

УДК 546.271

Механохимическая технология получения борановых соединений и их применение

В. В. ВОЛКОВ, К. Г. МЯКИШЕВ

*Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)*

Аннотация

Обобщены результаты исследований механохимических реакций синтеза диборана (B_2H_6) из M^*BH_4 ($M^* = Li, Na, K$) и галогенидов поливалентных металлов MX_n , аддуктов борана BH_3 с азотсодержащими органическими льюисовскими основаниями (L) типа $L \times BH_3$, борамина $H_3B_3N_3H_3$ из M^*BH_4 и NH_4Cl , тетрагидроборатов переходных металлов $M(BH_4)_n$ ($M = Zr, Hf, U, Ti$) из MX_n и M^*BH_4 . Реакции выполнены в условиях механохимической активации смесей кристаллических реактантов в вакуумных шаровых мельницах в отсутствие растворителей. Применены ротационные и вибрационные механические активаторы. Перечисленные реакции могут служить основой для механохимических технологий. Рассмотрены технологические аспекты применения борановых соединений.

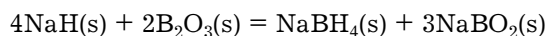
ВВЕДЕНИЕ

Химия боранов и их производных – интенсивно развивающаяся область современной неорганической химии. Новизна, необычность свойств и структурных форм, ценные функциональные качества соединений этих классов делают данную научную дисциплину интересной в познавательном и прикладном отношении. Машиностроение, технология электроники, неорганический и органический синтезы, металлургия, катализ, производство термостойких полимеров, технология нанесения слоев и покрытий на металлы, медицина, аналитическая химия – вот далеко не полный перечень областей, где нашли применение бороводороды и их производные или доказана целесообразность их применения [1–5]. Необходимым условием технического использования веществ какого-либо класса является наличие эффективных способов их получения.

Традиционные методы синтеза боранов и их производных основаны на реакциях, проводимых в чистых полярных органических растворителях типа эфиров, аминов и др. [6, 7]. При этом неизбежны операции подготовки и очистки растворителей, а также процессы

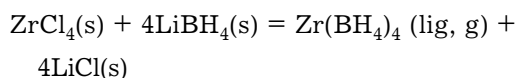
отделения целевых веществ от реакционных сред и побочных продуктов. Существуют также проблемы защиты окружающей среды от продуктов сброса, образующихся в процессе таких производств. Полные технологические циклы получения веществ рассматриваемых классов сложны. Эти затруднения устраняются в ряде случаев применением твердофазных механохимических реакций синтеза. Под термином “механохимический синтез” подразумевается осуществление реакций между кристаллическими веществами при интенсивном механическом воздействии на их смеси, т. е. в условиях механической активации (МА). Уместно привести определение предмета механохимии из обзора [8]: “Реакции, происходящие в течение действия деформации, трения или раскалывания твердых тел, рассматриваются как механохимические явления”. В последнее десятилетие произошло исключительно интенсивное развитие механохимии. Следует обратить внимание на обилие опубликованных за эти годы оригинальных работ, обзоров и монографий [8–13], а также трудов авторитетных научных конференций по рассматриваемой проблематике [14–16].

Первые публикации об осуществлении механохимических реакций в химии боранов принадлежат ученым США [17, 18]. В работе [17] сообщается о реакции синтеза NaBH_4 из твердых (s) NaH и B_2O_3 в условиях МА:



Реакцию осуществляли растиранием реакционной смеси стальными шарами во вращающейся герметичной трубке.

Другая реакция [18] при МА – синтез тетрагидробората циркония:



В этой реакции происходит превращение солей Zr и Li в неионное летучее соединение $\text{Zr(BH}_4)_4$, которое в условиях синтеза (температура, близкая к комнатной) существует в жидкой и паровой фазах (lig, g), так как точка его плавления 28.7°C , точка кипения $\sim 123^\circ\text{C}$. Наша многолетняя работа в области изучения механохимических реакций синтеза диборана (6) B_2H_6 и ряда простейших производных боранов показала, что осуществление процессов такого рода вполне возможно, а сами методы синтеза с применением МА весьма эффективны и обладают существенными преимуществами по сравнению с традиционными жидкофазными методами. Результаты начального периода исследований опубликованы в [19]. Позднее вышли в свет обобщающие работы [20, 21]. В этих работах суммированы результаты исследований твердофазных механохимических реакций следующих типов:

1) синтез B_2H_6 из MBH_4 ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) и галогенидов поливалентных металлов MX_n ;

2) синтез аддуктов борана BH_3 с органическими азотными основаниями Льюиса (L), с гидразином типа $\text{L} \times \text{BH}_3$ из MBH_4 и соответствующих галоидных солей $\text{L} \times \text{HX}$ (X – галоид);

3) синтез боразина (боразола) – гетероциклического боразотного соединения $\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$ из MBH_4 и галогенидов аммония NH_4X ;

4) синтез летучих ковалентных тетрагидроборатов Zr(IV), Hf(IV), Ti(III), U(IV) вида $\text{M(BH}_4)_n$ из галоидных солей этих металлов и MBH_4 ;

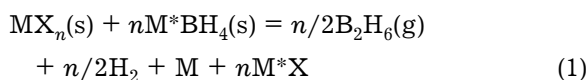
5) синтез металлокарборанового кластера клозо- $\text{SnB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ по двум последовательным механохимическим реакциям из солей аниона нидо- $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}^-$, SnCl_2 и NaH .

Реакции проводятся в герметичных шаровых мельницах ротационного или вибрационного действия. На основе первых четырех реакций можно получать технически ценные продукты. При пятом синтезе формируется сложный металлокарборановый кластер [22]. Этот факт показал возможность применения МА для синтеза кластерных структур, что было подтверждено и развито в более поздних работах применительно к кластерам переходных металлов [23–25]. Принципиальные данные о первых четырех механохимических реакциях представлены в работах [20, 21]. Однако при этом технологическая и аппаратурная стороны способов синтеза освещены в малой степени. Фактически не рассмотрены аспекты технического применения полученных с помощью МА борановых соединений. Между тем именно разработка простых и эффективных механохимических способов синтеза создает фундаментальную основу для широкого технологического применения изученного ряда веществ. Цель данной работы – восполнение этих пробелов в информации. С помощью механохимических способов синтеза могут быть созданы простые компактные производства непосредственно на объектах потребления с использованием своего рода локальных генераторов летучих соединений.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ДИБОРАНА (6) И ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРИДОВ БОРА

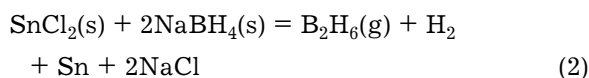
Синтез диборана (6)

Синтез B_2H_6 осуществляется в условиях МА по реакции безводных галогенидов поливалентных металлов MX_n с тетрагидроборатами щелочных металлов M^*BH_4 ($\text{M}^* = \text{Li, Na, K}$):

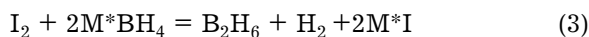


$\text{M} = \text{Cu, Zn, Sn, Pb, Cr, Cd, Ge}$.

На практике целесообразно использовать хлориды MCl_n и NaBH_4 . Важным вариантом реакции (1) является реакция



Технические детали ее осуществления опубликованы в [26]. Представляет также интерес реакция I_2 с M^*BH_4 [27]:



Общее уравнение реакции (1) предоставляет большой выбор вариантов синтеза с применением различных MX_n . При выборе рабочего варианта необходимо учитывать гигроскопичность MX_n , токсичность M и его соединений, возможность регенерации M из продуктов реакций в форме безводных MX_n с целью повторного использования. Наиболее благоприятным вариантом может быть синтез по реакции (2) с применением SnCl_2 . Олово нетоксично, сравнительно доступно, металлическое олово просто превращается в негигроскопичный SnCl_2 по [28]. Поэтому на основе реакции (2) предложен механохимический генератор B_2H_6 и соответствующий технологический цикл [26]. Не исключается возможность применения других MX_n , в частности CuCl , CuI [29].

Для исследования механохимических реакций и выполнения синтезов применялась вибрационная шаровая мельница (рис. 1). Герметичная камера-реактор мельницы 1 с шаровой загрузкой и смесью активируемых реагентов приводится в вертикальное колебательное движение эксцентриковой системой кривошипно-шатунного механизма 2, снабжен-

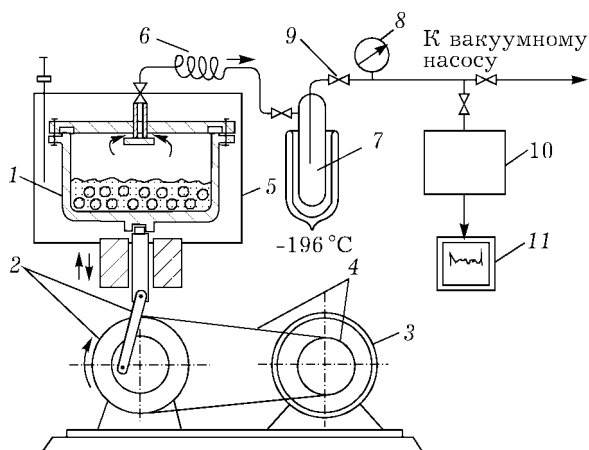


Рис. 1. Схема шаровой вибрационной мельницы с эксцентриковым кривошипно-шатунным приводом. Обозначения см. в тексте.

ного электродвигателем 3 и клиноременной передачей 4. Скорость вращения передачи регулируется изменением диаметров шкивов при постоянной скорости вращения вала электродвигателя 3. При этом задается частота колебаний камеры (f). Изменяя длину эксцентрика, можно изменить амплитуду (A). Камера-реактор мельницы помещена в воздушный термостат 5 и присоединена гибкой спиральной медной трубкой 6 к охлаждаемой ловушке-конденсатору 7 для сбора летучих продуктов реакции. Давление в системе измеряется манометром 8, а управление газовыми потоками осуществляется вакуумными сильфонными клапанами 9. Для наблюдения за ходом процессов при МА применена автоматическая газометрическая установка 10, 11, позволяющая определять зависимость газовой выработки от времени (t) и других технологических параметров. При экспериментах варьировали молярные отношения (n) в составе смесей активируемых реагентов, объемы камер мельницы (V_m), массу шаров (m_b), их диаметр (d_b), величины t, f, A, температуру t. Описываемая экспериментальная установка оказалась весьма удачной для исследования перечисленных выше реакций, включая реакции синтеза B_2H_6 . Образцы полученных продуктов реакций исследовали методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии.

Типичные условия изучения реакций и синтеза B_2H_6 : $V_m = 100 \text{ см}^3$, $m_b = 100 \text{ г}$, $d_b = 6 \text{ мм}$, $f = 23 \text{ Гц}$, $A = 6 \text{ мм}$, загрузка смесей твердых реагентов 3–4 г. Количество образовавшегося B_2H_6 определяли гравиметрически по массе бора на стенке кварцевой трубки при нагреве пробы газа до 700 °C . На рис. 2 приведена зависимость выхода B_2H_6 по реакции (2) от продолжительности МА(t) и природы MBH_4 при молярном отношении реагентов $[\text{MBH}_4]:[\text{SnCl}_2] = 2$. Выход B_2H_6 порядка 86–95 % достигнут при $t \gg 2 \text{ ч}$, что вполне удовлетворительно для препаративных и технологических синтезов. Выполнен укрупненный синтез B_2H_6 в реакторе с $V_m = 0.5 \text{ л}$, $m_b = 400\text{--}600 \text{ г}$ при $f = 23 \text{ Гц}$ и $A = 6 \text{ мм}$. При загрузке NaBH_4 6.39 г, SnCl_2 11.63 г, $n = 2.2\text{--}2.8$, $t = 30\text{--}40 \text{ мин}$ получено $1260 \text{ см}^3 \text{ B}_2\text{H}_6$, что соответствует выходу 91.4 % относительно SnCl_2 . На рис. 3 показана операционная

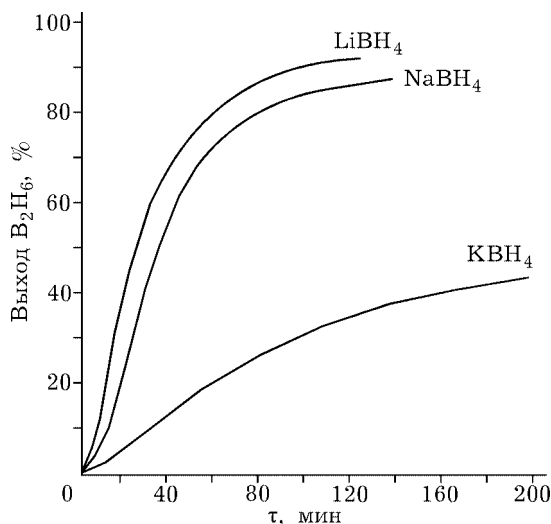


Рис. 2. Зависимость выхода V_2H_6 по реакции (2) от τ и природы MBH_4 .

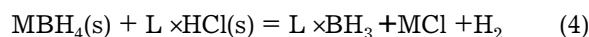
схема технологического процесса получения V_2H_6 по реакции (2). Данный процесс замкнут по использованию Sn, для его осуществления расходуются $NaBH_4$, соляная кислота, жидкий N_2 (хладоагент), H_2O . Отходами являются H_2 и $NaCl$. С учетом этих вполне благоприятных обстоятельств рассматриваемый процесс может быть основой для локальных генераторов чистого диборана (6).

Синтез аддуктов борана $L \times BH_3$

Боран BH_3 обладает вакантной гибридной атомной sp -орбиталью на атоме В. Поэтому эта молекула является акцептором электронной пары, т. е. кислотой Льюиса, способной взаимодействовать с основаниями Льюиса L – донорами электронных пар. При этом образуются аддукты типа $L \times BH_3$ с органическими азотными основаниями, а также с NH_3 , N_2H_4 и др. Аддукты $L \times BH_3$, некоторые из которых достаточно устойчивы и растворимы в водных средах, используются как стереоселективные восстановители в органических и неорганических синтезах [30, 31]. Известно применение $L \times BH_3$ в процессах химического никелирования и кобальтирования [3]. Подтверждением широкого применения этих продуктов в практике может служить тот факт, что в каталогах реактивов, поставляемых крупнейшей в мире фирмой Aldrich (USA), перечислены не менее 27 соединений типа $L \times BH_3$

[32]. В монографии [7] показано, что $L \times BH_3$ обычно получают или путем взаимодействия V_2H_6 с L, или замещением L в других аддуктах, или по реакциям MBH_4 с галоидными солями $L \times HX$ в среде органических растворителей. Например, авторы работы [33] показали, что при реакции $LiBH_4$ с $(CH_3)_3N \times HCl$ в диэтиловом эфире с высоким выходом образуется $(CH_3)_3N \times BH_3$. На реакциях такого типа основан общий принцип синтеза $L \times BH_3$ и прежде всего алкиламминборанов $R_3N \times BH_3$ [34]. В таких синтезах преимущественно используется $LiBH_4$, так как он растворим в эфире и в подобных ему жидкостях, а $NaBH_4$ и KBH_4 не используются.

Нами показано, что механохимические твердофазные синтезы $L \times BH_3$ с органическими азотными основаниями L вполне осуществимы, более просты, достаточно эффективны и позволяют применять $NaBH_4$ и KBH_4 [20, 21]. Реакции описываются уравнением



где $M = Li, Na, K$; $L = (CH_3)_3N, (C_2H_5)_3N, (CH_3)_2HN, (C_2H_5)_2HN, (C_4H_9)_2HN, (C_6H_5-CH_2)_3N, C_5H_5N$. Реакции типа (4) проводили в вибрационном реакторе (см. рис. 1). При этом по газовой выделению H_2 получали информацию о влиянии на ход реакций условий МА и других параметров. Укрупненный синтез летучих $(CH_3)_3N \times BH_3$ и $(C_2H_5)_3N \times BH_3$ был выполнен в герметичных ротационных шаровых мельницах при периодическом сбрасывании образующегося H_2 с последующим испарением их в вакууме из реакционного пространства в охлаждаемые ловушки-конденсаторы. Нелетучие $L \times BH_3$ экстрагировали из реакционной массы углеводородами (бензол, гексан) с последующей отгонкой растворителей. Типичные результаты синтезов приведены в табл. 1. Результаты исследований реакций газометрическим методом опубликованы в [19, 35–41]. Данные табл. 1 показывают, что $L \times BH_3$ могут быть успешно синтезированы механохимическим путем из MBH_4 и $L \times HCl$ с выходом 45–89 %. Технически важные $(CH_3)_3N \times BH_3$ и $(C_2H_5)_3N \times BH_3$ вполне удовлетворительно синтезируются с применением $NaBH_4$ и KBH_4 . Однако механохимический способ оказался непригодным для синтеза моноалкиламминборанов $RNH_2 \times BH_3$. В частности, при взаимо-

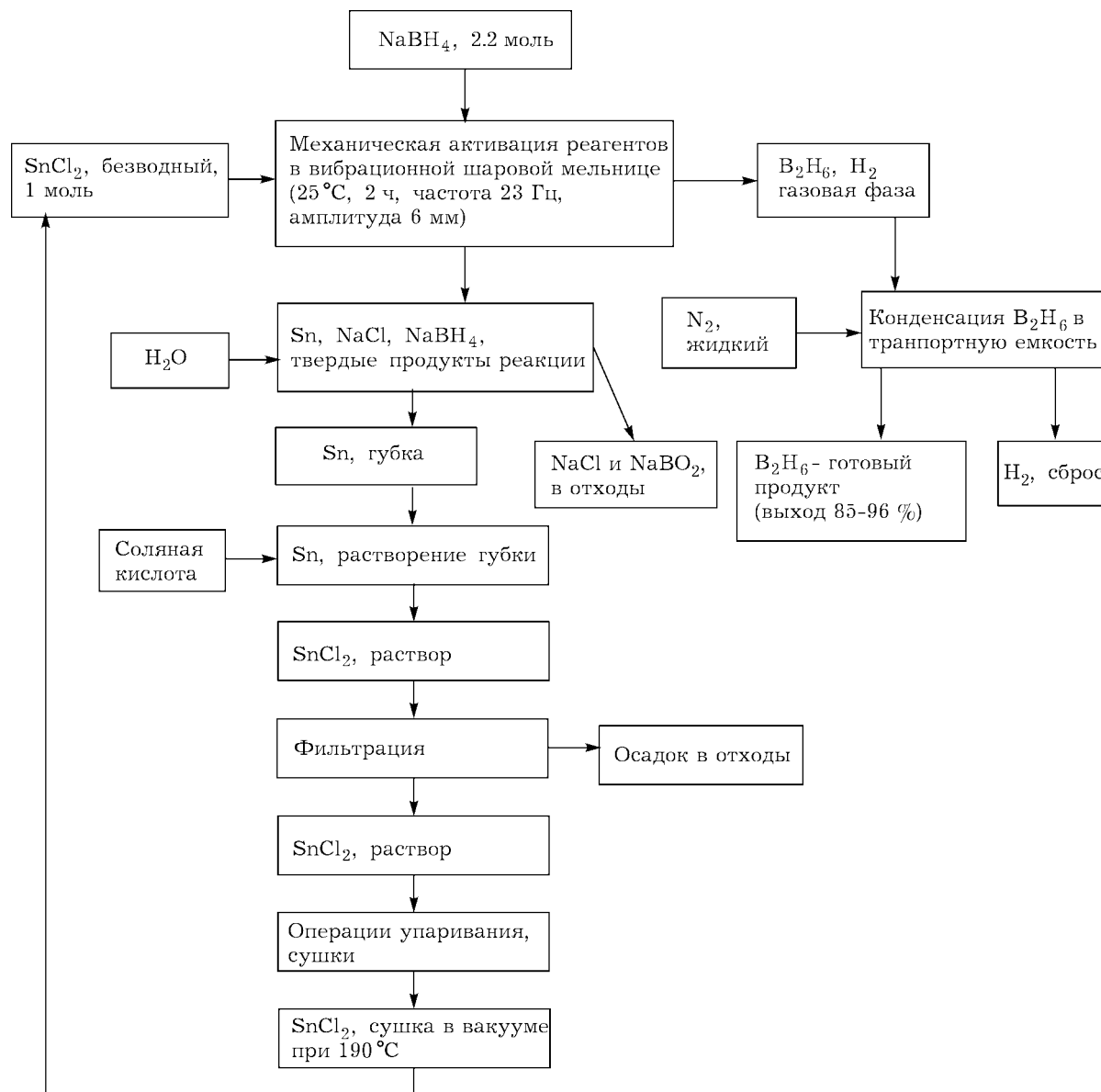
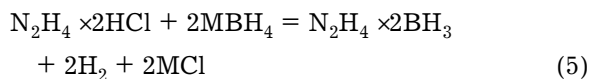


Рис. 3. Операционная схема технологического процесса получения B_2H_6 по реакции (2).

действии $(CH_3)_3NH_2 \times HCl$ с MBH_4 в условиях МА образуются сложные смеси, содержащие $(CH_3)_3NH_2 \times BH_3$ и большое количество продуктов его разложения и побочных веществ.

Механохимический синтез гидразин-бис-борана $N_2H_4 \times 2BH_3$ осуществлен по реакции [36, 42]:



Нелетучий $N_2H_4 \times 2BH_3$ извлекали экстракцией тетрагидрофураном. В вибрационном ре-

акторе (см. рис. 1) при $V_m = 100 \text{ см}^3$, $f = 23 \text{ Гц}$, $A = 6 \text{ мм}$, $t = 40 \text{ мин}$ получен выход 70–80%. Гидразин-бис-боран в прикладном отношении интересен тем, что при его пиролизе может быть получен мелкодисперсный чистый нитрид бора, используемый в бескислородных керамиках.

Синтез боразина $H_3B_3N_3H_3$

Боразин (или боразол) – гетероциклическое боразотное соединение $H_3B_3N_3H_3$ – представляет интерес для ряда отраслей техники.

ТАБЛИЦА 1

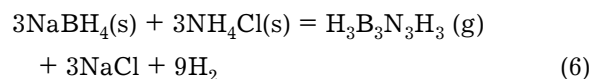
Механохимический синтез $L \times BH_3$ по реакции (4)

Номер опыта	Тип реактора и другие особенности	Стартовые реактанты		Масса реактантов, г		n^*	t , °C, при МА	t , ч	Выход $R_3N \times BH_3$	
		MBH_4	$R_3N \times HCl$	MBH_4	$R_3N \times HCl$				г	%
1	Ротационная шаровая мельница, $V_m = 2.5$ л	$NaBH_4$	$(CH_3)_3N \times HCl$	36.4	91.5	1.00	25	5	55.0	78.7
2	То же	»	»	52.2	144.0	0.91	70	6	87.0	86.7
3	»	»	$(C_2H_5)_3N \times HCl$	120.0	400.0	1.09	25	4	290.0	86.7
4	»	»	»	145.0	500.0	1.05	25	4	355.0	84.9
5	»	»	»	145.0	420.0	1.25	70	3	290.1	82.6
6	»	KBH_4	$(C_2H_5)_3N \times HCl$	55.4	137.0	1.00	90	6	85.0	74.0
7	»	»	»	97.0	238.2	1.01	90	6	164.1	82.5
8	Вибрационный реактор (см. рис. 1), $V_m = 90$ мл, $f = 23$ Гц, $A = 12$ мм	$LiBH_4$	$(CH_3)_2NH \times HCl$	0.66	2.55	0.97	25	1.5	1.20	67.2
9	То же	$NaBH_4$	»	1.99	3.46	1.20	25	1.2	1.12	45.0
10	»	KBH_4	»	4.54	3.60	1.91	25	1.5	1.21	46.4
11	То же, что в опыте 8, извлечение $L \times BH_3$ бензолом	$NaBH_4$	$(C_7H_7)_3N \times HCl$ трибензил- амин $\times HCl$	0.11	1.57	0.60	25	6	0.49	73.0
12	То же	$LiBH_4$	$C_2H_5N \times HCl$	2.10	5.50	2.0	25	2	3.82	86.5
13	»	$NaBH_4$	»	3.11	4.85	2.0	25	2	3.21	82.5
14	»	KBH_4	»	3.12	3.62	1.9	25	2	2.60	89.0

*Молярное отношение $[MBH_4]:[L \times HCl]$ в смеси реагентов.

Это вещество является идеальным исходным материалом для получения нитрида бора BN в виде порошка, слоев и покрытий из газовой фазы (температура плавления боразина $-58\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура кипения $55\text{ }^{\circ}\text{C}$) [43]. Поэтому техническое освоение процессов получения материалов на основе BN определяется созданием эффективных способов синтеза боразина и развитием техники работы с ним. В литературе рассматривается фактически один препаративный способ синтеза $\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$, основанный на реакции восстановления В-трихлорборазина $\text{B}_3\text{Cl}_3\text{N}_3\text{H}_3$ действием LiBH_4 , NaBH_4 , LiAlH_4 или LiH в чистом диглиме с добавками трибутиламина и эфира [44, 45]. Необходимый $\text{B}_3\text{Cl}_3\text{N}_3\text{H}_3$ получают по реакции BCl_3 с NH_4Cl в хлорбензольном растворе. Боразин выделяют из раствора отгонкой в вакууме и очищают ректификацией.

Нами разработан механохимический способ синтеза боразина, основанный на реакции NaBH_4 с NH_4Cl при $190\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [46–48]:



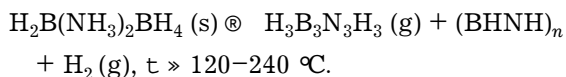
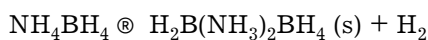
В [46, 47] описана конструкция аппаратов, в которых реакция (6) осуществляется при МА. Синтез боразина по реакции (6) имеет следующие особенности: 1) боразин образуется в смеси с большим количеством водорода (9 моль H_2 на один моль $\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$); 2) исходные ве-

щества и твердофазные продукты реакции – легкие порошки, заметно уносящиеся газовым потоком; 3) боразин – легко гидролизующееся и окисляющееся вещество, поэтому необходимо исключить его контакт с воздухом и влагой.

Выполнение МА при повышенных температурах в условиях герметизации с одновременным отводом образующихся газов из реактора затруднительно. Поэтому был реализован вариант процесса с предварительной МА смеси NaBH_4 с NH_4Cl в камере ротационной шаровой мельницы [48]. В этом варианте используются последовательно протекающие стадии сложной реакции (6). Первая стадия протекает в условиях МА и не связана с газовой выделением:



Последующие стадии, связанные с превращением NH_4BH_4 в боразин, протекают при повышении температуры от 25 до $240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Они не требуют МА и могут быть проведены в неподвижном реакторе, что упрощает нагревание и газоотвод из него. Эти стадии проходят по схеме [20, 21]:



Для выполнения синтеза по этому принципу применена установка, схематически

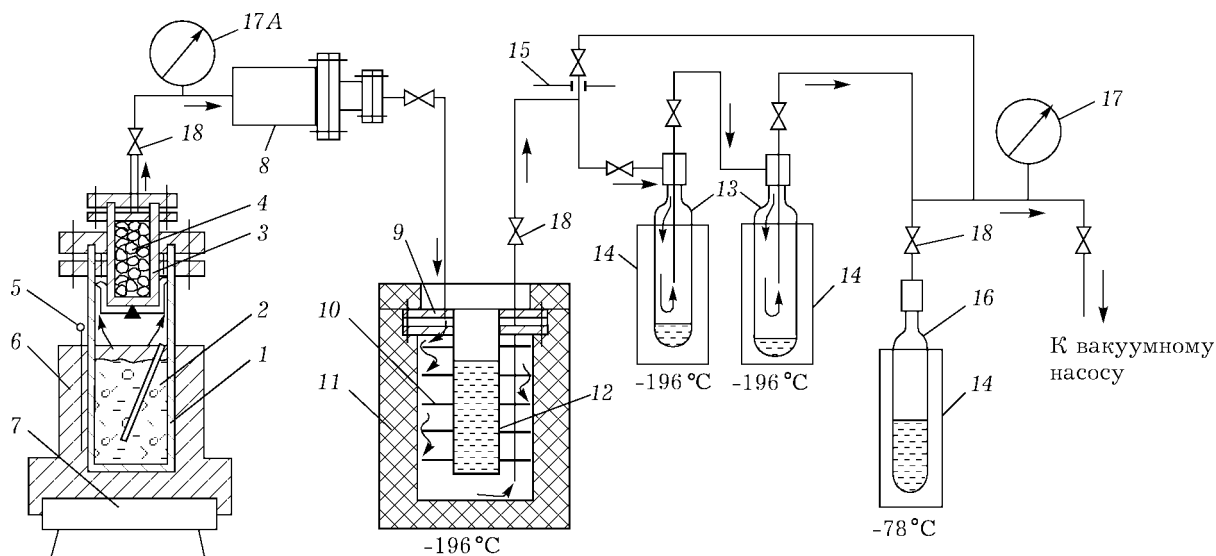


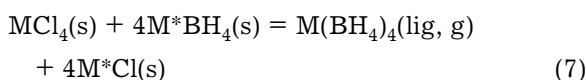
Рис. 4. Схема установки для синтеза боразина по реакции (6). Обозначения см. в тексте.

представленная на рис. 4. Синтез проводили в реакторе 1, представляющем собой герметичную шаровую мельницу с $V_m = 7$ л при диаметре 15 см, заполненную на 25 % объема стальными шарами с $d_b = 12$ мм. В реактор загружали NaBH_4 и NH_4Cl , уплотняли его фланцевой крышкой, откачивали воздух и подвергали смесь МА вращением аппарата. После МА реактор плотно присоединяли к вакуумной системе. На крышке реактора смонтирован фильтр грубой пылеочистки отходящих газов 3, заполненный насадкой из стальных шаров 4 диаметром 5 мм, через которую проходят выделяющиеся газы. Нагрев активированной смеси в реакторе осуществляли алюминиевым блоком 6 с термопарой 5, установленным на регулируемом электронагревателе 7. Тонкую очистку газов от пыли осуществляли пропуская их через многослойный сеточный фильтр 8. Конденсацию боразина из смеси с H_2 проводили в холодильнике-конденсаторе 9 на алюминиевых дисках 10, охлаждаемых жидким азотом 12. Конденсатор теплоизолировали пенопластом 11. После окончания конденсации в 9, 10 $\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$ собирали перекоденсацией в охлаждаемые ловушки 13, из которых он окончательно перегонялся в съемную ампулу 16. Стеклообразные ловушки и ампула охлаждались жидким азотом или “сухим льдом”, помещенными в сосуды Дьюара 14. Давление в системе измерялось манометрами 17. Управление вакуумными деталями осуществляли сильфонными клапанами 18. Лучшие результаты синтеза достигнуты при следующих условиях: а) состав реакционной смеси: 250 г NaBH_4 , 500 г NH_4Cl , молярное отношение $[\text{NH}_4\text{Cl}]:[\text{NaBH}_4] = 1.5$; б) режим МА: $t = 1.5$ ч, $t \gg 25$ °С, безвоздушная среда; в) условия протекания собственно реакции (6): подъем температуры реактора от 135 до 240 °С в течение 30 мин при сбросе образующихся паров и газов в холодильник-конденсатор. При этом выход $\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$ составил 50–51 г, т. е. 29–30 % от количества NaBH_4 .

Полученный боразин использовался в производстве тонкопленочных конденсаторов с изолирующими пленками из BN, образующимися при плазмохимическом разложении паров $\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$.

Синтез летучих тетрагидроборатов переходных металлов

Тетрагидробораты переходных металлов и алюминия являются простейшими металлборановыми соединениями общей формулы $\text{M}(\text{BH}_4)_n$, где $\text{M} = \text{Al}(\text{III}), \text{Ti}(\text{III}), \text{Zr}(\text{IV}), \text{Hf}(\text{IV}), \text{Th}(\text{IV}), \text{U}(\text{III}), \text{U}(\text{IV}), \text{Pa}(\text{IV}), \text{Np}(\text{IV}), \text{Pu}(\text{IV}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II}), \text{Ln}(\text{III})$. Химия $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ и проблематика их синтеза обсуждены в ряде обзорных работ [20, 21, 49–51]. Физические свойства и тип связей $\text{M}-\text{BH}_4$ позволяют отнести эти соединения к типично неионным веществам. Они обладают заметной летучестью, плавятся при сравнительно невысоких температурах, некоторые из них растворимы в неполярных органических растворителях. Ковалентные связи $\text{M}-\text{BH}_4$ реализуются как мостиковые трехцентровые связи $\text{M}-\text{H}-\text{B}-\text{H}$ различной дентатности [52]. Благодаря этим особенностям и высокой реакционной способности $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ перспективны для использования в каталитических процессах гидрогенизации и полимеризации, в процессах нанесения боридных слоев на поверхности термическим разложением паров или электролизом [3, 5, 18, 53]. Нами показано, что для синтеза $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$, $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$, $\text{U}(\text{BH}_4)_4$, $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$, $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Cd}(\text{BH}_4)_2$ вполне применимы твердофазные механохимические реакции с использованием хлоридов металлов, LiBH_4 и NaBH_4 [54–58]. Из перечисленных $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ наибольший интерес представляют $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ и $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$. Поэтому реакции синтеза этих соединений в условиях МА стали предметом более детальных исследований [54, 55]. Изучены реакции



где $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$, $\text{M}^* = \text{Li}, \text{Na}$. Реакции типа (7) не сопровождаются большим газовыделением. Поэтому их проводили в герметичных ротационных шаровых мельницах, камеры которых после завершения МА подсоединяли к системам охлаждаемых ампул-ловушек, в которые испарением в вакууме перегонялись образовавшиеся $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ и $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$, так как упругость их насыщенных паров при 25 °С составляет 14.9 и 15.0 мм рт. ст. соответственно. В табл. 2 приведены данные о синтезе

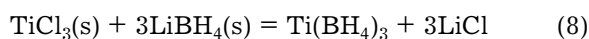
ТАБЛИЦА 2

Механохимический синтез $Zr(BH_4)_4$ и $Hf(BH_4)_4$ по реакции (7)

Номер опыта	Тип реактора	Стартовые реактанты		Масса реактантов, г		n	t , °С при МА	τ , мин	Выход $M(BH_4)_n$	
		MCl_4	M^*BH_4	MCl_4	M^*BH_4				г	%
1	Ротационная шаровая мельница, $V_m = 320 \text{ см}^3$, $d_b = 15 \text{ мм}$, $m_b = 210 \text{ г}$, скорость вращения мельницы 80 об/мин	$ZrCl_4$	$LiBH_4$	5.00	1.97	4.2	25	15	2.77	86.0
2	То же	»	»	5.00	1.97	4.2	25	120	3.02	93.7
3	»	»	»	5.00	1.97	4.2	45	15	3.08	93.3
4	»	»	»	5.00	1.97	4.2	45	60	3.06	95.0
5	Ротационная шаровая мельница, $V_m = 2.50 \text{ л}$, $d_b = 15 \text{ мм}$, $m_b = 2.50 \text{ кг}$, скорость вращения мельницы 80 об/мин	»	$NaBH_4$	130.0	89.1	4.0	45	480	47.0	56.0
6	То же	»	»	130.1	111.1	5.0	45	480	53.0	63.1
7	»	»	»	149.3	150.8	6.0	45	480	56.1	73.7
8	»	»	»	128.0	174.2	8.0	45	480	63.6	77.1
9	Ротационная шаровая мельница, $V_m = 135 \text{ см}^3$, $d_b = 15 \text{ мм}$, $m_b = 100 \text{ г}$	$HfCl_4$	»	12.0	5.9	4.0	40	360	4.33	48.6
10	То же	»	»	8.0	8.1	8.0	40	360	4.97	83.8
11	»	»	»	12.1	9.2	6.0	40	360	4.76	53.5

Примечание. n – молярное отношение $[M^*BH_4]:[MCl_4]$.

$M(BH_4)_4$ в различных реакторах при варьированном составе реакционных смесей. Видно, что реакция синтеза $Zr(BH_4)_4$ с применением $LiBH_4$ в условиях МА протекает достаточно быстро при 25 °С и небольшом избытке $LiBH_4$: уже при $t = 15$ мин достигнут выход 86 %. Максимальный выход 93–95 %. В случае применения $NaBH_4$ и сравнительно большого избытка этого реактанта ($n = 5-8$) выход порядка 73–83 % достигается при МА в течение 6–8 ч. Возможная причина этого рассмотрена в [21]. Аналогично был получен $Ti(BH_4)_3$ [58]:



Синтез выполнен в вибрационной мельнице (см. рис. 1) с $V_m = 100 \text{ см}^3$, $f = 23 \text{ Гц}$, $A = 6 \text{ мм}$, $t = 2 \text{ ч}$. Из 0.615 г $LiBH_4$ и 1.78 г $TiCl_3$ получено 0.522 г $Ti(BH_4)_3$; выход составил 74.7 % в расчете на $TiCl_3$. Эти результаты продемонстрировали возможность синтеза $M(BH_4)_n$ механохимическими методами, которые могут быть принципиальной основой технологических процессов.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ БОРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассмотренные выше механохимические способы синтеза B_2H_6 и производных боранов, благодаря их простоте, делают возможным применение этих веществ в технологических операциях. Продемонстрируем такую возможность на результатах, полученных авторами.

Применение $L \times BH_3$ в процессах упрочнения поверхности технического титана

Титан и его технические сплавы – важнейшие конструкционные материалы современного машиностроения (авиастроение, специальное судостроение и др.) [59]. Они обладают такими ценными эксплуатационными качествами, как сравнительно небольшая плотность (4.505 г/см^3), высокая удельная прочность, коррозионная устойчивость, тугоплавкость. Однако титановые материалы не имеют достаточно хорошей поверхностной прочности, поэтому они плохо работают в тру-

щихся парах (валы, винтовая резьба, соединения типа шар–конус и др.). Существует проблема поверхностного упрочнения деталей из титана. Известен технологический принцип упрочнения поверхности титана насыщением бором, углеродом, некоторыми металлами. При этом происходит образование боридных и карбидных фаз, обладающих высокой твердостью. Например, у TiB_2 микротвердость достигает 3200 кг/мм^2 .

Нами исследован химический принцип упрочнения поверхности технического титана обработкой ее парами $L \times BH_3$ при высоких температурах. В этих условиях происходит пиролиз $L \times BH_3$. Выделившиеся B, C, N взаимодействуют с Ti, диффундируют в глубинные слои металла с образованием твердых фаз, основанных на боридах, карбидах, нитридах и их сочетаниях. Полученные таким путем диффузные слои существенно повышают поверхностную твердость и обладают хорошим сцеплением с металлом. Из известных $L \times BH_3$ наиболее подходящими оказались $(CH_3)_3N \times BH_3$ и $(C_2H_5)_3N \times BH_3$. Триметиламинборан представляет собой белые кристаллы, сублимирующиеся в вакууме, с температурой плавления 93 °С, упругость насыщенного пара 5.3 мм рт. ст. при 50 °С, начало термического разложения 160 °С. Триэтиламинборан – бесцветная жидкость, температура плавления –2 °С, упругость насыщенного пара 5.3 мм рт. ст. при 80 °С, начало разложения 200 °С. Следовательно, они могут быть переведены в газовую фазу в вакууме и использованы для термохимической обработки поверхности титана.

Предварительными опытами по обработке парами $(C_2H_5)_3N \times BH_3$ образцов сплава ВТ-4, применяющегося в авиастроении, было установлено, что вполне удовлетворительные покрытия образуются при 700–950 °С. Обработку проводили в вакуумном трубчатом реакторе с электропечью. Недостаток такого аппаратного оформления – большие потери вводимого $L \times BH_3$ ввиду разложения его паров на стенках и в объеме трубки. Это затруднение устранили конструкцией аппарата, в котором ввод паров $L \times BH_3$ из испарителя в нагретую рабочую зону (700–800 °С) осуществлялся по трубке, охлаждаемой снаружи потоком сжатого воздуха.

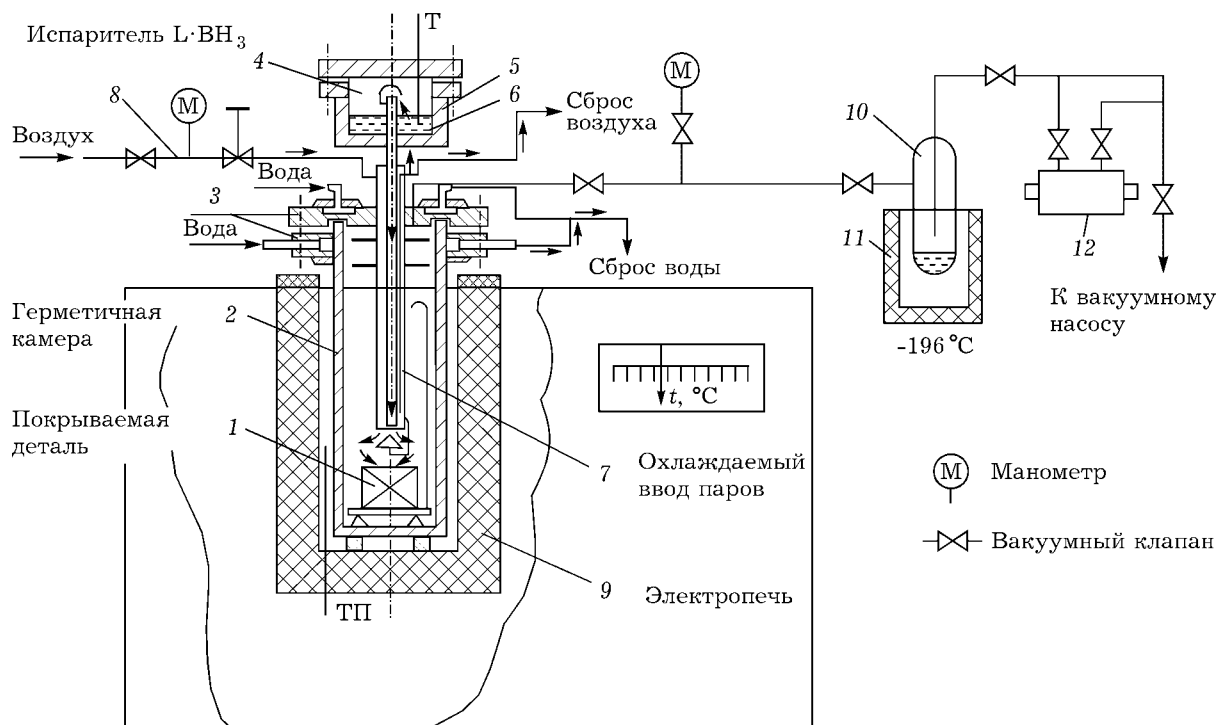


Рис. 5. Схема установки для нанесения содержащих бор покрытий на титан из газовой фазы с применением паров $L \times BN_3$.

Схема установки представлена на рис. 5. Обрабатываемые образцы или детали 1 помещали в герметичную камеру-реактор 2, изготовленную из жаростойкой стали и уплотненную фланцевой крышкой 3. Прокладку фланца из термостойкой резины охлаждали водой. К фланцевой крышке присоединяли испаритель 4 с регулируемым электронагревателем 5. На дно испарителя помещали $L \times BN_3$ 6. Из испарителя пары $L \times BN_3$ по охлаждаемой сжатым воздухом трубке 7 поступают в рабочее пространство камеры над образцами 1. Нагревание камеры и образцов осуществляли электропечью 9 типа СШОЛ-1.16/11-М1 с терморегулятором и измерителем температуры. Откачку воздуха и образовавшихся газов выполняли вакуумным насосом через охлаждаемую жидким азотом ловушку 10. Необходимую скорость испарения $L \times BN_3$ задавали по предварительной градуировке ее зависимости от температуры в испарителе (в пределах 50–70 °С). Термохимической обработке подвергали пластинчатые образцы сплава ВТ-4 толщиной 5 мм.

Условия и обобщенные результаты опытов приведены в табл. 3. Из этих данных следует, что в результате термохимической обработки ВТ-4 парами $(CH_3)_3N \times BN_3$ и $(C_2H_5)_3N \times BN_3$ при 800 °С поверхностная микротвердость металла увеличилась с 300–310 до 1114–1310 кг/мм². Толщина нанесенных слоев 30–40 мкм. С помощью аналитического масс-спектрометра MS-702 (фирмы АЕИ) с искровым источником ионов определили послойное содержание В, С, N в приповерхностном слое образцов. Вариации содержания этих элементов по глубине подтверждают диффузную природу слоя, обеспечивающую хорошее сцепление покрытия с металлом. Как показали исследования шлифов образцов методом микрофотографии, структура металла под нанесенным покрытием не изменяется. На описанной установке были термохимически обработаны резьбовые изделия – партии болтов и гаек размерами М6 и М12. Испытание их по стандартной методике показало, что изделия выдерживают не менее 50 циклов завинчивание–отвинчивание и не закипают при длительной затяжке, что вполне удовлетворительно для их эксплуатации.

ТАБЛИЦА 3

Результаты измерения микротвердости поверхности (H) и распределение элементов в слое на титановом сплаве BT-4

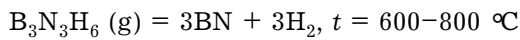
Сплав	H , кг/мм ²	h^* , мкм	Распределение элементов по глубине слоя, %**		
			B	C	N
Исходный	300–310	0.0	1.5×10^{-4}	1.1×10^{-2}	0.1
Обработанный парами $(C_2H_5)_3N \times BH_3$ при 800 °C ($t = 5$ ч, температура в испарителе 70 °C)	1114–1226	0.0	30	56	10
		2.7	34	52	14
		8.1	55	30	15
		12.2	62	25	14
Обработанный парами $(CH_3)_3N \times BH_3$ при 800 °C ($t = 5$ ч, температура в испарителе 50 °C)	1200–1310	0.0	62	32	6
		3.0	44	40	14
		5.2	28	51	21

*Глубина отбора пробы в слое.

**Отношение числа атомов элемента к сумме чисел атомов B+C+N (по данным масс-спектрометрии).

Применение $N_3V_3N_3H_3$ и $L \times BH_3$ для получения боразотных пленок из газовой фазы

Как было отмечено выше, термическое или плазмохимическое разложение паров борамина использовалось для получения изолирующих пленок из BN по реакции

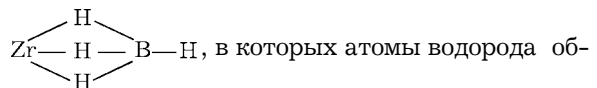


При осаждении на алюминиевые или медные подложки при давлении 5×10^{-1} мм рт. ст. и потоке пара 3×10^{-5} г/(см² × мин) достигнута скорость роста пленки 2–10 мкм/ч. Пленки толщиной 5–10 мкм имеют удельное сопротивление $\sim 10^{14}$ Ом × см, диэлектрическую постоянную $\epsilon \sim 4.5-5.0$ и напряженность пробоя $4 \times 10^6-6 \times 10^6$ В/см. Плазмохимическое разложение паров борамина над нагретыми металлическими подложками применялось в технологическом процессе производства тонкопленочных конденсаторов с изоляцией из BN.

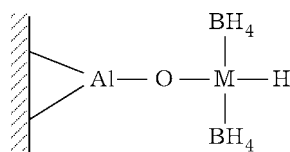
Опубликованы предварительные результаты получения тонких пленок карбонитрида бора (толщина 500–9000 Å) термическим или плазмохимическим разложением паров $(C_2H_5)_3N \times BH_3$ [60, 61]. Приводятся условия роста пленок, их структура и состав в зависимости от режима получения. Пленки нанесены на Si, GaAs и обладают высокими коэффициентами светопропускания.

Применение тетрагидроборатов переходных металлов в нанесенных катализаторах полимеризации этилена

Молекулам тетрагидроборатов переходных металлов $Zr(BH_4)_4$ и $Ti(BH_4)_3$ присущи мостиковые структуры с фрагментами типа



ладают повышенной подвижностью и реакционной способностью. Это свойство использовано для приготовления нанесенных катализаторов процесса полимеризации этилена [62, 63]. Испытаны тетрагидробораты Zr(IV), Hf(IV), Ti(III), полученные механохимическим способом. В качестве носителей служили обезвоженные силикагель и алюмогель, которые обрабатывались раствором $M(BH_4)_n$ в пентане. После удаления избытка раствора, образовавшиеся твердые фазы активировались нагреванием в вакууме до 80–290 °C. В результате на поверхности носителей сформировались активные центры



M = Ti, Zr, Hf.

Такого рода системы оказались эффективными катализаторами в процессах жидкофазной полимеризации этилена.

Рассмотренные и обобщенные выше результаты механохимического синтеза борановых соединений и техника их осуществления демонстрируют возможность более широкого технологического использования процессов такого рода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. В. Волков, В сб.: "Фундаментальные исследования и технический прогресс", Наука, Новосибирск, 1985, с. 136–145.
- 2 R. N. Grimes, *Appl. Organomet. Chemistry*, 10 (1996) 209.
- 3 К. М. Горбунова, А. А. Никифорова, Г. А. Садков и др., Физико-химические основы процесса химического кобальтирования, Наука, Москва, 1974.
- 4 F. Alam, B. V. Barat, A. H. Soloway *et al.*, *Strahlentherapie und Onkologie*, 165, 2/3 (1989) 121.
- 5 G. A. Nesterov, V. A. Zakharov, V. V. Volkov, K. G. Myakishev, *J. Molecular Catalysis*, 36 (1986) 253.
- 6 R. T. Holzmann (Ed.), *Production of the Boranes and Related Research*, Acad. Press, New York – London, 1967.
- 7 N. N. Greenwood, in A. F. Trotman-Dickenson (Ed.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, New York, 1973, p. 665–991.
- 8 V. V. Boldyrev, in C. N. R. Rao (Ed.), *Mechanochemistry of Inorganic Solids. Advances in Solid State Chemistry*, Indian National Sciences Academy, New Delhi, 1986, p. 400–417.
- 9 П. Ю. Бутягин, *Успехи химии*, 63 (1994) 1031.
- 10 V. V. Boldyrev, *J. de Chemie Physique*, 83 (1986) 822.
- 11 Г. Хайнике, Трибохимия, Мир, Москва, 1987.
- 12 В. В. Болдырев, Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ, Наука, Новосибирск, 1983.
- 13 Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986.
- 14 Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. науч. трудов, Под ред. Е. Г. Аввакумова, Наука, Новосибирск, 1991.
- 15 2nd Intern. Conf. on Mechanochemistry and Mechanical Activation (INCOME-2), Program and Abstracts, Institute of Solid State Chemistry, Novosibirsk, 1997.
- 16 Intern. Conf. "Fundamental Based of Mechanochemical Technologies": Book of Abstracts, Novosibirsk, 2001.
- 17 H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 205.
- 18 W. E. Reid, J. M. Bish, A. Brenner, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 21.
- 19 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 3 (1979) 6.
- 20 V. V. Volkov, K. G. Myakishev, *Inorg. Chim. Acta*, 289, 1–2 (1999) 51.
- 21 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 1.
- 22 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Л. Я. Соломатина, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 6 (1990) 156.
- 23 V. P. Fedin, M. N. Sokolov, K. G. Myakishev *et al.*, *Polyhedron*, 10 (1991) 1311.
- 24 А. П. Борисов, В. Д. Махаев, А. Я. Усятинский, В. И. Брегадзе, *Изв. АН. Сер. хим.*, 10 (1993) 1715.
- 25 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Е. А. Ильинчик, *Координац. химия*, 27 (2001) 428.
- 26 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, *Журн. прикл. химии*, 69 (1996) 199.
- 27 К. Г. Мякишев, И. И. Горбачева, В. В. Волков, *Журн. неорган. химии*, 29 (1984) 912.
- 28 Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические вещества, Химия, Москва, 1974, с. 298.
- 29 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, И. И. Горбачева, *Журн. неорган. химии*, 34 (1989) 1665.
- 30 А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич, Химия гидридов, Химия, Ленинград, 1969, с. 104–492.
- 31 Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Борорганические соединения в органическом синтезе, Наука, Москва, 1977.
- 32 Aldrich Chemical Company, *Catalog Handbook of Fine Chemicals*, Aldrich, Milwaukee (USA), 1993, p. 171.
- 33 G. W. Schaeffer, E. R. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2143.
- 34 Н. Nöth, H. Beyer, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 928.
- 35 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1 (1989) 23.
- 36 К. Г. Мякишев, И. И. Горбачева, В. В. Волков, С. И. Ястребов, Там же, 3 (1979) 10.
- 37 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Е. Н. Емельянова, Там же, 5 (1986) 81.
- 38 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Т. Н. Трофимова, Там же, 3 (1982) 45.
- 39 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Г. С. Воронина и др., *Сиб. хим. журн.*, 3 (1991) 135.
- 40 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Г. Э. Усоболиева, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1 (1988) 51.
- 41 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, О. А. Климова, Там же, 5 (1984) 26.
- 42 К. Г. Мякишев, И. И. Горбачева, В. В. Волков, Там же, 6 (1980) 33.
- 43 В. В. Волков, В. А. Григорьев, Г. И. Багрянцев, Методы получения и применения нитридов: Сб. науч. трудов, изд. АН УССР, Киев, 1972, с. 79.
- 44 К. Ниденцу, Дж. Даусон, Химия боразотных соединений, Мир, Москва, 1968.
- 45 G. H. Dahl, R. Schaeffer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12 (1960) 380.
- 46 В. В. Волков, Г. И. Багрянцев, К. Г. Мякишев, *Журн. неорган. химии*, 15 (1970) 2902.
- 47 В. В. Волков, И. Г. Ларионов, А. А. Пухов и др., *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 5 (1981) 152.
- 48 В. В. Волков, А. А. Пухов, К. Г. Мякишев, Там же, 3 (1983) 116.
- 49 Н. Nöth, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 371.
- 50 B. D. James, M. G. H. Wallbridge, *Prog. Inorg. Chem.*, 11 (1970) 99.
- 51 T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 263.
- 52 P. H. Bird, M. R. Churchill, *Chem. Commun.*, (1967) 403.

- 53 С. F. Powell, J. H. Oxley, J. M. Blocher, Vapor Deposition, Wiley, New York, 1966, p. 345.
- 54 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 4 (1986) 68.
- 55 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Там же, 1 (1989) 16.
- 56 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, *Радиохимия*, 18 (1976) 512.
- 57 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Там же, 22 (1980) 745.
- 58 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 6 (1987) 1429.
- 59 И. И. Корнилов, Титан, Наука, Москва, 1975.
- 60 М. L. Kosinova, Yu. M. Rumyantsev, N. I. Fainer *et al.*, The 3rd APAM Topical Seminar: Abstr., Novosibirsk, 1999, p.89.
- 61 М. L. Kosinova, N. I. Fainer, Yu. M. Rumyantsev *et al.*, *J. Phys. IV France*, 9 (1999) 8.
- 62 Г. А. Нестеров, В. А. Захаров, В. В. Волков, К. Г. Мякишев, *Высокомолекуляр. соединения*, 21Б (1979) 755.
- 63 G. A. Nesterov, V. V. Zakharov, V. V. Volkov, K. G. Myakishhev, *J. Molecular Catalysis*, 36 (1986) 253.