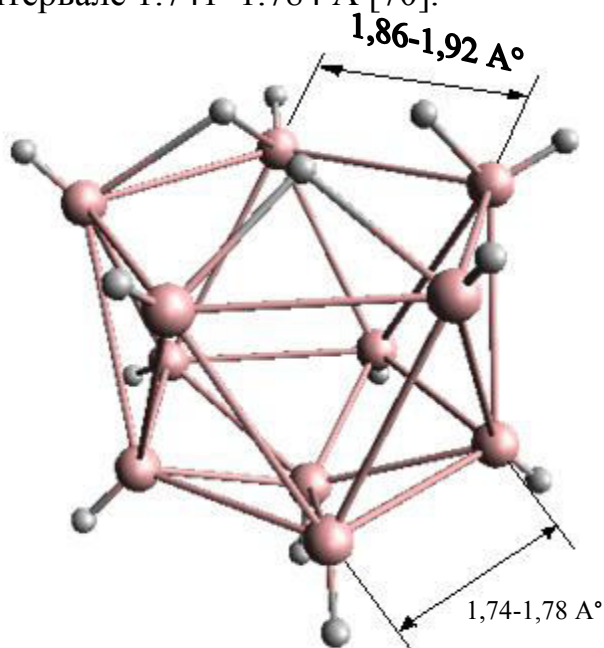


Рисунок 2 – Кристаллическая структура декагидридоундекаборатного аниона

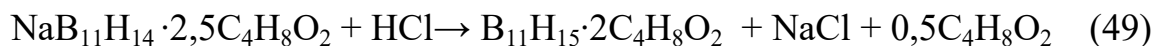
Ундекаборат натрия можно рассматривать как соль ундекаборной кислоты $\text{H}\text{B}_{11}\text{H}_{14}$ или $\text{B}_{11}\text{H}_{15}$.

Согласно литературным источникам [67] $\text{B}_{11}\text{H}_{15}$ не стабилен при температуре выше 0°C . В твёрдом состоянии или в растворе он разлагается с выделением 0,5 моль водорода на моль $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ с образованием белого осадка, не растворимого в эфирах, толуоле, дихлорэтаноле и ацетонитриле. Получают $\text{B}_{11}\text{H}_{15}$ реакцией $\text{KB}_{11}\text{H}_{14}$ с безводным HCl при температуре минус 78°C в соответствии с уравнением 48 [67].



$B_{11}H_{15}$ легко депротонируется. С диметиловым эфиром образует $B_{11}H_{14}^-$, а с триметилфосфином при температуре $35^\circ C$ в CH_2Cl_2 через 20 часов – соль $[P(CH_3)_3H][B_{11}H_{14}]$, охарактеризованную методом рентгеновской дифрактометрии.

Иначе проходит реакция бис(диоксанта)ундекабората натрия с газообразным HCl в безводных растворителях (49)[71].



В диоксане, н-пентане при комнатной температуре и в диметилсульфиде при $0^\circ C$ водород не выделяется, образуется эквивалентная смесь бис(диоксанта)ундекабората и хлористого натрия, которую трудно разделить. Если эту реакцию провести в присутствии $(CH_3)_2S$ при комнатной температуре, то наблюдается выделение водорода. Позднее удалось выяснить, что $(CH_3)_2S$ крепится к 7-му атому бора на открытой пентагональной поверхности $B_{11}H_{14}^-$ [72] и после очистки образуется $7-(CH_3)_2S \cdot B_{11}H_{13}$ (соотношение интенсивностей 2:1:1:4:1:2 1,7(d)2B; 0,5(d)1B; -7,2(d)1B; -12,8(d)4B; -25,6(s)1B; -27,6(d)2B).

В отличие от чистого $B_{11}H_{15}$ сольватированный продукт достаточно стабилен, но при обработке водой, спиртом или моноэфиром депротонируется с выделением H_2 и образованием $B_{11}H_{13}$, как утверждают авторы [67]. По их предположению [73], наблюдаемое быстрое разложение $NaB_{11}H_{14}$ кислой водой объясняется образованием сначала промежуточного продукта, сольватированного $B_{11}H_{15}$, с последующим его разложением.

$7-Me_2SB_{11}H_{13}$ образуется также, если смешать $(CH_3)_2S$ с концентрированной H_2SO_4 и к 2-х фазной смеси добавить $(CH_3)_3NHB_{11}H_{14}$. Наблюдается выделение водорода. При нагревании $7-Me_2SB_{11}H_{13}$ до $110^\circ C$ из полученной реакционной массы можно выделить другие изомеры 1- $(CH_3)_2SB_{11}H_{13}$ (соотношение 1:5:5 -4,2(s)1B; -14,8(d)5B; -18,0(d)5B) и 2- $(CH_3)_2SB_{11}H_{13}$ (^{11}B ЯМР спектры 1:2:2:1:3:2).

Авторами [67] получен ^{11}B ЯМР спектр $B_{11}H_{15}$ в толуоле d-8 при минус $40^\circ C$, который состоит из двух пиков -14,8 и -17,4 ppm с соотношением интенсивности 6:5. Резонанс, относящийся к отдельно расположенному атому

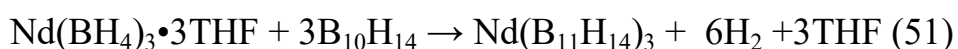
бора на вершине усеченного икосаэдра, предположительно наложился на сигнал 5-ти эквивалентных атомов бора в низкой области. ПМР-спектр в толуоле d-8 при температуре минус 80°C состоит из двух резонансов в терминальной (концевой) области (2,43 и 1,29 ppm) и одного резонанса в области мостиковых водородов (-3,35 ppm). Не наблюдается пика терминального (концевого) водорода, находящегося у отдельного вершинного атома бора. Предполагается, что сигнал наложился на сигнал в высокой области, относящийся к концевым водородам двух сетов, состоящих из 5-ти эквивалентных сигналов водорода.

Спектральные данные говорят об идентичности структуры $B_{11}H_{14}^-$ и $B_{11}H_{15}$. Положение дополнительного 15-го атома водорода точно не определено, но допускают, что он располагается с краю открытой пентагональной поверхности [67].

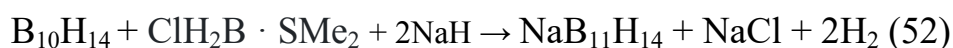
Одновременно с открытием реакции окисления ундекабората натрия неорганическими окислителями разрабатывались методы получения $B_{11}H_{14}^-$. Впервые его синтезировал Афтандилиан [73] из B_2H_6 и $NaB_{10}H_{13}$. Также его можно получить при взаимодействии боргидрида натрия и диборана в среде эфирного растворителя [74], поддерживая их молярное соотношение ниже стехиометрического во избежание выбросов диборана (50).



Позже данный метод был успешно применён на практике для синтеза неодимовой соли по реакции (51) в диглиме с выходом порядка 70% [75].



Тетрадекагидронидоундекаборатный анион $[B_{11}H_{14}]^-$ также можно синтезировать путём взаимодействия $B_{10}H_{14}$ с комплексом хлорборана по уравнению реакции (52),

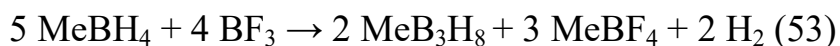


или же реакцией между $Na[B_{10}H_{13}]$ и $ClH_2B \cdot SMe_2$ в присутствии «протонной губки» -1,8-бис(диметиламино)нафталина [76].

С достаточно высоким выходом (до 85%) протекает реакция B_5H_9 с гидридом натрия (калия) или $t-BuLi$ в кипящем 1,2-диметоксиэтаноле. Полученные

соли щелочных металлов аниона $[B_{11}H_{14}]^-$ достаточно легко могут быть переведены в малорастворимые и нерастворимые формы, такие как $(Me_4N)[B_{11}H_{14}]$, $(Et_3NH)[B_{11}H_{14}]$, $K[B_{11}H_{14}]$, $(Ph_4P)[B_{11}H_{14}]$ и $(PPN)[B_{11}H_{14}]$ [77].

Авторы работы [13], открывшие оригинальный способ получения декаборана путём окисления $B_{11}H_{14}^-$, предложили синтезировать исходную соль – тетрадекагидроундекаборат натрия, осторожно пропуская газообразный BF_3 через раствор MeV_3H_8 в среде инертного растворителя при температуре 100-120°C в эквимолярном соотношении [18]. В свою очередь MeV_3H_8 [74] они рекомендуют получать, обрабатывая $MeBH_4$ (где Me: Na, K, Ru, Cs) в инертном органическом растворителе большим избытком BF_3 при температуре 100 - 120°C (53).

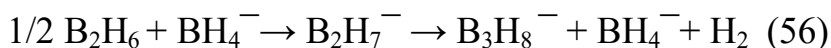
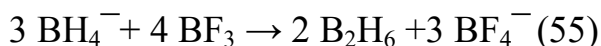


В ходе исследований было установлено, что если избыток BF_3 в виде газа или его эфиров будет составлять 160% по отношению к $MeBH_4$ согласно уравнению (53), то количество MeV_3H_8 с течением времени будет стремиться к нулю, а в реакции (54) образуется $NaB_{11}H_{14}$ почти с 90% выходом от стехиометрии реакции.

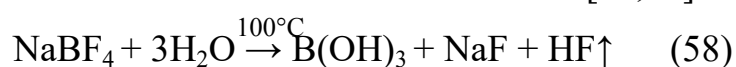


Таким образом, оказалось возможным получать $B_{11}H_{14}^-$ непосредственно из $MeBH_4$ и BF_3 при температуре 100 - 120°C, используя 120% избыток BF_3 или его эфиров.

Процесс поликонденсации $NaBH_4$ является многостадийным [12] уравнения (55-57) и заключается в том, что на первой стадии образуется диборан, который реагирует с BH_4^- , находящимся в избытке, с образованием $B_2H_7^-$. В свою очередь $B_2H_7^-$ разлагается на $B_3H_8^-$ и BH_4^- . Реакция (53) продолжается до полного расходования BH_4^- . Когда в реакции присутствие BF_3 увеличивается, то начинает идти реакция (54) до полного исчезновения $B_3H_8^-$ и образования $B_{11}H_{14}^-$.



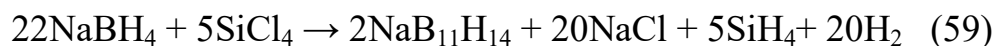
Этот способ тоже не является рациональным, так как имеет целый ряд недостатков, главным из которых является потеря значительной части бора в виде отхода – борфторида, а также применение остротоксичного газа – трёхфтористого бора, а в случае использования диглима в качестве растворителя для синтеза $B_{11}H_{14}^-$ и его азеотропной отгонки с водой, большая часть тетрафторбората натрия превращается в плавиковую кислоту согласно уравнению (58), которая делает невозможным применение стеклянных или эмалированных аппаратов или узлов установки, а также требует использования специальных уплотнительных и прокладочных материалов и особой техники безопасности [78,79].



Помимо всего прочего, в процессе отгонки в конденсаторе наблюдалось образование твёрдого белого налёта состава $n-B_{18}H_{22}$ [80], который инертен к большинству органических и неорганических растворителей, поэтому его удаление представляло собой трудоёмкий процесс. Для более лёгкой работы с трёхфтористым бором можно использовать его диглимат [58], однако это удорожает продукт и никоим образом не отражается на отрицательных последствиях реакции.

Из литературных источников известно, что кроме BF_3 и его эфиратов, являющихся кислотами Льюиса, то есть акцепторами электронов, другие представители этого класса, такие как BCl_3 [81], $AlCl_3$ [82], H_2SO_4 [83], H_3PO_4 [84], CH_3COOH [85], $SiCl_4$, конденсируют BH_4^- до B_2H_6 . Естественно было предположить, что с этими соединениями процесс конденсации BH_4^- может пойти дальше до образования $B_{11}H_{14}^-$. Однако применение серной, фосфорной и уксусной кислоты в этом процессе позволило получить лишь диборан [14].

Одними из наиболее реакционноспособных соединений оказались тетрахлорсилан и трихлорид бора. Однако при выборе тетрахлорсилана в качестве побочных продуктов образуется самовоспламеняющийся газ – моносилан.



Он не только пожароопасен, но и создаёт дополнительные трудности, так как легко подвергается гидролизу с образованием диоксида кремния, что влечёт за собой забивку технологических линий промышленной установки. Выход ундекабората натрия составляет 55%.

Трихлорид бора несмотря на отсутствие «нежелательных» продуктов реакции даёт сравнительно низкие выходы $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$, что делает его непригодным для работ в коммерческих масштабах.



В патенте [17] подробно рассмотрен синтез тетрадекагидроундекаборат-аниона из боргидрида натрия и алкилгалогенидов в диглиме при температурах 85-135°C. Преимуществом использования галоидных алкилов перед BCl_3 и SiCl_4 является их меньшая агрессивность и отсутствие токсичных отходов. Просматривается перспектива масштабирования процесса. Среди алкилгалогенидов более реакционноспособны алкилбромиды и алкилйодиды, чем алкилхлориды, но алкилхлориды существенно дешевле. Было предложено [86] при использовании RCl вводить в реакцию некоторое количество соли NaI , при этом I^- замещал Cl^- в галоидном алкиле и выход $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ увеличивался.

Алкильная группа в галоидном алкиле предпочтительнее является линейной с 1-10 атомами углерода, первичной. Линейные алкилы предпочтительнее по отношению к первичным разветвленным, а также циклоалкилам. Также было отмечено, что монозамещенные алкилгалогениды реагируют быстрее, чем двузамещенные. Первичный галоидный алкил с более короткой цепочкой типа $\text{C}_5\text{H}_9\text{-NaI}$ вступает в реакцию быстрее, чем $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-NaI}$.

В качестве донора анионов BH_4^- был выбран боргидрид натрия, т.к. боргидрид лития крайне нестабилен на воздухе, что сопровождается его гидролизом и возможным воспламенением, а сильная сольватация ионов Li^+ затрудняет ведение процесса. Тетрагидридоборат калия имеет низкую растворимость в выбранном растворителе, поэтому образующийся диборан быстро уносится током водорода из зоны реакции, не имея возможности вступить в реакцию поликонденсации с ионом BH_4^- из-за его слишком низкой

концентрации в растворе. На это косвенно указывало повышение температуры в газовом скруббере во время проведения реакции. А при использовании $(C_2H_5)_4NBH_4$ и эфира трёхфтористого бора, несмотря на бурно протекавшую реакцию, в полученном растворе вообще не было найдено даже следов иона ундекабората (по данным ^{11}B ЯМР-спектроскопии). Также безрезультатно были апробированы боргидриды цезия, рубидия и низших алкиламинборгидридов.

При подборе растворителя особое внимание было направлено на

- хорошую растворимость боргидридов;
- температуру кипения (она должна была быть в пределах 110-200°C);
- инертность к реагентам и продуктам реакции.

Под эти параметры хорошо подходили эфирные растворители такие, как диглим (162°C, 1 атм.) и диэтикарбитол (189°C, 1 атм.). Однако проведенные американскими учёными исследования [14] показали, что окисление соли ундекабората натрия до декаборана, полученной с использованием диэтилкарбитола, даёт небольшой процент конверсии $NaB_{11}H_{14}$ (26%), в то время как с использованием диглима конверсия достигает 53%. При использовании циклических эфирных растворителей (например, диоксана) в реакционной смеси вообще не наблюдалось присутствие ВН-содержащих материалов.

Важным свойством эфирных растворителей оказалась их способность образовывать координационную связь с $B_{11}H_{14}^-$. Именно комплекс $B_{11}H_{14}^-$ с диглимом позволил получить максимальный выход декаборана в окислительно-восстановительной реакции (конверсия $B_{11}H_{14}^-$ достигает 48%).

Попытка провести такую окислительно-восстановительную реакцию с чистым $B_{11}H_{14}^-$ в отсутствие диглима привела лишь к 15% конверсии ундекаборат-иона до декаборана. Комплекс с диоксаном показал ещё более скромные результаты – конверсия составила около 13%, хотя, как было отмечено ранее, реакция поликонденсации $NaBH_4$ с $BF_3(OC_2H_5)_2$ в 1,4-диоксане не идёт. С другой стороны, присутствие свободного эфира в зоне реакции окисления снижает выход декаборана. Это объясняется тем, что диглим играет роль

промоутера гидролиза декаборана, поэтому растворитель необходимо удалять перед тем, как проводить окислительно-восстановительную реакцию.

Американские исследователи в своих публикациях предлагали в качестве наиболее удобного способа замены растворителя – азеотропную отгонку с водой [14]. Температура кипения азеотропа диглим – вода составляет 99,6 °С, это делает возможным разгонку при атмосферном давлении, однако смесь содержит всего лишь 20% эфира и 80% воды по объёму, что неизбежно приводит к увеличению объёма аппаратов при разгонке, дополнительным расходам на толуол, использующийся в качестве осушителя на стадии регенерации эфира и потерям самого диглима. После удаления азеотропа образуется готовый к окислению водный раствор ундекабората натрия.

Разработанный в России способ получения декаборана предполагал на стадии окисления ундекабората натрия замену перекиси на более активный окисляющий агент – диоксид марганца, что позволило значительно сократить время проведения реакции до 1 часа [58]. При этом был увеличен выход целевого продукта.

На основе данного способа был также разработан способ получения изотопно-чистых гидридов бора, включая декаборан-14 [86,87].

2.3 Заключение по обзору литературы

Декаборан является ключевым продуктом для получения карборанов и их производных, которые обладают комплексом уникальных свойств, обуславливающих их применение в разнообразных областях техники при создании высокоэффективных конструкционных материалов и уникальных высокоэнергетических продуктов.

Проведенный анализ литературы показал, что существует значительное число пиролитических способов получения декаборана с удовлетворительным выходом, однако все они сопряжены с высокими рисками в работе, так как предполагают использование пожаровзрывоопасных, крайне токсичных и самовоспламеняющихся на воздухе веществ (диборан, тетраборан, пентаборан и др.) параллельно с высокими давлениями и температурой. Попутно образующиеся токсичные и опасные высшие твердые бороводороды снижают выход и мешают выделению декаборана. Отделение этих побочных бороводородов представляет трудную технологическую задачу. Их утилизация или разложение связаны с большой трудоёмкостью и материальными затратами. Возможные и реально происходившие негативные последствия таких производств заставили учёных проработать целое непиролитическое направление в получении декаборана, нацеленное на устранение недостатков и угроз, описанных выше.

Среди многообразия непиролитических методов особое внимание заслуживают способы синтеза $B_{10}H_{14}$ из боргидрида натрия через промежуточную соль ундекабората натрия. Однако проведенный обзор литературы показал, что все эти способы не являются совершенными и необходимо проведение значительного объёма исследований по поиску более эффективных и экологически чистых способов получения декаборана, разработки и создания технологии для последующего создания производства $B_{10}H_{14}$.

Таким образом, проведенный анализ совокупности сведений, представленных в литературном обзоре, позволяет сделать вывод, что в настоящее время в мире отсутствует высокоэффективная, легко масштабируемая,

технологически простая экологически чистая и малоопасная технология получения декаборана.

Поэтому, настоящая работа «Изучение процессов синтеза декаборана и разработка эффективной технологии его получения» является актуальной и имеет большое практическое значение.

3. Экспериментальная часть

Исходные вещества:

Боргидрид натрия $[\text{NaBH}_4]$ содержание основного вещества не менее 98%. ММ = 37,83; температура вспышки: 187 °С; внешний вид - белые гранулы размером от 1 до 5 мм. Производство АО "Авиабор" г. Дзержинск, Россия.

Диметиловый эфир диэтиленгликоля (диглим) $[(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$ содержание основного вещества > 98,5% и содержанием воды менее 0,5%. ММ = 134,18; $T_{\text{кип.}} = 161-162^\circ\text{C}$; показатель преломления 1.4065-1.4095 (20°C). Производство Alfa Aesar.

Эфират трёхфтористого бора $[\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$ содержание основного вещества 46,7% и чистотой 98+%. ММ = 141,92; $T_{\text{кип.}} = 125-126^\circ\text{C}$; плотность = 1,130 г/мл. Производство Alfa Aesar.

Трёхфтористый бор $[\text{BF}_3]$ содержание основного вещества > 99,7%, $\text{SiF}_4 < 0,01\%$, инертные газы (N_2 , O_2 , CO_2) < 0,3%, $\text{SO}_2 < 0,0015\%$. ММ = 67,8; $T_{\text{кип.}} = -100,3^\circ\text{C}$. ОСТ 6-02-4-83. Производство ООО "Фирма "ХОРСТ" Москва, Россия.

1-бромбутан $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}]$ марки «хч». М.М. = 137,02; $T_{\text{кип.}} = 100-104^\circ\text{C}$; показатель преломления 1.4384-1.4404 (20°C); плотность = 1,276 г/мл. Производство ООО «НПО «Йодобром» г. Саки, республика Крым, Россия.

1-бромпентан $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}]$ с содержанием основного вещества > 98,5%. М.М. = 151,05; $T_{\text{кип.}} = 70-71^\circ\text{C}$; показатель преломления 1.4420-1.4450 (20°C); плотность = 1,353 г/мл. Производство Alfa Aesar.

1-бромгексан $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}]$ с содержанием основного вещества > 99,0%. М.М. = 165,07; $T_{\text{кип.}} = 156^\circ\text{C}$; показатель преломления 1.4475 (20°C); плотность = 1,170 г/мл. Производство Acros Organics.

Двуокись марганца электролитическая $[\text{MnO}_2]$ высший сорт, массовая доля двуокиси марганца не менее 90%. М.М. = 89,94; плотность = 5,02 г/мл. ГОСТ 25823-83. Производство ООО «Реахимкомплект», Россия.

Диметиланилин $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5]$ марки «ч.д.а.», массовая доля N,N-диметиланилина не менее 99.5%. М.М. = 121,18; плотность = 0,955-0,957 г/см³; $T_{\text{кип.}}$ = 192-194°C; $T_{\text{кристал.}}$ не ниже 2,2°C. ГОСТ 5855-78. Производство Китай.

Сульфат марганца $[\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ марки «ч.д.а.», массовая доля сернокислого марганца не менее 98%. М.М. = 241,07; плотность = 2,103 г/см³; $T_{\text{плав.}}$ = 700°C. ГОСТ 435-77. Производство ЗАО «ЛенРактив», Санкт-Петербург, Россия.

Перманганат калия $[\text{KMnO}_4]$ марки «хч», содержание основного вещества более 99%. М.М. = 158,03; плотность = 2,703 г/см³. Производство Россия.

Гептагидрат сульфата железа (II) $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ марки «1-й сорт», массовая доля сульфата железа (II) не менее 53%, массовая доля свободной серной кислоты не более 0,3%. М.М. = 278,01; $T_{\text{пл.}}$ = 400°C; плотность = 1,8 - 1,9 г/см³. ГОСТ 6981-94. Производитель ООО НПП «Феникс» Н. Новгород, Россия.

н-Гексан $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3]$ марки "х.ч." содержание основного вещества 99,0 мас.%. М.М. = 86,18; $T_{\text{кип.}}$ = 68,742°C; показатель преломления 1.3749 (20°C); плотность = 0,6594 г/мл. ТУ 2631-003-05807999-98. Производство ООО "НПО Реактивы ОСЧ", Санкт-Петербург, Россия.

Бензол $[\text{C}_6\text{H}_6]$ марки "х.ч." содержание основного вещества 99,8 %. М.М. = 78,11; $T_{\text{кип.}}$ = 80,103°C; показатель преломления 1.5011 (20°C); плотность = 0,87876г/мл. ГОСТ 5955-75. Производитель ООО «Компонент-Реактив» Москва, Россия.

Толуол $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]$ марки "х.ч." содержание основного вещества 99,8 мас.%. М.М. = 92,14; $T_{\text{кип.}}$ = 100,6°C; показатель преломления 1.4950-1.4980 (20°C); плотность = 0,867г/мл. ТУ 2631-020-44493179-98 с изм.1,2,3. Производитель ЗАО «ЭКОС-1» Москва, Россия.

Серная кислота $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ марки «х.ч.» содержание основного вещества 93,6-95,6 мас.%. М.М. = 98,08; $T_{\text{кип.}}$ = 337°C; показатель преломления 1.4950-1.4980 (20°C); плотность = 1,8356г/мл. ТУ 2631-020-44493179-98 с изм.1,2,3. Производитель ЗАО «ЭКОС-1» Москва, Россия.

Перекись водорода [H_2O_2] техническая марки «Б» первый сорт с содержанием основного вещества 30% масс. М.М. = 34,0158 $T_{\text{кип.}} = 150,2^\circ\text{C}$; плотность = 1,4 г/см³. ГОСТ 177-88. Производитель ООО «ЛЕГА» Дзержинск, Россия.

Ацетон [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$] марки «ч.» содержание основного вещества 99,5 масс. % и массовой долей воды не более 0,4%. М.М. = 58,08; $T_{\text{кип.}} = 55,5-56,6^\circ\text{C}$; показатель преломления 1.3588-1.3592 (20°C); плотность = 0,790-0,791 г/мл. ГОСТ 2603-79. Производитель ООО «Компонент-Реактив» Москва, Россия.

Формалин технический [CH_2O] марки «ФБМ» - раствор формальдегида в воде массовая доля основного вещества $37\pm 0,5\%$, содержащий метанол не более 1%. ГОСТ 1625-89. Производство ООО ПФК «ХИМАВАНГАРД» Дзержинск, Россия.

Ацетилацетон [$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$] марки «ч.» содержание основного вещества 99,0 масс. %, массовая доля воды не более 0,2%. М.М. = 100,12; $T_{\text{кип.}} = 140^\circ\text{C}$; показатель преломления 1.4609 (20°C); плотность = 0,98 г/мл. ГОСТ 10259-78. Производитель ООО «Компонент-Реактив» Москва, Россия.

1,4-Циклогександион [$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$] содержание основного вещества $> 97,5\%$. М.М. = 112,13; $T_{\text{плав.}} = 76-80^\circ\text{C}$; плотность = 1,112 г/см³. Кристаллический порошок от желто-бежевого до бежево-коричневого цвета. Производство Acros Organics.

Бензальдегид [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$] марки "ч." содержание основного вещества 98,5 масс. %. М.М. = 106,12; $T_{\text{кип.}} = 177-181^\circ\text{C}$; показатель преломления 1.5440-1.5470 (20°C); плотность = 1,045 г/мл. ГОСТ 157-78. Производитель ООО «Компонент-Реактив» Москва, Россия.

Циклогенсанон [$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CO}$] марки «высший сорт», содержание основного вещества масс. 99,8%; массовая доля примесей не более 0,1 масс. % и воды не более 0,1 масс. %. М.М. = 98,144; $T_{\text{кип.}} = 155,6^\circ\text{C}$; плотность = 0,947 г/мл. ГОСТ 24615-81. Производитель ЗАО «Вектон» Москва, Россия.

Метилэтилкетон [$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$] марки «ч», содержание основного вещества >99%, М.М. = 72,12; $T_{\text{кип.}} = 79,6^\circ\text{C}$; показатель преломления 1.3780-1.3800 (20°C); плотность = 0,8040 г/мл. ТУ 2633-084-44493179-02. Производитель ООО «Гранхим» Челябинск, Россия.

Этанол [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$] высшего сорта, содержание основного вещества 96,0%, М.М. = 46.07; плотность = 0.785 г/см³; $T_{\text{кип.}} = 78.4^\circ\text{C}$. ГОСТ 18300-87. Производитель ОАО «МЕДХИМПРОМ», Рошаль, Россия.

Разработка методик анализа методом ЯМР

В качестве главного аналитического инструмента исследований при изучении реакций синтеза декаборана, а также определения чистоты получаемых продуктов широко нами использовался метод спектроскопии ЯМР на Фурье-спектрометре фирмы „Bruker” с рабочей частотой ядер ^{11}B 115,53 МГц.

Подлинность и чистота полученных образцов надежно определена с помощью спектроскопии ЯМР ^{11}B - метода, позволяющего обнаруживать сопутствующие борные примеси в количестве до 0,2%.

Спектры были получены в растворе диглима, воды или толуола. Образцы помещались в стандартные стеклянные ампулы с пластиковой пробкой с внешним диаметром 5 мм и длиной 170 мм. Для стабилизации резонансных условий использованы дейтерированные растворители: оксид дейтерия, бензол-d₆, ацетон-d₆.

В спектре ЯМР ^{11}B исследованного раствора ундекабората натрия в диглиме наблюдаются сигналы ядер ^{11}B с химическими сдвигами -17.1; -16.0 и -14.7 м.д. с соотношением интенсивностей соответственно 5:5:1. В спектре ЯМР ^{11}B исследованного раствора декаборана в толуоле наблюдаются сигналы ядер ^{11}B с химическими сдвигами -35.5 (атомы бора в положениях 2 и 4); -0,4 (атомы бора в положениях 5,7,8 и 10) и -11.5 м.д. (атомы бора в положениях 1,3,6 и 9) с соотношением интенсивностей соответственно 2:4:4.

В процессе выполнения работы был разработан целый ряд оригинальных методик [88-93] аналитического контроля качества сырья, промежуточных

продуктов и декаборана методами ЯМР и ИК-спектроскопии, газо-жидкостной хроматографии.

С помощью этих методик проведены физико-химические исследования экспериментальных образцов декаборана, выделенного из толуольного раствора и очищенного методом вакуумной сублимации.

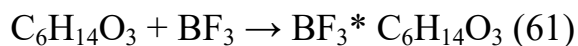
ИК-спектры образцов декаборана были получены с применением ИК-спектрометра марки Nicolet 6700 FT-IR. В ИК-спектре декаборана наблюдается интенсивное поглощение в области 2570 см^{-1} , характерное для валентных колебаний концевых В—Н-связей, и полосы 1888 и 2098 см^{-1} (острые слабые пики), характерные для валентных колебаний мостиковых В—Н связей.

3.1 Методика проведения опытов

3.1.1. Синтез диглимого раствора ундекабората натрия из тетрагидробората натрия

Получение диглимата BF_3

В трёхгорлую колбу $V=0,5\text{ л}$, снабженную мешалкой, термометром и барботёром заливали расчётное количество диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима). Колбу помещали в холодную соляную баню и продували осушенным азотом. Затем включали перемешивание и начинали подачу BF_3 . Индикатором начала реакции служит помутнение раствора и плавное увеличение температуры реакционной массы, которая не должна превышать 20°C . Скорость подачи газа подбирали таким образом, чтобы минимизировать проскок трёхфтористого бора через диглим и удерживать температуру в заданном диапазоне. По мере завершения процесса реакционная смесь коричневела, загустевала до состояния плотного желе, увеличивался проскок трёхфтористого бора, выпадал осадок. В случае образования осадка в реакционную колбу при перемешивании добавляли свежий диглим до его полного растворения. По окончании реакции (61) колбу продували сухим азотом при непрерывном перемешивании диглимата до полного прекращения дымовыделения.



Для получения 371,7 г диглимата трёхфтористого бора потребовалось 240,2 диметилового эфира диэтиленгликоля и 131,5 г трёхфтористого бора.

Получение диглимного раствора ундекабората натрия из тетрагидробората натрия и диглимата трёхфтористого бора

Четырёхгорлую колбу V=2л, снабженную мешалкой, термометром, дефлегматором и капельной воронкой соединяли с промежуточной склянкой и двумя U-образными ловушками, заполненными смесью этанол-вода, на выходе из ловушек устанавливали газобарабанный счётчик для замера выделяющегося газа. Реактор помещали в масляную баню. Всю систему продували осушенным азотом. Далее в колбу заливали расчётное количество диметилового эфира диэтиленгликоля и при работающей мешалке засыпали боргидрид натрия. Полученную смесь нагревали до 40°C. По достижении заданной температуры реакционную массу перемешивали до тех пор, пока не образуется гомогенная смесь. Затем повышали температуру до 105°C и начинали медленно прикапывать диглима́т трёхфтористого бора с такой скоростью, чтобы обеспечить непрерывность подачи реагента в течение 6 – 7 часов. Во время подачи диглимата наблюдали экзотермичность реакции, сопровождающаяся интенсивным газовыделением. Температурный интервал ведения процесса 105-110°C. Выделяющийся водород частично уносил с собой диборан и пентаборан, которые бурно реагировали с водным раствором этилового спирта, разлагаясь до борной кислоты. После завершения подачи диглимата трёхфтористого бора, реакционную массу дополнительно выдерживали в течении 1 часа при 105°C, затем в токе азота охлаждали до комнатной температуры.



Для реакции с 60 г боргидрида натрия необходимо 364,5 г диглимата трёхфтористого бора и 300 мл диглима. Получали 10,2 г $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$, выход составлял 63% от стехиометрии реакции (62).

Получение ундекабората натрия из боргидрида натрия и трёхфтористого бора

Процесс проводили в 4-горловой колбе V=1л, снабженной мешалкой, термометром, шариковым холодильником и адаптером с вводной трубкой. Выход обратного холодильника последовательно соединяли с гидролизёром, заполненным ТЭА, и контрольной спиртовой ловушкой через промежуточные склянки. На выходе из спиртовой ловушки устанавливали газобарабанный счётчик для замера выделяющегося газа. Подвод инертного газа и трёхфтористого бора осуществляли через адаптер с вводной трубкой и трехходовой кран, для возможного переключения азотной линии на газовую. Реактор помещали в масляную баню. Всю систему перед началом процесса продували осушенным азотом. Далее в колбу заливали расчётное количество диметилового эфира диэтиленгликоля и при работающей мешалке засыпали боргидрид натрия. Полученную реакционную массу нагревали до 40°C и перемешивали до тех пор, пока не образуется гомогенная смесь. Затем повышали температуру в реакторе до 105°C и начинали медленно подавать трёхфтористый бор с такой скоростью, чтобы обеспечить непрерывность подачи реагента в течение 6 – 7 часов. Процесс поликонденсации групп NaBH₄ сопровождался интенсивным газовыделением. Выделяющийся водород частично уносил с собой диборан и пентаборан, которые бурно реагировали с раствором этилового спирта, разлагаясь до борной кислоты. Процесс проводили в интервале температур 100-105°C. После завершения подачи трёхфтористого бора, реакционную массу дополнительно выдерживали в течении 1 часа при 105°C, затем в токе азота и при перемешивании охлаждали до комнатной температуры.



Например, для реакции с 21,5 г боргидрида натрия необходимо 45,2 трёхфторида бора и 150 мл диглима.

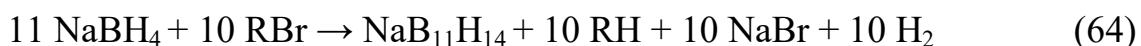
Получение ундекабората натрия из боргидрида натрия и эфирата трёфтористого бора

Процесс получения ундекабората натрия из NaBH_4 и $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ идентичен синтезу промежуточной соли через диглима трифторида бора (см. выше), необходимо лишь добавить на выходе из реактора сборник для диэтилового эфира. На реакцию из расчета на 60 г боргидрида требуется 300 мл диглима и 291,4 г эфирата.

Получение ундекабората натрия из боргидрида натрия и галоидных алкилов

В четырёхгорлую реакционную колбу объёмом 2 литра, предварительно продутую азотом, снабженную мешалкой, дефлегматором, прямым холодильником, капельной воронкой и термометром, загружали 800 мл осушенного диглима. На выходе из холодильника устанавливали приёмник для сбора пентана/гексана, который затем соединяли с приёмником, заполненным триэтиламино, промежуточной склянкой и барботёром. В реактор при перемешивании засыпали 120 г (3,17 моля) боргидрида натрия. Затем реакционную массу нагревали до 40°C и выдерживали до образования гомогенной реакционной массы. Далее в полученный раствор, нагретый до 105°C , со скоростью 1,1 мл/мин прикапывали 462 мл (3,73 моля) 1-бромпентана. Выделение водорода контролировали по барботеру, заполненному водным раствором этанола в соотношении 1:1. После добавления всего количества 1-бромпентана продолжали перемешивание реакционной массы в течение 1 часа при температуре 105°C , после чего полученный продукт продували и охлаждали в токе азота до комнатной температуры.

При использовании в процессе 1-бромбутана, из системы убирали холодильник Либиха, в случае бромистого гексила – дефлегматор. Количество бромистого бутила и бромистого гексила на 120г боргидрида натрия соответственно равнялось 403 мл (3,75 моля) и 394 мл (2,77 моля). Температура ведения реакции (64) в случае применения 1-бромбутана не должна была превышать $100\text{-}101^\circ\text{C}$.



где R- C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃.

Получение ундекабората натрия из боргидрида натрия и галоидных алкилов с использованием возвратного диглима

В четырёхгорлую реакционную колбу объёмом 2 литра, предварительно продутую азотом, снабжённую мешалкой, дефлегматором, прямым холодильником, капельной воронкой и термометром, загружали II фракцию вакуумной отгонки (с содержанием диглима более 99,8%) и добавляли необходимое количество чистого диглима. Общее количество диглима в реакции с учётом свежего и возвратного из I и II фракций должно было составлять 800 мл. Соотношение возвратного и свежего диглима составляло 5:1. Далее при перемешивании засыпали 120 г (3,17 моля) тетрагидробората натрия и нагревали смесь до 40°C. На выходе из холодильника устанавливали приёмник для сбора пентана/гексана, который затем соединяли с приёмником, заполненным триэтиламином, промежуточной склянкой и барботёром.

После образования гомогенной реакционной массы температуру в реакторе повышали до 100-105°C и начинали прикапывать I фракцию вакуумной разгонки (содержание диглима 80-90%), но так как в ней содержится только часть необходимого реагента, после завершения подачи, не прерывая её, переходили на чистый бромистый алкил. Общее время подачи бромистого алкила не превышало 7 часов. Далее следовала выдержка реакционной массы в течение 1 часа при температуре 100-105°C и её охлаждение в токе азота.

3.1.2 Замена растворителя в диглимном растворе ундекабората натрия

Азеотропная отгонка

Замену растворителя осуществляли путём азеотропной отгонки смеси диглим-вода. Для этого, в колбу с реакционной массой, полученной с использованием диглимата, эфирата или газообразного трёхфтористого бора, порционно добавляли дистиллированную воду, предварительно заменив

дефлегматор на прямой холодильник и приёмник. Перед подачей воды реакционную смесь тщательно перемешивали в слабом токе азота с целью удаления следов оставшегося диборана. Прикапывание воды начинали с малых скоростей подачи, так как непрорегировавший боргидрид натрия и побочные продукты реакции могли спровоцировать резкое закипание реакционной смеси. После прекращения дозирования первой порции воды и полного растворения осадка, температуру реакционной массы плавно поднимали. Азеотропная отгонка смеси диглим/вода происходила при температуре в парах $99,6^{\circ}\text{C}$ (при нормальном атмосферном давлении). По мере уменьшения реакционной массы в реактор непрерывно добавляли расчётное количество воды до повышения температуры реакционной массы до $102-105^{\circ}\text{C}$. Отогнанная фракция содержала 20 % (объём.) эфирного растворителя и 80 % (объём.) воды. После завершения отгонки реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и продували систему азотом.

Для отгонки растворителя из диглимного раствора ундекабората натрия, полученного из 120 г боргидрида натрия, потребовалось 4000 мл воды, при этом было собрано 3430 мл азеотропа.

Для последующего использования эфирного растворителя в синтезах соли ундекабората натрия в отогнанную смесь добавляли толуол, который образовывал с водой азеотроп с температурой кипения 85°C (при норм. атм. давлении) и подвергали перегонке, после чего диглим, освобожденный от воды, возвращали в рецикл.

Вакуумная отгонка без фильтрации диглимного раствора ундекабората натрия

Процесс вакуумной отгонки растворителя осуществляли в той же самой колбе, где проходил синтез диглимного раствора ундекабората натрия с использованием галоидных алкилов, т.е. без перемещения реакционной массы в другую ёмкость. Всю установку перед началом процесса, состоящую из масляной бани, двухлитровой 4-горловой колбы снабженной механической мешалкой, термометрами, насадкой Вьюрца, холодильником Либиха, насадкой типа «паук»,

двумя приёмниками и ловушкой, охлаждаемой жидким азотом, продували при работающей мешалке осушенным азотом. Затем систему вакуумировали и при достижении остаточного давления около 10 мм. рт. ст. плавно повышали температуру реакционной смеси. Сбор первой фракции вели в температурном интервале реакционной массы от 65°C до 85°C. Затем следовала замена приёмника. После чего вакуум понижали до 2-5 мм.рт.ст при помощи масляного насоса, подключаемого к системе. После достижения реакционной массы консистенции желе, выключали мешалку. Вторую фракцию собирали вплоть до увеличения температуры в отгоняемом кубе до 90°C. Процесс отгонки смеси считали завершённым после исчезновения капель конденсата на стенках холодильника. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, а затем вакуум гасили азотом. При таком типе отгонки удаляли приблизительно 85-90% растворителя.

Вакуумная отгонка с фильтрацией диглимого раствора ундекабората натрия

Процесс вакуумной отгонки растворителя осуществляли в той же самой колбе, где и происходил синтез диглимого раствора ундекабората натрия с использованием галоидных алкилов. Однако перед этим реакционную массу переносили на фильтр Шотта №100 и фильтровали в колбу Бунзена объёмом 2 л. Бромистый натрий (≈ 150 г из расчёта на 60 г боргидрида натрия), оставшийся на фильтре промывали чистым диглимом 2 раза (по 80 мл) с предварительным перемешиванием и 1 раз (40 мл) фронтально. Маточник вместе с промывным диглимом (≈ 1200 г) возвращали в 2-хлитровый реактор, снабжённый мешалкой, термометрами, насадкой Вьюрца, холодильником Либиха, насадкой типа «паук», двумя приёмниками и ловушкой, охлаждаемой жидким азотом. Колбу помещали в масляную баню и при работающей мешалке продували осушенным азотом. Затем систему вакуумировали на водоструйном насосе и при достижении остаточного давления 10-15 мм. рт. ст. плавно повышали температуру реакционной смеси. Сбор первой фракции вели в температурном интервале

реакционной смеси от 65°C до 85°C. Далее следовала замена приёмника. После чего при помощи масляного насоса, подключаемого к системе, вакуум понижали до 2-5 мм.рт.ст. Вторую фракцию собирали вплоть до увеличения температуры в отгоняемом кубе до 90°C. После исчезновения капель конденсата на стенках холодильника процесс отгонки смеси диглима с галоидным алкилом считали завершённым. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, а вакуум гасили азотом. В данном случае удавалось собрать 90-95% от всего количества используемого растворителя.

При использовании технологии вакуумной дистилляции отогнанная первая фракция содержала \approx 10-18% непрореагировавшего галоидного алкила, а вторая менее 1%. Что позволяет нам использовать эти фракции в синтезе ундекабората натрия без предварительной разгонки, осушки и т.п.

3.1.3. Окисление диглимата ундекабората натрия неорганическими окислителями

Окисление диглимата ундекабората натрия перекисью водорода

Окисление диглимата ундекабората натрия после азеотропной отгонки растворителя проводили в 4-горлой колбе объёмом 2л, снабженной мешалкой, термометром, капельной воронкой и газоотводной трубкой. После продувки реактора инертным газом заливали отмеренное количество гексана (250 мл), 62 мл 50 % раствора серной кислоты и 4,4 г гептагидрата сульфата железа (II). Включив перемешивание смеси, начинали прикапывать 30% раствор перекиси водорода со скоростью 0,55 мл/мин в течение 2,7ч. Во время реакции наблюдали стабильное слабое газовыделение. Температуру реакции поддерживали в интервале $35 \pm 2^\circ\text{C}$. После подачи всего реагента, реакционную смесь фильтровали от осадка желтого цвета и переносили в делительную воронку, где нижний водный слой после расслоения отделяли от гексанового слоя и дважды промывали чистым гексаном по 100 мл для экстракции остатков декаборана. Промывной гексан объединяли с основным слоем. Далее действовали согласно п.п. 3.1.5 и 3.1.6.

Загрузку компонентов производили из расчета на 60 г боргидрида натрия.

Окисление ундекабората натрия перманганатом калия

Процесс окисления диглимата ундекабората натрия перманганатом калия проводили в аналогичной установке, что и в случае с перекисью водорода, но с большим объёмом – 4 л. В охлажденную реакционную массу после азеотропной отгонки прибавляли 75 мл 50% раствора серной кислоты, 500 мл гексана и при интенсивном перемешивании и температуре не выше 20°C в течение 1 часа прибавляли из капельной воронки раствор перманганата калия (36 г KMnO_4 в 1 л воды), подкисленный 100 мл концентрированной серной кислотой. Гексановый слой отделяли, дважды промывали водой (два объема воды по 250 мл), а водный слой экстрагировали 100 мл гексана. После чего гексановые растворы объединяли. Далее действовали согласно п.п. 3.1.5 и 3.1.6.

Загрузку компонентов производили из расчета на 30 г боргидрида натрия.

Окисление диглимата ундекабората натрия двуокисью марганца

При проведении процесса окисления с применением двуокиси марганца использовались её различные модификации: электролитическая, свежеприготовленная, регенерированная. Электролитическая MnO_2 использовалась в процессе без предварительной обработки. Свежеприготовленная подразумевала использование заранее приготовленного подкисленного раствора двуокиси марганца из сульфата марганца и перманганата калия, а регенерированная предполагала возврат кислого водного слоя после проведения процесса окисления ундекабората натрия, содержащий сульфат марганца как побочный продукт реакции, с предварительной добавкой к такому раствору перманганата калия.

Процесс окисления диглимата ундекабората натрия **электролитической двуокисью марганца** проводили в аналогичной установке, как и в случае с перекисью водорода. Из расчёта на 15 г NaBH_4 в отфильтрованную от NaBr реакционную массу после вакуумной отгонки диглима добавляли 100 мл толуола, 100 мл воды, 30 мл 50%-й серной кислоты и 49,4 г (0,5 мол.) диоксида марганца,

который в течение 50 минут загружали небольшими порциями через воронку, поддерживая температуру не выше 30°C. Толуольный слой отделяли, дважды промывали водой, а водный слой экстрагировали 100 мл гексана. Толуольные растворы объединяли и упаривали до нужной концентрации. Далее действовали согласно п.п. 3.1.5 и 3.1.6.

Окисление диглимата ундекабората натрия **свежеприготовленной двуокисью марганца** осуществляли в реакторе при интенсивном перемешивании и температуре 29-32°C. Реактор представлял собой двухлитровую, 4-горлую, круглодонную колбу, с мешалкой, термометром, капельной воронкой и отводной газовой насадкой. Контроль за газовыделением осуществляли при помощи U-образной спиртовой ловушки и газовых часов. Нагрев реакционной массы обеспечивали водяной баней.

Перед началом окисления в реакторе готовили окислительную смесь. Для этого в реактор загружали воду и сульфат марганца, который при интенсивном перемешивании полностью растворялся, после чего в реакционную смесь порциями добавляли перманганат калия. Смесь выдерживали при перемешивании и температуре 60°C в течение 3-х часов. В результате реакции образовывалась двуокись марганца чёрного цвета, затем реактор охлаждали до комнатной температуры.

В колбу со свежеприготовленной двуокисью марганца загружали толуол и серную кислоту, увеличивали скорость вращения мешалки и в течение 30 минут прибавляли кислый водный раствор ундекабората натрия. Выделяющийся при этом газ проходил через гидрозатвор, заполненный 3%-ным водным раствором этилового спирта. Температура реакционной массы не должна была подниматься выше 29-32°C.

Загрузку компонентов на синтез декаборана производили из расчета на 100г боргидрида натрия – 2333 г воды, 242 г концентрированной серной кислоты, 239 г толуола и 285 г двуокиси марганца.

После подачи раствора ундекабората натрия реакционную массу перемешивали не более 15 минут при температуре 29-32°C.

Мешалку и обогрев выключали, смесь оставляли для расслаивания. Декаборан, образовавшийся в результате реакции, экстрагировали толуолом, а в водном слое оставался осадок двуокиси марганца, взятой в избытке. После отстаивания верхний органический слой через сифон сливали в делительную воронку, в которой отделяли захваченный органическим слоем водный раствор и направляли его обратно в реактор.

Из водного слоя, остающегося в реакторе вместе с осадком, представляющим собой смесь неорганических солей с окислителем, при интенсивном перемешивании в течение 30 минут осуществляли экстракцию толуолом оставшегося в водном растворе декаборана, и раствор снова декантировали в делительную воронку с основным толуольным раствором. Объединенные толуольные растворы подавали на фильтр Шотта №16, где происходило отделение осадка двуокиси марганца и смол. После фильтрации толуольный раствор декаборана промывали водой (3 раза) из расчета на 1 л раствора 0,33л воды и упаривали на водоструйном насосе до нужной концентрации. Сырец декаборана сублимировали.

Окисление диглимата ундекабората натрия **регенерированной двуокисью марганца** начинали с процесса её регенерации. Для этого в колбу с водным раствором неорганических солей, содержащим сульфат марганца вместе с остатками двуокиси марганца, порциями добавляли перманганат калия. При перемешивании реакционной смеси и нагревании до температуры 60°C в течение 3-х часов осуществляли регенерацию окислителя. После охлаждения и отстаивания, сифоном сливали примерно половину водного слоя, содержащего борную и серную кислоту, который отправляли на нейтрализацию. Методом титрования определяли содержание кислоты в оставшемся водном слое. По результатам анализа рассчитывали необходимое количество недостающей кислоты и воды, которые добавляли в реакционную массу при активном перемешивании. После остывания окислительной смеси до комнатной

температуры проводили непосредственно сам процесс окисления ундекабората натрия как описано выше.

3.1.4 Окисление диглимата ундекабората натрия соединениями, содержащими карбонильную группу

Окисление диглимата ундекабората натрия ацетоном

Стадию получения диглимата ундекабората натрия проводили, как описано в п.п. 3.1.1 путём взаимодействия бромбутана и боргидрида натрия. Замену диглима на воду осуществляли посредством вакуумной отгонки растворителя, исключая стадию фильтрования бромида натрия.

Процесс окисления проводили в 2-х литровой колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. К полученному твёрдому остатку, оставшемуся после отгонки растворителя и алкилгалогенида, прибавляли 320 мл толуола и включали перемешивание. При комнатной температуре в реакционную массу по каплям добавляли 1300 г 40% водного раствора серной кислоты. При этом наблюдали обильное пенообразование, газовыделение и разогрев реакционной смеси. Затем реакционную смесь выдерживали при температуре 50°C до полного прекращения газовыделения. Полученный кислый раствор диглимата ундекабората натрия охлаждали до температуры 35°C и медленно прикапывали 100 мл ацетона в течении 105 минут. После окончания подачи окислителя выключали перемешивание и выдерживали реакционную массу до расслоения. Нижний водный слой удаляли, а верхний органический 5 раз по 200 мл промывали дистиллированной водой, затем из толуольного раствора отгоняли растворитель, а декаборан-сырец сублимировали (см. п.п. 3.1.5 и 3.1.6).

Загрузка компонентов на синтез декаборана производили из расчета на 120 г боргидрида натрия – 1300 г 40%-го раствора серной кислоты, 277,1 г толуола и 79,2 г ацетона.

Окисление диглимата ундекабората натрия формалином

Стадию получения диглимата ундекабората натрия проводили, как описано в п.п. 3.1.1 путём взаимодействия бромбутана и боргидрида натрия. Замену диглима на воду осуществляли посредством вакуумной отгонки растворителя, исключая стадию фильтрования бромида натрия.

Процесс окисления проводили в 2-х литровой колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. К полученному твёрдому остатку, оставшемуся после отгонки растворителя и алкилгалогенида, прибавляли 320 мл толуола и включали перемешивание. При комнатной температуре в реакционную массу по каплям добавляли 1300 г 40% водного раствора серной кислоты. При этом наблюдали обильное пенообразование, газовыделение, разогрев реакционной смеси. Затем выдерживали реакционную смесь при температуре 50°C до полного прекращения газовыделения. Полученный кислый раствор диглимата ундекабората натрия охлаждали до температуры 35°C и медленно прикапывали 60 мл 10% водного раствора формальдегида в течении 100 минут. После окончания подачи водного раствора формальдегида выключали перемешивание и выдерживали до расслоения реакционной массы. Нижний водный слой удаляли, а верхний органический 5 раз по 200 мл промывали дистиллированной водой, из толуольного раствора отгоняли растворитель, а полученный декаборан возгоняли в вакууме (см. п.п. 3.1.5 и 3.1.6).

Загрузка компонентов на синтез декаборана производили из расчета на 120 г боргидрида натрия – 1300 г 40% раствора серной кислоты, 277,1 г толуола и 63,8 г формалина.

Окисление диглимата ундекабората натрия ацетилацетоном

Стадию получения диглимата ундекабората натрия проводили, как описано в п.п. 3.1.1 путём взаимодействия бромбутана и боргидрида натрия. Замену диглима на воду осуществляли посредством вакуумной отгонки растворителя, исключая стадию фильтрования бромида натрия.

Процесс окисления проводили в 2-х литровой колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. К полученному диглимату ундекабората натрия и бромистому натрию, оставшимся после вакуумной отгонки растворителя и алкилгалогенида, прибавляли 320 мл толуола и включали перемешивание. При комнатной температуре в реакционную массу по каплям добавляли 1300 г 40% водного раствора серной кислоты. При этом наблюдали обильное пенообразование, газовыделение, разогрев реакционной смеси. Реакционную смесь выдерживали при температуре 50°C до полного прекращения газовыделения. Полученный кислый раствор диглимата ундекабората натрия охлаждали до температуры 35°C и медленно прикапывали 153 мл ацетилацетона в течении 100 минут. После окончания подачи ацетилацетона выключали перемешивание и давали время реакционной массе расслоиться. Нижний водный слой удаляли, а верхний органический 5 раз по 200 мл промывали дистиллированной водой, из толуольного раствора отгоняли растворитель, а полученный декаборан – сырец возгоняли в вакууме (см. п.п. 3.1.5 и 3.1.6).

Загрузка компонентов на синтез декаборана производилась из расчета на 120 г боргидрида натрия – 1300 г 40% раствора серной кислоты, 277,1 г толуола и 149,9 г ацетилацетона.

Окисление диглимата ундекабората натрия бензальдегидом

Стадию получения диглимата ундекабората натрия проводили, как описано в п.п. 3.1.1 путём взаимодействия бромбутана и боргидрида натрия. Замену диглима на воду осуществляли посредством вакуумной отгонки растворителя, исключая стадию фильтрования бромида натрия.

Процесс подготовки диглимата ундекабората натрия к окислению проводили на установке способом как описано выше. Полученный кислый раствор диглимата ундекабората натрия охлаждали до температуры 35°C и медленно прикапывали 54 мл бензальдегида в течении 50 минут. После окончания подачи окислителя выключали перемешивание и выдерживали до расслоения реакционной массы. Нижний водный слой удаляли, а верхний

органический 5 раз по 200 мл промывали дистиллированной водой, толуольный слой концентрировали и анализировали на хроматографе на содержание основного вещества.

Окисление диглимата ундекабората натрия циклогексанолом

Стадию получения диглимата ундекабората натрия проводили, как описано в п.п. 3.1.1 путём взаимодействия бромбутана и боргидрида натрия. Замену диглима на воду осуществляли посредством вакуумной отгонки растворителя, исключая стадию фильтрования бромида натрия.

Процесс подготовки диглимата ундекабората натрия к окислению проводили на установке способом как описано выше. К подкисленному раствору диглимата ундекабората натрия при 35°C медленно прикапывали 45,6 мл циклогексанона в течении 15 минут. После окончания подачи циклогексанона выключали перемешивание и выдерживали до расслоения реакционной массы. Нижний водный слой удаляли, а верхний органический 5 раз по 200 мл промывали дистиллированной водой, из толуольного раствора отгоняли растворитель, а полученный декаборан – сырец возгоняли в вакууме (см. п.п. 3.1.5 и 3.1.6).

Окисление диглимата ундекабората натрия циклогександиолом

Стадию получения диглимата ундекабората натрия проводили, как описано в п.п. 3.1.1 путём взаимодействия бромбутана и боргидрида натрия. Замену диглима на воду осуществляли посредством вакуумной отгонки растворителя, исключая стадию фильтрования бромида натрия.

Процесс подготовки диглимата ундекабората натрия к окислению проводили на установке способом как описано выше. К подкисленному раствору диглимата ундекабората натрия при 35°C порциями добавляли 79,9 г циклогександиона в течение 185 минут. После окончания подачи циклогександиона выключали перемешивание и выдерживали до расслоения реакционной массы. Нижний водный слой удаляли, а верхний органический 5 раз

по 200 мл промывали дистиллированной водой, из толуольного раствора отгоняли растворитель, а полученный декаборан – сырец возгоняли в вакууме (см. п.п. 3.1.5 и 3.1.6).

Окисление диглимата ундекабората натрия метилэтилкетонем

Стадию получения диглимата ундекабората натрия проводили, как описано в п.п. 3.1.1 путём взаимодействия бромбутана и боргидрида натрия. Замену диглима на воду осуществляли посредством вакуумной отгонки растворителя, исключая стадию фильтрования бромида натрия.

Процесс подготовки диглимата ундекабората натрия к окислению проводили на установке способом как описано выше. К подкисленному раствору диглимата ундекабората натрия при 35°C прикапывали 69,6 г метилэтилкетона в течение 60 минут. После окончания подачи метилэтилкетона выключали перемешивание и выдерживали до расслоения реакционной массы. Нижний водный слой удаляли, а верхний органический 5 раз по 200 мл промывали дистиллированной водой, из толуольного раствора отгоняли растворитель, а полученный декаборан – сырец возгоняли в вакууме (см. п.п. 3.1.5 и 3.1.6).

3.1.5 Отгонка растворителя из раствора декаборана

Толуольный, либо гексановый раствор декаборана, промытый водой, переносили в колбу роторного испарителя для упаривания растворителя. Отгонку растворителя производили при остаточном давлении 15 мм. рт. ст. и температуре бани не выше 20-25°C. Процесс отгонки продолжали до полного упаривания растворителя и появления на стенках колбы белого налёта – декаборана - сырца.

3.1.6 Сублимирование декаборана

Сублимирование декаборана-сырца производили в отгонной колбе. Для этого в неё помещали палец – сублиматора, подключаемый к охлаждающему контуру, и соединяли с вакуумным насосом. Нагрев колбы обеспечивали масляной баней. Процесс сублимирования проводили при остаточном давлении в реакторе 5-7 мм.рт.ст. и температуре бани 90-95°C.

Чистота сублимированного продукта составляла 98-99%.

3.1.7 Очистка декаборана от примесей

Декаборан-сырец, либо сублимированный декаборан помещали на фильтр Шотта №3 и заливали гексаном, предварительно охлажденным до минус 10°C. Получившийся раствор размешивали стеклянной палочкой и отфильтровывали растворитель, не давая ему сильно нагреться. Далее осадок на фильтре отжимали и совершали ещё 2-3 фронтальные промывки охлаждённым гексаном. Промытый декаборан перегружали в оребрённую грушевидную колбу и сушили от остатков растворителя до постоянного веса на роторном испарителе при остаточном давлении 10-12 мм.рт.ст. и температуре бани не более 25°C. Промывной гексан брали из расчёта на 50 г декаборана 120 мл растворителя. Очищенный таким образом декаборан имел чистоту более 99,8%

3.1.8 Выделение борной примеси типа 5-AlkO-B₁₀H₁₃ из толуольного раствора декаборана

Толуольный раствор декаборана, полученный после окисления ундекабората натрия ацетоном упаривали на роторном испарителе при остаточном давлении 10-15 мм. рт.ст. и температуре бани не выше 20-25°C до концентрации 25-30%. После чего помещали его в 4-х горлую колбу объёмом V=1л, снабжённую обратным холодильником, термометром, мешалкой и капельной воронкой. Толуольный раствор декаборана подогревали до температуры 55-60 °C и медленно начинали прикапывать диметиланилин (ДМА), избегая бурного пенообразования. Экзотермическая реакция протекала с большим выделением тепла, отвод которого обеспечивала масляная баня. По мере прохождения процесса температуру в реакционной массе поднимали до 100 °C и удерживали на этом уровне до окончания газовыделения. После окончания синтеза, образовавшийся комплекс декаборана и ДМА, нерастворимый в толуоле отделяли на фильтре Шотта №3, а собранный маточник упаривали на роторном испарителе при остаточном давлении 10 мм. рт. ст. и температуре бани не выше 20-25°C. Полученный таким образом осадок, представляющий собой смолообразный продукт темно-оранжевого цвета, растворяли в гексане и

отфильтровывали. Собранную гексановую вытяжку упаривали на роторном испарителе при остаточном давлении 20 мм. рт. ст. и температуре бани не выше 20-25°C. После отгонки гексана на дне колбы оставался светло-оранжевый порошок, представляющий собой согласно ^{11}B ЯМР-спектроскопии борную примесь вида 5-MeO-B₁₀H₁₃.

Загрузку компонентов для выделения примеси, полученной при использовании ацетона, производили из расчета на синтезированный декаборан, исходя из следующих пропорций: на 120 г декаборана 119 г диметиланилина и 516 г толуола.

4. Результаты и их обсуждения

Как уже обсуждалось в литературном обзоре, наиболее перспективным непиролитическим методом синтеза декаборана является его получение через промежуточную соль типа $B_{11}H_{14}^-$, которую в свою очередь синтезируют через реакцию поликонденсации $NaBH_4$ с кислотами Льюиса или алкилгалогенидами.

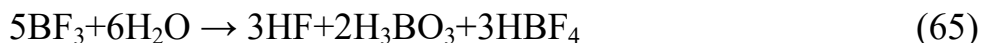
Предлагались следующие варианты: $Et_2O \cdot BF_3$, BF_3 , $C_6H_{14}O_3 \cdot BF_3$, BCl_3 , $SiCl_4$, $AlcHal$. Достаточно привлекательными были соединения на основе BF_3 , реакционная способность которых широко использовалась исследователями в борной химии. Выход ундекабората натрия при взаимодействии $NaBH_4$ и соединений на основе BF_3 согласно уравнениям (62,63) достаточно высокий (табл.3).

Таблица 3 – Данные по выходу ундекабората натрия в результате взаимодействия боргидрида натрия с различными кислотами Льюиса и алкилгалогенидами согласно уравнениям 63,64 [14]

| № | Кислота Льюиса/ алкилгалогенид | Выход ундекабората натрия, % | Уравнение реакции |
|---|--------------------------------|------------------------------|-------------------|
| 1 | $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ | 63 | 63 |
| 2 | BCl_3 | 46 | 63 |
| 3 | $SiCl_4$ | 55 | 63 |
| 4 | CH_3Cl | 54 | 63 |
| 5 | CH_2Cl_2 | 26 | 63 |
| 6 | $n-C_4H_9Cl$ | 25 | 64 |
| 7 | $n-C_5H_{11}Br$ | 67 | 64 |
| 8 | $n-C_6H_{13}Br$ | 18 | 64 |

Однако, учитывая, что эфират трёхфтористого бора дорогостоящий реагент, а сам BF_3 агрессивный газ, производство которого прекращено на территории России, разрабатывать технологию с его использованием было совершенно нецелесообразно. Кроме того, в результате образования тетрафторбората натрия, в отходы уходит значительная часть вводимого в реакцию бора, а также в случае использования газообразного BF_3 , относящегося

ко 2-му классу опасности, возникают дополнительные риски, так как при малейшей утечке он способен не только вызывать отравление персонала, но и образовывать не менее опасный кислотный туман из фтористого водорода и тетрафторборной кислоты(65).



Предложенный диглимаат трехфтористого бора [58] обладает практически теми же недостатками. Кроме того, он не является коммерческим продуктом, и его получение всё из того же газообразного трёхфтористого бора и диглима требует проведения дополнительной технологической стадии процесса.

В России на предприятии ОАО «Авиабор» в г. Дзержинске Нижегородской области промышленно производится трёххлористый бор, относящийся к опасным веществам II класса. Однако, как показали проведенные нами эксперименты, выход декаборана с этим реагентом совсем небольшой, а в случае проведения реакции с SiCl_4 идёт образование побочного продукта – моносилана, самовоспламеняющегося на воздухе [14].

Высокую реакционную способность, как и кислоты Льюиса в реакции с боргидридом натрия показывают алкилгалогениды [17], причём предпочтение должно отдаваться первичным монозамещенным линейным молекулам с небольшой длиной цепи. Среди галоидных заместителей лучшим оказался бром, обладающий необходимым стерическим и индукционным эффектом в молекуле алкилгалогенида при образовании ундекабората натрия из боргидрида натрия. Хлорзамещенные алкилы хотя и стоят дешевле, но при их использовании существенно снижается скорость и выход реакции. Йодзамещенные алкилгалогениды имеют высокую стоимость и ограниченное производство. Взаимодействие боргидрида натрия с алкилбромидом описывается уравнением (64).

Исходя из температурного режима процесса (90-110°C), алкилбромид должен обладать большей температурой кипения, чем температура самой реакции, для того чтобы находиться в реакционной смеси, а образующийся алкан,

как побочный продукт, должен удаляться из зоны реакции с учетом того, что реактор оснащается дефлегматором или обратным холодильником для возврата паров растворителя и алкилгалогенида обратно в рабочий объем реактора.

Подходящими характеристиками, удовлетворяющими вышеперечисленным требованиям как показано в таблице 4 обладают 1-бромбутан, 1-бромпентан, 1-бромгексан.

Таблица 4 – Сравнительная характеристика линейных алкилбромидов

| | Алкил бромид | | |
|--|---------------|--------------------------------|-------------------------|
| | 1-бромбутан | 1-бромпентан | 1-бромгексан |
| $T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ | 100-102 | 129,8 | 154-158 |
| Образующийся в процессе алкан | бутан | пентан | гексан |
| Агрегатное состояние алкана при н.у. | газ | жидкость | жидкость |
| $T_{\text{кип. алкана}}, ^\circ\text{C}$ | -0,5 | 36 | 68 |
| Страна–изготовитель | Россия, Китай | Великобритания, Франция, Китай | Бельгия, Франция, Китай |

Была проведена серия опытов по получению декаборана из ундекабората натрия, полученного на основе выбранных бромистых алкилов, по 7 опытов с каждым. Результаты экспериментов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Данные по выходу $\text{V}_{10}\text{H}_{14}$ из 120 г боргидрида натрия с различными алкилбромидом (реакция 64 и 67)

| Галоидный алкил | Выход декаборана, г. | | | | | | | Среднее значение, г/% |
|-----------------|----------------------|------|------|------|------|------|------|-----------------------|
| | | | | | | | | |
| 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 |

Из экспериментальных данных (табл. 5) был сделан вывод, о существенно более высокой эффективности и практической целесообразности применения бромбутана.

Недостатком использования галоидных алкилов является то, что в качестве побочных продуктов реакции образуются галогениды натрия, мешающие реакции окисления $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ сильными неорганическими окислителями, так как эти соли взаимодействуют с окислителями. Поэтому при выборе данной схемы синтеза реакционную массу перед стадией окисления необходимо фильтровать от осадка соли NaHal .

Таким образом, по итогам проведенной серии экспериментов для дальнейшей отработки процесса был выбран бромбутан.

Для установления зависимости выхода ундекабората натрия от температуры была проведена серия экспериментов получения целевого продукта при различных температурах в интервале от 90°C до 130°C . Все эксперименты проводили при одинаковых загрузках исходных реагентов в соответствии с уравнением (64).

4.1 Исследование влияния различных факторов на течение процесса синтеза декаборана

4.1.1 Синтез тетрадекагидроундекабората натрия реакцией поликонденсации боргидрида натрия с применением бромистых алкилов

При температуре менее 100°C по данным ЯМР исследования в реакционной массе образуются примеси: B_5H_9 ($-13.7(\text{d},4\text{B})$, $-53.7(\text{d},1\text{B})$ в соотношении 1:4) рис.3, $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ($-15.1(\text{d},12\text{B})$) рис.4 и B_9H_{14} ($-8.19(\text{d},3\text{B})$, $-20.5(\text{d},3\text{B})$, $-23.8(\text{d},3\text{B})$ в соотношении 1:1:1) рис.6.

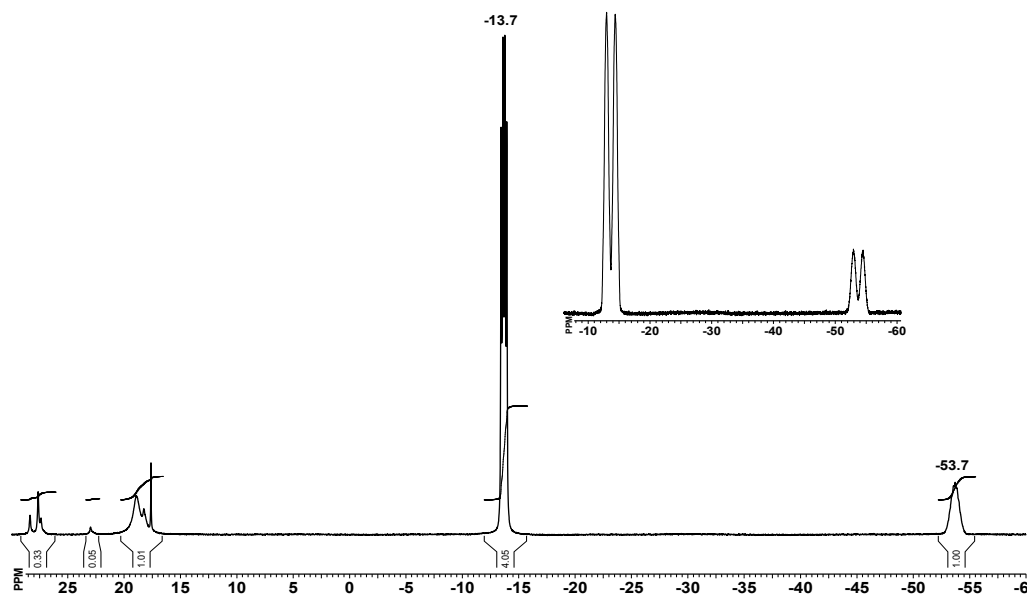


Рисунок 3 – ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ спектр содержимого низкотемпературной ловушки после отгонки растворителя из диглимного раствора ундекабората натрия

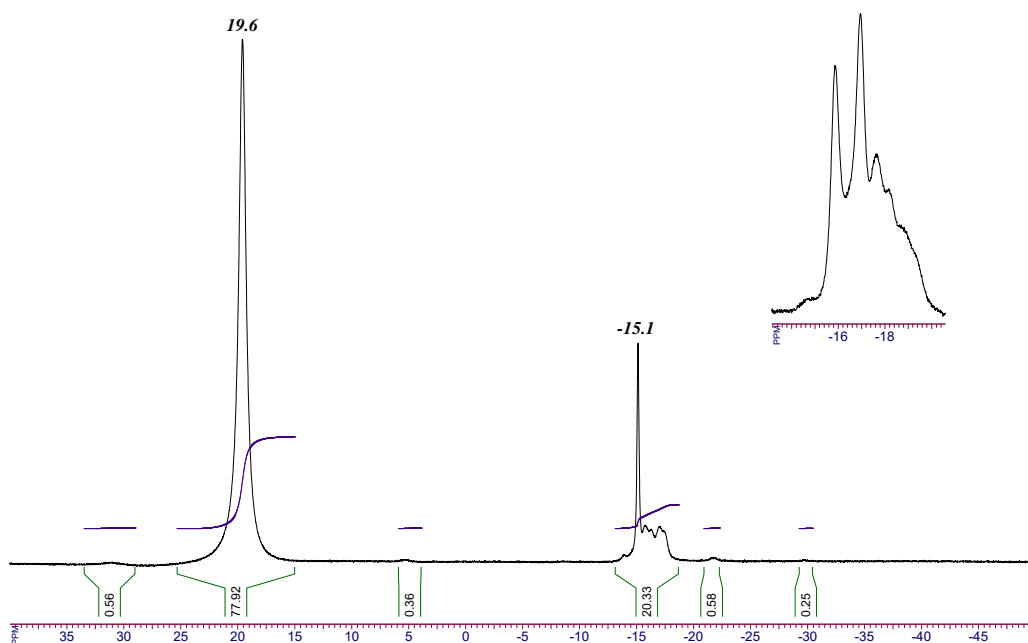


Рисунок 4 – ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ спектр кислого водного слоя перед окислением ундекабората натрия

Причем их количество возрастает с понижением температуры реакции до 85°C , а при повышении температуры реакции основным продуктом реакции

становится $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ (62,63,64) и его максимальный выход достигается в температурном интервале 95-105°C.

Повышение температуры выше 110°C приводит к снижению выхода ундекабората натрия из-за активно образующихся высших гидридов бора. Такие данные были получены после проведения целого ряда экспериментов с использованием бромбутана и бромпентана. Причём последний позволил охватить более широкий температурный интервал из-за своей более высокой температуры кипения (129,8°C), тогда как с бромбутаном ($T_{\text{кип}}=101,4-102,9^\circ\text{C}$) опыты проводились в более узком интервале температур. Результаты эксперимента представлены в таблице 6 и на графике (рис.5).

Таблица 6 — выход ундекабората натрия в зависимости от температуры в реакции боргидрида натрия с бромбутаном или бромпентаном

| Температура реакции синтеза ундекабората натрия, °C | Выход ундекабората натрия при использовании различных алкилгалогенидов, % | |
|---|---|--------------|
| | 1-бромбутан | 1-бромпентан |
| 90 | 52 | 50 |
| 95 | 62 | 60 |
| 100 | 70 | 67 |
| 105 | 68 | 68 |
| 110 | 59 | 65 |
| 115 | - | 58 |
| 130 | - | 21 |

Анализ данных, полученных в ходе опыта, показал, что при использовании бромбутана наибольший выход ундекабората натрия (70%) достигается при температуре 101°C, далее происходит плавное снижение выхода реакции из-за уноса бромбутана вследствие его низкой температуры кипения и возрастания скорости образования водорода и бутана, которые также способствуют уносу диборана из реакционной зоны. Эти причины объясняют нецелесообразность дальнейшего повышения температуры эксперимента.

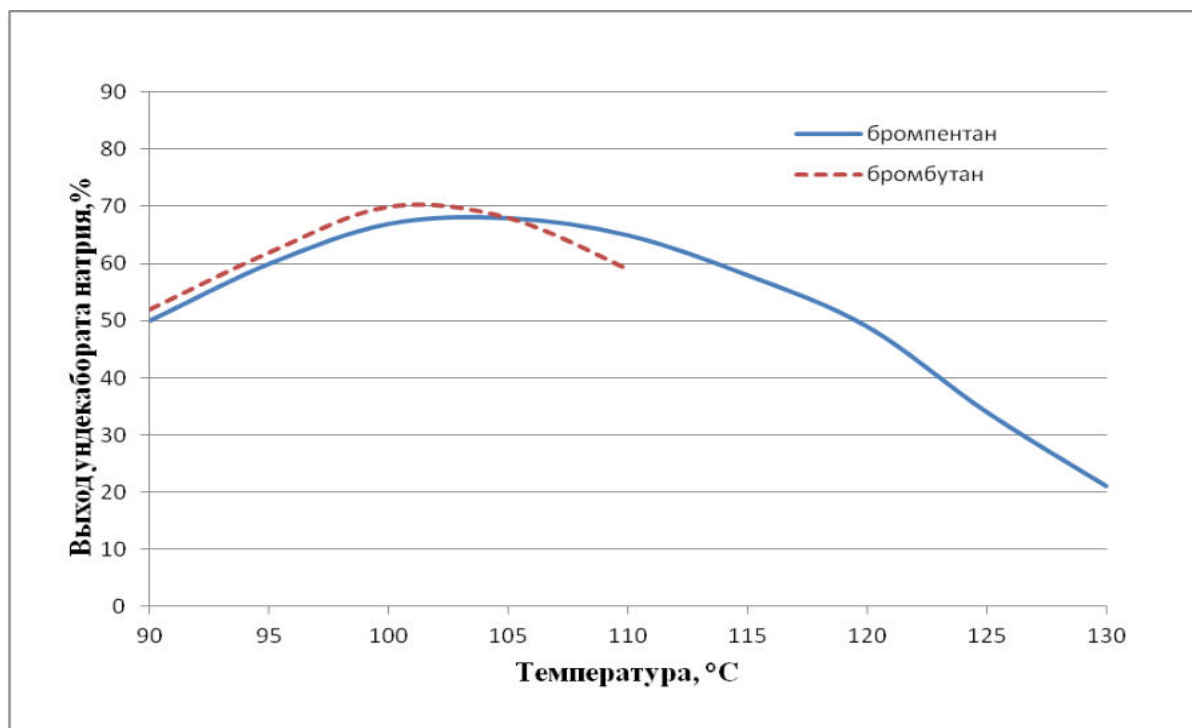


Рисунок 5 – Зависимость выхода ундекабората натрия от температуры в реакции боргидрида натрия с бромбутаном и бромпентаном

При использовании бромпентана достижение максимального выхода ундекабората натрия происходит в районе 105°C и составляет 68%. Незначительная разница выходов ундекабората натрия может быть вызвана погрешностью анализов. Однако, принимая во внимание, выводы, сделанные Данксом [16-18], вполне логично предположить, что налицо влияние кислотности CH_2 групп, которая у бромбутана выражена несколько сильнее нежели у бромпентана.

Учитывая практически одинаковый выход ундекабората натрия при использовании бромбутана или бромпентана, нами был сделан выбор в пользу бромбутана как более дешёвого сырья, позволяющего помимо всего прочего вести реакцию при более низкой температуре, а значит снизить энергозатраты и уровень опасности процесса. При использовании бромбутана наибольший выход ундекабората натрия достигается при температуре реакционной смеси 100-102°C. При этом в качестве побочного продукта получаем газ – бутан, который сам легко удаляется из реакционной массы, а не жидкость – пентан, требующая дополнительного ёмкостного оборудования и утилизации.

Ещё одним преимуществом бромбутана является то, что его производство существует в России и он является отечественным сырьевым компонентом, а производство других бромидов находится за рубежом.

Соотношение реагентов

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 (64) по окончании процесса в спектрах ЯМР ^{11}B (C_6D_6) диглимного раствора реакционной среды (рис.6), кроме сигналов δ , м.д.: -14.1(d,1B), -16.0 (d,5B), -16.7(d,5B), относящихся к атомам бора в $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$, идентифицированы сигналы δ , м.д.: -8.3(d,3B), -20.5(d,3B), -23.8(d,3B) (соотношение интенсивностей 1:1:1), которые соответствуют химическим сдвигам атомов бора в $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$, и характерный мультиплет B_3H_8^- при -30,1 м.д. (нонет, $^1J_{\text{BH}}=33.3\text{Hz}$), который говорит о незавершенности реакции, т.е. о недостаточном количестве добавленного в реакцию бромистого алкила.

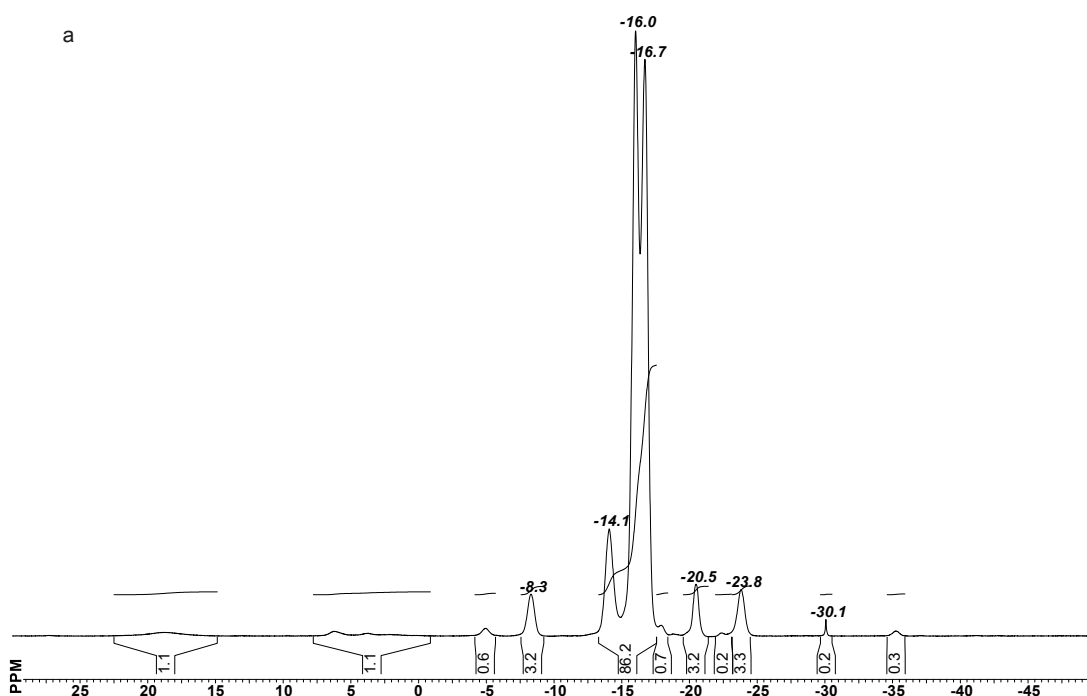
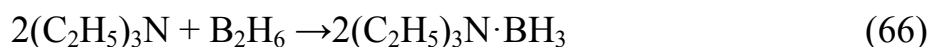


Рисунок 6 – Спектр ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ диглимного раствора ундекабората натрия

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 групп $B_3H_8^-$ необходим 30% избыток бромбутана.

Продолжительность процесса

Большую роль в синтезе ундекабората натрия играет время реакции, которое зависит в основном от скорости подачи реагента. Чем быстрее подаётся бромистый алкил, тем выше скорость образования водорода, который захватывает с собой образующийся на первой стадии процесса поликонденсации диборан, необходимый для наращивания борного скелета. Экспериментально диборан был обнаружен на выходе из реактора в ловушках, заполненных водным раствором этанола, по образованию белого осадка - борной кислоты. Для сравнительной оценки количества унесенного из зоны реакции диборана в зависимости от времени реакции, ловушки заполняли триэтиламино (ТЭА), который активно реагировал с бороводородом по реакции (66), образуя комплекс – триэтиаминборан (ТЭАБ).



Избыток ТЭА отгоняли, куб перегоняли в вакууме при остаточном давлении 1-2мм.рт.ст. и собирали фракцию с температурой кипения 82-89°C. По количеству полученного ТЭАБ рассчитывали количество непрореагировавшего диборана. Данные экспериментов представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Данные экспериментов по различной продолжительности процесса поликонденсации боргидрида натрия (исходя из расчётов на 15 г $NaBH_4$)

| | Время ведения реакции поликонденсации $NaBH_4$ | | | | | |
|--------------|--|---------|---------|---------|---------|----------|
| | 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 |

Из данных таблицы 7 следует, что оптимальным временем реакции для получения максимального выхода декаборана является 8 часовой интервал. Кроме

того, в качестве побочного продукта был получен коммерчески востребованный продукт – триэтиламинборан, который широко используется в фармацевтике как восстанавливающий агент в синтезе лекарственных препаратов, а также как фунгицид, инсектицид, гербицид и источник бора при плазмохимическом осаждении нитрида бора [94-96].

Количество и тип растворителя

Растворитель всегда играет большую роль в любом синтезе. Она заключается в том, чтобы взаимодействие между компонентами смеси проходило с максимальным выходом и необходимой скоростью реакции. В нашем случае выбор растворителей был ограничен, так как определялся высокой температурой реакции и спецификой химизма процесса, которая заключалась в том, что поликонденсация проходит через образование низших бороводоров с содержанием бора в молекуле от 2 до 11 и низкой растворимостью исходного NaNH_4 во многих органических растворителях.

Боргидрид натрия легко растворим в полярных растворителях и воде. Неплохо растворим в аминах, полиэфирах, однако не растворяется в простых эфирах (рис.7).

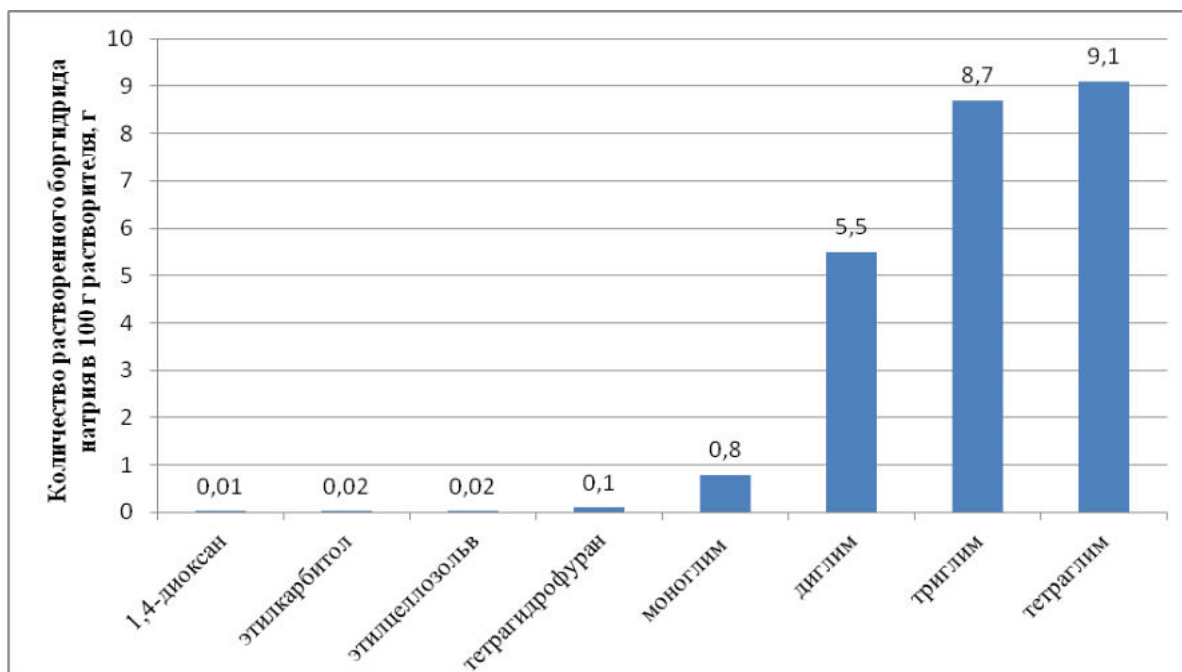


Рисунок 7 – График растворимости боргидрида натрия в различных растворителях при 25°C [97]

Интересная особенность возникает при растворении боргидрида натрия в полиэфирах. Хорошая растворимость наблюдается лишь в определенном интервале средних температур, объясняющаяся образованием сольватных и хелатных комплексов с полиэфирами, которые распадаются с повышением температуры, вызывая понижение растворимости боргидрида натрия.

Триглим и тетраглим не подходили из-за слишком высоких (216°C и 276°C) температур кипения, а моноглим – из-за слишком низкой температуры кипения ($85,2^{\circ}\text{C}$). Диглим с температурой кипения 162°C является специфическим растворителем для NaBH_4 . Растворимость NaBH_4 в диглиме при 40°C максимальная, но при дальнейшем повышении температуры он выпадает в осадок (рис 8).

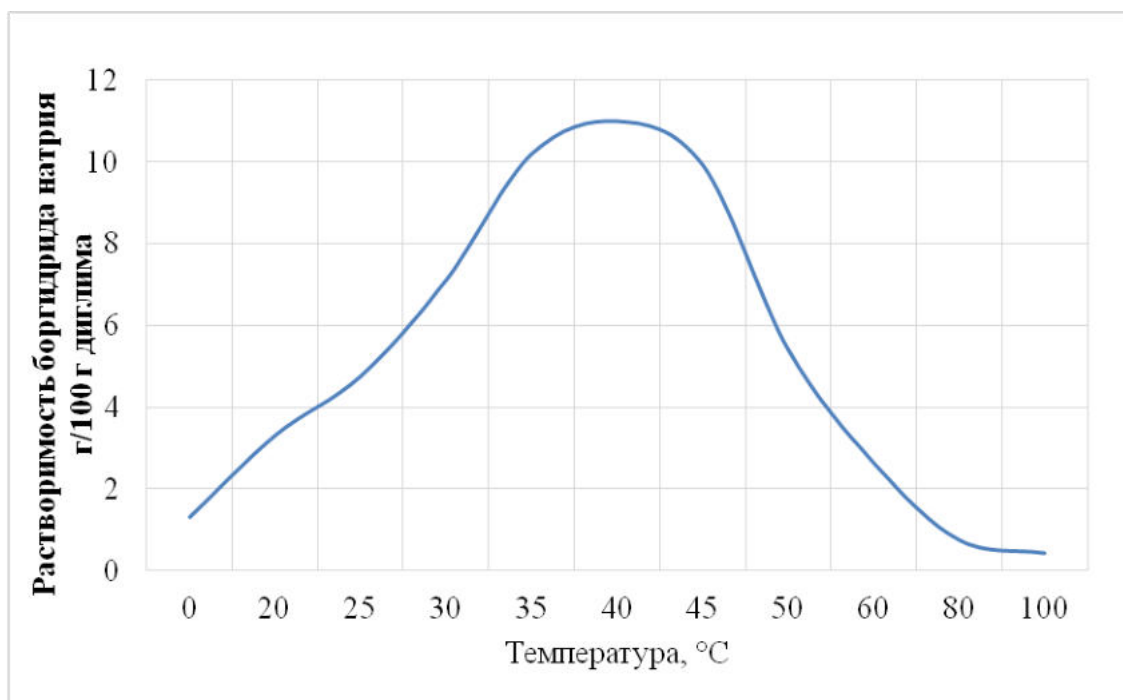


Рисунок 8 – Зависимость растворимости боргидрида натрия в диглиме от температуры [98]

Рассматриваемая реакция (66) боргидрида натрия с кислотой Льюиса или галоидным алкилом в диглиме происходит при $90-110^{\circ}\text{C}$ и является гетерофазной. В ходе реакции NaBH_4 сначала медленно растворяется, а затем при дальнейшем увеличении температуры от 40 до 105°C при интенсивном перемешивании снова выпадает в осадок, но в виде мелкодисперсного порошка по сравнению с

состоянием исходного боргидрида, что обеспечивает существенное увеличение активной поверхности этого реагента.

Выход декаборана также зависит и от объёма растворителя в синтезе. В таблице 8 указан выход декаборана, полученный из ундекабората натрия, синтез которого проводился с разным количеством растворителя – диглима.

Таблица 8 – Зависимость выхода декаборана от количества растворителя в расчёте на 120 г боргидрида натрия

| | Объём диглима, мл. | | | | |
|----------------------|--------------------|-----|------|------|------|
| | 700 | 800 | 1000 | 1200 | 1900 |
| Выход декаборана, г. | 17,9 | 20 | 19,9 | 18,5 | 17,3 |

Оптимальный объём диглима (800-1000мл на 120 г NaBH_4) определялся прежде всего эффективностью и лёгкостью перемешивания реакционной массы, которая в течение всего времени оставалась гетерофазной, так как вместо осадка NaBH_4 образовывался осадок соли NaBr , нерастворимой в диглиме. Концентрация осадка достигала 27-30%. При уменьшении объёма растворителя снижается выход $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$, что было связано с быстрым уносом газообразного диборана из малого объёма реакционной смеси и возможными локальными перегревами. Увеличение объёма растворителя выше оптимального значения снижает концентрацию диборана в объёме, что крайне затрудняет процесс поликонденсации. Кроме того, при возможном масштабировании процесса объём дорогостоящего эфирного растворителя должен быть минимально возможным. Поэтому нами установлено соотношение – на 120 г NaBH_4 брать 800 мл диглима.

Выбор способа замены растворителей

Следующей стадией процесса получения декаборана является замена диглима в реакционной массе после синтеза ундекабората натрия на воду. В литературе описано три варианта решения поставленной задачи:

1. Азеотропная отгонка диглима с водой [14];
2. Высаживание $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ из диглимного раствора гексаном с последующим растворением осадка в воде;

3. Вакуумная отгонка растворителя с последующим растворением осадка в воде;

При азеотропной отгонке используется свойство диглима образовывать кипящую при $99,6^{\circ}\text{C}$ азеотропную смесь с водой следующего состава: диглим 20% - вода 80%. Вода на этом этапе играет положительную роль в том плане, что разлагает до борной кислоты примеси низших бороводородов, всегда присутствующих в реакционной массе, делая безопасной дальнейшую работу. Кроме того, вода вступает в реакцию с непрореагировавшим исходным NaBH_4 (3-4%) с образованием метабората натрия и водорода, тем самым останавливая процесс образования диборана, который продолжает выделяться даже при комнатной температуре из реакционной смеси вследствие присутствия взятого в избытке бромистого алкила. А в случае использования на первой стадии процесса в качестве кислоты Льюиса эфирата или диглимата трёхфтористого бора вода удаляет из зоны реакции и второй исходный компонент, преобразуя его в тетрагидроборную кислоту по уравнению (65), и не мешающую процессу окисления.

Недостатком азеотропной отгонки диглима с водой является необходимость проведения дополнительной стадии сушки диглима, энергозатратной и трудоёмкой, если нами ставится цель регенерации этого дорогостоящего реагента.

Для удаления диглима из его раствора с $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ с последующим его растворением в воде можно использовать так называемый метод «высаливания», при котором соль выпадает в осадок из раствора, если к нему добавить второй растворитель, который растворим в диглиме, но не растворяет саму соль. Так при добавлении в диглимный раствор $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ гексана, эта соль выпадает в осадок, а раствор диглима и гексана просто сливают с вязкого осадка. Положительно влияет и тот факт, что избыток непрореагировавшего галоидного алкила также уходит в раствор, что делает возможным регенерацию не только растворителя, но и исходного алкилгалогенида. Следовательно, при этом методе неизбежно возникает стадия дополнительной регенерации и ректификации растворителей и

алкилгалогенида. Более того, такое проведение процесса требует значительного количества гексана (на 1 часть диглима берется 2 части гексана).

Поэтому самым логичным и самым приемлемым способом замены растворителя является третий метод – вакуумная разгонка, при которой диглим отгоняется вместе с непрореагировавшим алкилгалогенидом, а оставшийся твёрдый осадок растворяется в воде.

При атмосферном давлении температура кипения диглима составляет 162°C, а температура самовоспламенения 178°C. Поэтому атмосферная перегонка требует применения специальных теплоносителей, значительных расходов тепла и является опасной. Наиболее приемлемой является отгонка диглима под вакуумом прямо из реакционной массы после синтеза ундекабората натрия.

Сложность вакуумной отгонки в этом процессе заключается в том, что сначала удаляются легколетучие вещества, представляющие собой опасные и токсичные низшие бороводороды, затем алканы. Поэтому собираемые в захолаживаемых жидким азотом ловушках эти соединения должны быть утилизированы специальным образом (их разлагают водным раствором спирта или водой). Затем отгоняется смесь диглима с алкилгалогенидом и в конце гонится чистый растворитель. Преимущество этого способа заключается в получении фракций, которые можно использовать без регенерации в последующем синтезе ундекабората натрия. Причём первая фракция, содержащая бромистый алкил вместе с диглимом, будет являться исходным реагентом, а вторая фракция – растворителем вместе с новой порцией диглима.

В итоге процесс отгонки растворителя нами разделён на три этапа:

1. Отгонка легколетучих фракций при остаточном давлении 100-200 мм. рт. ст.;
2. Отгонка первой фракции при остаточном давлении 10-15 мм. рт. ст. и температуре реакционной массы до 60°C;
3. Отгонка второй фракции при остаточном давлении 2-5 мм. рт. ст. и температуре реакционной массы до 85°C.

После завершения отгонки в кубе остаётся маслянистый осадок жёлтого цвета, состоящий из комплекса $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14} \cdot 2,5\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$, примесей, бромида натрия, непрореагировавшего боргидрида натрия, следов борной кислоты и высших борводородов. Добавлять к осадку воду необходимо осторожно и небольшими порциями, так как идёт медленное разложение борводородных примесей с образованием водорода и борной кислоты. Объём воды, необходимый для проведения данной операции, требуется достаточно большой, так как растворимость ундекабората натрия составляет около 7%.

4.1.2 Окисление тетрагидроундекабората натрия до декаборана

Неорганические окислители

Для получения целевого продукта – декаборана, водный раствор диглимата ундекабората натрия с примесями бромистого натрия и борной кислоты, образовавшейся при добавлении воды в реакционную массу после вакуумной отгонки, дозировали в уже подкисленный водный раствор окислителей таких как перекись водорода в присутствии двуххлористого железа, бихромата натрия, перманганата калия, суспензии двуокиси марганца и др. Образующийся декаборан экстрагировали органическими окислителями (гексан, толуол, бензол).

Авторы [14], которые впервые описали эту реакцию, попытались объяснить механизм окислительно-восстановительной реакции, основываясь на своих экспериментальных данных. Они отвергли простейший механизм реакции (67), когда из 1 моль $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ без выделения водорода получается 1 моль $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, 1 моль H_3BO_3 .



Практически на этой стадии наблюдалось значительное выделение газа (8 моль H_2 на 1 моль $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$), а чтобы достигнуть максимального выхода декаборана требовалось 8 эквивалентов окислителя. Конверсия $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ до $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ не превышала 50%.

Исходя из полученных данных, они предположили, что механизм реакции окисления на первом этапе, возможно, заключается в окислительной

дегидроконденсации $B_{11}H_{14}^-$ с потерей двух протонов и образованием иона $B_{22}H_{24}^{2-}$. Им удалось выделить соль $[(CH_3)_3NH]_2B_{22}H_{24}$ в виде белого порошка при обработке реакционной смеси, полученной при взаимодействии водного раствора $NaB_{11}H_{14}$ с перекисью водорода и последующего добавления $(CH_3)_3NHCl$.

Основываясь на ^{11}B ЯМР-спектрах этой соли, они предположили, что структура аниона $B_{22}H_{24}^{2-}$ состоит как бы из двух частей $[B_{10}H_{13} - B_{12}H_{11}]^{2-}$, которая на втором этапе реакции распадается на $B_{10}H_{14}$ и $B_{12}H_{12}^-$. Декаборан экстрагируется неполярным органическим растворителем, а $B_{12}H_{12}^-$ в присутствии окислителя разлагается до H_3BO_3 .

На основании вышеизложенного был сделан вывод, что для образования 1 моль $B_{10}H_{14}$ требуется 2 моль $B_{11}H_{14}^-$.



В результате проведенного нами комплекса экспериментов по отработке и усовершенствованию процесса получения декаборана, предложенными методами [14,58] выход целевого продукта ($B_{10}H_{14}$), рассчитанный по уравнению (68), стал превышать 100% (табл.9).

Таблица 9 – Данные теоретического и практического выхода декаборана, полученного разными способами, из расчёта на 60 г NaBH_4 , согласно уравнениям 54,64 и 68

| № | Кислота Льюиса/бром алкил | Окислитель | Теоретический выход $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, г по уравнению68 | Практический выход $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, % по уравнению68 | Практический выход $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, г |
|---|--|---|--|---|--|
| 1 | $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})$ | 8,8 | 74,9 | 6,59* |
| 2 | $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | KMnO_4 | 8,8 | 80,0 | 7,04* |
| 3 | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ | MnO_2 | 8,8 | 100,0 | 8,8 |
| 4 | $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ | $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ | 8,8 | 112,5 | 9,9 |
| 5 | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ | $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ | 8,8 | 109,5 | 9,6 |
| 6 | $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ | $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ | 8,8 | 104,5 | 9,2 |

* данные эксперимента, представленные в [14].

С целью уточнения стехиометрии окислительно-восстановительной реакции было решено разделить её на два этапа: приготовление кислого водного раствора $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ и непосредственно окислительно-восстановительную реакцию. Тем более, что из анализа спектров (рис.5) полученного диглимого раствора $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ следовало, что он помимо основного вещества содержит другие борводородные примеси. Их удалось идентифицировать. Как отмечалось ранее, в спектрах ЯМР ^{11}B (C_6D_6) диглимого раствора, кроме сигналов δ , м.д.: -14.1(d,1B), -16.0 (d,5B), -16.7(d,5B) в соотношении 1:5:5, относящихся к атомам бора в $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$, присутствуют сигналы δ , м.д.: -8.19(d,3B), -20.5(d,3B), -23.8(d,3B) (соотношение интенсивностей 1:1:1), которые соответствуют химическим сдвигам атомов бора в $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$, и характерный мультиплет B_3H_8^- при -30,1 м.д. (нонет, $^1J_{\text{BH}}=33.3\text{Hz}$).

Известно [11], что нонаборат – ион с полифосфорной кислотой образует низшие борводороды (B_2H_6 , B_4H_8 , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} и следы B_8H_{12} и $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$). Мы предположили, что $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$ реагируя с водным раствором серной кислоты на первом этапе, также образует легколетучие борводороды, которые в водной

кислой среде разлагаются с образованием борной кислоты и водорода по уравнению (69).



В таблице 10 представлены результаты эксперимента после обработки водным раствором H_2SO_4 (29,7%) образцов диглимата ундекабората натрия, полученного при температуре 90-110°C.

Таблица 10 – Данные эксперимента по выявлению зависимости количества водорода, выделяющегося при обработке диглимата ундекабората натрия раствором H_2SO_4 , от температуры проведения реакции (64) поликонденсации 15 г NaBH_4

| | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|
| Температура синтеза $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$, °C | 90 | 95 | 100 | 105 | 110 |
| Водород, выделившийся при приготовлении кислого раствора $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$, л | 2,68 | 1,78 | 1,48 | 1,21 | 0,89 |

Оказалось, что чем ниже температура реакции поликонденсации, тем больше водорода выделяется на стадии приготовления кислого раствора $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$. Это объясняется тем, что при более высокой температуре реакция проходит полнее и промежуточных продуктов образуется существенно меньше.

Подобные опыты, проведенные в присутствии бромида натрия, не удалённого фильтрованием из диглимого раствора $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ перед вакуумной отгонкой растворителя, показали, что количество выделявшегося водорода значительно больше, чем без NaBr (табл.11). Этот факт объясняется присутствием некоторого количества непрореагировавшего и нерастворённого в диглиме боргидрида натрия (70), находящегося в осадке совместно с бромидом натрия, а также реакцией (71), в результате которой образуется бромистоводородная кислота, которая энергично реагирует с ундекаборатом натрия, разлагая его с выделением водорода.

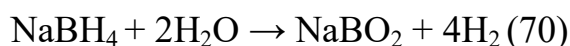


Таблица 11 – Влияние присутствия NaBr на объём H₂, выделившегося при обработке диглимата NaB₁₁H₁₄ раствором H₂SO₄

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

Из анализа ¹¹B ЯМР спектров диглимных растворов ундекабората натрия, полученных при различных температурах в интервале 90-110°C (табл.12), стало понятно, что с понижением температуры синтеза NaB₁₁H₁₄ увеличивается содержание B₉H₁₄⁻ в реакционной массе, с которым и связано газообразование при его обработке водным раствором серной кислоты (табл. 11).

Таблица 12 – Соотношение выходов B₉H₁₄⁻ и B₁₁H₁₄⁻ при различных температурах

| Температура синтеза ундекабората натрия, °C | 90 | 95 | 100 | 105 | 110 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Соотношение B ₉ H ₁₄ ⁻ : B ₁₁ H ₁₄ ⁻ | 0,16:1 | 0,13:1 | 0,12:1 | 0,11:1 | 0,06:1 |

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. 9).

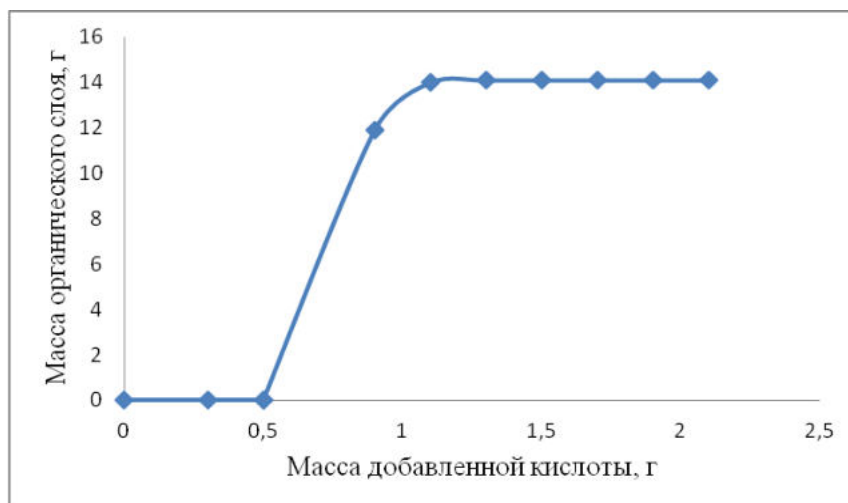


Рисунок 9 – График зависимости массы кислого органического слоя от количества добавленной кислоты, образованного из $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$, полученного при взаимодействии 15 г NaBH_4 и бромбутана

Анализ спектров ^{11}B ЯМР (рис.10) 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).

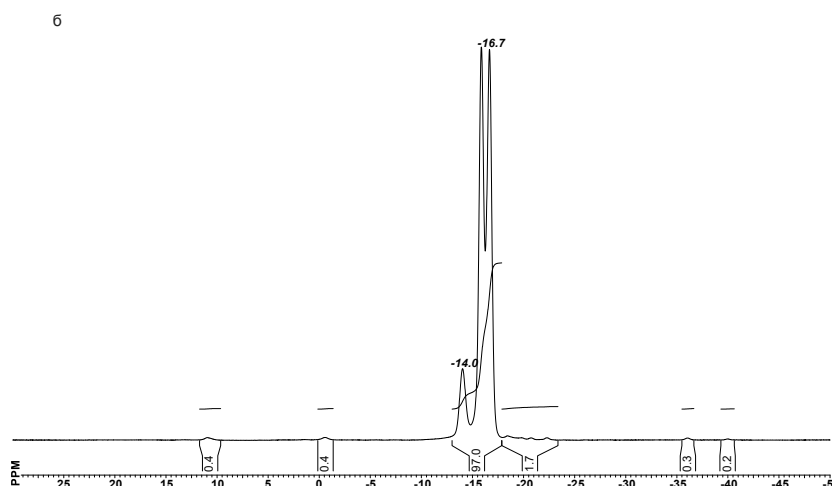


Рисунок 10 – ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ спектр верхнего органического слоя, полученного после обработки $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ водным раствором серной кислоты

^{11}B ЯМР спектр (рис.10) вновь образованного слоя совпадает с ^{11}B ЯМР спектром $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}\cdot 2,5\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ (рис. 6) (соотношение интенсивностей 1:5:5 - 14,0(d)1B;-16,0(d)5B; -16,7(d)5B), что говорит о сохранении борного скелета, усечённого икосаэдра $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ с незамещёнными атомами водорода у всех атомов бора. Полученный продукт хорошо растворим в воде, диглиме, частично в толуоле. Но стоит добавить кислоту в раствор, как слой с ундекаборатом образовывается вновь, но уже без выделения водорода.

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, 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 при реакции между солью $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ и сильной кислотой с образованием более слабой кислоты – $\{\text{HB}_{11}\text{H}_{14}\}$. Но как было отмечено ранее в чистом виде $\text{B}_{11}\text{H}_{15}$ нестабилен [67], а стабильный сольватированный $\text{B}_{11}\text{H}_{15}$ при обработке водой, спиртом или моноэфиром депротонируется с выделением водорода и, как утверждают авторы [67], образованием предположительно $\text{B}_{11}\text{H}_{13}$.

В патенте [87] авторы описывают получение $\text{Na}^{10}\text{B}_{11}\text{H}_{14}\cdot 2,5\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ с обогащенным изотопным атомом ^{10}B при взаимодействии $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ с н-хлорпентаном при 100-115°C и дальнейшей его обработкой водой, а затем и 85% раствором H_3PO_4 . Они наблюдали выпадение белого осадка, который затем отфильтровывали. К сожалению, авторы не обсуждали строение полученного осадка, но при описании стадии окисления использовали формулу с анионом в виде $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$.

В нашем случае диглимат ундекабората натрия, полученный тем же путём [17], после отгонки диглима обрабатывается водным раствором H_2SO_4 и в результате при температуре 30°C образуется жидкий слой с плотностью меньше 1 г/см³, который можно просто отделить на делительной воронке. Безусловно, при этой операции интенсивно выделяется газ, и это объясняется, прежде всего, как было отмечено ранее, наличием примесей борводородов в реакционной массе ($\text{B}_9\text{H}_{14}^-$, NaBH_4 и др.), которые разлагаются в кислой воде.

Предполагается, что между $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}\cdot 2,5\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ и водным раствором H_2SO_4 идёт реакция (72).



Возможно, электродонорные молекулы диглима (основания Льюиса) стабилизируют молекулу $\{\text{HB}_{11}\text{H}_{14}\}$ и выталкивают её из кислой водной среды в виде сольватов.

Превращение твёрдого маслянистого $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}\cdot 2,5\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ в жидкий продукт (условно назовём его «ундекаборная кислота» $\{\text{HB}_{11}\text{H}_{14}\}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$) небольшого объёма облегчает выполнение технологических задач, связанных с выделением и перемещением полупродуктов из одного аппарата в другой.

Следует отметить, что на стадии приготовления кислого раствора ундекабората натрия образуются следы декаборана вследствие разложения $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$, поэтому целесообразно уже на этой стадии вводить органический растворитель (гексан, толуол) для экстракции декаборана. В этом случае реакционная масса будет состоять из 3-х слоёв: нижний кислый водный слой с растворёнными в нём NaBr , H_3BO_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 распределяются между фазами в определенном соотношении. В таблице 13 представлены результаты опытов по приготовлению кислого раствора образцов ундекабората натрия, полученного из 15 г боргидрида натрия.

Таблица 13 – Сводная таблица данных экспериментов по приготовлению кислого раствора образцов ундекабората натрия

| № | Загрузки | | | | | Реакционная масса | | | | |
|----|---|--|--|-------------------------|-----------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|-----------|
| | NaB ₁₁ H ₁₄ •2,5C ₆ H ₁₄ O ₃ , Г | Раствор H ₂ SO ₄ | | | Толуол, г | Верхний толуольный слой, г | Промежуточный слой, г | Нижний водный слой, г | Прибавка водного слоя, г | Потери, г |
| | | H ₂ O, г | H ₂ SO ₄ конц, Г | ∑ кислый водный слой, г | | | | | | |
| 1 | 22,3 | 100 | 41,2 | 141,3 | - | - | 13,9 | 149,6 | 8,3 | 0,1 |
| 2 | 23,5 | 100 | 42,0 | 142,1 | - | - | 14,8 | 150,2 | 8,1 | 0,5 |
| 3 | 21,1 | 100 | 42,2 | 142,2 | - | - | 14,0 | 149,5 | 7,3 | 0,1 |
| 4 | 13,1 | 150 | 110,4 | 260,4 | 13,1 | 0 | 24,3 | 261,6 | 1,2 | 0,7 |
| 5 | 14,6 | 150 | 110,4 | 260,4 | 21,7 | 6,4 | 24,4 | 265,3 | 4,9 | 0,6 |
| 6 | 16,2 | 80 | 65,3 | 145,3 | 30,9 | 17,3 | 25,9 | 147,8 | 2,5 | 1,4 |
| 7 | 16,3+35 NaBr | 90,8 | 62,1 | 187,9 | 35,4 | 19,4 | 24,1 | 194,8 | 6,9 | 1,3 |
| 8 | 14,8 | 100 | 64,3 | 164,4 | 43,4 | 25,7 | 28,0 | 167,8 | 3,4 | 1,0 |
| 9 | 16,4+35 NaBr | 100 | 69,8 | 204,9 | 43,4 | 27,0 | 27,0 | 209,5 | 4,6 | 2,1 |
| 10 | 20,9+35 NaBr | 100 | 42,2 | 177,2 | 65,0 | 51,6 | 27,3 | 183,5 | 6,3 | 0,7 |
| 11 | 16,8+35 NaBr | 100 | 66,6 | 201,7 | 35 | 25,7 | 24,6 | 201,7 | 0 | 1,4 |
| 12 | 16,3+35 NaBr | 90 | 62,1 | 187,1 | 35,4 | 19,4 | 24,1 | 194,8 | 7,7 | 0,5 |
| 13 | 16,6+35 NaBr | 90,1 | 61,9 | 182 | 35,4 | 19,1 | 25,2 | 194,1 | 7,1 | 0,6 |
| 14 | 14,6+35 NaBr | 90,3 | 63,3 | 188,6 | 35,5 | 20,9 | 22,8 | 194,7 | 6,1 | 0,2 |
| 15 | 16,1+35 NaBr | 91,0 | 62,1 | 188,1 | 35,4 | 21,4 | 24,0 | 193,8 | 5,7 | 0,4 |
| 16 | 16,8+35 NaBr | 90,5 | 62,4 | 187,5 | 35,3 | 21,3 | 24,2 | 194,0 | 6,5 | 0,5 |
| 17 | 16,8+35 NaBr | 90,9 | 62,4 | 188,3 | 35,2 | 22,7 | 23,8 | 192,6 | 4,3 | 1,2 |

Из данных, представленных в таблице 13, видно, что водный слой увеличивается по сравнению с загрузками воды и кислоты, взятых на операцию

подкисления $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14} \cdot 2,5\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ в среднем на 4%. По-видимому, это происходит за счёт хорошо растворимого в воде и связанного с ундекаборат-ионом диглима. Разложившиеся до борной кислоты примеси также вносят свой вклад в массовую прибавку кислого водного слоя. В толуольном слое присутствуют небольшие количества диглима и декаборана.

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

Надо отметить, что NaBr , образующийся на стадии синтеза $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$, хорошо растворяется в воде и, если соль мешает вести окисление как в случае сильных окислителей, то водный слой, содержащий бромид натрия, можно легко удалить на делительной воронке и продолжать эксперимент с чистым органическим раствором. Эта операция заменяет трудоёмкий и требующий специального аппаратного оформления процесс фильтрования NaBr .

Выделение в отдельную стадию операции приготовления кислого водного раствора ундекабората натрия перед его окислением позволило избавиться от примесей, препятствующих пониманию процесса получения декаборана из ундекабората натрия.

Для уточнения механизма реакции окисления $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ был взят мягкий окислитель – диоксид марганца (MnO_2). Выбор окислителя определялся его доступностью, дешевизной, уникальностью свойств, инертностью по отношению к толуолу – растворителю, в котором ведут промышленный синтез карборанов на основе декаборана.

Как было отмечено ранее, в зависимости от строения кристаллической решётки MnO_2 различают несколько модификаций α , β , γ , δ , и др. Наиболее активной в условиях окислительно-восстановительных реакциях является аморфная δ - модификация MnO_2 , обладающая развитой активной поверхностью. Её можно получить в смеси с α – полиморфом по реакции MnSO_4 с KMnO_4 .

Из литературных источников известно, что варьируя условия этой реакции (температуру, концентрацию, порядок смешения) проведения синтеза MnO_2 из $MnSO_4$ и $KMnO_4$ можно получить продукт с преобладающим содержанием δ - MnO_2 .

Была проверена зависимость реакционной способности MnO_2 от порядка смешения реагентов по реакции (47). В первом случае в водный раствор $MnSO_4$ присыпали порошок $KMnO_4$ (№2 табл.14), а во втором – водный раствор $MnSO_4$ прикапывали в водный раствор $KMnO_4$ (№3 табл.14). Диоксид марганца синтезировали из расчёта на 1 моль $\{NB_{11}H_{14}\}$ – 20 моль MnO_2 . Количество реагентов, воды, температура и время синтеза были одинаковыми. Для сравнения синтез декаборана проводили с товарным MnO_2 , относящимся к классу γ -полиморфов, которые получают электролитическим путём.

Таблица 14 – Сравнительные данные по конверсии $NaBH_4$ до $B_{10}H_{14}$ и по соотношениям выделенного газа, декаборана и расхода окислителя к исходной «ундекаборной кислоте» ** в зависимости от способа получения MnO_2

| № | Способ приготовления MnO_2 | Выход $B_{10}H_{14}$ г(моль) | Конверсия $NaBH_4$, % | $B_{11}H_{14} : B_{10}H_{14}$ моль:моль | Выделившийся $H_2 \uparrow$ л(моль) | $B_{11}H_{14} : H_2$ моль:моль | Прореагировал MnO_2 г(моль) | $B_{11}H_{14} : MnO_2$ моль:моль |
|---|--|------------------------------|------------------------|---|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| 1 | Электролитическая γ - 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 |
| | | | | 1:0,45 | | 1:1,7 | | 1:12,5 |
| 2 | $MnO_2(\delta+\alpha)$ ($MnSO_4 + KMnO_4$ 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 |
| | | | | 1:0,56 | | 1:1,3 | | 1:11,5 |
| 3 | δ - MnO_2 ($KMnO_4$ р-р + | 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 |

| | | | | | | | |
|---------------------|--------------|------|---------------|-------------|---------------|-------------|--------------|
| MnSO ₄) | 2,13(0,0174) | 43,8 | 1:0,72 | 0,46(0,020) | 1:0,9 | 10,3(0,118) | 1:4,9 |
| | | | 1:0,70 | | 1:0,97 | | 1:5,1 |

** из расчёта из 0,397 моля NaBH₄ получали 0,24 моль NaB₁₁H₁₄.

Из данных таблицы 14 видно, что γ -MnO₂ обладает средней активностью. Конверсия NaBH₄ до декаборана составляет $\approx 27\%$. Если в процессе окисления B₁₁H₁₄⁻ участвует диоксид марганца, приготовленный первым способом, то конверсия NaBH₄ увеличивается почти на 10% и составляет $\approx 37\%$.

Выход декаборана увеличивается ещё больше, когда в реакцию вступает 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 достигает 43%. Но самые высокие результаты показал регенерированный MnO₂ (конверсия 46%) (табл. 15). Такой диоксид марганца получают, используя не новую порцию товарного γ -MnO₂, а отработанный на стадии окисления водный слой, содержащий ионы двухвалентного Mn²⁺ как продукт восстановления Mn⁴⁺ в реакции с B₁₁H₁₄⁻. Причём идёт наращивание выхода декаборана при многократном использовании водной фазы при любом порядке смешивания компонентов. Необходимо отметить, что в этом случае хороший выход целевого продукта получается и без регенерации MnO₂ (пункты 6,7,9,10 табл. 15), что говорит о взятом не менее, чем тройном избытке окислителя и о его активности.

Но если изначально приготовить окислитель в 3 раза меньшем количестве, то выход декаборана резко уменьшается (пункт 11 табл. 15). Следовательно, MnO₂ в окислительно-восстановительной реакции должен находиться в избытке. Сравнивая расход MnO₂, обладающего различной активностью (табл. 14) в реакции окисления B₁₁H₁₄⁻, видно, что для достижения максимально возможного выхода целевого продукта менее активного электролитического MnO₂ требуется больше (на 1 моль B₁₁H₁₄⁻ - 12 моль γ -MnO₂), чем активного аморфного (на 1 моль B₁₁H₁₄⁻ - 5 моль δ -MnO₂). Что касается выделения водорода, то при возрастании активности MnO₂ его объём уменьшается с 2,1 моль для электролитического γ -MnO₂ до 0,9 моль для аморфного δ -MnO₂ в расчёте на 1 моль B₁₁H₁₄⁻.

Таблица 15 – Сравнительные данные по конверсии NaBH_4 до $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ и по соотношениям декаборана, расхода окислителя к исходной $\{\text{NB}_{11}\text{H}_{14}\}$ в окислительно-восстановительной реакции между $\{\text{NB}_{11}\text{H}_{14}\}^{***}$ и регенерированным MnO_2

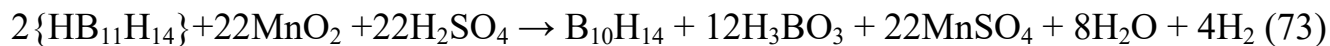
| № | Способ приготовления MnO_2 | Выход $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, г(моль) | Конверсия NaBH_4 , % | $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$: $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ моль:моль |
|----|--|--|-------------------------------|---|
| 1 | MnO_2 ($\text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4$) | 1.72(0,0141) | 35,3 | 1:0,59 |
| 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 №5 без KMnO_4 | 2.22(0,0182) | 45,8 | 1:0,76 |
| 7 | Водный раствор после окисления №6 без KMnO_4 | 1.94(0,0159) | 40,0 | 1:0,66 |
| 8 | MnO_2 ($\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4$) | 2.00(0,0164) | 41,3 | 1:0,72 |
| 9 | Водный раствор после окисления №1 без KMnO_4 | 2.13(0,0174) | 43,9 | 1:0,73 |
| 10 | Водный раствор после окисления №2 без KMnO_4 | 2.01(0,0165) | 41,4 | 1:0,69 |
| 11 | MnO_2 (10г KMnO_4 + 17.7г $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) | 0.65(0,0053) | 13,4 | 1:0,22 |

*** соотношение MnO_2 к $\text{NB}_{11}\text{H}_{14}$ составляло 6,5 моль/моль.

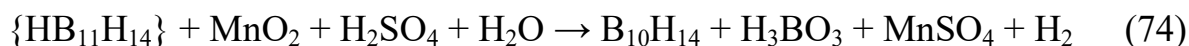
Но самым принципиальным выводом из экспериментальных данных, представленных в таблицах 14, 15, являются полученные соотношения исходного $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ и конечного продукта – декаборана. Если для $\gamma\text{-MnO}_2$ это соотношение равно 1:0.45, то для наиболее активной полиморфной 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 будут выглядеть следующим образом:

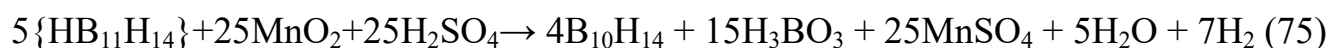
для γ - MnO_2



для δ - MnO_2



Мы предположили, что эти две реакции идут одновременно, но с использованием различных форм MnO_2 скорости реакций меняются. Так в присутствии активной формы δ - MnO_2 реакция, описанная уравнением (74), идет быстрее. Если предположить, что скорость реакции (74) в 3 раза выше, чем скорость реакции (73), то суммарное уравнение реакции принимает вид (75), а вышеназванные соотношения будут выглядеть следующим образом:



$$\text{B}_{11}\text{H}_{14}^- : \text{MnO}_2 = 1:5$$

$$\text{B}_{11}\text{H}_{14}^- : \text{B}_{10}\text{H}_{14} = 1:0.8$$

$$\text{B}_{11}\text{H}_{14}^- : \text{H}_2 = 1:1.2$$

Полученные нами экспериментальные соотношения исходных и конечных продуктов в окислительно-восстановительной реакции между $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ и MnO_2 дали возможность скорректировать ранее предложенные стехиометрические коэффициенты этой реакции, составленные нами на основании экспериментальных данных и предложенное уравнение (75) наиболее полно отображает процесс окисления $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ диоксидом марганца.

С учётом этого, данные, приведённые в таблице 9 с практическими выходами $100 \div 112,5$ % на самом деле превращаются в практические выхода $50 \div 56,3$ %.

Органический окислитель

Используемый в процессе MnO_2 хоть и позволял получать $\text{B}_{10}\text{H}_{14}^-$ с высоким выходом, но этот процесс обладает целым рядом недостатков, ограничивающих его применение, особенно при масштабировании процесса и создании производства:

1. Для приготовления активной формы $\delta\text{-MnO}_2$ требовалась постоянная регенерация отработанного MnSO_4 с созданием отдельного технологического узла. С учётом того, что при регенерации количество MnO_2 будет постоянно увеличиваться, то возникает проблема его утилизации;
2. Сложность разделения реакционной массы;
3. Гетерофазность системы;
4. Накопление твёрдых отходов 1 класса опасности

В ходе проведенных исследований нами было совершено инновационное открытие, которое заключалось в том, что органические соединения, содержащие карбонильную группу (кетоны и альдегиды), такие как ацетон, бензальдегид, метилэтилкетон, ацетилацетон, формальдегид и др. способны окислять ион $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ до декаборана с образованием соответствующих спиртов [99].

Анализируя теорию эксперимента с этой группой органических соединений, открылась перспектива не только использовать толуол в качестве экстрагента декаборана, но и проводить окислительно-восстановительную реакцию в присутствии соли NaBr , которую необходимо было удалять в случае окисления $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ неорганическими окислителями. Данные факты явились решающим фактором для отработки способа получения декаборана с использованием альдегидов и кетонов. В таблице 16 представлены результаты окисления $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ различными альдегидами и кетонами.

Таблица 16 – Сравнительный анализ влияния различных окислителей на выход декаборана

| Окислитель – формула | Состав реакционного раствора | | | | Время окисления, мин | Выход декаборана, г |
|--|------------------------------|---------------|--|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | H ₂ O, мл | Толуол, мл | H ₂ SO ₄ конц., мл | Количество окислителя, г | | |
| CH ₂ O | 100 | 40 | 35 | 7,6 | 90 | 2,1 |
| | 100 | 40 | 35 | 4,6 | 105 | 1,8 |
| | 100 | 40 | 35 | 5,0 | 120 | 2,1 |
| C ₆ H ₅ CHO | 100 | 40 | 35 | 20 | 100 | 0,5 |
| | 100 | 40 | 20 | 7,0 | 50 | 1,5 |
| (CH ₃) ₂ CO | 100 | 40 | 35 | 7,0 | 100 | 2,4 |
| | 100 | 40 | 25 | 7,0 | 85 | 2,2 |
| | 100 | 40 | 30 | 7,0 | 80 | 2,3 |
| CH ₃ COCH ₂ COCH ₃ | 200 | 40 | 35 | 18,6 | 110 | 1,4 |
| Цикло- C ₆ H ₁₀ O | 100 | 40 | 20 | 5,4 | 15 | 1,4 |
| Цикло- 1,4 C ₆ H ₈ O ₂ | 100 | 40 | 20 | 9,9 | 185 | 1,7 |

В ходе экспериментов было установлено, что в случае формальдегида и циклогександиона наблюдается хороший выход, 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 является бензиловый спирт, который практически не растворим в воде (0,4% в 100г H₂O), но хорошо растворим в толуоле, где реагирует с декабораном, разрушая его. При окислении ацетилацетоном и циклогексаноном продукт получается «влажным» и отмыть его не удастся.

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что лучшие результаты получены при использовании в качестве окислителя ацетона.

Но при отработке процесса окисления ундекабората натрия с использованием ацетона выход декаборана в расчете по уравнению (68) стал также превышать 100% (табл. 9), что ещё раз подтвердило правильность нашей гипотезы относительно предложенной нами новой стехиометрии, то есть для

образования одной молекулы декаборана требуется меньше, чем 2 молекулы ундекабората натрия.

С учётом проведенных исследований в реакцию с ацетоном вступает не ундекаборат натрия, а его кислый аналог – «ундекаборная» кислота и окислительно-восстановительное уравнение реакции принимает вид:



Согласно этому уравнению (76), для образования одного моля декаборана требуется один моль ундекабората натрия и при этом выделяется один моль водорода, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Необходимо отметить, что полученный таким образом декаборан вне зависимости от выбранного окислителя, имеющего в своём составе карбонильную группу, всегда содержит однотипную борную примесь в количестве от 3 до 5% (ЯМР спектр представлен на рис.8). Выделить эту примесь можно, обрабатывая полученный толуольный раствор декаборана диметиланилином при нагревании. Декаборан образует с ДМА нерастворимый комплекс по реакции (77).



Осадок отфильтровывается, а из фильтрата, содержащего примесь, отгоняется растворитель. Осадок высушивается при остаточном давлении 3-5 мм.рт.ст. По полученным $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР спектрам осадок был идентифицирован как декаборан с алкоксизамещенной группой у 5-го атома бора (5-AlkO- $B_{10}H_{13}$)[100]. На рисунке 11 приведен $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР спектр примеси декаборана, полученной при взаимодействии $B_{11}H_{14}^-$ с ацетоном. Он содержит 9 сигналов δ , м.д.: 21.9(s,1B), 13.1(d,1B), 10.6(d,1B), 3.2(d,1B), -3.6(d,1B), -6.9(d,1B), -11.4(d,1B), -38.5(d, 2B), которые соответствуют химическим сдвигам атомов бора декаборана с заместителем у пятого атома бора 5-R $B_{10}H_{13}$ (соотношение 1:1:1:1:1:1:1:1:2).

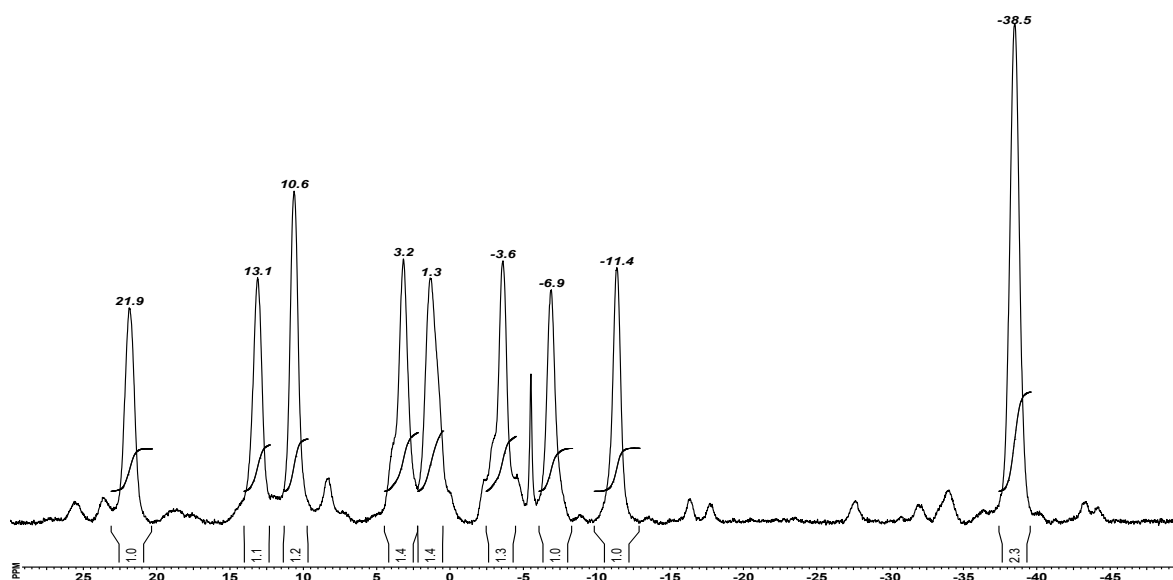


Рисунок 11 – ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ спектр борной примеси типа 5-RB $_{10}\text{H}_{13}$

При взаимодействии $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ с другими кетонами и альдегидами образующиеся примеси отличались только ПМР спектрами. Тот факт, что образованная примесь не взаимодействует с ДМА, позволили сделать вывод, что при последующем получении карборанов можно использовать декаборан, полученный с применением ацетона, не подвергая его очистке от примеси. Однако в случае необходимости получения декаборана с чистотой 98% и выше, его подвергают перекристаллизации из гексана.

Разработка оптимальной технологии получения декаборана с использованием в качестве окислителя $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ ацетона

Работа в этом направлении состояла в выборе оптимальных условий: количество реагентов, их концентрация, температура и время синтеза.

Вода играет важную роль в окислительно-восстановительной реакции, являясь растворителем и в то же время реагентом. Её объём определяет количество борной кислоты, образованной вследствие, во-первых, разложения борводородных примесей ($\text{NaB}_9\text{H}_{14}$, NaBH_4 , B_3H_8 и других) на стадии приготовления кислого раствора $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$, и, во-вторых, как побочный продукт на стадии окисления $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ до декаборана. В кислой среде и концентрированном растворе соли растворимость H_3BO_3 понижается. Кроме того, органические

растворители (диглим, ацетон, изопропиловый спирт), которые присутствуют в водном растворе в процессе, способствуют выпадению осадка – H_3BO_3 . Поэтому в опытах варьировалось не только количество воды и H_2SO_4 , но и значительное внимание уделялось концентрации серной кислоты (табл.17).

Таблица 17 – Зависимость выхода декаборана от концентрации кислоты из расчёта на 15 г $NaBH_4$

| № | H_2O | H_2SO_4 | | $B_{10}H_{14}$ | | NaBr | Осадок |
|----|--------|-----------|------|----------------|-------|------|--------|
| | | г | % | г | % | | |
| 1 | 150 | 35 | 30,0 | 1,90 | 43,18 | - | |
| 2 | 150 | 45 | 35,6 | 2,24 | 50,91 | - | |
| 3 | 150 | 60 | 42,4 | 2,31 | 52,50 | - | |
| 4 | 150 | 45 | 35,6 | 2,26 | 51,36 | + | + |
| 5 | 150 | 60 | 42,4 | 2,34 | 53,18 | + | |
| 6 | 100 | 10 | 9,8 | 0,68 | 15,45 | - | |
| 7 | 100 | 20 | 26,9 | 1,58 | 35,9 | - | |
| 8 | 100 | 35 | 39,2 | 2,32 | 52,73 | - | |
| 9 | 100 | 45 | 45,3 | 2,25 | 51,14 | - | + |
| 10 | 100 | 30 | 35,6 | 2,23 | 50,68 | + | |
| 11 | 100 | 35 | 39,2 | 2,35 | 53,4 | + | |
| 12 | 100 | 45 | 45,3 | 2,28 | 51,82 | + | + |
| 13 | 90 | 30 | 38 | 2,26 | 51,36 | + | + |
| 14 | 90 | 35 | 41,7 | 2,19 | 49,77 | + | + |

Эксперименты показали, что чем меньше концентрация H_2SO_4 в растворе, тем меньше выход декаборана. Это объясняется, по-видимому, тем, что более кислый и насыщенный солями ($NaBr$, Na_2SO_4) и H_3BO_3 водный раствор способствует выводу образующегося декаборана из зоны реакции и облегчает задачу экстрагента (толуола) в экстракции целевого продукта. Концентрация кислоты в растворе варьировалась от 39 до 42%. Выше этого предела происходит выпадение осадка – H_3BO_3 , что затрудняет ведение процесса и снижает выход декаборана.

Наблюдается зависимость выхода декаборана и от количества кислого раствора, взятого в реакцию. Эксперименты, проведенные с $NaB_{11}H_{14}$ (полученным из 15 г $NaBH_4$) показали, что объёма водных растворов, состоящий из 90 мл воды и 30-35 мл серной кислоты, не хватает для растворения осадков, образующихся на последних двух стадиях процесса. Лучшие результаты получились при

использовании 39-42% водного раствора H_2SO_4 , приготовленного из 150 мл воды и 60 мл серной кислоты или 100 мл воды и 35 мл серной кислоты. Следовательно, оптимальное количество H_2O и H_2SO_4 составляет 100 мл и 35 мл соответственно в пересчёте на 15 г исходного $NaBH_4$.

При разработке процесса получения декаборана наши дальнейшие усилия были направлены на поиск оптимальных условий для экстракции толуолом целевого продукта из водного раствора декаборана, образующегося в результате реакции окисления. Логично было бы предположить, что чем больше толуола присутствует в реакционной массе, тем лучше происходит экстракция, однако в толуол переходит и диглим, и ацетон.

Изопропиловый спирт и ацетон разлагают декаборан, а диглим, высвободившийся из диглимата ундекабората натрия в процессе окисления, способен образовывать комплекс с декабораном, который до конца не отмывается водой при 7 – 8 – кратных промывках. И даже после очистки сублимацией в спектрах ПМР декаборана отмечается наличие диглима. Правда, такие количества примеси диглима не могут оказывать какого-либо существенного влияния на синтез карборанов, для получения которых декаборан служит исходным реагентом. Кроме того, как было отмечено ранее, диглим является промоутером гидролиза декаборана.

Для количественного определения в органическом слое ацетона, толуола и диглима была приготовлена смесь, состоящая из 6 мл ацетона и 7 мл диглима и 50 мл толуола, к которой затем добавлено 50 мл воды и 11 мл серной кислоты. После расслоения смеси органический слой подвергался анализу на газо-жидкостном хроматографе (до добавления воды с кислотой и после). Оказалось, что только 30% взятого диглима находится в толуоле, а основная его часть находится в воде, тогда как ацетон распределился между водой и толуолом практически поровну. Результаты анализа представлены в таблице 18.

Таблица 18 - Состав смеси: диглим, ацетон, толуол, вода, серная кислота

| Компонент смеси | Диглим | Ацетон | Толуол |
|--|------------------------|------------------------|--------|
| Состав исходной смеси: диглим, ацетон, толуол, г | 6,6 | 9,5 | 43,3 |
| Содержание в толуольном слое, г (после добавления воды и кислоты) | 2,0 ($\approx 30\%$) | 4,8 ($\approx 50\%$) | 41,3 |

Таким образом, при определении объемов используемого толуола должно быть подобрано 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 19.

Таблица 19 – Зависимость выхода декаборана от соотношения вода - толуол

| | | | | | | | |
|-------------------------------------|---------|---------|-------|---------|---------|---------|---------|
| NaBr, г | 35 | 35 | 35 | - | - | - | - |
| H ₂ 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 ₁₀ H ₁₄ , 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 объёмное соотношение вода – толуол 2,5 : 1, что соответствует содержанию 40 мл толуола в 100 мл воды в пересчёте на 15 г NaBH₄.

Оптимизация количества ацетона

Использование ацетона и других кетонов и альдегидов в синтезе декаборана изначально выглядело весьма проблематичным вследствие их высокой агрессивности по отношению к декаборану. Декаборан разлагается под действием ацетона с выделением водорода до борной кислоты. Наша задача состояла в том, чтобы подобрать такие условия окисления NaB₁₁H₁₄, при которых контакт образовавшегося декаборана с ацетоном, а также с продуктом его восстановления - изопропиловым спиртом свести к минимуму. Ведущую роль в этом, безусловно, играет толуол, являющийся экстрагентом декаборана из кислого водного раствора. Но и от количества окислителя зависит выход целевого продукта. В силу малой

концентрации $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ в исходной смеси окислитель приходится брать с большим избытком (2-3 кратный) по отношению к теоретическому, вычисленному по уравнению (76), чтобы реакция прошла до конца.

Причём для окисления $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ в присутствии NaBr ацетона требуется больше, так как его часть, по-видимому, расходуется на побочные продукты (табл. 20).

Таблица 20 – Зависимость необходимого количества окислителя от присутствия NaBr

| № | H_2O , мл | H_2SO_4 , мл | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, г | NaBr | $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ | |
|---|---------------------------|------------------------------|------------------------------------|---------------|------------------------------|-------|
| | | | | | 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 |

По окончании реакции избыток ацетона распределяется между водным и толуольным слоем. При выбранном соотношении вода-толуол (1:1,25) основное количество ацетона переходит в водный раствор. Толуольный раствор после завершения процесса окисления необходимо быстро промыть водой, а затем отогнать остатки ацетона под вакуумом.

Таким образом, для окисления $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$, полученного из 15 г NaBH_4 без удаления NaBr , требуется 6-7 г ацетона.

Зависимость выхода декаборана от продолжительности процесса окисления

Необходимо было также исследовать зависимость выхода декаборана от времени проведения процесса окисления. В ходе изучения процесса окисления промежуточной соли время реакции варьировалось в пределах 30 – 160 минут. Выявлено, что в течение 30 минут образуются незначительные количества декаборана, а при увеличении времени контакта выше 120 минут происходит

разложение образующегося декаборана ацетоном, находящимся в избытке в реакционной массе. Наиболее результативный интервал проведения процесса окисления ундекабората натрия находится в пределах 90 – 115 минут (рис.12).

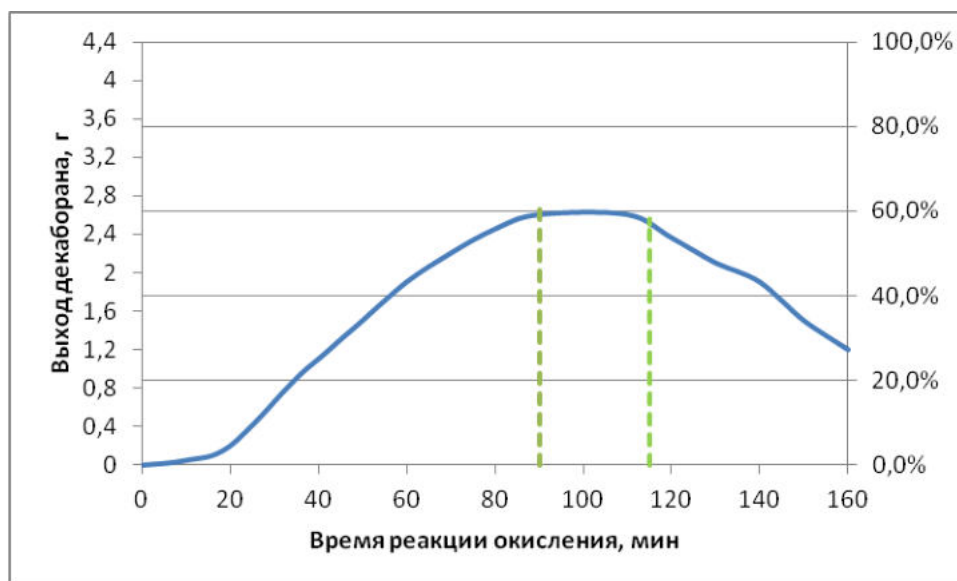


Рисунок 12 – График зависимости выхода декаборана от времени проведения процесса

Контролировать полноту прохождения реакции можно было и по расходу промежуточного слоя. На рисунке 13 видно, что первые 15-20 минут объём промежуточного слоя не изменяется. Это объясняется недостатком количества ацетона в реакционной массе. После подачи 30-35% от общей массы окислителя количество промежуточного слоя начинает быстро уменьшаться и исчезает примерно через час. При этом выход декаборана не достигает своего максимума, так как часть $V_{11}N_{14}$ постепенно переходит в толуол вслед за высвобождающимся диглимом. Необходимо ещё некоторое время продолжать реакцию после исчезновения промежуточного слоя.

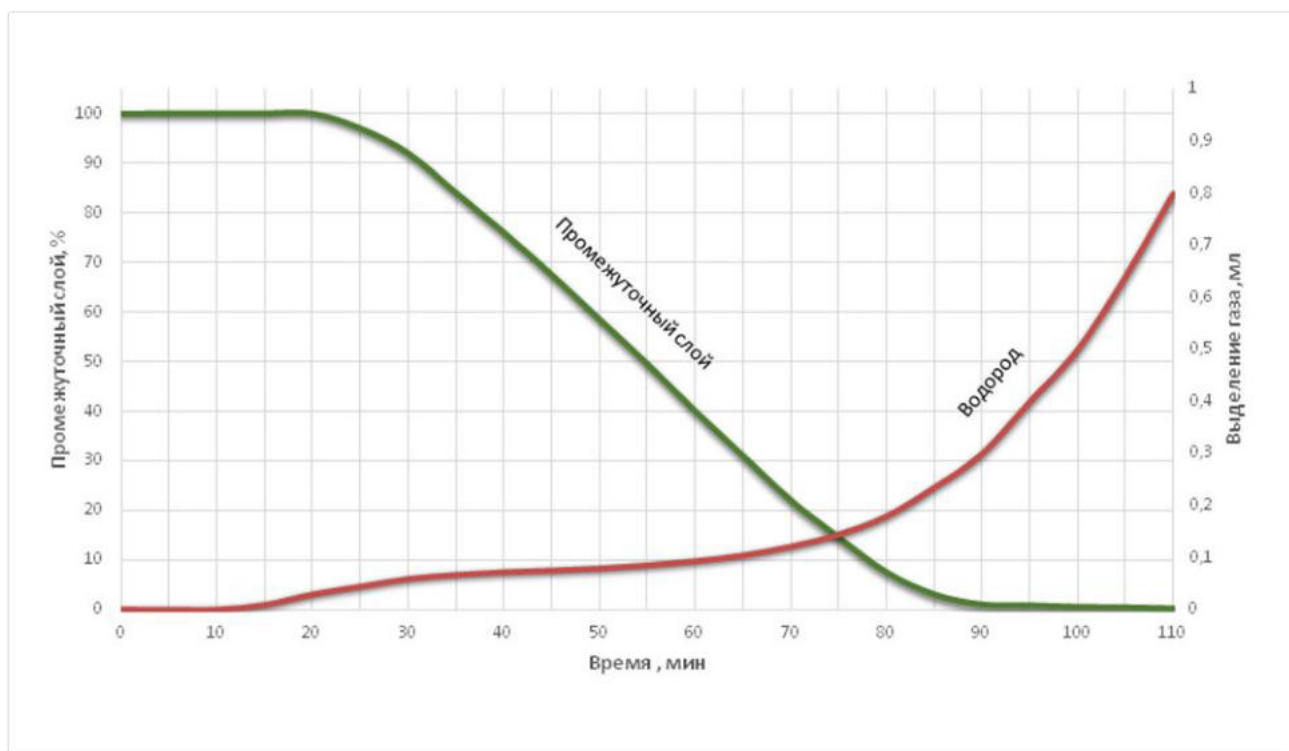


Рисунок 13 – Зависимость объема промежуточного слоя и скорости газовой выделении от времени

Ещё одним показателем, по которому можно контролировать ход процесса, является скорость выделения водорода. Зависимость выделения газа от времени прохождения реакции представлена на рисунке 13.

Из рисунка 13 видно, что в первые 15-20 минут выделения газа практически не происходит, промежуточный слой не расходуется и идёт накопление необходимой для начала реакции концентрации ацетона. Далее в течение часа идёт незначительное нарастание скорости газовой выделении, а затем она резко увеличивается. Это говорит о том, что началось активное разложение декаборана. Необходимо заканчивать реакцию - разделять слои и отмывать толуольный раствор декаборана водой от ацетона, изопропилового спирта, кислоты и диглима.

Учитывая полученные экспериментальные данные, и с целью сокращения времени ведения процесса целесообразно сначала одновременно вводить в реакционную массу 30-35% ацетона, а оставшееся количество окислителя равномерно дозировать в течение 70-90 минут.

Зависимости выхода декаборана от температуры процесса окисления

Реакция окисления $B_{11}H_{14}^-$ 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. При комнатных температурах реакция идёт, но для полного её прохождения требуется больше времени, что приводит к разложению образующегося декаборана. Результаты эксперимента представлены на рис.14.

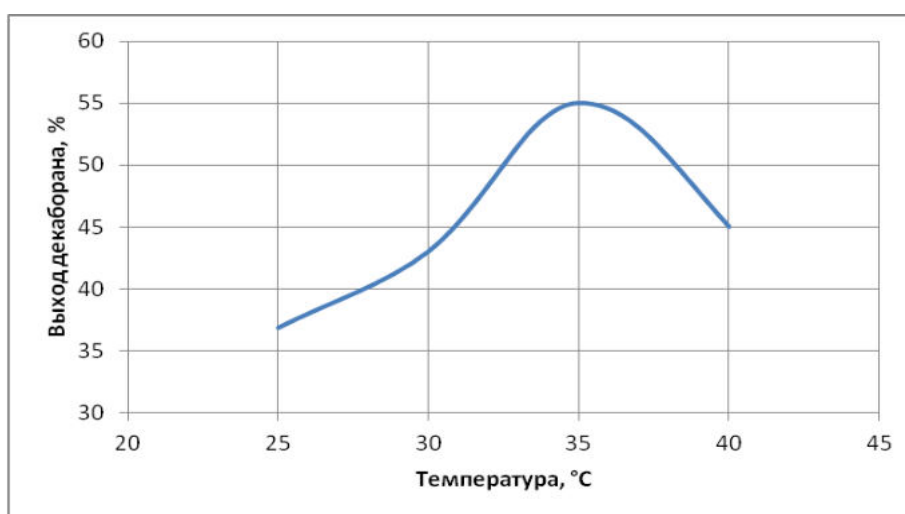


Рисунок 14 – Зависимость выхода декаборана от температуры реакции окисления

Следует отметить, что окислительно-восстановительная реакция между $B_{11}H_{14}^-$ и ацетоном является экзотермической, поэтому необходимо предусмотреть охлаждение реактора на это стадии.

4.2 Оптимальные условия ведения процесса

Таким образом, в ходе разработки высокоэффективного способа получения декаборана из $NaBH_4$ и галоидных алкилов удалось повысить выход целевого продукта на 25% по сравнению с ранее известными литературными данными и выработать следующие рекомендации по условиям проведения синтеза декаборана:

1. Реакцию поликонденсации боргидрида натрия лучше всего проводить с 1-бромбутаном, взятым с 30% избытком;

2. Температура синтеза ундекабората натрия должна быть в интервале 95-100°C;
3. Оптимальный способ замены растворителя – вакуумная отгонка диглима;
4. Необходимо выделение из технологического процесса отдельной стадии – стадии приготовления кислого водного раствора $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ без предварительной фильтрации диглимого раствора тетрадекагидроундекабората натрия от NaBr (оптимальные загрузки реагентов из расчёта на 15 г NaBH_4 : H_2O -100 мл, H_2SO_4 -35-40 мл, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ – 40 мл);
5. Оптимальные условия проведения стадии окисления $\{\text{NB}_{11}\text{H}_{14}\}$ (температура процесса 35°C, дробная подача окислителя, продолжительность процесса – 70-90 мин);
6. Оперативное удаление избытка ацетона, изопропилового спирта и азеотропов из толуольного раствора декаборана методом промывки готового продукта чистой водой и вакуумной отгонки азеотропов.

Предложенный способ получения декаборана, исключаящий необходимость отделения образующегося на первой стадии осадка NaBr , делает возможным проведение всех стадий процесса в одном аппарате.

Отработанная технология получения толуольного раствора декаборана позволила масштабировать процесс сначала с 2-х литровой колбы до 4-х литрового стеклянного обогреваемого реактора с нижним сливом (рис.15), а затем и до пилотной 10-ти литровой стеклянной установки марки BuchiGlassUster (рис. 16).



Рисунок 15 – Реакторы для синтеза толуольного раствора декаборана различного объёма (слева- объём 2 литра, справа – 4 литра).

В таблице 21 представлены экспериментальные данные, полученные при работе на пилотной стеклянной установке.

Таблица 21 – Сводные данные синтезов декаборана, проведенных на пилотной 10-ти литровой установке

| Галоидный алкил | C ₅ H ₁₁ Br | C ₅ H ₁₁ Br | C ₄ H ₉ Br | C ₄ H ₉ Br | C ₄ H ₉ Br | C ₄ H ₉ Br | C ₄ H ₉ Br |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| T _{реакции} поликонденсации NaBH ₄ , °C | 106 | 105 | 100 | 100 | 100 | 101 | 101 |
| H ₂ , выделив. при приготовлении кислого раствора, л | 96,9 | 104 | 149 | 134,5 | 161,2 | 168 | 91,6 |
| Кол-во ацетона, мл | 450 | 300 | 150 | 350 | 350 | 350 | 244 |
| Время реакции окисления, мин | 90 | 85 | 120 | 65 | 80 | 85 | 100 |
| H ₂ , выделив. при реакции окисления, л | 13,6 | 14,1 | - | 19,1 | 30,6 | 23,2 | 24,3 |
| Выход декаборана, % | 56,4 | 56,14 | 46,9 | 57,4 | 52,7 | 59,6 | 56,1 |
| Чистота декаборана, % | 92 | 93,8 | 93,7 | 94,3 | 93,37 | 95 | 92,7 |

В таблице 21 не представлены загрузки реагентов, количество которых оставалось неизменным. Для проведения каждого синтеза использовалось 600г боргидрида натрия, 4 л диглима и 4 л воды.

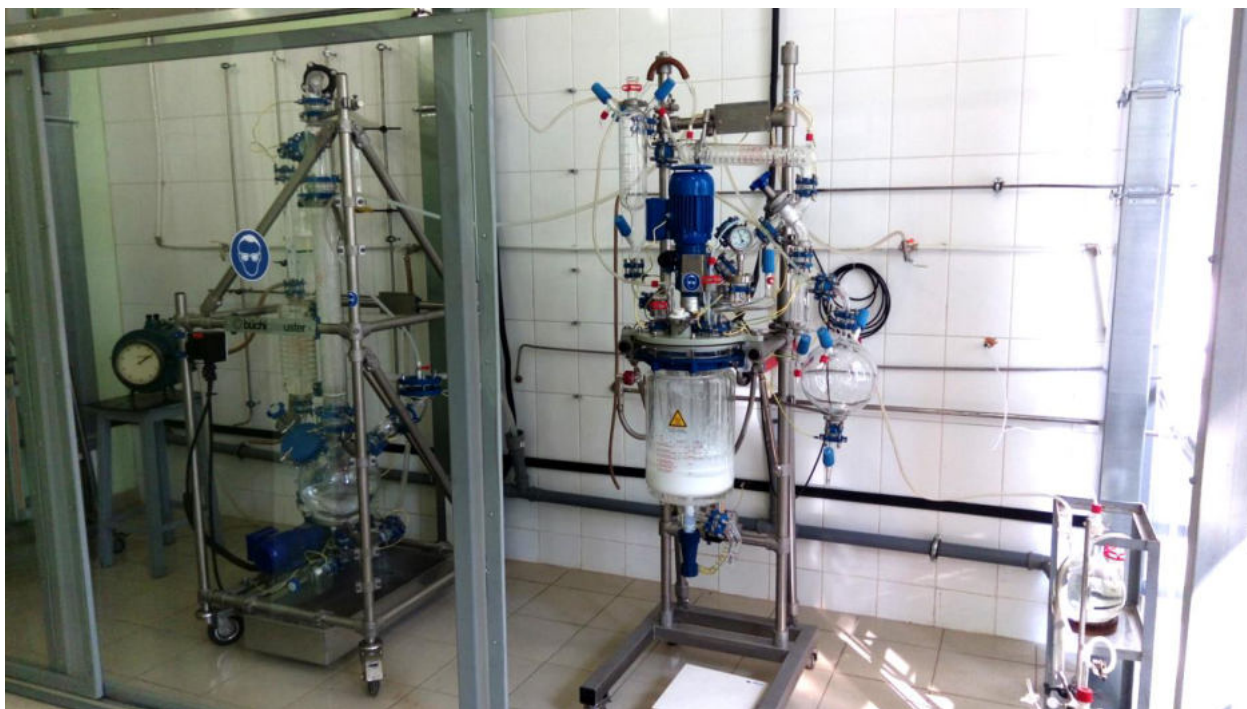


Рисунок 16 – Стекло́нная установка BuchiGlassUster для синтеза толуольного раствора декаборана общим объёмом 10 литров

На основании проведенных исследований нами был подробно изучен процесс синтеза декаборана из боргидрида натрия и бромбутана в среде диглима. Предложен новый, высокоэффективный способ окисления ундекабората натрия ацетоном. Изучено влияние различных факторов на процесс протекания синтеза, установлены оптимальные соотношения реагентов.

Полученные данные в ходе выполнения данной работы легли в основу 2-х научных статей [101,102] и 1-го патента [99]. А практическое воплощение предложенной технологии завершилось созданием и введением в эксплуатацию опытной установки (Приложение А) по получению толуольного раствора декаборана с эмалированным реактором объёмом $V=216$ л (рис. 17).

После отработки процесса на опытной установке и вывода её на рабочий режим был отмечен рост показателей выхода декаборана (таблица 22) до 61%.

Нами разработан полный комплект технологической документации [103,104]. На выпускаемый в двух различных формах целевой продукт (толуольный раствор и сухой продукт) оформлены и введены в действие технические условия [105,106].



Рисунок 17 – Опытная установка по получению толуольного раствора декаборана с реактором объёмом 216 литров

Таблица 22 – Сводные данные процесса получения декаборана на опытной установке V=216л из расчёта на 10 кг NaBH₄

| № | Стадия получения диглимого раствора ундекабората натрия | | Стадия приготовления кислого водного раствора NaB ₁₁ H ₁₄ и стадия его окисления | | Толуольный раствор декаборана, г | Выход декаборана в пересчет на сухой продукт, г | Выход декаборана, % |
|----|---|----------------|--|-----------------------------|----------------------------------|---|---------------------|
| | время реакции, час | объём газов, л | время реакции окисления, мин | суммарный объём водорода, л | | | |
| 1 | 10 | 20643 | 105 | 2481 | 11138,4 | 1743 | 59,3 |
| 2 | 9,16 | – | 105 | 2263 | 10995,6 | 1783,2 | 60,7 |
| 3 | 9,16 | 16628 | 105 | 2512 | 10485,5 | 1767 | 60,1 |
| 4 | 9,16 | 16847 | 105 | 2393 | 11671,8 | 1758,9 | 59,8 |
| 5 | 9,16 | 16674 | 105 | 2750 | 11381 | 1713,1 | 58,3 |
| 6 | 9,16 | 17350 | 105 | 2461 | 11882,7 | 1759,3 | 59,9 |
| 7 | 9,16 | 16483 | 105 | 2464 | 12007,4 | 1757,6 | 59,8 |
| 8 | 9,16 | – | 83 | 2458 | 12124,4 | 1767,8 | 60,2 |
| 9 | 9,16 | 16163 | 85 | 2343 | 11264,4 | 1772,5 | 60,3 |
| 10 | 9,16 | – | 83 | 1967 | 11639,8 | 1648,6 | 56,1 |
| 11 | 9,16 | 16731 | 85 | 2618 | 11697,9 | 1755 | 59,7 |
| 12 | 9,16 | 16139 | 85 | 2439 | 11453,4 | 1768,1 | 60,2 |
| 13 | 9,16 | 16466 | 85 | 2493 | 11105,2 | 1771,5 | 60,3 |
| 14 | 9,16 | 16623 | 85 | 2472 | 11230,2 | 1775,4 | 60,4 |
| 15 | 9,16 | 16663 | 85 | 2457 | 11165,5 | 1789,6 | 60,9 |
| 16 | 9,16 | 17058 | 85 | 2602 | 12208 | 1792,1 | 61,0 |
| 17 | 9,16 | 16836 | 83 | 2373 | 11574,5 | 1759,8 | 59,9 |
| 18 | 9,16 | 16860 | 90 | 2622 | 9,92 | 1754,4 | 59,7 |

5. Описание технологического процесса

Описание технологического процесса синтеза толуольного раствора декаборана приведено в соответствии с блок – схемой (рис. 18) на опытной установке с основным реактором объёмом 216 литров.

Опытная установка состоит из 2-х реакторов, 7-ми мерников-сборников, 2-х гидролизёров, 1-ой низкотемпературной ловушки, 1-го газового скруббера и 4-х угольных колонок. Все аппараты соединены между собой трубопроводами в соответствии с технологической схемой и выполнены из коррозионностойких материалов. Основной реактор предназначен для синтеза толуольного раствора декаборана, вспомогательный – для приготовления раствора серной кислоты. Мерники – сборники выполняют роль хранения и сбора сырья, возвратных продуктов, отходов.

Процесс синтеза ундекабората натрия – периодический, его осуществляют путем взаимодействия боргидрида натрия с 1-бромбутаном в среде диглима при температуре 100 –101°С в течение 8 часов, в результате которого образуется суспензия из бромистого натрия и ундекабората натрия в диглиме.

После завершения синтеза ундекабората натрия из полученной реакционной смеси пофракционно отгоняется диглим и остатки непрореагировавшего на первой стадии процесса 1-бромбутана.

Отогнанные фракции №1 и №2 анализируются на содержание в них диглима, 1-бромбутана и идут в рецикл.

По окончании стадии отгонки растворителя в реактор с диглимом ундекабората натрия, бромистым натрием, метаборатом натрия и остатками боргидрида натрия подается толуол и свежеприготовленный водный раствор серной кислоты. В результате чего происходит деструкция борных примесей, остатков боргидрида натрия, растворение бромида натрия и выделение диглимата тетрадекагидроундекабората натрия в виде отдельного слоя, помимо толуольного и кислого водного.

В подготовленную таким образом реакционную смесь в течении 1,5 ч дозируется окислитель. После подачи ацетона реакционную смесь выдерживают

5-7 минут для её расслоения, а затем декантируют в сливной куб отработанный кислый водный раствор. Оставшийся в реакторе толуольный раствор декаборана промывают чистой водой до нейтрального pH, а после отгоняют азеотропную смесь. Сильноразбавленный толуольный раствор продукта концентрируют до 20% масс., а отогнанный толуол возвращают в процесс.

Таким образом, весь процесс осуществляется в одном реакторе без необходимости перетаривания и транспортировки полупродуктов, что значительно сокращает капитальные и амортизационные затраты на оборудование. Дополнительно сведен к минимуму контакт обслуживающего персонала с гидридами бора.

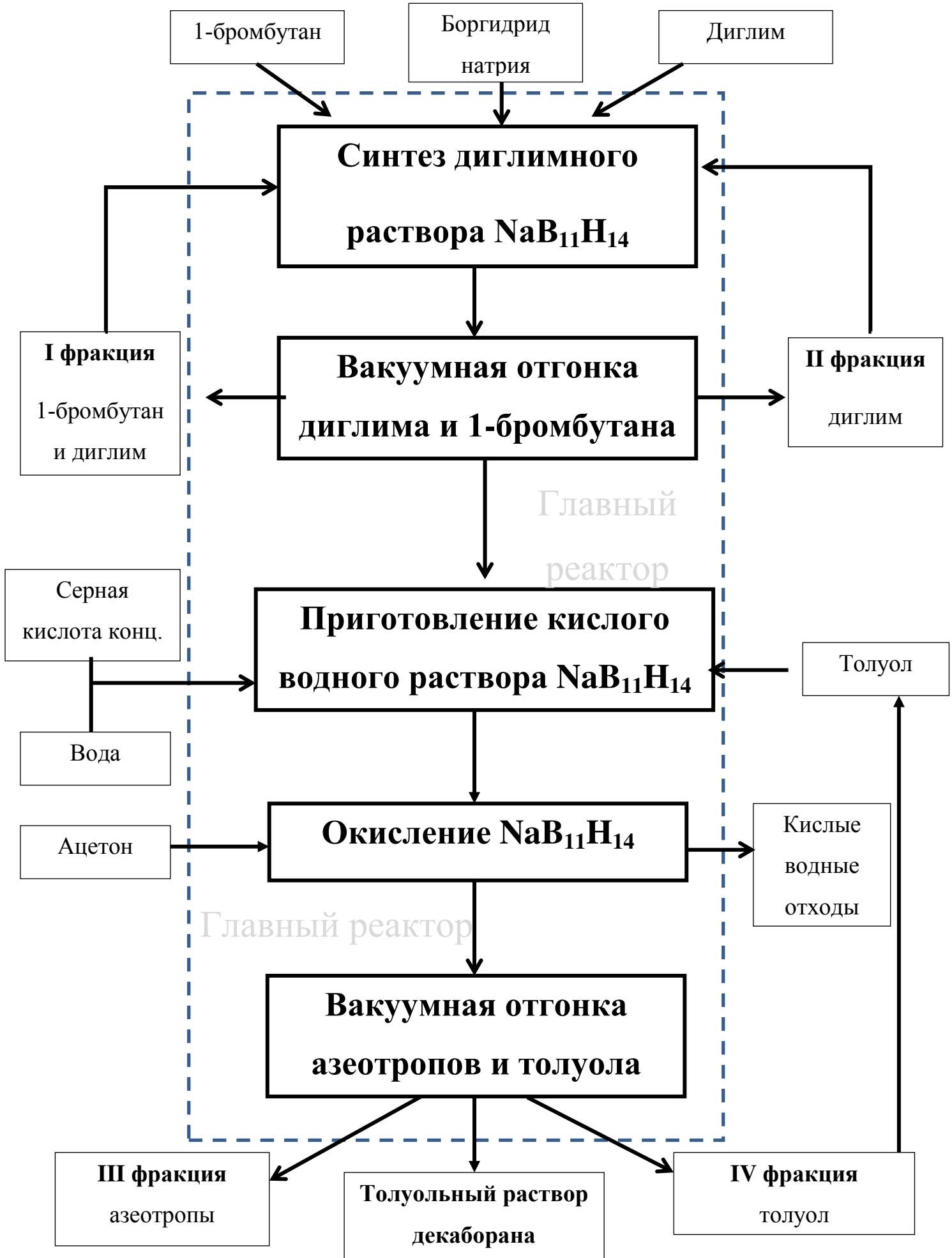


Рисунок 18 – блок схема технологии получения толуольного раствора декаборана

6. 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 тетрадекагидридоундекабората 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.

7. Список литературы

1. Stock, A. Borwasserstoffe. II. Ein neuer Borwasserstoff, B_2H_6 . — Schwefelkohlenstoff-Kühlbad zur Konstanthaltung einer Temperatur von $-112C^\circ$ / A. Stock, K. Friederici // Ber. Deut. Chem. Gesell. — 1913. — Vol. 46, i. 2. — P.1959-1971. DOI: 10.1002/cber.191304602110
2. Stock, A. Borwasserstoffe, VIII.: Zur kenntnis des B_2H_6 und des B_5H_{11} / A. Stock, E. Pohland // Ber. Deut. Chem. Gesell. (A and B Series) — 1926. — Vol. 59, i. 9. — P. 2210-2215. DOI: 10.1002/cber.19260590906
3. Stock, A. Borwasserstoffe, XIV.: Zur kenntnis des B_4H_{10} / A. Stock, E. Wiberg, H. Martini // Ber. Deut. Chem. Gesell. (A and B Series) — 1930. — Vol. 63, i. 10. — P. 2927-2937. DOI: 10.1002/cber.19300631039
4. Stock, A. Hydrides of Boron and Silicon/ A. Stock. — N.Y.: Cornell University Press, 1933 — 144 P.
5. Schlesinger, H. I. Recent Developments in the Chemistry of the Boron Hydrides/ H. I. Schlesinger, A. B. Brurg // Chem. Rev. — 1942. — Vol. 31, i. 1. — P. 1-4. DOI: 10.1021/cr60098a001
6. Глушко, В.П. Жидкое топливо для реактивных двигателей: часть 1 / В.П. Глушко. — М. : Академия, центр. тип. им. К. Ворошилова, 1936. — 224 с.
7. Паушкин, Я.М. Химия реактивных топлив/ Я.М. Паушкин. — М.: Наука, 1962. — 192 с.
8. Станко, В.И. Химия декаборана и его производных/ В.И. Станко, Ю.А. Чаковский, В.А. Братцев, Л.И. Захаркин// Успехи химии. — 1965. — Т. 34, № 6. — С. 1011-1039.
9. Patent US4144151A USA, Int. C1. B01J 1/10. Production of $B_{10}H_{14}$ from B_2H_6 at room temperature by lazer induced chemistry using DF lazer [Text] / J.A. Merrit, Pulaski, Tenn; assignee The United States of America as represented by the Secretary of the Army, Washington, D.C. — № 4144151; filed 12.06.1978; published 13.03.1979.
10. Leach, J.B. New, systematic, good yield syntheses of boron hydrides: preparation of tetraborane(10) and pentaborane(11). A practical conversion of

- pentaborane(9) to decaborane(14)/ J.B. Leach, M.A. Toft, F.L. Himpsl, Ghore S.G. // J. Am. Chem. Soc. – 1981. – Vol. 103, i. 4. – P. 988-989. DOI: 10.1021/ja00394a068
11. Toft, M.A. New, systematic syntheses of boron hydrides via hydride ion abstraction reactions: preparation of B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_{11} and $B_{10}H_{14}$ / M.A. Toft, J.B. Leach, F.L. Himpsl, S.G. Shore // J. Inorg. Chem. – 1982. – Vol. 21, i. 5. – P. 1952-1957. DOI: 10.1021/ic00135a048
12. Dunks, G.B. A one-step synthesis of $B_{11}H_{14}^-$ ion from $NaBH_4$ / G.B. Dunks, K.P. Ordonez // J. Inorg. Chem. – 1978. – Vol. 17, i. 6. – P. 1514-1516. DOI: 10.1021/ic50184a025
13. Dunks, G.B. A simplified preparation of $B_{10}H_{14}$ from $NaBH_4$ / G.B. Dunks, K.P. Ordonez // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – Vol. 100, i. 8. – P. 2555-2556. DOI: 10.1021/ja00476a053
14. Dunks, G.B. Simplified synthesis of $B_{10}H_{14}$ from $NaBH_4$ via $B_{11}H_{14}^-$ ion/ G.B. Dunks, K. Barker, E. Hedaya, C. Hefner, K. Palmer-Ordonez, P. Remec // J. Inorg. Chem. – 1981. – Vol. 20, i. 6. – P. 1692-1697. DOI: 10.1021/ic50220a015
15. Pat. GB1488094A United Kingdom, Int. CL. C01B 35/00. Process for the synthesis of decaborane (14) [Text] / G.B., Dunks, K. Palmer-Ordonez; assignee Union Carbide Corp, London. – №1488094; filed 25.01.1974; published 05.10.1977.
16. Pat. US4115521A USA, Int. C1. C01B 35/18. Process for the synthesis of decaborane [Text]/ G.B. Dunks, K. Palmer-Ordonez; assignee Union Carbide Corp, N.Y. – №4115521; filed 05.07.1977; published 19.09.1978.
17. Pat. US4153672A USA, Int. C1. C01B 35/18. Synthesis of tetradecahydrodecaborate (-1) from borohydride ion [Text]/ G.B. Dunks, H.D. Beard; assignee Union Carbide Corp, N.Y. – №4153672; filed 21.07.1978; published 08.05.1979.
18. Pat. US4115520A USA, Int. C1. C01B 35/18. Process for the synthesis of tetradecahydrodecaborate compounds [Text]/ G.B. Dunks., K. Palmer-

- Ordenez; assignee Union Carbide Corp, N.Y. – №4115520; filed 29.07.1977; published 19.09.1978.
19. Schlesinger, H.I. Hydrides of boron. I. an efficient new method of preparing diborane; new reactions for preparing bromo-diborane and the stabler pentaborane, B₅H₉ / H.I. Schlesinger, A.B. Burg // J. Am. Chem. Soc. – 1931. – Vol. 53, i 12. – P. 4321-4332. DOI: 10.1021/ja01363a009
 20. Bell, R.P. The boron hydrides and related compounds/ R.P. Bell, H.J. Emeleus // Quart. Revs. Chemical Society. – 1948. – Vol. 2. – P. 132-151. DOI: 10.1039/QR9480200132
 21. Stock, A. Borwasserstoffe, XII: Zur kenntnis des B₁₀H₁₄/ A. Stock, E. Pohland // Ber. Deut. Chem. Gesell. (A and B Series). – 1929. – Vol. 62, i. 1. – P. 90-99. DOI:10.1002/cber.19290620111
 22. Stone, F.G.A. Chemistry of the boron hydrides/ F.G.A.Stone // Quart. Revs. Chemical Society. – 1955. – Vol. 9, i.2. – P.174-201. DOI: 10.1039/QR9550900174
 23. Finholt, A.E. Lithium Aluminum Hydride, Aluminum Hydride and Lithium Gallium Hydride, and Some of their Applications in Organic and Inorganic Chemistry/ A.E. Finholt, A.C. Bond, H.I. Schlesinger // J. Am. Chem. Soc. – 1947. – Vol. 69, i.5. – P. 1199-1203. DOI: 10.1021/ja01197a061
 24. Schlesinger, H.I. Reactions of Diborane with Alkali Metal Hydrides and Their Addition Compounds. New Syntheses of Borohydrides. Sodium and Potassium Borohydrides/ H.I. Schlesinger, H.C. Brown, H.R. Hoekstra, R.L. Rapp // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75, i.1. – P. 199-204. DOI: 10.1021/ja01097a053
 25. Pat. US2543511A USA, Int. C1. 23-204. Preparation of diborane [Text]/ H.I. Schlesinger, H.C. Brown; assignors to the United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission. – № 2543511; filed 06.05.1946; published 27.02.1951.
 26. Pat. US3108431A USA, Int. C1. 60-35.4. Method of producing thrust for propulsion by combustion a reaction product of LiBH₄ and NH₃ with an oxidizer [Text] / D.L. Armstrong, W.P. Knight; assignors to Aerojet-Genera

- Corporation, Azusa, Calif., a corporation of Ohio. - № 3108431; filed 16.11.1956; published 29.10.1963.
27. Pat. DE950062 (C) DE, Int. klasse C01b. Verfahren zur Herstellung von Lithiumborhydrid/ E. Wiberg, O. Klejnot; zessionare Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt/M. – № 950062; patentanmeldung 05.04.1956; patenterteilung 13.09.1956.
28. Pat. DE947702 (C) DE, Int. klasse C01b. Verfahren zur Herstellung borhaltiger Metallhydride/ V. Stein, R. Joppen; zessionare Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt/M. – №947702; patentanmeldung 23.02.1956; patenterteilung 02.08.1956.
29. Pat. US2545633A USA, Int. C1. 23-14. Preparation of lithium borohydride [Text] / H.I. Schlesinger, H.C Brown; assignors to the United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission. – № 622686; filed 16.10.1945; published 20.03.1951
30. Ashby, E.C. Reactions of complex metal hydrides with borate esters/ E.C. Ashby// J. Organometall. Chem. – 1965. – Vol. 3, i.5. – P. 371-381. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)80190-4
31. Жигач, А.Ф. Химия гидридов / А.Ф. Жигач, Д.С. Стасиневич. – Ленинград: Химия, 1969. – 676 с.
32. Sundermeyer, W. Neues Verfahren zur Darstellung von Silicium- und Borwasserstoffen/ W. Sundermeyer, O. Glemser // Angew. Chem. – 1958. – Vol. 70, i.20. – P. 625-627. DOI: 10.1002/ange.19580702003
33. Clark, R.P. A Preliminary Study of the Kinetics of Pyrolysis of Diborane/ R.P. Clark, R.N. Pease // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73, i.5. – P. 2132-2134. DOI: 10.1021/ja01149a065
34. Dupont, J.A. Interconversion of boranes — I A kinetic study of the conversion of tetraborane-10 to pentaborane-11 / J.A. Dupont, R. Schaeffer // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1960. – Vol. 15, i. 3-4. – P. 310-315. DOI: 10.1016/0022-1902(60)80059-0

35. Bragg, J.K. Kinetics of Pyrolysis of Diborane / J.K. Bragg, L.V. McCarty, F.J. Norton // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – Vol. 73, i. 5. – P. 2134-2140. DOI: 10.1021/ja01149a066
36. Hillman, M. Interaction of boranes. The diborane-pentaborane (9) reaction / M. Hillman, D.J. Mangold, J. H. Norman // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1962. – Vol. 24, i. 12. – P. 1565-1570. DOI: 10.1016/0022-1902(62)80010-4
37. Shapiro, I. The Nature of Boron Hydride Solids / I. Shapiro, R.E. Williams // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – Vol. 81, i. 18. – P. 4787-4790. DOI: 10.1021/ja01527a009
38. Long, L.H. The mechanisms of thermal decomposition of diborane and of interconversion of the boranes: A reinterpretation of the evidence / L.H. Long // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1970. – Vol. 32, i. 4. – P. 1097-1115. DOI: 10.1016/0022-1902(70)80104-X
39. Dobson, J. Boranes. XXVI. Chemistry of octaborane-12 and preparation of octaborane-14 / J. Dobson, R. Shaeffer // *J. Inorg. Chem.* – 1968. – Vol. 7, i. 3. – P. 402-408. DOI: 10.1021/ic50061a002
40. Maruca, R.E. Boranes. XXVI. Preparation of boron and deuterium isotopically substituted n-nonaborane-15 and decaborane-14 / R.E. Maruca, J. D. Odom, R. Shaeffer // *J. Inorg. Chem.* – 1968. – Vol. 7, i. 3. – P. 412-418. DOI: 10.1021/ic50061a004
41. Baili, S. Computational Study of the Initial Stage of Diborane Pyrolysis / S. Baili, M.L. McKee // *J. Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52, i. 10. – P. 5962–5969. DOI: 10.1021/ic4001957
42. Pat. US3156530A USA, Int. Cl. C01B6/00. Preparation of decaborane [Text]/ J.E. Lawrence, R.K. Pearson, J.M. Criscione; assignee Callery Chemical Co. – № 721321; filed 13.03.1958; published 10.11.1964.
43. Pat. US3167392A USA, Int. Cl. C01B6/00. Preparation of decaborane [Text]/ J.E. Lawrence, J.P. Nigon; assignee Callery Chemical Co. – № 566066; filed 14.02.1956; published 26.01.1965.

- 44.Pat. US3169829A USA, Int. Cl. C01B6/00. Continuous process for the manufacture of decaborane [Text] / D. Johnston, C.R. Morrison; assignee Callery Chemical Co. – № 569785; filed 06.03.1956; published 16.02.1965.
- 45.Pat. US2968534A USA, Int. Cl. C01B6/00. Method for preparation of decaborane [Text]/ G.F. Judd; assignee Callery Chemical Co. – № 566336; filed 20.02.1952; published 17.01.1961.
- 46.Pat. US2983581A USA, Int. Cl. C01B6/00. Preparation of decaborane [Text]/ W.D. Acetis, S. Trotz; assignee Olin Corp. – № 626548; filed 05.12.1956; published 09.05.1961.
47. Hillman, M. Interaction of Boranes. A Tracer Study of the Diborane—Pentaborane(9) Reaction / M. Hillman, D.J. Mangold, J.H. Norman // *Advances in Chemistry*. – 1961. – Vol. 32, i. 16. – P. 151-156. DOI: 10.1021/ba-1961-0032.ch016
- 48.Pat. US2989374A USA, Int. Cl. C01B6/00. Preparation of decaborane [Text] / J. Neff; assignee Olin Corp. – № 591247; filed 13.06.1956; published 20.06.1961.
- 49.Pat. US2987377A USA, Int. Cl. C01B6/00. Preparation of decaborane [Text] / J. Faust, N. Godspeed; assignee Olin Corp. – № 613353; filed 01.10.1956; published 06.06.1961.
- 50.Stock, A. Borwasserstoffe, XXIII. Mitteil «Die Überführung des Diborans B_2H_6 in das feste Borhydrid $(BH)_x$ » / A. Stock, W. Mathing // *Ber. Deut. Chem. Gesell.* – 1936. – Vol. 69, i. 6. – P. 1469-1475. DOI: 10.1002/cber.19360690643
51. Pat. US3152867A USA, Int. Cl. C01B6/00. Preparation of decaborane [Text] / G.N. Tyson; assignee Olin Corp. – № 650282; filed 02.04.1957; published 13.10.1964.
52. Urben, P.G. Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards 6th. ed. Vol. 1 /P.G. Urben – Butterworth-Heinemann, Oxford, UK. – 1999. – P. 2104.
53. Benjamin, L.E. A New Boron Hydride Ion $B_9H_{14}^-$ / L.E. Benjamin, S.F. Stafiej, E.A. Tackacs // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – Vol. 85, i. 17 – P. 2674-2675. DOI: 10.1021/ja00900a040

54. Pat. US4338289A USA, Int. Cl. C07F5/027. Preparation of decaborane (14) through hydride ion abstraction reaction [Text]/ S.G. Shore, M.A. Toft, F.L. Himpsl; assignee US Department of Army – № 291713; filed 10.08.1981; published 06.07.1982.
55. Mongeot, H. Opening of the $B_{10}H_{12}^-$ Cage to Give $B_{10}H_{14}$ / H. Mongeot, H.R. Atchekzai // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1981. – Vol. 36, i. 3. – P. 313-314. DOI: 10.1515/znb-1981-0307
56. Grimes, R.N. Decaborane(16): its rearrangement to decaborane(14) and cleavage / R.N. Grimes, W.N. Lipscomb // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1962. – Vol. 48, i. 4. – P. 496-499. DOI: 10.1073/pnas.48.4.496
57. Pat. US4338289A USA, Int. Cl. C01B6/00. Process for preparing decaborane-14 and hexaborane-10 [Text]/ S.G. Shore, R.A. Geanangel; assignee Ohio State University Research Foundation – № 690063; filed 13.12.1967; published 13.01.1970.
58. Пат. RU2346890C2 Российская Федерация, МПК C01B35/18. Способ получения декаборана [Текст] / В.В. Братцев, Н.М. Шебашова, Н.С. Волошина, М.В. Печерский, Э.Л. Гуркова, П.А. Стороженко; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский химии и технологии элементоорганических соединений» (ФГУП ГНИИХТЭОС), Россия. – № 2006146438/15; заявл. 27.12.2006; опубл. 20.02.2009.
59. Guan, H. Facile synthesis of α - MnO_2 nanorods at low temperature and their microwave absorption properties / H. Guan, J. Xie, G. Chen, I. Zhu, Y. Wang // Journal of Materials Chemistry and Physics. – 2014. – Vol. 143, i. 3. – P. 1061-1068. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.11.005
60. Коротков, Р.Ф. Синтез нанокристаллических бирнессита и криптомелана методом гидротермально-микроволновой обработки / Р.Ф. Коротков, А.Е. Баранчиков, О.В. Бойцова, В.К. Иванов // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 11. – С. 1419–1424. DOI: 10.7868/S0044457X15110100

61. Chen, L. Microwave assisted hydrothermal synthesis of $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ion-sieve for lithium ion selective adsorption/ L. Chen, X. Xu, J. Song, X. Zhu, Z. Qi// Journal of Separation Science and Technology. – 2016. – Vol. 51, i. 5. – P. 874-882. DOI: 10.1080/01496395.2015.1117100
62. Wang, X. Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods / X. Wang, Y. Li // Chemistry a European Journal. – 2003. – Vol. 9, i.1. – P. 300-306. DOI:10.1002/chem.200390024
63. Yang, Y. Effect of synthetical conditions, morphology, and crystallographic structure of MnO_2 on its electrochemical behavior/ Y. Yang, C. Huang // Journal Solid State Electrochem. – 2010. – Vol. 14, i.7. – P. 1293–1301. DOI: 10.1007/s10008-009-0938-7
64. Huang, X. Controllable synthesis of α - and β - MnO_2 : cationic effect on hydrothermal crystallization / X. Huang, D. Lv, H. Yue, A. Attia, Y. Yang // Journal of Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19, i. 22. – P. 1-7. DOI: 10.1088/0957-4484/19/22/225606
65. Мартынова, М.В. Формы нахождения марганца, их содержание и трансформация в пресноводных отложениях /М.В. Мартынова// Экологическая химия. – 2012. – Т.21, № 1. – С. 38-52. DOI: 10.14258/izvasu(2014)3.2-31
66. Volkov, O. A new look at the *nido*-undecaborate system / O. Volkov, K. Radacki, R.L. Thomas et al. // J. Organomet. Chem. – 2005. – Vol. 690, i. 11. – P. 2736-2744. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.02.029
67. Getman, T.G. Synthesis of the new boron hydride *nido*-undecaborane(15), $\text{B}_{11}\text{H}_{15}$, and the x-ray structure of its conjugate base tetradecahydroundecaborate(1-), $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ / T.G. Getman, J.A. Krause, S.G. Shore // J. Inorg. Chem. – 1988. – Vol. 27, i. 14. – P. 2398-2399. DOI: 10.1021/IC00287A006
68. McGrath, T.D. $[\text{Ph}_3\text{PH}][\text{nido-B}_{11}\text{H}_{14}]$ / T.D. McGrath, A.J. Welch// Acta Crystallogr. Section C. – 1997. – Vol. 53, i. 2. – P. 229-231. DOI: 10.1107/S0108270196013303

69. Thomas, R.L. Formation of Metallaboranes from the Group IV Transition Metals and Pentaborane(9): Crystal and Molecular Structure of $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2\text{B}_5\text{H}_8][\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ / R.L. Thomas, N.P. Rath, L. Barton // *J. Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 41, i. 1. – P. 67-75. DOI: 10.1021/ic010665h
70. Сиваев, И.Б. Химия 11-вершинных полиэдрических гидридов бора (обзор) / И.Б. Сиваев // *Журнал неорганической химии.* – 2019. – Т. 64, №8. – С. 789-810. DOI: 10.1134/S0044457X19080142
71. Edwards, L.J. Two New Undecaboranes / L.J. Edwards, J.M. Makhoul // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – Vol. 88, №20. – P. 4728–4729. DOI: 10.1021/ja00972a040
72. Keller, D.L. Synthesis of the 1- and 2-dimethyl sulfideundecaborane (13) isomers. Crystal structures of $2\text{-Me}_2\text{S}\cdot\text{B}_{11}\text{H}_{13}$ and $7\text{-Me}_2\text{S}\cdot\text{B}_{11}\text{H}_{13}$ / D.L. Keller, J.G. Kester, J.C. Huffman, L. Todd // *J. Inorg. Chem.* – 1993. – Vol. 32, i. 23. – P. 5067–5070. DOI: 10.1021/ic00075a020
73. Aftandilian, V.D. Chemistry of Boranes. V. First Example of a B_{11} Hydride, the $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ Anion / V.D. Aftandilian, H.C. Miller, G.W. Parshal, E.L. Muetterties // *J. Inorg. Chem.* – 1962. – Vol. 1, №4. – P. 734-737. DOI: 10.1021/ic50004a003
74. Miller, H.C. Chemistry of Boranes. XX. Syntheses of Polyhedral Boranes / H.C. Miller, N.E. Miller, E.L. Muetterties // *J. Inorg. Chem.* – 1964. – Vol. 3, №10. – P. 1456–1463. DOI: 10.1021/ic50020a026
75. Титов, Л.В. Синтез и некоторые свойства $\text{Nd}(\text{B}_{11}\text{H}_{14})_3\cdot 4\text{DG}$ (DG = диглим) / Л.В. Титов, Л.А. Гаврилова, П.В. Петровский // *Журн. неорган. химии.* – 2008. – Т. 53. №4. – С. 621-623. DOI: 10.1134/S0036023608040141
76. Gaines, D.F. Synthesis of nido- $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ and Alkyl Derivatives via Systematic Cage Enlargement of the Decaborane(14) System: Crystal Structure of $7\text{-Thx}\cdot\text{B}_{11}\text{H}_{13}^-$ / D.F. Gaines, A.N. Bridges, R.K. Hayashi // *J. Inorg. Chem.* – 1994. – Vol. 33, i. 7. – P. 1243-1244. DOI: 10.1021/ic00085a002
77. Hosmane, N.S. High yield preparation of the tetradecahydroundecaborate(1-) anion, $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$, from pentaborane(9) / N.S. Hosmane, J.R. Wermer, Z. Hong et

- al // J. Inorg. Chem. – 1987. – Vol. 26, i. 21. – P. 3638-3639. DOI: 10.1021/ic00268a045
78. Рысс, И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И.Г. Рысс – М.: Госхимиздат, 1956. – 718 с.
79. Сергеева, А.П. Перевод с английского. Успехи химии фтора/А.П. Сергеева. – М., Ленинград. Химия (Ленинградское отделение). 1964. – 576 с.
80. McAvoy, J.S. The preparation of $n\text{-B}_{18}\text{H}_{22}$ via the protonolysis of the tetradecahydroundecaborate ion, $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ / J.S. McAvoy, M.G. Wallbridge // J. Chem. Soc. D. – 1969. – Vol. 23. – P. 3178-1379. DOI: 10.1039/C29690001378
81. Brown, H.C. The reaction of Lewis acid of boron with sodium hydride and borohydride/ H.C. Brown, P.A. Tierney // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – Vol.80, i. 7. – P. 1552-1558. DOI: 10.1021/ja01540a011
82. Brown, H. Hydroboration of Olefins. A Remarkably Fast Room-Temperature Addition of Diborane to Olefins/ H. Brown, B.C. Rao // J. Org. Chem. – 1957. – Vol. 22, i. 9. – P. 1136–1137. DOI: 10.1021/jo01360a625
83. Weiss, H.G. Diborane from the Sodium Borohydride-Sulfuric Acid Reaction/ H.G. Weiss, I. Shapiro // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – Vol. 81, i. 23. – P. 6167–6168. DOI: 10.1021/ja01532a016
84. Inorganic Syntheses. Vol. 11. Part 2: Chapter Two BORON-HYDROGEN COMPOUNDS/ A.D. Norman [et al.]; ed. Jolly W. L. – University of California, Berkeley: McGraw-Hill book company US, 1968. – P.15-19.
85. Hach, V. A Most Simple Hydroboration Procedure/ V. Hach // Synthesis. – 1974. – Vol. 5. – P. 340–342. DOI: 10.1055/S-1974-23308
86. Pat. US8084007B2 USA, Int. C1. C01B 35/18. Method of synthesis of isotropically enriched borohydride and method of synthesis of isotropically enriched boranes [Text]/ B. Spielvogel, C.S. Kevin; assignee SemFouip Inc., North Billerica, MA (US) – № 12/650730; filed 31.12.2009; published 27.12.2011.
87. Pat. US6086837A USA, Int. C1. C01B 6/10. Method of synthesizing enriched decaborane for use in generating boron neutron capture therapy pharmaceuticals

[Text]/ R.L. Cowan, D.M. Ginosar, G.B Dunks; assignee: Bechtel BWXT Idaho, LLC, Idaho, Id. – № 08/842979; filed 24.04.1997; published 11.07.2000.

88. Методика определения массовой доли декаборана в толуольном растворе методом ЯМР-спектроскопии, №М-28/1-11. М.: утвержденная Генеральным директором ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС» П.А. Стороженко, 2011.
89. Методика определения массовой доли тетрадекагидроундекабората натрия (ундекабората натрия) в растворе диглима методом ЯМР-спектроскопии, №М-28/2-11. М.: утвержденная Генеральным директором ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС» П.А. Стороженко, 2011.
90. Методика определения массовой доли тетрадекагидроундекабората натрия (ундекабората натрия) в водном растворе методом ЯМР- спектроскопии, №М-28/3-11. М.: утвержденная Генеральным директором ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС» П.А. Стороженко, 2011.
91. Методика определения массовой доли 1-бромпентана в растворе диглима методом газо-жидкостной хроматографии, №М-28/4-11. М.: утвержденная Генеральным директором ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС» П.А. Стороженко, 2011.
92. Методика определения массовой доли основного вещества в боргидриде натрия, №М-28/4-11. М.: утвержденная Генеральным директором ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС» П.А. Стороженко, 2011.
93. Методика определения содержания воды в диглиме, №М-28/5-11. М.: утвержденная Генеральным директором ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС» П.А. Стороженко, 2011.
94. Borane-Trimethylamine. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis/ T.S. De Vries. – Ithaca, USA: John Wiley & Sons, 2001. – P. 100. DOI: 10.1002/047084289x.rn00955
95. Büchner, W. Sodium borohydride and amine-boranes, commercially important reducing agents/ W. Büchner, H. Niederprüm // J. Pure & Appl. Chem. – 1977. – Vol. 49, i. 6. – P. 733–743. DOI: 10.1016/B978-0-08-021206-7.50007-0

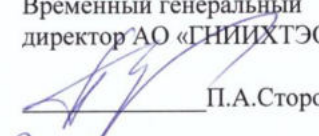
96. Меренков, И. С. Плазмохимическое осаждение из газовой фазы и свойства наностенок гексагонального нитрида бора: специальность 02.00.04 «Физическая химия»: диссертация на соискание кандидата технических наук/ Меренков Иван Сергеевич; Институт неорганической химии им. Николаева сибирского отделения РАН. – Новосибирск, 2018. – 138 с.
97. Мальцева, Н.Н. Борогидрид натрия. Свойства и применение/ Н.Н. Мальцева, В.С. Хаин. Отв. ред. Кузнецов Н.Т. – М.: Наука, 1985. – 207 с.
98. Brown, H.C. The Reaction of Sodium Hydride with Methyl Borate in Solvents. Convenient New Procedures for the Synthesis of Sodium Borohydride/ H.C. Brown, E.J. Mead, P. A. Tierney // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – Vol. 79, i. 20. – P. 5400-5404. DOI: 10.1021/ja01577a017
99. Пат. 2610773 Российская Федерация, МПК C01B 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
100. Ewing, W.C. 6- and 5-halodecaboranes: Selective syntheses from closo- $B_{10}H_{10}^{2-}$ and use as polyborane building blocks: dissertation doctor of philosophy (PhD)/ Ewing William C.; University of Pennsylvania, USA. 2010. – P. 345.
101. 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. – Т. 90, № 11. – С. 1498-1503. DOI: 10.31857/S0044461820060055
102. Волошина, Н.С. Особенности окисления ундекабората натрия до декаборана диоксидом марганца/ Н.С. Волошина, П.П. Белов, П.А. Стороженко, Н.М. Шебашова, Е.Е. Козлова, Н.В. Егорова, М.Г. Кузнецова, Э.Л. Гуркова// Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 4. – С. 113-118. DOI: 10.31857/S0044461820060055

103. Р-169п. Лабораторный технологический регламент опытной установки по производству толуольного раствора декаборана в корпусе № 17. М.: ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС». 2018. 147 с.
104. № 3.3.14. Инструкция по охране труда при работе на технологических узлах опытной установки по производству толуольного раствора декаборана в корпусе №17. ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС». 2018. 52 с.
105. ТУ 2439-076-00209013-2010. Толуольный раствор декаборана: утверждены 20.02.2010: введены в действие 01.03.2010. – Москва, ФГУП «ГНИИХТЭОС»: [б/и], 2010. – 8 с.
106. ТУ 20.13.64-312-00209013-2021. Декаборан: утверждены 02.03.2021: введены в действие 02.03.2021. – Москва, АО «ГНИИХТЭОС»: [б/и], 2021. – 10 с.

8. Приложение

Государственный научный центр Российской Федерации
Акционерное общество
«Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
институт химии и технологии элементоорганических соединений»
АО «ГНИИХТЭОС»

УТВЕРЖДАЮ:
Временный генеральный
директор АО «ГНИИХТЭОС»


П.А.Стороженко
«23» апрель 2019 г.

АКТ

«23» апрель 2019 г.

№

г. Москва

*О вводе в эксплуатацию опытной
установки по получению
1,7-ди(оксиметил)-м-карборана
и толуольного раствора декаборана*

Основание: приказ временного генерального директора Стороженко П.А. № 17/451 от 02.04.2019 года «о создании комиссии по приемке установки по получению 1,7-ди(оксиметил)-м-карборана» и толуольного раствора декаборана.

Опытная установка по получению 1,7-ди(оксиметил)-м-карборана и толуольного раствора декаборана - основного сырья для производства целевого продукта (технологическая схема №3675-17-ТХ196) размещена в корпусе № 17, в помещениях 7 и 7а.

Составлен комиссией в составе:

| | | |
|------------------------|---|----------------|
| Председатель комиссии: | Главный инженер – заместитель генерального директора | Яценко А.Б. |
| Члены комиссии: | Начальник лаборатории 18/7 | Гуркова Э.Л. |
| | Зам. начальника лаборатории 18/7 | Белов П.П. |
| | И.о. зам. начальника ПТО | Малашенко С.В. |
| | Главный механик | Доборович В.Ч. |
| | Главный энергетик | Петрухин А.Ю. |
| | Начальник СОТ | Мурадов Б.Я. |
| | Начальник ОСПК | Ли С.К. |
| | И.о. главного метролога | Сильченко А.С. |

Комиссия с 10.04.2019 г. по 12.04.2019 г. провела работу по приемке установки по получению 1,7-ди(оксиметил)-м-карборана и толуольного раствора декаборана

| | | |
|-------------------------------------|--------------|----------------------|
| Итого оборудования на сумму: | 28 | 15 025 532,21 |
| Материалов на сумму | | 4 325 851,36 |
| | Всего | 19 351 383,57 |

2. Технологическое оборудование установки опрессовано избыточным давлением азота 1 кг/см. кв.
3. Помещение 7а оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией с кратностью обмена воздуха-20.
4. Электрооборудование установки выполнено в соответствии с ПУЭ и технологической схемой.

Замечания комиссии:


1. Замечаний нет

На основании рассмотрения технической документации, акта рабочей комиссии и осмотра установки, комиссия считает возможным ввести установку по производству 1,7-ди(оксиметил)-м-карборана и толуольного раствора декаборана (технологическая схема №3675-17-ТХ196), размещенной в корпусе № 17, в помещениях 7 и 7а в эксплуатацию:

Акт составлен в трех экземплярах:

1-й экз. – лаборатория 18/7, 2-й экз. – ПТО, 3-й экз.- бухгалтерия.

Приложение: Перечень технической документации, имеющейся на опытной установке, утвержденный главным инженером.

Главный инженер – заместитель генерального директора  Яценко А.Б.

Начальник лаборатории 18/7



Гуркова Э.Л.

Зам. начальника лаборатории 18/7



Белов П.П.

И.о. зам. начальника ПТО



Малашенко С.В.

Главный механик



Доборович В.Ч.

Главный энергетик



Петрухин А.Ю.

Начальник СОТ



Мурадов Б.Я.

Начальник ОСПК



Ли С.К.

И.о. главного метролога



Сильченко А.С.



Рисунок 19 – Реактор синтеза $V=216$ л опытной установки и гребёнки для подвода реагентов

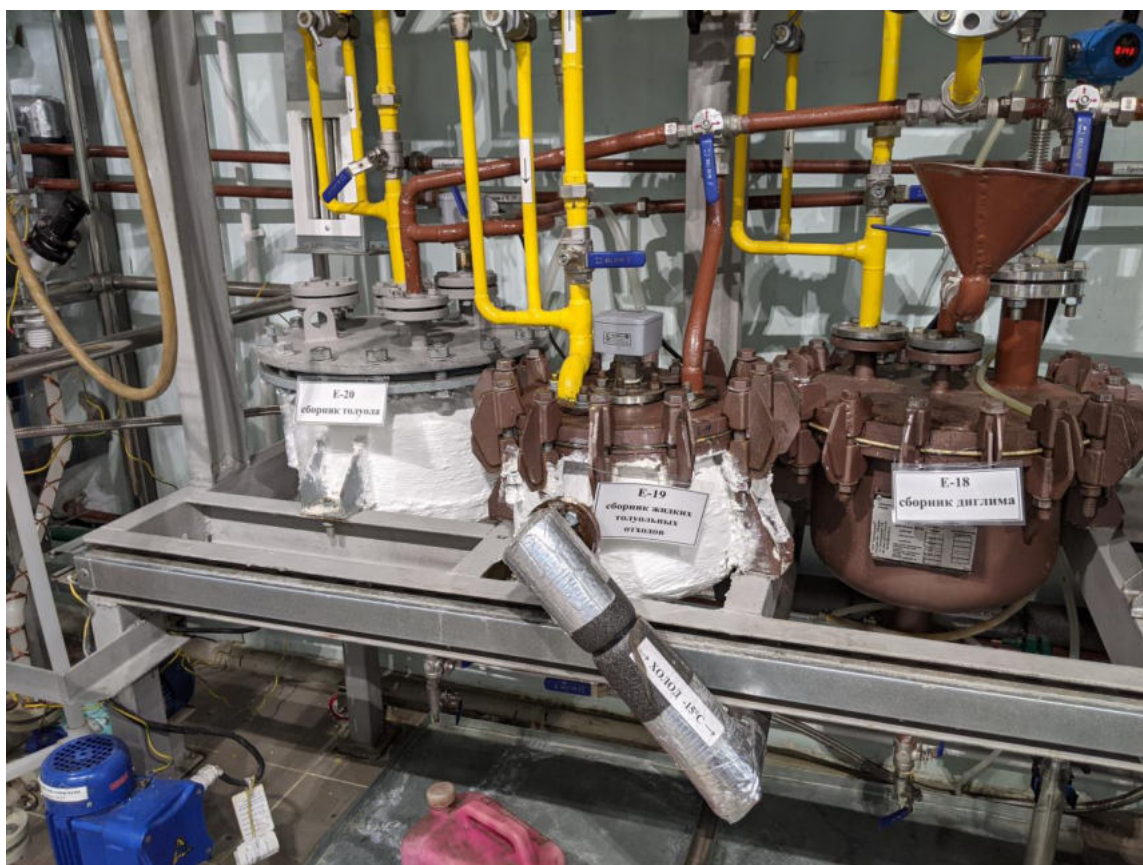


Рисунок 20 – Нижний ярус приёмников и мерников

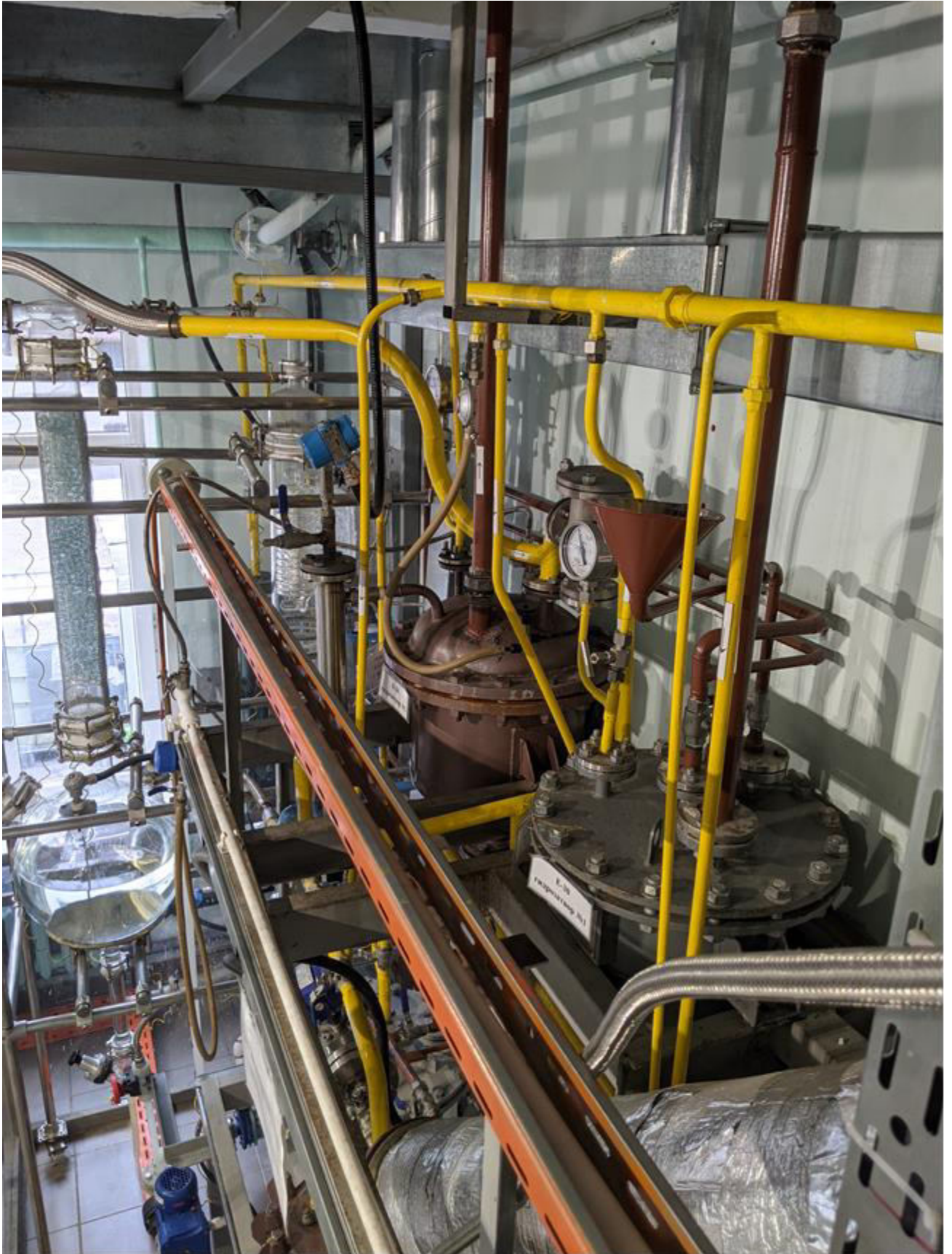


Рисунок 21 – Верхний ярус мерников и гидролизёров



Рисунок 22 – Газовый скруббер



Рисунок 23 – Низкотемпературная
(узел улавливания легколетучих
соединений)

Рисунок 24 – Узел подготовки
водного раствора серной кислоты

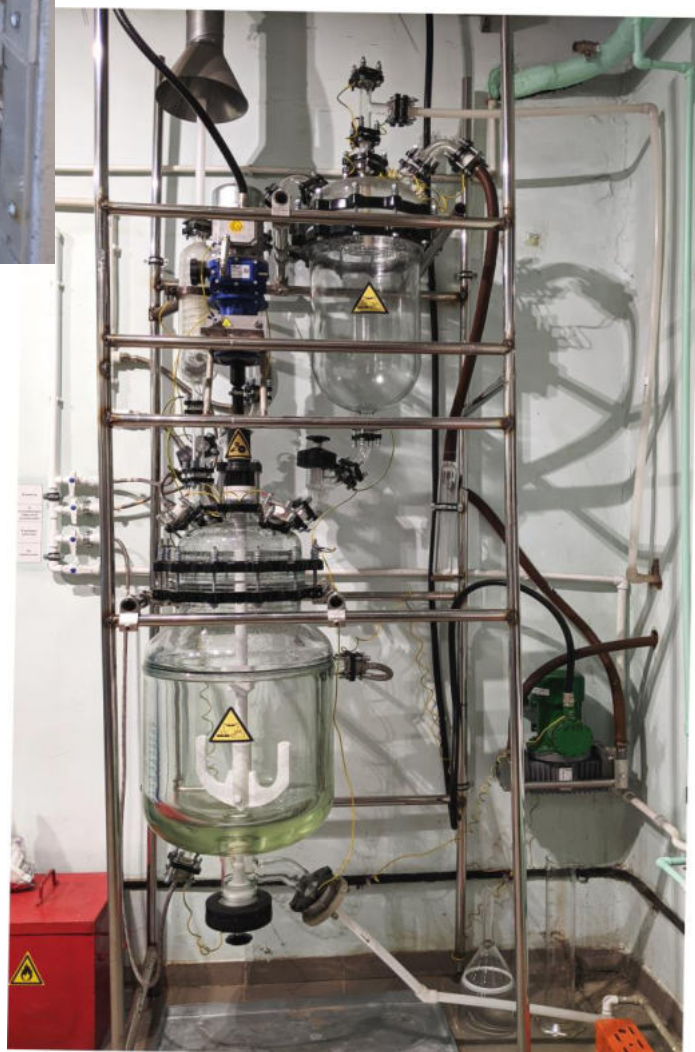




Рисунок 25 – Рабочее место оператора (включает в себя ШУ процессом, ШУ противоаварийной защитой, блок уровнемеров, щит распределения питания, настольный ПК)



Рисунок 26 – Термостатирующее и насосное оборудование установки получения декаборана



Рисунок 27 – Переносная ёмкость для хранения толуольного раствора декаборана