

ПЯТЫЙ ЭЛЕМЕНТ

В.В. Волков

**Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия**

Эл. почта: *agkozintsev@gmail.com*

Статья поступила в редакцию 06.01.2013; принята к печати 15.04.2013

В обзоре приведены основные сведения о химии бора (элемента с порядковым номером 5), рассмотрены структуры элементного бора, классификация боридов металлов, структуры молекул гидридов бора и их производных, принципы их синтеза и промышленное и медицинское применение, а также гео- и агрохимические аспекты изучения природных соединений бора и их значение в биосфере, в особенности для растений.

Ключевые слова: бор, бориды, бораны, типы связей, полимеры, термолит, механохимические реакции, экосистемы, агрохимия, здоровье человека.

THE FIFTH ELEMENT

V.V. Volkov

**A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russia**

E-mail: *agkozintsev@gmail.com*

The paper reviews various aspects of boron, the fifth element in the Periodic Table. Basics of boron chemistry addressed in the review include elemental boron structures, metal boride classification, structures of boron hydrides and their derivatives, and principles of their synthesis. Technological and medical applications of boron and its synthetic compounds are considered. The role of natural boron compounds in the biosphere with special regard to their significance for plants is discussed.

Keywords: boron, borides, boranes, bond types, polymers, thermolysis, mechanochemical reactions, ecosystems, agricultural chemistry, human health.

Введение

Бор – пятый элемент Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Его атомная масса – 10,811, стабильные изотопы – ^{10}B (19%) и ^{11}B (81%). Электронная конфигурация атома – $1s^2 2s^2 2p^1$. Имея простую электронную структуру атома, бор образует сложную систему веществ.

Кларк бора в земной коре на глубине до 17 км составляет по разным оценкам от 3 до 50 г/т – скромные цифры при сравнении с такими «гигантами мироздания», как кислород (466 000 г/т); кремний (277 200 г/т); алюминий (81 300 г/т), железо (50 000 г/т). Но геохимическая особенность бора состоит в существовании его концентрированных месторождений. Поэтому бор нельзя назвать редким элементом. Его руды содержат бораты и их комплексы. В России крупное месторождение борных руд расположено на Дальнем Востоке в Дальнегорске, где добывают минералы датолит HCaBSiO_5 и данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Перерабатывает их комбинат «Бор». К числу минералов, содержащих бор, относятся улексит $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \times 5\text{H}_2\text{O}$, бура $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \times 8\text{H}_2\text{O}$, ее разновидность кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 4\text{H}_2\text{O}$, колеманит $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_3] \times 2\text{H}_2\text{O}$, индерит $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \times 15\text{H}_2\text{O}$, индерборит $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \times 11\text{H}_2\text{O}$ и сассолит – минерал, состав которого соответствует борной кислоте (он образуется у горячих источников). Содержание бора в минералах – 10–20 мг/кг, в морской воде – 1–10 мг/л, в речной воде – в 350 раз ниже [23].

Цель данного обзора – показать значимость элемента бора в современной химии, а также в техносфере, включая медицинские применения, и в биосфере, в

особенности для растений. Заинтересованный читатель найдет дополнительную информацию через список литературы, который, не будучи исчерпывающим, выводит на сотни ссылок по данной проблематике.

Химия бора

Химик, занимающийся бором, представляет себе Периодическую систему элементов примерно так, как это изобразил У.Н. Липском (W.N. Lipscomb), лауреат Нобелевской премии 1976 г. по химии (рис. 1). На рис. 2 представлено многообразие соединений бора и отмечены главные их технические применения [14, 10].

Кристаллохимия элементного бора сложна. Известно порядка десяти его кристаллических модификаций. Характерны тетрагональная и α - и β -модификации. Структурный фрагмент фаз элементного бора – икосаэдрический кластер $[\text{B}_{12}]$. В его вершинах локализованы двенадцать атомов бора с координационными числами (КЧ) 5 и 6. Длины связей В–В в кластере – 1,73–1,79 Å. Икосаэдр из двенадцати атомов является эмблемой химии бора. Он и его фрагменты присутствуют в структурах бора, карбида бора B_{12}C_3 , карборанах $(12)\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$, гидридных анионах $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, $[\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}]^{2-}$, $[\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}]$ и др.

Химия боридов – соединений металлов (М) с бором (M_mB_n) – многообразна. Реализуются варианты ковалентной, ионной и металлической связи М–В, В–В, М–М. Характерны составы: M_4B , M_2B , MB , MB_2 , MB_4 , MB_6 , MB_{12} . Получение боридов основано на процессах спекания бора с элементами,

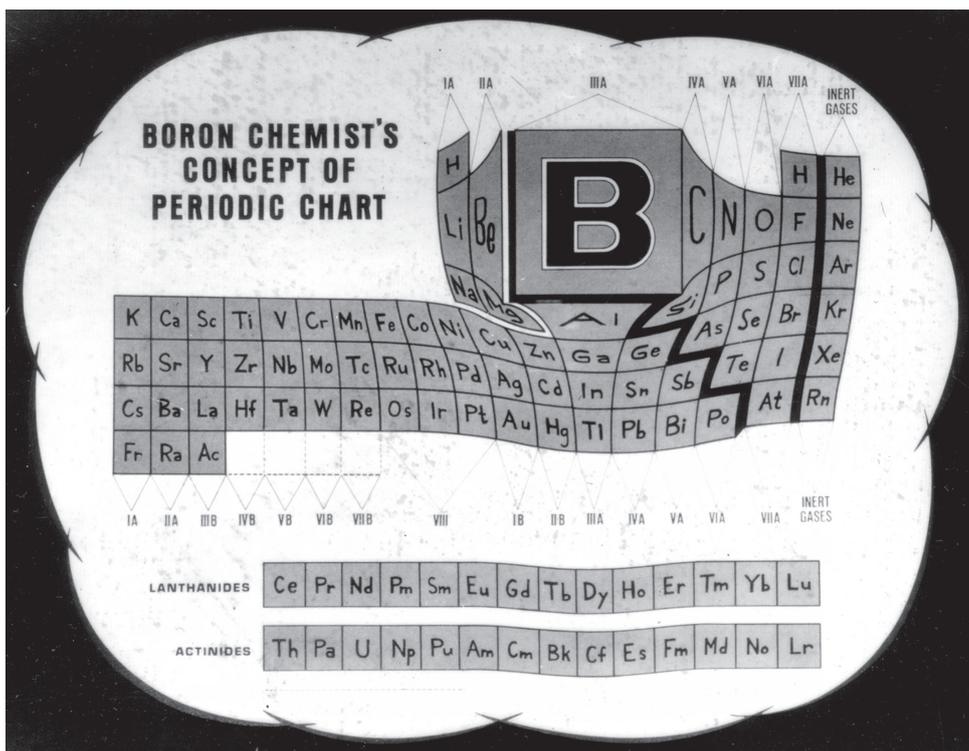


Рис. 1. Так химик, исследующий бор, представляет себе Периодическую систему элементов (рисунок У.Н. Липскома, как он воспроизведен в Kauffman G.B., Adloff J.P. William Nunn Lipscomb, Jr. (1919–2011), Nobel Laureate and borane chemistry pioneer: An obituary-tribute // The Chemical Educator. – 2011. – Vol. 16. – P. 195–201)

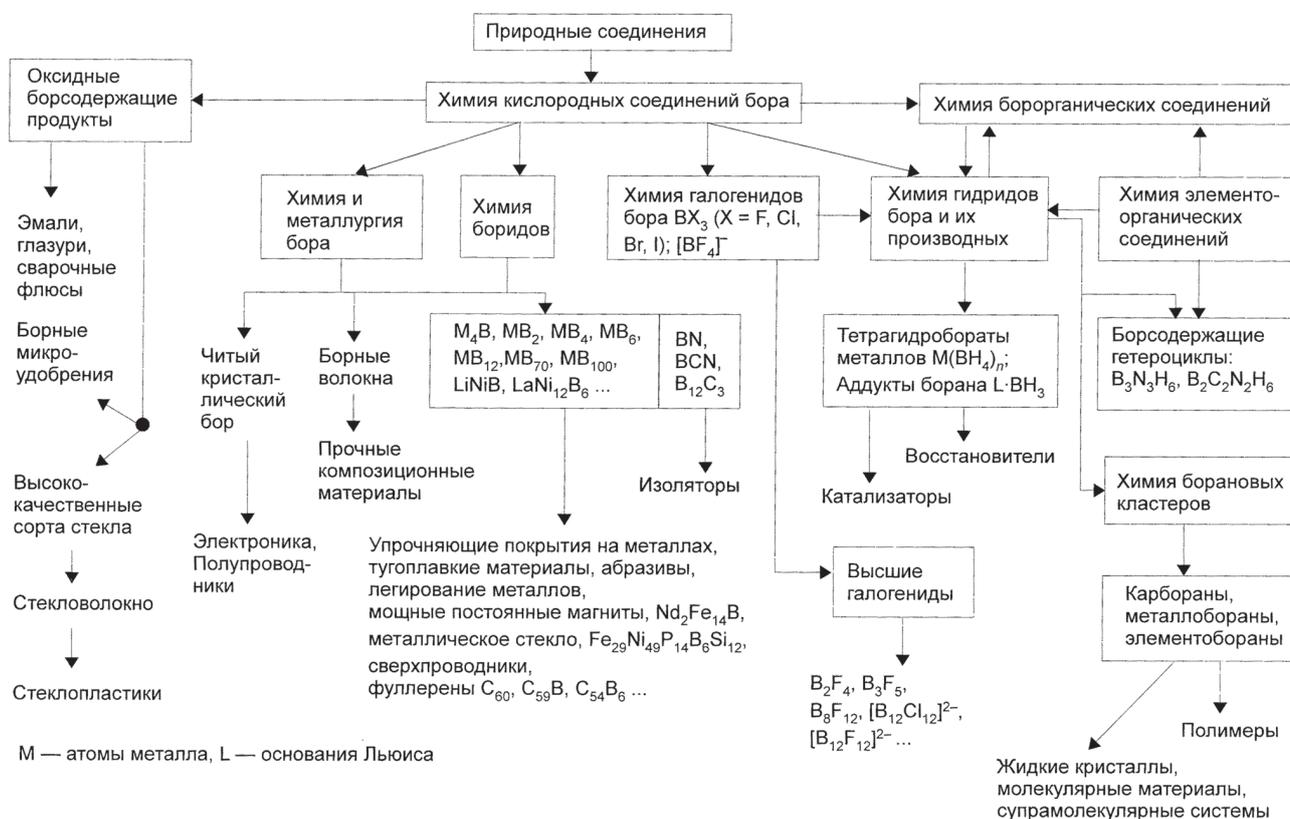


Рис. 2. Структура и направления развития современной химии элемента бора (по [10, 14])

элементотермических реакциях, реакциях летучих соединений, электролизе расплавов солей, термоллизе производных боранов. Рабочие температуры – 800–1700 °С.

Недавно химикам из университета Вюрцбурга удалось впервые получить стабильное соединение бора с тройной связью [13]. До сих пор стабильные соединения с тройной связью образовывали лишь углерод (алкины) и азот.

Систематизация бинарных боридов такова:

$M_m B_n$ – бориды постоянного состава: Be_5B , CaB_6 , AlB_2 , AlB_{12} , CuB_{24} , TiB_2 , V_3B_4 , Mo_2B_5 ;

$M_m B_{n-k}$ – бориды переменного состава с областью гомогенности: $3AlB_{12} \cdot 2B_4C$;

$M_m B_{n^{(+)} \times (-)z}$ – бориды с неизвестной областью гомогенности и твердые растворы;

$M_m B_z$ – бориды неизвестного состава.

Существует множество сложных комплексных боридов, например $Nd_2Fe_{14}B_3$, $SiNCB$, $Ti_8Ni_{71}B_{21}$, $Fe_{29}Ni_{49}P_{14}B_6Si_{12}$. Они ценны благодаря их механическим, термическим, антикоррозионным, электрофизическим и магнитным свойствам. Некоторым боридам присуща сверхпроводимость. Так, для YRh_4B_4 T_c равна 11,3 °К; для MgB_2 – 39 °К; для TiB_2 – 1,9 °К.

Гидриды бора (бораны) и их производные

Согласно Номенклатурным правилам по химии (IUPAC) 1970 и 1979 гг., гидридами называют соединения, образованные атомом водорода (H), несущим отрицательный заряд. Зарядность атомов H в связях M–H определяется соотношением электроотрица-

тельностью (ЭО) атомов M и H, то есть способностью атома водорода в гетероатомной связи притягивать на себя общие электронные пары. Современная шкала ЭО включает значения ЭО от 0,79 (Cs) до 3,98 (F). Рассмотренные в тексте элементы имеют следующие ЭО: H – 2,20, B – 2,04, C – 2,55, Si – 1,90. Поэтому такие соединения, как H_2O , HF или CH_4 , гидридами не являются. Аналоги CH_4 типа SiH_4 или GeH_4 и гидриды бора относятся к гидридам с элементом структуры, например $B^{\delta+} - H^{\delta-}$.

В отличие от органической химии, поначалу аналитической, химия гидридов бора синтетическая, так как в природе этих соединений нет. Основоположником химии боранов был Альфред Шток, опубликовавший в 1912 г. работу, в которой сообщил о достоверном их получении (ссылки см. в [24]). Развитие химии боранов было в некоторой мере побочным следствием практической деятельности в области воздухоплавания. В начале XX в. в Германии началось строительство металлических дирижаблей, что вызвало интерес к легким сплавам магния. Испытывать их проще всего воздействием воды и кислот. Результат оказался неожиданным – был получен тетраборан (10) B_4H_{10} . Синтезированное Штоком новое вещество было результатом реакции $[B_4Mg_6]$ в 10% HCl при 40–50 °С с выходом 3%. Нагреванием B_4H_{10} при 115–220 °С были получены диборан (6) B_2H_6 , пентаборан (9) B_5H_9 и декаборан (14) $B_{10}H_{14}$. Аппаратурой служили кварцевые реакторы с охлаждаемыми ловушками для конденсации продуктов – техника вакуумных линий.

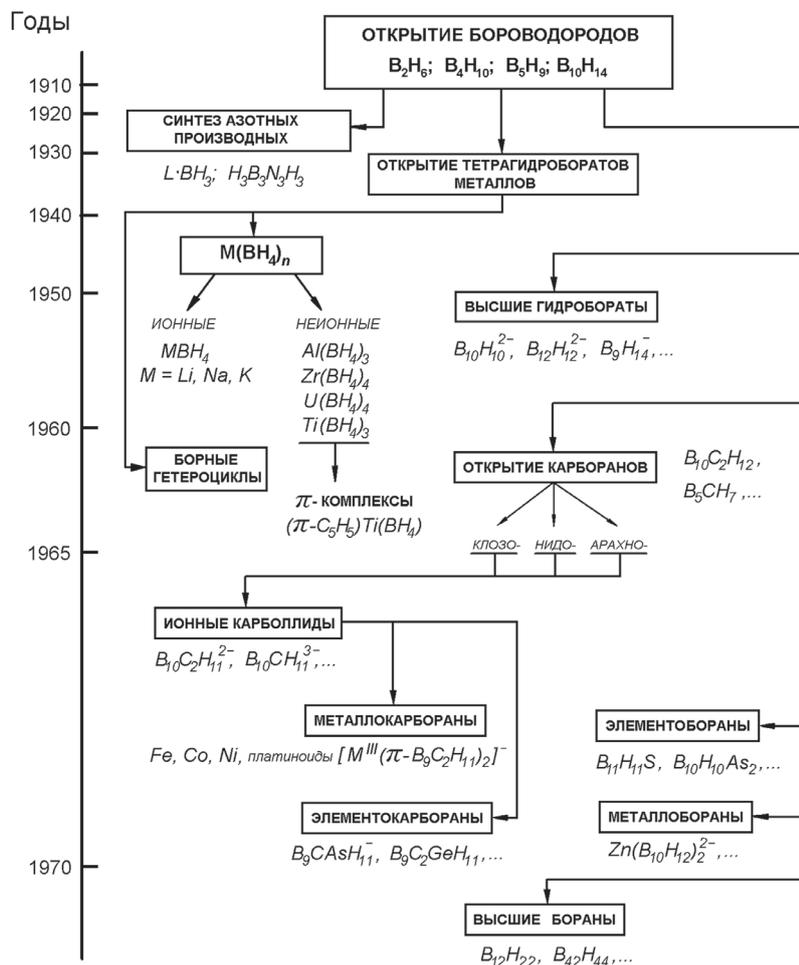


Рис. 3. Календарь возникновения и развития химии гидридов бора

Развитие химии боранов показано на схеме (рис. 3). Нагреванием B_4H_{10} превращается в B_2H_6 (при 100 °С), в B_5H_9 (при 200 °С) и в $B_{10}H_{14}$ (при 220–250 °С). А. Шток вывел их формулы, определил свойства и получил производные. Начальный период развития химии боранов обобщен в его классической монографии 1933 г. [24]. Важный результат, полученный учеными школы Штока, – открытие в 1926 г. боразина (боразола или «s-триазатриборина» по номенклатуре IUPAC), то есть шестичленного гетероциклического B–N-соединения *цикло*- $H_3B_3N_3H_3$ – структурного аналога бензола. Синтез осуществляется по реакции NH_3 (г) с B_2H_6 (г) при 180–220 °С, выход – 23–41%.

Затем началось развитие химии гетероциклических молекул бора, например, *цикло*- $R_3B_3N_3R'_3$, пятичленных *цикло*-Si–C–B–N–N- и других, продолжающееся и в наши дни. Химии бора не свойственны гомоатомные циклы, подобные органическим C_6H_6 или *цикло*- C_6H_{12} . Важным событием 30–40-х гг. было открытие аниона тетрагидробората BH_4^- , его солей $Li^+BH_4^-$, $NaBH_4$, неионных тетрагидроборатов металлов $Zr(BH_4)_4$, $Ti(BH_4)_3$, $U(BH_4)_4$, $Al(BH_4)_3$. Были созданы производства $LiBH_4$, $NaBH_4$ и KBH_4 . Развивалась химия аддуктов оснований Льюиса L (доноров пар электронов) с бораном $L \cdot BH_3$, например, $Et_3N \cdot BH_3$ и $(C_6H_5)_3P \cdot BH_3$. Аддукты $L \cdot BH_3$ применяются как селективные восстановители, гидрирующие агенты и в упрочняющем газофазном карбонитроборировании металлов.

Стимулом к более интенсивному развитию химии боранов послужила начавшаяся в конце 40-х гг. разработка ракетных топлив. Сформировались современные квантовохимические представления и

экспериментальная техника. Это определило высокий уровень исследований и быстрые их темпы. Именно в 40–70-е гг. были открыты новые классы борановых соединений.

На рис. 4 структурные элементы боранов представлены в сравнении с элементами структур углеводов. Налицо принципиальное различие этих соседей по Периодической таблице. Примеры структур молекул, полимеров и ионов борановых систем показаны на рис. 5 и 6. Отметим два их основных типа. Первый тип – простые системы: боран $[BH_3]$, аддукты $L \cdot BH_3$, анион тетрагидроборат BH_4^- , его соли и производные, диборан (6) B_2H_6 . Второй тип – кластеры, например бораны (B_4H_{10} , B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$), анионы *клозо*- $B_nH_n^{2-}$ при $n = 4–12$ ($B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_9H_{14}^-$), изомеры карборана(12) ($B_{10}C_2H_{12}$), анион $B_9C_2H_{12}^-$ и другие. Они формируют множество производных. Первый их тип – продукты замещения атомов H в связях B–H, например $B_{12}H_{10}F_2^{2-}$, $B_{12}F_{12}^{2-}$, 1,10- $B_{10}H_8(CN)_2^{2-}$. Второй тип – сочетание кластеров σ -связями или их конденсацией, например $B_{10}H_{13}$ – $B_{10}H_{13}$, два изомера $B_{18}H_{22}$, полимеры $(B_{10}H_{11})(B_8H_8)_n(B_{10}H_{11})$ и $B_{42}H_{44}$ – продукт конденсации пяти молекул $B_{10}H_{14}$. Третий тип возникает вследствие внедрения гетероатомов в кластеры: B_9SH_{11} , B_9SH_{12} , образование металлопроизводных вида $(CpW)_3HB_8H_8$ (где CpW = циклопентадиенил вольфрама) и $Sn^{II}B_9C_2H_{11}$. Интересны π -комплексы металлов $[M^{III}(\pi-\eta^5-B_9C_2H_{11})_2]^-$ и полимеры с атомами Co(III) типа $[(B_9C_2H_{11}-\pi)_2Co^{III}(\pi-B_8C_2H_{10}-\pi)_{n-1}]^n$, $n = 3–8$. Получено «межкластерное» соединение $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3[(C_2H_5)_2NCS_2]_3\}^+[B_9C_2H_{12}]^-$, содержащее катионный кластер с $[Mo_3]$ и кластерный анион $[B_9C_2H_{12}]^-$. Возможны и иные варианты.

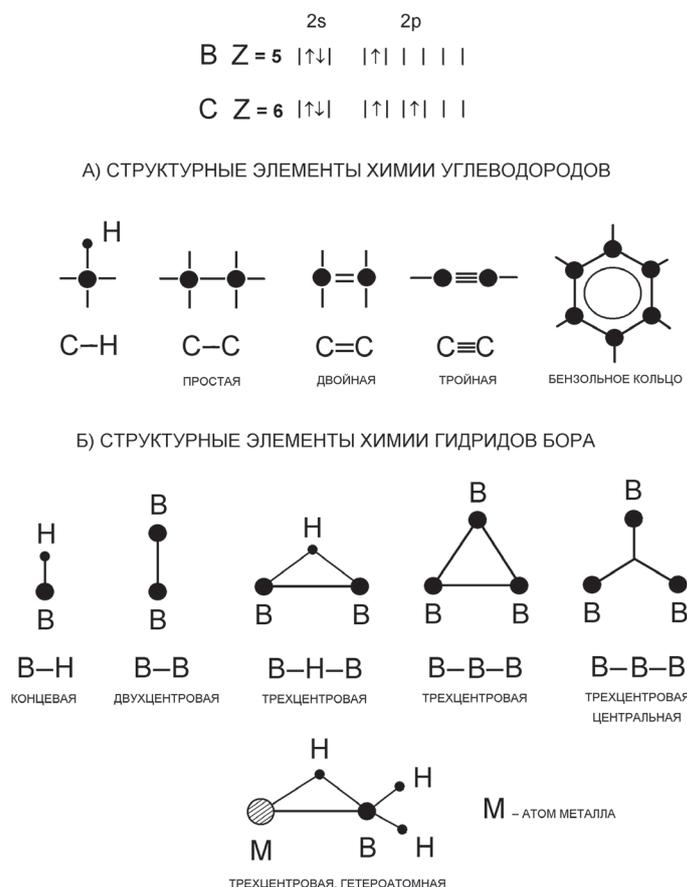


Рис. 4. Сравнение элементов структур молекул в химии углеводов и гидридов бора

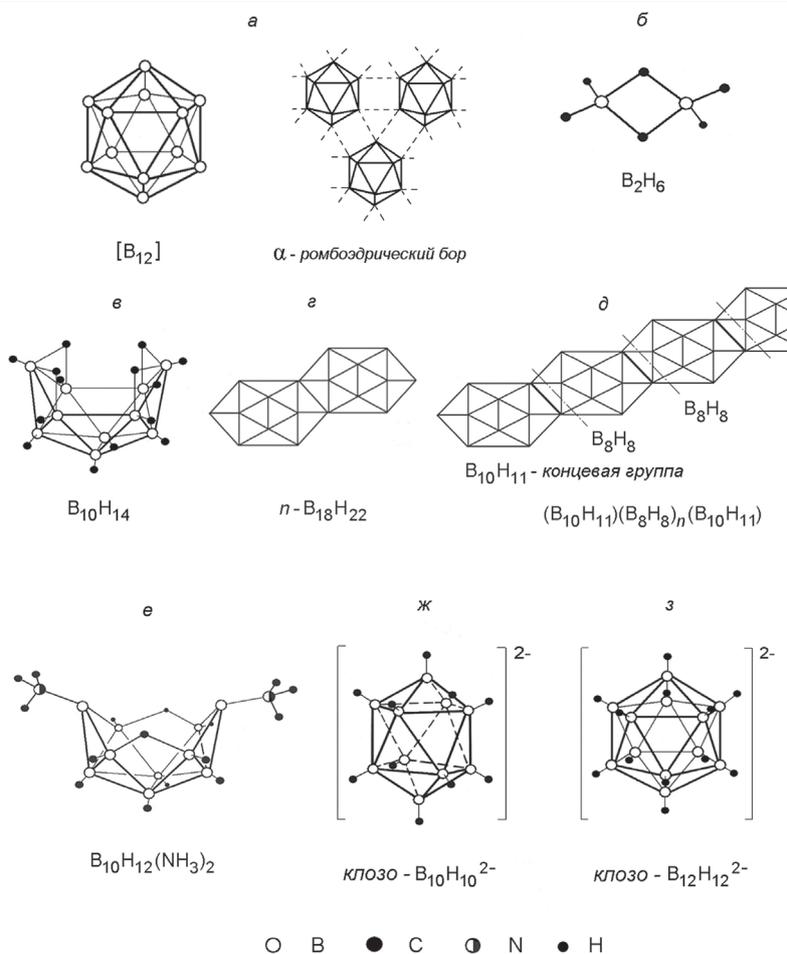


Рис. 5. Характерные структуры бора, молекул боранов и их производных

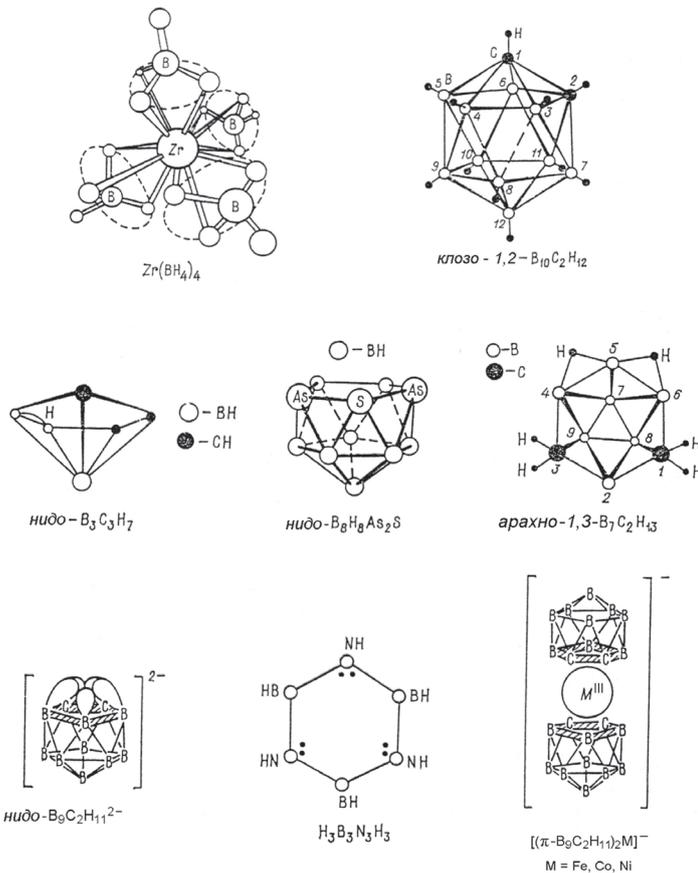


Рис. 6. Структуры молекул и ионов производных боранов и карборанов

Современная номенклатура боранов и их производных

Число работ по химии боранов и органических производных бора, опубликованных со времени работы Штока 1914 г., – порядка 72 тысяч. За год в мире синтезируется около 10 тысяч новых соединений бора. Редакции журналов требуют называть их по номенклатурным правилам IUPAC. Например, сравнительно простой борановый комплекс $[Pt_2(\eta^3-B_6H_9)(PMe_2Ph)_2]$ называется так:

бис- μ -(2,3,4- η^3 -нидо-гексаборонил)-бис-(диметилфенилфосфин)-диплатина(Pt–Pt). Есть названия в 2–3 строки машинописи. В США существует Институт химической номенклатуры, устанавливающий правила для англоязычных работ. В России сформирована номенклатурная комиссия РАН. Наряду с номенклатурой по правилам IUPAC используются простые названия, например карбораны(12) $B_{10}C_2H_{12}$, карболлид(1–) для аниона $B_9C_2H_{12}^-$; дикарболлид $[M^{III}(\pi-B_9C_2H_{11})_2]^-$, канастид(4–) $[B_8C_2H_{10}]^{4-}$, и структурные приставки *клезо*- (неправильное производное от греческого κλωβός – клетка), *нидо*- (от латинского nidus – гнездо), *арахно*- и *хайфо*- (от греческих слов ἀράχνη – паук и ὑφή – паутина) и др. Некоторые приставки имеют испанское происхождение: “olla” – горшок, “zapato” – башмак, “canasta” – корзина. Но часто химики обходятся без этих названий, ведь формулы и схемы понятны им и сами по себе.

Природа химической связи в боранах и диалектика

Принцип химической связи по электронной теории валентности введен американским физико-химиком Г.Н. Льюисом (G.N. Lewis) в 1916 г. схемой гомоплярной связи $H \cdot + \cdot H \rightarrow H:H$; $H-N$ и тройной связи $N_2 \rightarrow :N:::N:$; $N \equiv N$ с участием пар электронов [18]. Эти представления, подтвержденные концепциями современной квантовой химии, остаются не опровергнутыми и поныне. Таков тезис – изначально верная теоретическая посылка.

А чуть раньше, в 1914 г., были синтезированы бораны – B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$. Попытки объяснения их природы с позиций теории Льюиса были безуспешными. Эта практическая неудача послужила антитезисом его теории. Теория, представлявшаяся окончательной истиной, оказалась применимой лишь к частному случаю. Противоречие было снято лишь в 1940–1950-е гг., когда благодаря исследованиям Уильяма Липскома (W. Lipscomb), ставшего в 1976 г. Нобелевским лауреатом [19], и его коллег Брайса Кроуфорда (Bruce Crawford) и Уильяма Эберхардта (William F. Eberhardt) возникла теория многоцентровых, в том числе трехцентровых, связей с соответствующими структурами и электронными конфигурациями [16]. Эти структуры показаны на рис. 4 в сравнении с фрагментами углеводородов. Так построены бораны и борановые кластеры. Затем такие же структуры были обнаружены и в кластерах переходных металлов – родия $[Rh_6(CO)_{16}]$, молибдена $Mo_6Cl_8^{4+}$, тантала $Ta_6Cl_{12}^{2+}$. Тезис и антитезис объединились, на их базе возник синтез – в полном соответствии с гегелевской диалектикой.

Процессы термических превращений гидридов бора и их производных

Термолиз боранов – путь получения бора, боридов, нитрида бора, кластеров боранов, полимеров, керамики, боридных слоев и покрытий. В зависимости от

условий отщепляется H_2 , формируются аморфные или кристаллические фазы, кластеры, наноструктуры. Классическими работами Штока показано, что боранам свойственны два типа термических превращений. При температуре выше $650^\circ C$ происходит разложение их на бор и водород. При $150\text{--}300^\circ C$ наблюдается частичное отщепление атомов водорода от боранов с образованием сложных молекул и полимеров, например, B_4H_{10} ; B_5H_9 и B_5H_{11} из B_2H_6 . Полимерам соответствуют эмпирические формулы $(BH)_x$; $BH_{0,6}$; $(BH)_{12}$. При термолизе декаборана (14) молекула $B_{10}H_{14}$ образует сложные структуры, например, конденсированные димеры *n*- и *изо*- $B_{18}H_{22}$. Из $B_{10}H_{14}$ при $170\text{--}230^\circ C$ образуются смеси высших боранов средних молекулярных масс от 375 до 915.

Смеси нелетучих продуктов термолиза $B_{10}H_{14}$ изучены масс-спектрометрически (МС) на приборе «MAT-311A Varian» с десорбционно-полевой ионизацией при градиенте ионизирующего напряжения $\Delta = 7$ кВ/см [2]. Спектры записаны при температурах эмиттера $90\text{--}140^\circ C$. Термолиз $B_{10}H_{14}$ выполнен в автоклаве в атмосфере чистого Ag и образующегося H_2 . Исследованные продукты получили при $185\text{--}190^\circ C$ за 7 часов. В МС спектрах их смесей зафиксированы массы 244; 296; 307; 364–366; 382–383; 420; 496. В табл. 1 показаны топологические схемы сочетаний кластеров $B_{10}H_{14}$ измеренных масс. В их ИК спектрах присутствуют полосы 1900 см^{-1} «мостиковых» атомов B–H–B и $2590\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ колебаний B–H.

Интересна структура $B_{ам}$, полученного пиролизом B_2H_6 по реакции $B_2H_6(\text{газ}) \rightarrow 2B_{ам}(\text{тв.}) + 3H_2(\text{газ})$ при $800\text{--}900^\circ C$, когда формирование кристаллических фаз замедлено. Исследован черный порошок с содержанием бора 99,8% масс. с удельной поверхностью $11\text{--}14\text{ м}^2/\text{см}^3$. По данным ИК-спектроскопии он не содержал B–H водорода. В Институте ядерной физики СО РАН применена дифракция синхротронного излучения (СИ) ускорителя ВЭПП-4. Структура ближнего порядка получена по функции радиального распределения атомов как Фурье-образа дифракционной картины. Обнаружены кластеры $[B_{12}]$, их фрагменты и отдельные атомы бора [6]. Присутствуют преимущественно образования из трех связанных икосэдров $[B_{12}]_3$ размером около 5 \AA . Далее упорядочение отсутствует. Расстояние в кластере $r(B\text{--}B)$ равно $1,75\text{ \AA}$. Пиролиз $B_2H_6(\text{газ})$ при $800^\circ C$ приводит к образованию наночастиц аморфного бора, находящего применение в различных технологиях.

Записаны СИ дифрактограммы кристаллического $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$, содержащего кластер $[B_{10}H_{12}]$, и аморфных продуктов его пиролиза при 280 и $900^\circ C$. Методами ДТА и ИК установлено, что при 265° происходит экзотермическое разложение комплекса с частичным выделением H_2 и с образованием нитридной B–N связи. При 900° образуется продукт состава $B_{10}N_2$, сохраняющий кластер $[B_{10}]$ размером $R \approx 6\text{ \AA}$, сочетающийся связями B–N с двумя атомами N. На рис. 7 приведены СИ дифрактограммы этих трех веществ, показывающие образование из кристаллической двух аморфных структур, что подтверждает возможность получения различных аморфных фаз варьированием условий пиролиза. Изучены структуры аморфных продуктов пиролиза при $850^\circ C$ солей дикарболлида кобальта $(III)[Co^{III}(\pi-B_9C_2H_{11})_2]^{1-}$ с катионами типа R_4N^+ ; R_4NH^+ и др. Они содержат кластеры $[B_{12}]$ и их фрагменты, $B_{12}C_3$, связи

Молекулярные массы продуктов пиролиза $B_{10}H_{14}$ и топологические схемы молекул боранов в образовавшихся смесях по данным масс-спектрометрии [2]

Структурная схема	Масса	Формула	Основная линия в группе изотопных пиков m/z
	122,2	$B_{10}H_{14}$	Исходное вещество
	216,8	$B_{18}H_{22}$	Не обнаружены
	242,4	$B_{20}H_{26}$	244
	297,7	$B_{25}H_{27}$	296
	311,6	$B_{26}H_{30}$	307
	362,9	$B_{30}H_{38}$	364
	380,2 382,2	$B_{25}H_{27}$ $B_{25}H_{27}$	382; 383
	420	$B_{35}H_{41}$	420
	498,8	$B_{42}H_{44}$	496

[B–N] и CoB, не содержат B–H и являются наносистемами. По данным РФА в продуктах пиролиза ковалентного комплекса меди (I) $Cu_2B_{10}H_{10}$ присутствует борид CuB_{24} , трудно синтезирующийся из Cu^0 и бора. Пиролиз боранов и их производных – способ получения наноразмерных фаз и материалов из бора, боридов, карбидов и нитрида.

Найден и другой путь термических превращений производных боранов. При нагревании простейших одноатомных по бору производных боранов $Et_3N \cdot BH_3$ и MBH_4 в углеводороде $C_{11}H_{26}$ (высококипящий теплоноситель) образуются *клозо*-кластеры $B_{12}H_{12}^{2-}$ при 250 °C и $B_{10}H_{10}^{2-}$ при 180 °C с катализатором $AlCl_3$.

Механохимические реакции синтезов в химии боранов

Согласно дефиниции академика В.В. Болдырева, «реакции, происходящие в течение действия деформации, трения или раскалывания твердых тел, рассматриваются как механохимические явления» [12]. В этих реакциях участвуют кристаллические «стартовые» компоненты, а образуются ионные или не-

ионные вещества. Механохимические реакции часто осуществляются без растворителей. При этом не нужны органические жидкости, их подготовка, операции выделения целевых веществ из растворов и их очистка.

Разработаны механохимические способы синтеза B_2H_6 , тетрагидроборатов металлов $M(BH_4)_n$ с $M = Ti(II), Zr(IV), Hf(IV), U(IV), Al(III)$, аддуктов борана $L \cdot BH_3$, где $L = Me_3N, Et_3N, Py; N_2H_4$, боразина *цикло*- $H_3B_3N_3H_3$, его производных $(CH_3NBH_2)_3$ и $(C_2H_5NBH_2)_3$, то есть N-триметилборазина и N-триэтилборазина [25]. В качестве «стартовых» веществ использовались тетрагидробораты щелочных металлов $M \times BH_4$ и галлоидные соли $MCl_n, NH_4Cl, R_3N \cdot HCl, MeNH_2 \cdot HCl$. Реакции проводились между твердофазными веществами при механической активации (МА) их смесей в ротационных или вибрационных шаровых мельницах. Выделение продуктов осуществлялось фракционной конденсацией паров. На рис. 8 сопоставлены данные об МА синтезах летучего $Zr(BH_4)_4$ из $ZrCl_4$ и различных $M \times BH_4$ в ротационной шаровой мель-

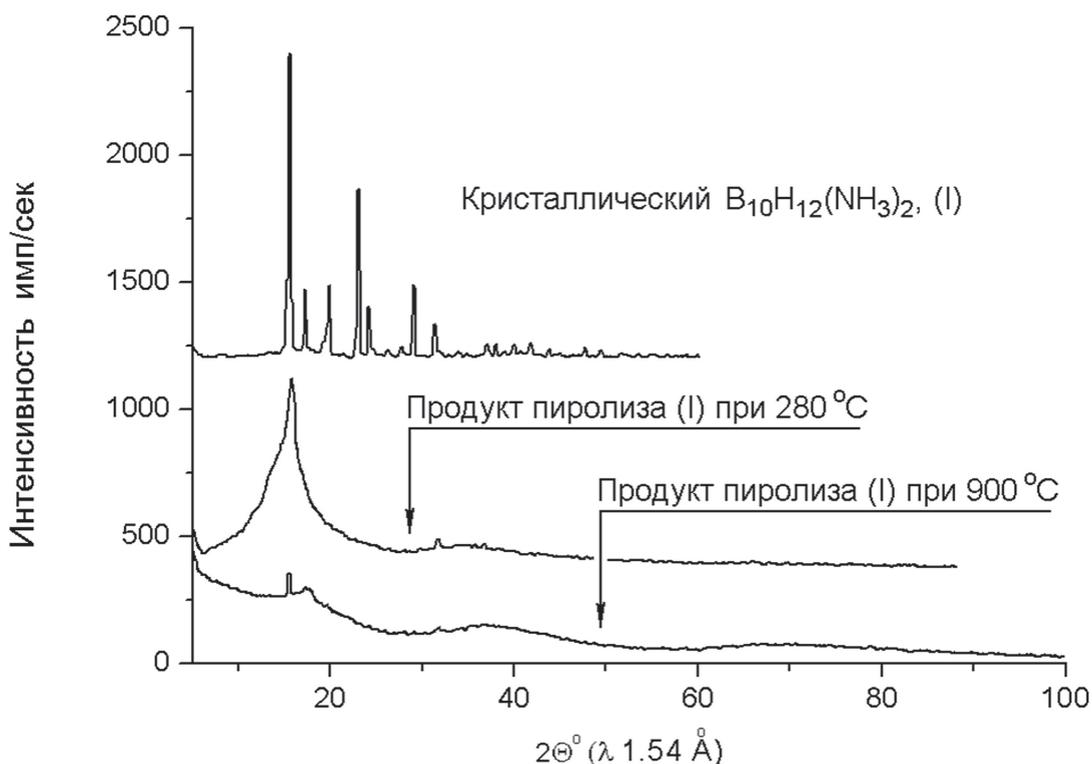


Рис. 7. Дифрактограммы СИ кристаллического B₁₀H₁₂(NH₃)₂ при комнатной температуре и аморфных продуктов его термолиза при 280 и 900 °C [6]

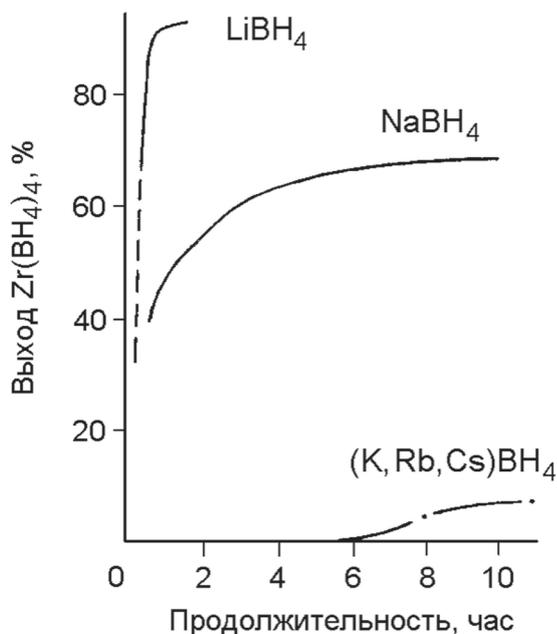


Рис. 8. Зависимости от времени и природы MBH₄ выходов Zr(BH₄)₄ по реакциям с МА ZrCl₄ (тв.) + 4MBH₄ (тв.) = Zr(BH₄)₄ (пар, ж.) + 4MCl (тв.), проведенным в ротационной шаровой мельнице при 45 °C [5]

ниче. С наибольшей скоростью протекает реакция с LiBH₄ – выход 86% за 40 минут. При применении NaBH₄ выход 70% достигнут за 8 часов МА.

Такая особенность LiBH₄ обусловлена его фазовым переходом при 381 °К. Более дешевый и удобный в обращении NaBH₄ вполне пригоден для технических МА синтезов.

Бор в биосфере

Бор – один из микроэлементов, жизненно важных для растений, особенно при высокой температуре. Он поглощается корнями растений в виде борной кислоты и/или ее солей (боратов). Поглощение может быть пассивным (неметаболическим) и активным (метаболическим). Одна из форм поглощения осуществляется микоризами – симбиотическими объединениями корней растений с мицелием грибов. Эта форма переноса бора играет очень большую роль в лесных экосистемах [17].

Усвояемый растениями подвижный (водорастворимый) бор составляет лишь около 10% от общего его количества в почве. Неподвижная часть бора, составляющая около 30–40% его общего количества, остается в почве, а остальное выщелачивается из верхнего ее слоя. Чем выше кислотность почвы, тем хуже бор поглощается растениями. Содержание подвижного бора ниже всего в подзолистых почвах (0,04–0,6 мг/кг). В черноземе его больше (0,5–1,8 мг/кг), а наивысшее количество – до 40 мг/кг – содержится в солонцах и солончаках.

Симптомы нехватки бора у растений проявляются чаще всего на сухих песчаных почвах, богатых карбонатом кальция, реже всего – на глинистых с высоким содержанием органических веществ [23]. При концентрации бора в почве менее 0,5 мг/кг внесение борных удобрений повышает урожай и сахаристость корней сахарной свеклы, урожай и качество льноволокна, урожай и крахмалистость зерна кукурузы [1]. Добавка бора в почву повышает также урожайность соевых бобов, риса, томатов, положительно сказывается на развитии хлопчатника [23].

Содержание бора в тканях растений – 10–100 мг/кг сухого веса. Бор локализуется в листовых пластинках, в меньшей степени – в стеблях и корнях. Максимальное его количество по сравнению с другими органиоидами клеток обнаружено в хлоропластах и в стенках клеток. Его нехватка приводит к снижению содержания гемицеллюлозы, пектина, лигнина и каллозы в тканях растений. Бор играет активную роль в функции клеточных мембран. При его дефиците проницаемость мембран повышается, и это нарушает функции мембранных АТФ-аз и транспорт ионов и способствует вымыванию питательных веществ из клеток [23].

Меньше всего бора нужно злакам, больше всего – каучуконосам [23]. Вообще, двудольным растениям бор необходим всегда. А однодольным, к которым относятся злаки, он нужен лишь при формировании репродуктивных органов (цветков); при его недостатке цветки становятся стерильными. В этом отношении все высшие растения одинаковы. На росте же вегетативных побегов у однодольных растений дефицит бора никак не сказывается. Чем это может быть вызвано?

М.Я. Школьник предположил, что различие между двумя группами растений связано с ролью бора в противодействии токсическому действию фенолов [9]. У двудольных растений в отсутствие бора накапливаются полифенольные соединения, тормозящие рост. В результате этого появляются симптомы так называемого борного голодания. Верхушечные листья и конусы роста (верхушки побегов и корней) желтеют, после чего точки роста отмирают, возникает некроз тканей, стеблей и корней, плоды оказываются недоразвитыми, на них появляется ржавчина, и в конце концов растение погибает. Согласно гипотезе Школьника, то, что называется «борным голоданием» у растений, – это, в сущности, отравление фенолами. У разных видов двудольных оно проявляется по-разному. У подсолнечника и томатов уже в раннем возрасте подавляется рост корней и отмирают точки роста, возникают удивительные тератологические изменения (уродства) листьев. У других двудольных, например у гороха, рост корней в условиях борного голодания прекращается быстро, а отмирание точек роста – сравнительно поздно.

У однодольных же растений, в частности злаков, при росте вегетативных побегов накопление фенолов не происходит, благодаря чему точки роста не отмирают (лишь у кукурузы борное голодание тормозит нормальный рост вегетативных побегов). А цветки злаков, как и однодольных растений, не только менее устойчивы к высокой концентрации фенолов, по сравнению с вегетативными побегами, но вдобавок именно в них и накапливается особенно много фенольных ингибиторов роста. Их-то и обезвреживает бор. При

его недостатке у пшеницы возникает мужская стерильность, тормозится образование зерен [9, 23]

Гипотеза М.Я. Школьника позволяет понять, почему бор почти не нужен животным. Дело в том, что их ткани содержат гораздо меньше фенолов, чем ткани растений. Что касается грибов, также способных обходиться без бора, то они, по-видимому, разрушают вредные фенольные соединения иными способами. То же относится к некоторым зеленым водорослям. Другие водоросли, в частности диатомовые и сине-зеленые, такой способностью не обладают, и потому им бор необходим.

По мнению других авторов, главные функции бора в растениях – формирование пектиновой структуры клеточных стенок и регулирование деятельности клеточных мембран. Описаны функции бора в метаболизме нуклеиновых кислот, белков и регуляторов роста, а также в углеводном обмене и переносе углеводов [17, 23].

Не только недостаток бора, но и его избыток вреден для растений. Избыток бора в почве возникает вследствие низкого уровня осадков, ирригации и загрязнения среды. У растений, страдающих от «борного отравления», нарушается метаболизм, замедляется клеточное деление, разрушаются стенки клеток [23]. Листья растений усыхают, урожайность резко падает [1].

Бор и здоровье человека

Бор поступает в организм человека из растений, богатых данным элементом, – фруктов, овощей, бобовых, орехов. Он может быть полезен при гипертиреозе и других заболеваниях щитовидной железы. Эндокринологическая роль бора подтверждается тем, что его добавка повышает уровень эстрогенов и тестостерона [20]. Бор влияет на кальциевый обмен и способствует накоплению кальция в костях [21]. Он воздействует и на нервную ткань. В частности, его нехватка у пожилых людей ослабляет восприятие и оперативную память [22]. Рекомендуемое количество бора для взрослых, по разным оценкам, – от 1 до 3 мг в день [21]. В избыточных концентрациях бор токсичен.

Перспективная область применения бора в медицине – онкология. Бор используется для лечения некоторых онкологических заболеваний методом бор-нейтронозахватной терапии – БНЗТ. Сущность данного метода в том, что после введения в кровь больного человека борсодержащего раствора в раковых клетках накапливается стабильный изотоп ^{10}B . После этого на опухоль направляют поток эпитепловых нейтронов. В результате поглощения нейтрона бором происходит ядерная реакция с большим выделением энергии, вследствие чего раковая клетка гибнет [8].

В США применяется производное аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ – соль $\text{Na}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{SH}]$ с анионом, который сорбируют опухолевые ткани, подвергаемые действию нейтронов. Это дает положительный лечебный эффект [11]. Российскими учеными для БНЗТ применен комплекс $\text{Na}_8[\text{FePc}(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})_8]$, где Pс – фталацианин $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$. Эффективность нейтронных технологий и методов лечения повышается препаратами, обогащенными нуклидом ^{10}B . Его получают ректификацией производных BF_3 (пар), в частности, эфирата BF_3 вида $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$.

Бор в техносфере

Современная химия боранов – обширная область неорганической химии. Машиностроение, электроника, металлургия, производство термостойких полимеров, неорганический и органический синтез, катализ, аналитическая химия, технология покрытий, бумажная промышленность, медицина – вот области, в которых эти вещества нашли применение (рис. 2).

Для нанесения изолирующих или упрочняющих слоев на металлы, пленок из h -BN и карбонитриборидов $B_xC_yN_z$ термическим или плазмохимическим разложением паров применяются боразин, его производные и аддукты $L \cdot BN_3$ (например, $Me_3N \cdot BN_3$ и $Et_3N \cdot BN_3$) [5].

На основе борановых кластеров разработан новый класс люминофоров. Люминесценция применяется для измерения радиации, в лазерной технике, светосоставах, красках. Органические люминофоры содержат фрагменты ароматических бензольных циклов. Примеры – антрацен (C_6H_4CH)₂ и базовый люминофор салицилат натрия HO-C₆H₄-COONa. Возможна аналогия с ароматическими кластерами боранов. Выполненные нами исследования определили класс люминофоров на основе кластерных производных боранов типа $B_{10}H_{12}[Pu(X)]_2$, где $Pu(X)$ – производные пиридина; $[B_{10}H_{13}Pu(X)]^-$; $B_9C_2H_{11}Pu(X)$; соли $[PuC_{12}H_{25}]_2^+[B_nH_n]^{2-}$. Всего получено и предварительно изучено порядка 40 таких люминофоров [4]. Обнаружены аномально большие температурные зависимости интенсивностей люминесцентного свечения. На их основе изготовлены материалы для визуализации СИ-ускорителей.

Нуклид ^{10}B по своим ядерным свойствам с очень большой вероятностью захватывает нейтроны по реакции $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ с генерированием α -частиц высокой энергии. Такое свойство сделало бор важным материалом для атомной техники. Он используется для регистрации нейтронов, в защитах от нейтронных потоков и в системах управления реакторами АЭС.

В XXI в. началось применение бора в наноматериалах. Полимеры из ароматических борановых кла-

стеров на основе *клозо*- $B_{12}H_{12}^{2-}$; $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{10}C_2H_{12}$ с их делокализацией электронов стали основой материалов нелинейной оптики. Возникла концепция трехмерной ароматичности и даже суперароматичности [7]. С ароматичностью связаны делокализация электронов по МО, химическая и термическая устойчивость, специфическая реакционная способность. Ароматические кластеры $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ описаны с помощью моделей проводящих сфер. Им присущи большие экзальтации инкрементов атомной диамагнитной восприимчивости атомов бора, подтверждающие ароматичность [3].

Химия боранов интенсивно развивается в США, Западной Европе, Японии, КНР, Корее, Индии и других странах. В США имеется по крайней мере 26 организаций, ведущих работы в области гидридов бора, в странах Западной Европы – не менее 10. В СССР и СНГ значительный вклад в исследования боранов внесли следующие институты:

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва;

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва;

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва;

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва;

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток;

Всесоюзный институт авиационных материалов (ВИАМ), Дзержинск;

Институт металлургии АН Грузии, Тбилиси;

Институт металлокерамики и специальных сплавов АН Украинской ССР, Киев;

Институт химии АН Республики Таджикистан, Душанбе;

Институт физико-органической химии Национальной АН Белоруссии, Минск;

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск.

Литература

1. Власюк П.А. Биологические элементы в жизнедеятельности растений. – Киев, 1969.

2. Волков В.В., Брежнева Л.И., Воронина Г.С. Масс-спектрометрическое исследование продуктов термолитиза декаборана (14) с применением десорбционно-полевой ионизации // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. – 1986. – № 5. – С. 61–67.

3. Волков В.В., Икорский В.Н. Магнетохимия структур производных гидридов бора: Эмпирические аспекты // Ж-л структурной химии. – 2004. – Т. 45. – С. 729–740.

4. Волков В.В., Ильинчик Е.А., Волков О.В., Юрьева О.П. О люминесценции кластерных производных гидридов бора и некоторых ее прикладных аспектах // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – Т. 8. – С. 67–74.

5. Волков В.В., Мякишев К.Г., Ильинчик Е.А. Боразин и его производные: механохимические реакции получения и перспективы

технического применения // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17. – С. 233–241.

6. Волков В.В., Юрьев Г.С., Мякишев К.Г., Ильинчик Е.А. Структурный анализ продуктов пиролиза гидридов бора и их производных с применением синхротронного излучения // Харьковская нанотехнологическая ассамблея. – Харьков: Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», 2006. – Т. 1. – С. 336–347.

7. Кинг Р.Б. Трехмерная ароматичность в дельтаэдрических боранах и карборанах // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1993. – № 8. – С. 1353–1360.

8. Проект «Борнейтронзахватная терапия рака». http://www.bnct.ru/nauchnaya_osnova/

9. Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений. – Л., 1974.

10. Юматов В.Д., Ильинчик Е.А., Волков В.В. Рентгеновские спектры и электронное строение соединений бора. // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 12. – С. 1141–1166.
11. Alam F., Bapat B.V., Soloway A.H., Barth R.F., Mafune N., Adams D.M. Boronated compounds for neutron capture therapy // *Strahlentherapie und Onkologie*. – 1989. – Bd. 165. – Heft 2/3. – S. 121–123.
12. Boldyrev V.V. Mechanochemistry of inorganic solids // *Advances in Solid State Chemistry: Proceedings of the INSA Golden Jubilee Symposium on Solid State Chemistry*. – New Delhi, 1986. – P. 400–418.
13. Braunschweig H., Dewhurst R.D., Hammond K., Mies J., Radacki K., Vargas A. Ambient-temperature isolation of a compound with a boron-boron triple bond // *Science*. – 2012. – Vol. 336 – P. 1420–1422.
14. Bubnov Yu. N. (Ed). Boron Chemistry at the Beginning of the 21st Century // Moscow : A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 2002. – 351 p.
15. Clare B.W., Kepert D.L. The structure of atom clusters. Nido, arachno, hypho and planar aromatic molecules // *Inorg. Chem.* – 1984. – Vol. 23. – P. 1521–1525.
16. Eberhardt W.F., Crawford B., Lipscomb W.N. The valence structure of boron hydrides // *J. Chem. Phys.* – 1954. – Vol. 22. – P. 989–1001.
17. Lehto T., Ruuhola T., Dell B. Boron in forest trees and forest ecosystems // *Forest Ecology and Management*. – 2010. – Vol. 260. – P. 2053–2069.
18. Lewis G.N. The atom and the molecule // *J. Am. Chem. Soc.* – 1916. – Vol. 38. – P. 762–785.
19. Lipscomb W.N. Boron Hydrides. – N. Y., 1963. – 275 p.
20. Naghii M.R., Samman S. The effect of boron supplementation on its urinary excretion and selected cardiovascular risk factors in healthy male subjects // *Biol. Trace Elements Res.* – 1997. – Vol. 56. – P. 273–286.
21. Nielsen F.H. The justification for providing dietary guidance for the nutritional intake of boron // *Biol. Trace Elements Res.* – 1998. – Vol. 66. – P. 319–330.
22. Penland J.G. Dietary boron, brain function and cognitive performance // *Environmental Health*. – 1994. – Vol. 102. – Supplement 7. – P. 65–72.
23. Shaaban M.M. Role of boron in plant nutrition and human health // *Am. J. Plant Physiol.* – 2010. – Vol. 5. – P. 224–240.
24. Stock A. Hydrides of Boron and Silicon. – Ithaca and L., 1933. – 150 p.
25. Volkov V.V., Myakishev K.G. Mechanochemical reactions in the chemistry of boranes // *Inorg. Chim. Acta.* – 1999. – Vol. 289. – № 1–2. – P. 51–57.

