

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271-386+66.0+543.429.23+546.171.7+547.874

ГИДРОХЛОРИДЫ И ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТЫ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ 1,3,5-ТРИАЗИНА В ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ АНИОНА $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

© 2023 г. В. И. Салдин^а, *, Л. Н. Игнатъева^а, В. А. Машенко^а, В. В. Суховой^а, Ю. В. Марченко^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: sald@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 16.03.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 16.05.2023 г.

Изучена возможность использования солей 2,4,6-триамин-1,3,5-триазина, 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триазина и 2,4-диамин-6-фенил-1,3,5-триазина для выделения додекагидро-клозо-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ из водных растворов. Обменной реакцией умеренно растворимого гидрохлорида $[2,4-(NH_2)_2-6-Ph-1,3,5-N_3C_3H]Cl \cdot H_2O$ с додекагидро-клозо-додекаборатами натрия и калия синтезировано соединение $[2,4-(NH_2)_2-6-Ph-1,3,5-N_3C_3H]_2[B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$ (растворимость 0.06 г в 100 г воды при 17°C), перспективное для осаждения аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Разработана методика разложения $[2,4-(NH_2)_2-6-Ph-1,3,5-N_3C_3H]_2[B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$ гидроксидом аммония с получением растворимых солей аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

Ключевые слова: 2,4,6-триамин-1,3,5-триазин (меламин), 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триазин, 2,4-диамин-6-фенил-1,3,5-триазин, гидрохлориды, додекагидро-клозо-додекабораты, растворимость в воде, осаждение аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

DOI: 10.31857/S0044457X2360041X, EDN: NKDFHW

ВВЕДЕНИЕ

Развитие фундаментальной и прикладной химии додекагидро-клозо-додекаборатного аниона и его экзозамещенных производных [1–4] невозможно без усовершенствования способов получения исходного $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. На сегодняшний день разработано достаточно большое количество способов получения аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [1–5], в том числе без использования токсичных борводородов [6–8]. Последнее делает его соединения более доступными для использования в медицине [9–14], энергетике [15–17], для экстракции радионуклидов из ядерных отходов [18], создания синтетических [19] и высокоэнергетических материалов [20–22], комплексных соединений [23–27], в фотохимии и катализе [28, 29] и др. Важной стадией в технологии получения соединений с додекагидро-клозо-додекаборатным анионом является процесс его выделения из реакционных систем. Как правило, на конечном этапе $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ переводят в водный раствор, из которого его и выделяют. Наиболее часто в качестве осадительной формы используют малорастворимые додекагидро-клозо-додекабораты цезия [30], алкиламинов [31], хитозана [32] и др. При этом каждый способ имеет свои преимущества и недостатки.

Целью настоящей работы является изучение возможности использования солей 2,4,6-триамин-1,3,5-триазина (меламин) $2,4,6-(NH_2)_3-1,3,5-N_3C_3$, 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триазина $2,4-(NH_2)_2-6-Me-1,3,5-N_3C_3$ и 2,4-диамин-6-фенил-1,3,5-триазина $2,4-(NH_2)_2-6-Ph-1,3,5-N_3C_3$ [33, 34] для осаждения $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реагенты: $NaBH_4$ (98.0%, ТУ 1-92-162-90 изм. 1-2); KBF_4 (99.0%, ТУ 6-09-5304-8); 2,4,6-триамин-1,3,5-триазин (99.0%), 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триазин (98%), 2,4-диамин-6-фенил-1,3,5-триазин (99%, abcr GmbH & Co. KG, Alfa Aesar); HCl (40%); HF (40%); $AgNO_3$, (99.9%).

Додекагидро-клозо-додекаборат калия получали пиролизом смесей $NaBH_4-KBF_4$ [7, 35]. Выделение клозо-додекаборатного аниона из реакционной системы и его очистку проводили с использованием хитозана [32]. Соли клозо-додекаборатного аниона с катионами щелочных металлов и аммония получали обработкой хитозановой соли додекагидро-клозо-додекабората $[(C_6O_4H_9NH_3)_2[B_{12}H_{12}]]_n$ соответствующими щелочами или гидроксидом

аммония. Для получения кислоты $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ пропускали 3%-ные растворы додекагидро-*клозо*-додекаборатов натрия или калия через катионообменную колонку [3].

Определение содержания углерода, азота и водорода проводили методом высокотемпературного сжигания на элементном анализаторе EuroVector-ЕА3000 (Италия) с использованием в качестве стандарта цистеина. Содержание хлорид-иона в гидрохлоридах аминокислотных производных 1,3,5-триазина количественно определяли осаждением AgCl из водных растворов азотнокислым серебром, содержание аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в полученных додекагидро-*клозо*-додекаборатах — осаждением его азотнокислым серебром в виде $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ [35, 36].

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-3 и Bruker D8 Advance по методу Брегга—Брентано (λCuK_α).

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70v (Германия) методом нарушенного полного внутреннего отражения на приставке Bruker Platinum A225 ATR-Einheit (Германия) с алмазным оптическим элементом в диапазоне $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Для преобразования в спектры поглощения спектры НПВО подвергали математической обработке с использованием стандартных программ OPUS, входящих в программное обеспечение прибора. Образцы для регистрации готовили в виде суспензий порошков в вазелиновом масле и в таблетках с КВг.

Калориметрические исследования соединений проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке DSC-204-F1 Phoenix (Netzsch, Германия) в интервале температур $18\text{--}450^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. Мелкодисперсные образцы помещали в контейнер из алюминиевой фольги, масса образцов составляла $10\text{--}15\text{ мг}$. Ошибка в измерении температуры тепловых эффектов на кривой ДСК не превышала 1 К .

Определение содержания воды и изучение весовых изменений при нагревании соединений проводили с помощью термомикровесов TG 209 F1 Iris (Netzsch, Германия) в интервале температур $30\text{--}900^\circ\text{C}$ в режиме нагревания со скоростью 10 град/мин в атмосфере аргона. Образцы готовили в виде мелкодисперсных порошков и помещали в платиновый или корундовый тигель. Масса образцов составляла $20\text{--}30\text{ мг}$.

Для определения растворимости полученных соединений в воде отбирали навески насыщенных растворов веществ при различных температурах и сушили при 105°C до постоянного веса. Использовали термостат U 8 (ГДР), погрешность 1°C .

Синтез гидрохлоридов аминокислотных производных — 1,3,5-триазина. Синтез гидрохлоридов $[2,4,6\text{-(NH}_2)_3\text{-}1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [37], $[2,4\text{-(NH}_2)_2\text{-}6\text{-Me-}1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [38] и $[2,4\text{-(NH}_2)_2\text{-}6\text{-Ph-}$

$1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [39] проводили по стандартной методике взаимодействием небольшого избытка соляной кислоты с соответствующими аминокислотными производными 1,3,5-триазина при pH 2 с последующим концентрированием и отделением образовавшихся кристаллических осадков.

Синтез $[2,4,6\text{-(NH}_2)_3\text{-}1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [40]. Навеску 5.6133 г (44.05 ммоль) меламина вносили в стакан со 100 мл раствора, содержащего 4.4022 г (24.47 ммоль) $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, что соответствует их мольному соотношению $2 : 1.11$. Смесь интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки при температуре 70°C в течение 6 ч . Образовавшийся раствор охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали осадок. Для удаления небольшого избытка кислоты осадок промывали 20 мл ледяной воды и сушили при 105°C до постоянного веса. Выход 8.5763 г (96.1%).

	C	N	$[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$	H_2O
Найдено, %	18.21;	42.03;	34.95;	2.67.
Вычислено, %	17.79;	41.58;	35.01;	2.22.

Синтез $[2,4\text{-(NH}_2)_2\text{-}6\text{-Me-}1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Навеску 2.5917 г (20.55 ммоль) $2,4\text{-(NH}_2)_2\text{-}6\text{-Me-}1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}$ добавляли к 20 мл раствора, содержащего 1.9519 г (10.85 ммоль) $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, что соответствует мольному соотношению $2 : 1.06$, нагревали до 60°C при перемешивании в течение 6 ч , затем охлаждали на ледяной бане, отфильтровывали образовавшийся осадок, промывали его водой и этанолом. Выход 4.0643 г (91.3%).

	C	N	$[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$	H_2O
Найдено, %	22.61;	35.06;	34.78;	4.53.
Вычислено, %	23.31;	33.99;	34.41;	4.37.

Синтез $[2,4\text{-(NH}_2)_2\text{-}6\text{-Ph-}1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Навеску 2.2600 г (9.35 ммоль) $[2,4\text{-(NH}_2)_2\text{-}6\text{-Ph-}1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ добавляли к 50 мл раствора, содержащего 0.9792 г (4.45 ммоль) $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, что соответствует мольному соотношению этих реагентов $2.1 : 1$, нагревали до 60°C при перемешивании в течение 1 ч . Образовавшийся молочно-белый раствор охлаждали до 18°C , отфильтровывали осадок, промывали его охлажденной дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах калия и сушили при 50°C до постоянного веса. Выход 2.3653 г (99.1%).

	C	N	$[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$	H_2O
Найдено, %	39.36;	27.03;	26.23;	4.11.
Вычислено, %	40.31;	26.12;	26.45;	3.36.

Таблица 1. Растворимость некоторых аминопроизводных 1,3,5-триазина и их солей в воде

Соединение	Растворимость, г/100 г воды (<i>t</i> , °C)
Аминопроизводные 1,3,5-триазина	
2,4,6-(NH ₂) ₃ -1,3,5-N ₃ C ₃	0.4 (20) [31], 5.0 (90) [31]
2,4-(NH ₂) ₂ -6-Me-1,3,5-N ₃ C ₃	1.31 (18), 4.25 (43), 7.03 (60)
2,4-(NH ₂) ₂ -6-Ph-1,3,5-N ₃ C ₃	0.01 (20), 0.07 (40), 0.12 (54)
Гидрохлориды аминопроизводных 1,3,5-триазина	
[2,4,6-(NH ₂) ₃ -1,3,5-N ₃ C ₃ H]Cl · 0.5H ₂ O	0.90 (20), 2.92 (40), 6.47 (54)
[2,4-(NH ₂) ₂ -6-Me-1,3,5-N ₃ C ₃ H]Cl · 2H ₂ O	4.5 (20), 6.84 (40), 25.6 (54)
[2,4-(NH ₂) ₂ -6-Ph-1,3,5-N ₃ C ₃ H]Cl · H ₂ O	2.46 (20), 3.78 (40), 14.9 (54)
Додекагидро-клозо-додекабораты аминопроизводных 1,3,5-триазина	
[2,4,6-(NH ₂) ₃ -1,3,5-N ₃ C ₃ H] ₂ [B ₁₂ H ₁₂] · 0.5H ₂ O	0.60 (17), 0.79 (40), 1.02 (54)
[2,4-(NH ₂) ₂ -6-Me-1,3,5-N ₃ C ₃ H] ₂ [B ₁₂ H ₁₂] · H ₂ O	1.48 (16), 2.11 (40), 3.73 (54)
[2,4-(NH ₂) ₂ -6-Ph-1,3,5-N ₃ C ₃ H] ₂ [B ₁₂ H ₁₂] · H ₂ O	0.06 (17), 0.12 (40), 0.30 (54)

Синтез (NH₄)₂[B₁₂H₁₂]. К 1.9255 г (3.59 ммоль) [2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃H]₂[B₁₂H₁₂] · H₂O приливали 50 мл воды и добавляли в образовавшуюся дисперсию 0.2770 г (7.90 ммоль) NH₄OH (мольное соотношение 1 : 2.2). Раствор перемешивали при 40–50°C в течение 2 ч, затем охлаждали на ледяной бане до 0°C и отфильтровывали. Осадок 2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃ промывали 10 мл ледяной воды. Фильтрат и промывную воду объединяли и выпаривали досуха при 105°C до постоянного веса. Выход 0.6335 г (99.2%).

	[B ₁₂ H ₁₂] ²⁻
Найдено, %	79.3.
Вычислено, %	79.7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение солей меламина и других производных триазина, которые представляют собой основания различной силы [33, 34, 41], проводят, как правило, прямым протонированием триазинов соответствующими кислотами [37–39]. Из-за плохой растворимости триазинов и их солей взаимодействие проводят при повышенной температуре в избытке кислоты. При таком подходе быстрое и количественное осаждение додекагидро-клозо-додекаборатного аниона может быть достигнуто при двух условиях. Во-первых, триазины должны быть достаточно хорошо растворимы, чтобы их взаимодействие с кислотой (H₃O)₂[B₁₂H₁₂] не

осложнялось диффузионными затруднениями. Во-вторых, для достижения высокой степени извлечения аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ образующиеся додекагидро-клозо-додекабораты этих аминопроизводных 1,3,5-триазина должны иметь низкую растворимость. По этому показателю (табл. 1) предпочтение имеет додекагидро-клозо-додекаборат 2,4-диамин-6-фенил-1,3,5-триазиния [(2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃H)₂[B₁₂H₁₂] · H₂O. Однако его образование традиционным прямым протонированием триазина будет осложняться сильными диффузионными затруднениями из-за его низкой растворимости, как и исходного 2,4-диамин-6-фенил-1,3,5-триазина (табл. 1). Для ускорения процесса протонирования кислотой (H₃O)₂[B₁₂H₁₂] необходимо повышать температуру и увеличивать время, что может привести к гидролизу додекагидро-клозо-додекаборатного аниона с образованием гидроксид-замещенных производных [1–4, 42]. Сам триазин в таких условиях тоже может гидролизываться [43].

Другая методика синтеза солей аминопроизводных 1,3,5-триазина состоит в проведении обменных реакций. Например, получили пенициллиновую соль меламина [33], которая выпадает в осадок при взаимодействии гидрохлорида меламина с натриевой солью пенициллина. Для применения этой методики нужно, чтобы растворимость получаемой соли триазина была существенно меньше растворимости исходных реагентов и побочных продуктов реакции.

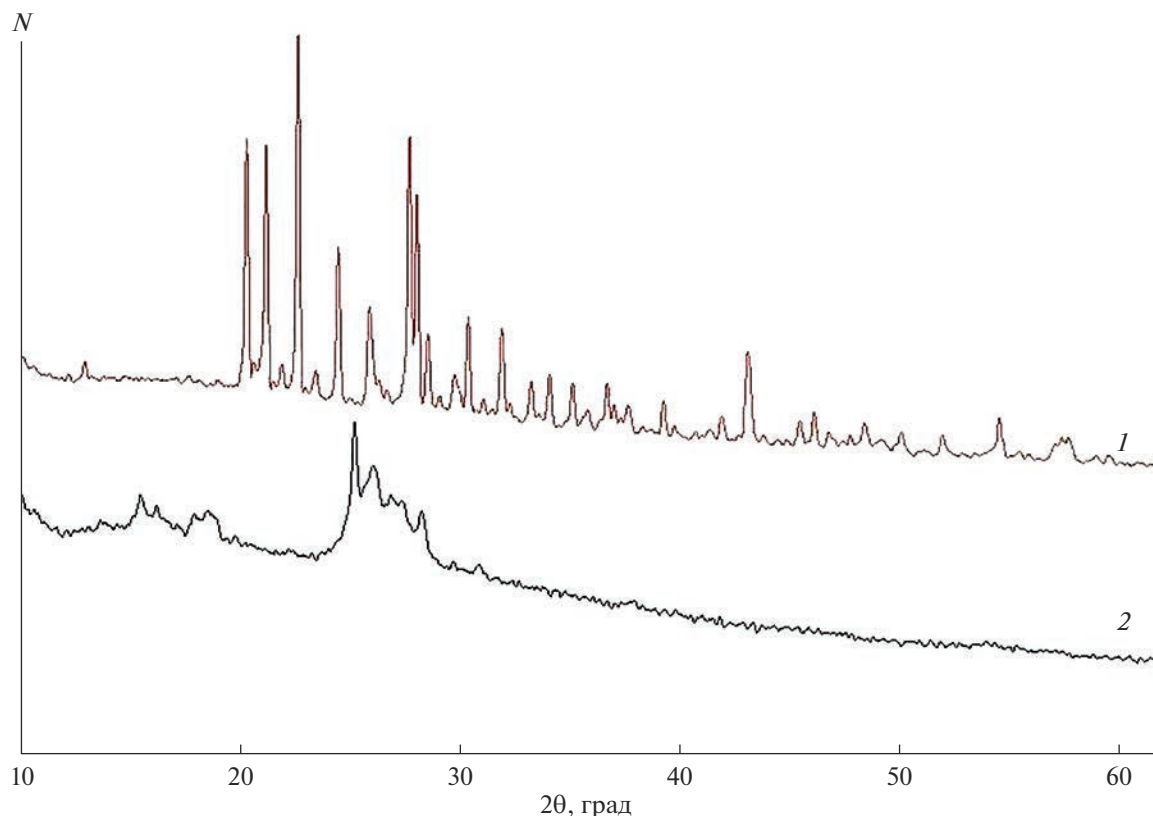


Рис. 1. Рентгенограммы $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6\text{-Ph-1,3,5-}\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) и $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6\text{-Ph-1,3,5-}\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), высушенного при 20°C .

По аналогии с [33] в качестве исходных реагентов для осаждения аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ прежде всего были исследованы гидрохлориды этих аминоксипроизводных 1,3,5-триазина. Соли были легко получены протонированием триазинов избытком соляной кислоты при pH 2 [37–39]. Как следует из анализа данных, приведенных в табл. 1, все гидрохлориды достаточно хорошо растворимы в воде не только при нагревании, но и при комнатной температуре. При этом растворимость увеличивается в ряду гидрохлоридов $[2,4,6-(\text{NH}_2)_3-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]\text{Cl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6\text{-Ph-1,3,5-}\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6\text{-Me-1,3,5-}\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Благодаря умеренной растворимости гидрохлоридов их синтез проходит без диффузионных затруднений. Как исходные триазины, так и образующиеся гидрохлориды легко уходят в раствор, не создавая плотного защитного слоя на разделе фаз.

Как отмечалось, самая высокая степень извлечения аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ будет достигнута при его осаждении в виде $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6\text{-Ph-1,3,5-}\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. При сливании растворов $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ и небольшого избытка умеренно растворимого $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6\text{-Ph-1,3,5-}\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

происходит мгновенное образование молочно-белого раствора, из которого постепенно идет осаждение тонкодисперсного осадка. Хотя полного осветления раствора долго не наблюдается, осадок хорошо и быстро фильтруется, без проскока и “мертвого” забивания стеклянного фильтра пористости (ISO, класс 2, 0.04–0.1 мм). После промывки водой до отсутствия в промывных водах катионов калия его сушили на воздухе при комнатной температуре. Конечный продукт в виде твердой таблетки разламывали скальпелем на кусочки, которые растирали в порошок. При этом порошок сильно электризуется и плохо счищается с пестика, ступки и скальпеля. Сильная электризуемость характерна и для других додекагидро-клозо-додекаборатов аминоксипроизводных 1,3,5-триазиния.

Сравнение рентгенограмм $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6\text{-Ph-1,3,5-}\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и исходного $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6\text{-Ph-1,3,5-}\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) подтверждает индивидуальность полученного додекагидро-клозо-додекабората триазиния.

На образование нового соединения указывает сравнение ИК-спектров одного аминоксипроизводного 2,4- $(\text{NH}_2)_2-6\text{-Ph-1,3,5-}\text{N}_3\text{C}_3$ (рис. 2, кривая 1) и $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6\text{-Ph-1,3,5-}\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, кривая 2). В ИК-спектре $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6\text{-Ph-1,3,5-}$

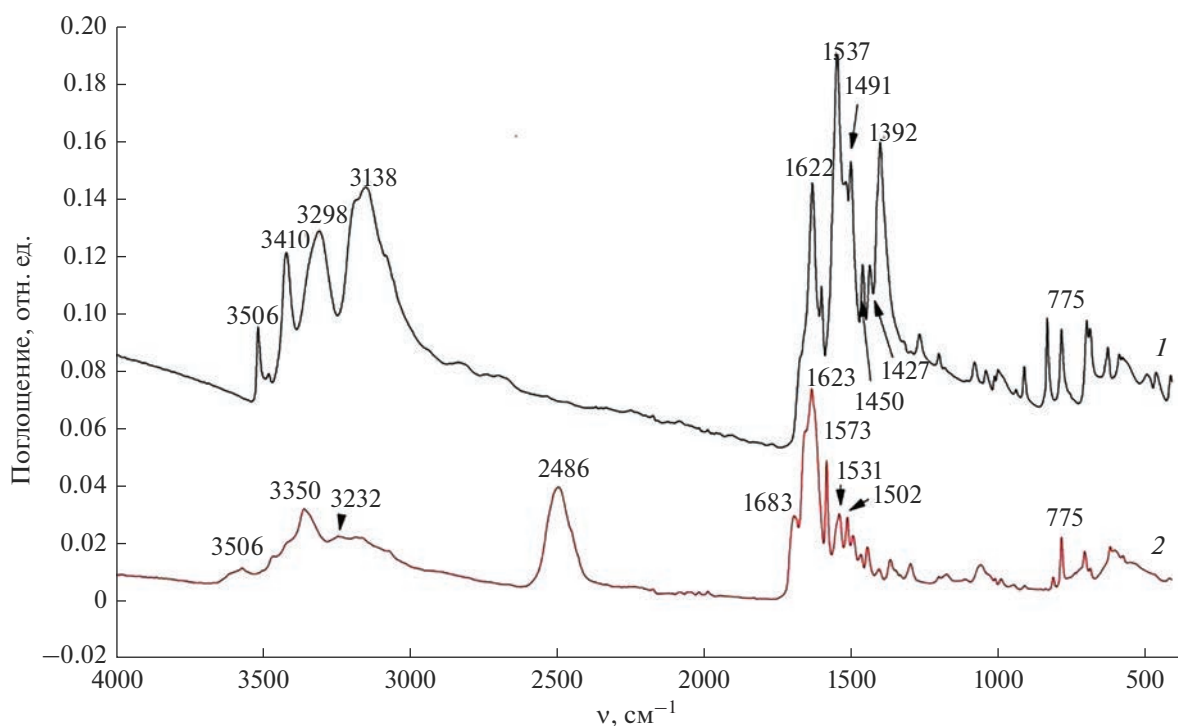


Рис. 2. ИК-спектры 2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃ (1) и [2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃H]₂[B₁₂H₁₂] · H₂O (2).

N₃C₃H]₂[B₁₂H₁₂] · H₂O появляется интенсивная полоса при 2486 см⁻¹ (рис. 2, кривая 2), согласно [1–3], характеризующая валентные колебания связи В–Н аниона B₁₂H₁₂²⁻. Эта полоса отсутствует в ИК-спектре 2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃ (рис. 2, кривая 1, [47]). Наличие в структуре [2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃H]₂[B₁₂H₁₂] · H₂O кристаллогидратной воды подтверждается присутствием в ИК-спектре полосы при 3560 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям О–Н в молекуле воды. В ИК-спектре 2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃, как и ожидалось, эта полоса отсутствует. Заметные изменения ИК-спектра в области 3450–3100 см⁻¹, характеризующей валентные колебания N–H [47], могут быть связаны с протонированием триазина. В частности, появление новой полосы при 1683 см⁻¹, согласно данным [44–46], говорит о протонировании триазина по кольцевому атому азота.

Термические исследования показали, что обезвоживание [2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃H]₂[B₁₂H₁₂] · H₂O заканчивается при 150°C (рис. 3). Сравнение рентгенограмм исходного и высушенного при 150°C в течение 2 ч образца (рис. 4) показывает, что они заметно различаются. Следовательно, происходит удаление не просто адсорбированной, но и связанной воды. По внешнему виду полученный образец ничем не отличается от исходного белого электретного порошка. При 150–220°C наблюдается экзотермический эффект с макси-

мумом при 172°C, который сопровождается незначительной потерей массы. Возможно, это монотропное необратимое превращение обезвоженного продукта, так как на ДСК-кривой при охлаждении образца, отожженного при 220°C, ничего не фиксируется. Более быстрая потеря массы начинается выше 252°C с максимумом экзотермического эффекта при 265°C. Остатки разложения представляют собой рентгеноаморфные пемзообразные продукты, меняющие цвет от желтого через коричневый до черного по мере повышения температуры до 600°C. Такое изменение цвета характерно для графитоподобного нитрида бора [48] и В–С–N–H-содержащих продуктов, образующихся, например, при разложении алкиламмонийных солей полиэдрических боргидридных анионов [49].

По данным РФА, при нагревании продукта на воздухе до 600°C на фоне рентгеноаморфной фазы просматриваются отражения борной кислоты, что связано с окислением бора. Под действием открытого огня [2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃H]₂[B₁₂H₁₂] · H₂O плавится с образованием пористого объемного продукта, который тут же вспыхивает ярко-белым пламенем с выбросом легчайшего пепла в виде сетчатых черных чешуек.

Если сравнивать [2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃H]₂[B₁₂H₁₂] · H₂O с известными соединениями, применяемыми для выделения аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ из сложных реакционных систем, то по

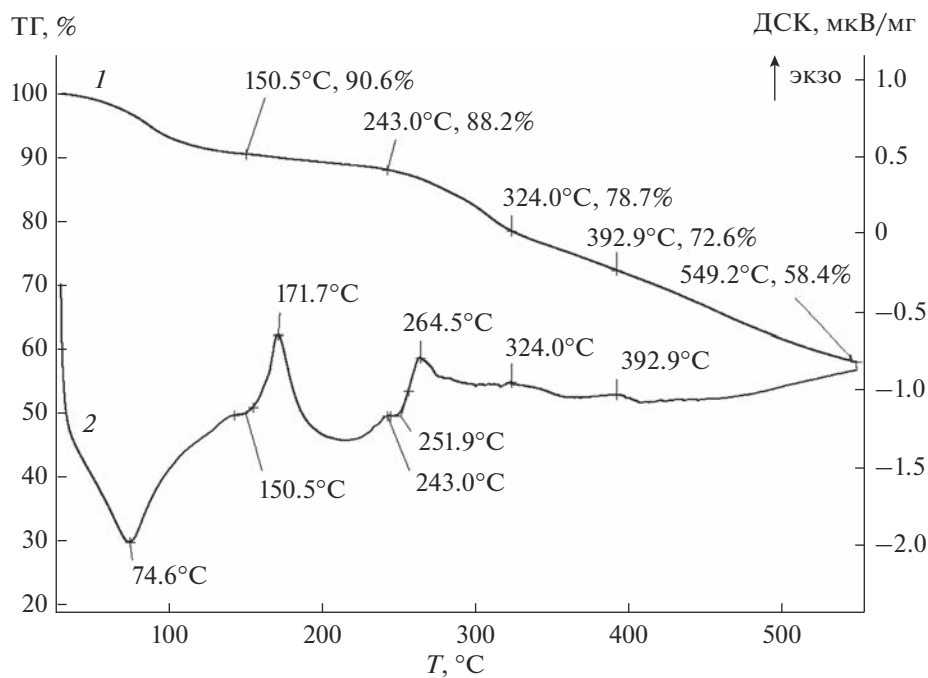


Рис. 3. ТГ- (1) и ДСК-кривые (2) $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6\text{-Ph-1,3,5-N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, высушенного при 20°C.

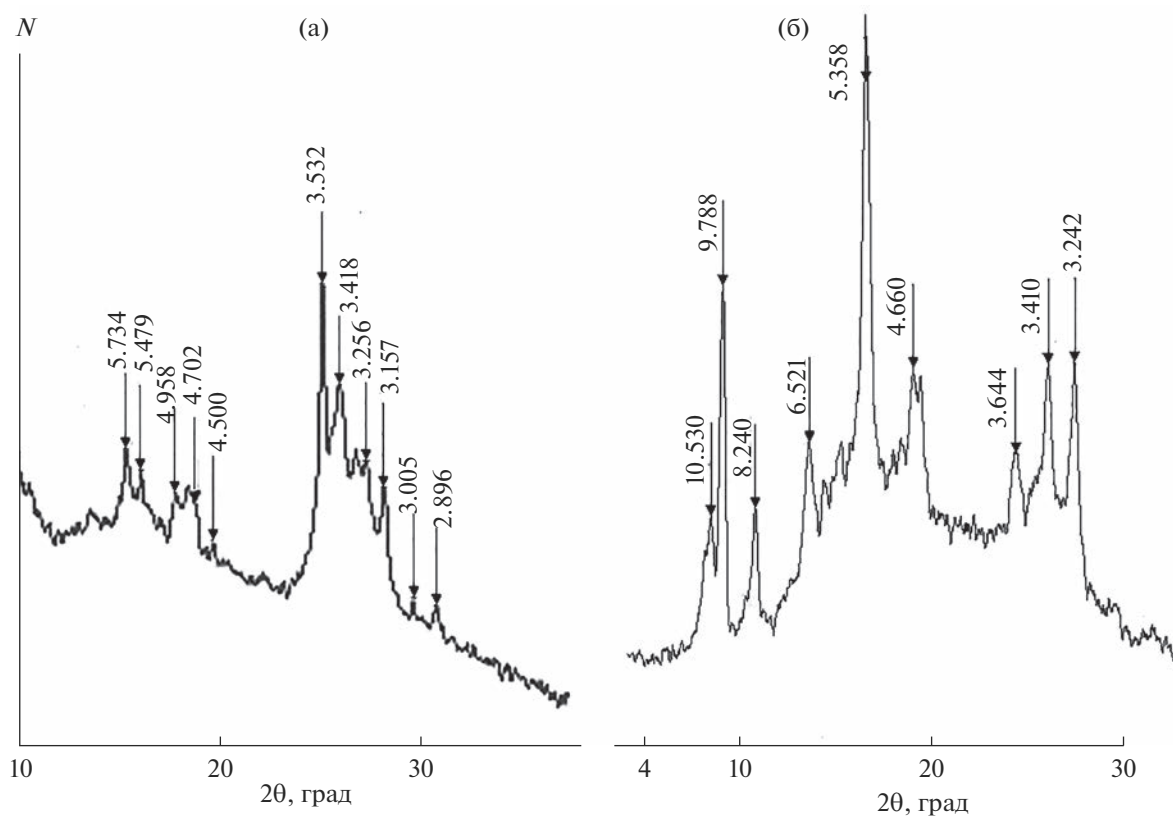


Рис. 4. Рентгенограммы высушенного при 18 (а) и отожженного при 133°C в течение 2 ч (б) образца $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6\text{-Ph-1,3,5-N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

своей низкой растворимости (0.06 в 100 г воды при 17°C, табл. 1) это соединение заметно предпочтительнее $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (2.7 в 100 г воды при 25°C) [30].

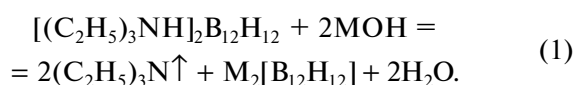
Что касается алкиламмонийных солей аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ [31], то по растворимости $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ сравним с ними.

По степени извлечения аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ уступает только додекагидро-клозо-додекаборату хитозана [32], который имеет практически нулевую растворимость. Однако высокая стоимость хитозана и его солей, а также малая доступность ограничивают их применение для этой цели.

Важным свойством соединений, используемых для выделения $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, помимо их низкой растворимости, обеспечивающей полноту извлечения аниона, является простота их перевода в другие додекагидро-клозо-додекабораты.

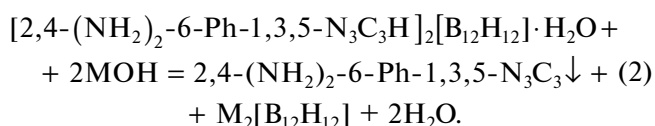
В случае $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ существенным недостатком является использование длительного и трудозатратного катионообменного процесса получения из него кислоты и ее солей [1–3].

К недостаткам алкиламмониевых солей можно отнести сложность получения из них других солей аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, которое достигается длительным кипячением, например триэтиламмонийной соли [31], в водном растворе соответствующего гидроксида металла до полного удаления триэтиламина:



Однако в таких жестких условиях (щелочная среда и высокая температура) может идти разрушение аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ [1–3]. Другим отрицательным фактором является токсичность алкиламинов и их взрывоопасность.

Аналогично хитозановой соли [32] эффективным приемом получения растворимых додекагидро-клозо-додекаборатов из $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ является его разложение под действием щелочей (LiOH , NaOH , KOH) при небольшом нагревании:



Образующийся в качестве побочного продукта реакции малорастворимый $2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3$ (0.01 г в 100 г воды при 20°C) практически не загрязняет целевой додекагидро-клозо-додекаборат. В качестве щелочного реагента удобно использовать гидроксид аммония. Его избыток легко удаляется в ходе упаривания фильтрата додекагидро-клозо-додекабората и его окончательной

сушки. При получении щелочных солей (лития, натрия, калия) щелочь рациональнее брать в недостатке, хотя выход растворимого додекагидро-клозо-додекабората при этом немного уменьшается из-за остатка избыточного не-разложившегося $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что удобной осадительной формой аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ из водных растворов является $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Прямое протонирование малорастворимого триамина $2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3$ избытком $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ с образованием его малорастворимого додекагидро-клозо-додекабората проходит медленно и требует использования повышенной температуры, что может приводить к кислотному гидролизу аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ с образованием его гидроксо-замещенных производных. Оптимальным вариантом является осаждение $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -аниона в результате обменной реакции между умеренно растворимым гидрохлоридом $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и водным раствором додекагидро-клозо-додекабората с образованием $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Додекагидро-клозо-додекабораты $[2,4,6-(\text{NH}_2)_3-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Me}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ заметно растворимы в воде, что понижает степень извлечения аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$.

Преимуществом $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с известными осадительными формами $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ является не только высокая степень извлечения аниона, но и простота его перевода в раствор в результате щелочного разложения соединения. По этим показателям $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ уступает только додекагидро-клозо-додекаборату хитозана. В отличие от известных реагентов, особенно хитозана, $2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3$ является более дешевым и доступным. Он нетоксичен, химически и термически стабилен, безопасен по сравнению с алкиламинами. Представляет научный и практический интерес более глубокое исследование термических свойств $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, сочетающего богатый азотом триазиновый и додекагидро-клозо-додекаборатный компоненты, с целью получения композитов, содержащих графитоподобные нитриды углерода и бора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Института химии ДВО РАН (тема FWFN (205)-2022-0003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов Б.М. Химия бороводородов. М.: Наука, 1967. 520 с.
2. Muettterties E.L. Boron Hydride Chemistry. N.Y.: Academic Press, 1975. 532 p.
3. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 6. P. 679.
4. Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А. Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры. М.: Наука, 2009. 486 с.
5. Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Агафонов А.В. // Ко-орд. химия. 1979. Т. 5. № 9. С. 1297.
6. Быков А.Ю., Мальцева Н.Н., Генералова Н.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 11. С. 1474. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13110032>
7. Салдин В.И., Суховей В.В., Игнатъева Л.Н. и др. // Хим. технология. 2019. Т. 20. № 13. С. 615. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2019-20-13-615-619>
8. Geis V., Guttsche K., Knapp C. et al. // Dalton Trans. 2009. P. 2687. <https://doi.org/10.1039/b821030f>
9. Hawthorne M.F. // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. V. 32. № 7. P. 950. <https://doi.org/10.1002/anie.199309501>
10. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 8. P. 1362.
11. Barth R.F., Mi P., Yang W. // Cancer Commun. 2018. V. 38. P. 35. <https://doi.org/10.1186/s40880-018-0299-7>
12. Ali F., Hosmane N., Zhu Y. // Molecules. 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
13. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391. <https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
14. Авдеева В.В., Гараев Т.М., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 33. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22010020>
15. Johnson J.W., Broady J.F. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № 10. P. 2213.
16. He L., Li H.-W., Nakajima H. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 16. P. 5483.
17. Hagemann H. // Molecules. 2021. V. 26. № 24. P. 7425. <https://doi.org/10.3390/molecules26247425>
18. Bernard R., Cornu D., Gruñer B. et al. // J. Organomet. Chem. 2002. V. 657. № 1–2. P. 83. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01540-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01540-1)
19. Yisgedu T.B., Chen X., Schricker S. et al. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 9. P. 2190. <https://doi.org/10.1002/chem.200801430>
20. Сиваев И.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6–7. С. 638. <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>
21. Zhang Z., Zhang Y., Li Z. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 8. P. 981. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701206>
22. Sharon P., Afri M., Mitlin S. et al. // Polyhedron. 2019. V. 157. № 1. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.055>
23. Короленко С.Е., Авдеева В.В., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1255. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2109004X>
24. Сиваев И.Б. // Журн. неорган. химии. 2021. V. 66. № 9. С. 1192. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21090154>
25. Malinina E.A., Korolenko S.E., Kubasov A.S. et al. // Polyhedron. 2020. V. 184. P. 114566. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114566>
26. Matveev E.Yu., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Yu. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. № 12. P. 238. <https://doi.org/10.3390/inorganics10120238>
27. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 469. P. 214636. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
28. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. Boca Raton: CRC Press, 2012. 878 p. <https://doi.org/10.1201/b11199>
29. Malinina E.A., Myshletsov I.I., Buzanov G.A. et al. // Molecules. 2023. V. 28. № 1. С. 453. <https://doi.org/10.3390/molecules28010453>
30. Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Куликова Л.Н. // Ко-орд. химия. 1976. Т. 2. № 11. С. 1574.
31. Скачкова В.К., Гоева Л.В., Грачев А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 81. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17010214>
32. Салдин В.И., Суховей В.В., Игнатъева Л.Н. и др. // Хим. технология. 2009. Т. 10. № 4. С. 193.
33. Bann B., Miller S.A. // Chem. Rev. 1958. V. 58. № 1. P. 131. <https://doi.org/10.1021/cr50019a004>
34. Химическая энциклопедия. Меди-Полимерные / Под ред. Кнунянц И.Л. и др. М.: Большая Российская энцикл., 1992. Т. 3. С. 21.
35. Салдин В.И., Слободюк А.Б., Суховей В.В. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 953. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22070212>
36. Кузнецов Н.Т., Куликова Л.Н. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 7. С. 1312.
37. Athikomrattanakul U., Promptmas C., Katterle M. et al. // Acta Crystallogr., Sect. E. 2007. V. 63. P. o2154. <https://doi.org/10.1107/S1600536807014791>
38. Салдин В.И., Игнатъева Л.Н., Мащенко В.А. и др. // Вестник ДВО РАН. 2022. № 6. С. 77. https://doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_7

39. *Sheshmani Sh., Ghadermazi M., Aghabozorg H. et al.* // Acta Crystallogr., Sect E. 2006. V. 62. P. o4681. <https://doi.org/10.1107/S1600536806038475>
40. *Салдин В.И., Суховой В.В.* Пат. № 2617778 РФ // Б.И. 2017. № 12.
41. *Tashiro T.* // J. Heterocycl. Chem. 2002 V. 39. P. 615. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570390402>
42. *Peymann T., Knobler C.B., Hawthorne M.F.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 6. P. 1163.
43. *Seifer G.B.* // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. P. 301.
44. *Jones. J., Orwill Thomas W. J.* // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 203.
45. *Коновалов А.И., Рыжкина И.С., Муртазина Л.И. и др.* // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2008. № 6. С. 1207.
46. *Салдин В.И., Слободюк А.Б., Савченко Н.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 22. № 11. С. 1738. <https://doi.org/10.1134/S0044453718110353>
47. *Marchewka M.K.* // Mater. Sci. Eng. B. 2002. V. 95. P. 214.
48. *Miller T.S., Jorge A.B., Suter T.M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 24. P. 15613. <https://doi.org/10.1039/C7CP0211G>
49. *Иванов С.В., Малинина Е.А., Солнцев К.А. и др.* // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 4. С. 394.