

В.И. САЛДИН, Н.Н. САВЧЕНКО, Л.Н. ИГНАТЬЕВА, Д.В. МАШТАЛЯР

Синтез и исследование додекагидро-клозо-додекабората 2,4,6-триамин-1,3,5-триазины

Методами химического, рентгенофазового анализ, ИК, ДСК, ТГ исследованы взаимодействие додекагидро-клозо-додекаборатной кислоты с 2,4,6-триамин-1,3,5-триазином (меламином) и образующийся плохо растворимый $(C_3H_6N_6H)_2B_{12}H_{12}$. Согласно ИК-исследованиям, в нем наблюдается заметное катион-анионное взаимодействие, при этом присоединение протона происходит к азоту аминогруппы. Установлено, что его разложение начинается при температуре 290 °С. Выше 320 °С образуется пемзообразный продукт желтого цвета, предположительно содержащий графитоподобный нитрид углерода $\beta-C_3N_4$. При контакте $(C_3H_6N_6H)_2B_{12}H_{12}$ с раскаленной поверхностью или поджигании он вспыхивает ярко-белым пламенем с выбросом легчайшего пепла, что позволяет рассматривать его в качестве перспективного термостойкого энергоемкого соединения.

Ключевые слова: додекагидро-клозо-додекаборат 2,4,6-триамин-1,3,5-триазины (меламин), катион-анионное взаимодействие, термические превращения, графитоподобный нитрид углерода $\beta-C_3N_4$.

Synthesis and study of the 2,4,6-triamine-1,3,5-triazine dodecahydro-closo-dodecaborate. V.I. SALDIN, N.N. SAVCHENKO, L.N. IGNATIEVA, D.V. MASHTALYAR (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

By means of chemical and X-ray phase analysis, IR spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetry interaction of dodecahydro-closo-dodecaboric acid with 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine (melamine) and the resulting insoluble $(C_3H_6N_6H)_2B_{12}H_{12}$ were studied. According to the IR studies, there is a noticeable cation-anion interaction in it, while the accession of the proton occurs to nitrogen of the amino group. It was established that its decomposition starts at 290 °C. Above 320 °C, a pumice-like product of yellow color is formed, presumably containing graphite-like carbon nitride $\beta-C_3N_4$. Upon contact of $(C_3H_6N_6H)_2B_{12}H_{12}$ with the hot surface or when ignited it flashes a bright white flame with the emission of light ash that can be considered as a promising heat-resistant energy-rich compound.

Key words: 2,4,6-triamine-1,3,5-triazine (melamine) dodecahydro-closo-dodecaborate, cation-anion interaction, thermal transformations, graphite-like carbon nitride $\beta-C_3N_4$.

Бороводородные соединения, в частности клозо-анионы $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6-12$), особенность которых заключается в кластерном характере структур, расположении атомов в полиэдрах и их координации, электронодефицитности связей и высоких координационных числах, низкой токсичности, составляют важную часть современной химии бора [14]. Для борогидридов этого класса характерны реакции замещения водорода на различные атомы и молекулы, комплексообразования, полиэдрического расширения и деградации полиэдрической структуры. Наиболее химически и термически устойчивым из борогидридных клозо-анионов является $B_{12}H_{12}^{2-}$. На его основе синтезирован широкий комплекс соединений и материалов, готовых к практическому применению в качестве компонентов

*САЛДИН Виталий Иванович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, САВЧЕНКО Наталья Никифоровна – научный сотрудник, ИГНАТЬЕВА Лидия Николаевна – доктор химических наук, заведующая лабораторией, МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: sald@ich.dvo.ru

ракетных топлив, в пиротехнике и взрывном деле, для создания термостойких полимерных материалов, как электролиты в химических источниках тока и для экстракции радионуклидов. Важное место занимают исследования по синтезу экзозамещенных производных аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ для медицины.

2,4,6-триамин-1,3,5-триазин, меламина (**МА**) $C_3H_6N_6$ является одним из известных и широко используемых в различных отраслях промышленности продуктов [13, с. 21]. Благодаря своей основности он образует с различными кислотами соли, некоторые из которых интересны в качестве исходных соединений для получения гексагонального нитрида бора или нанопористых композитов на основе графитоподобного нитрида углерода β - C_3N_4 [19] с практически важными областями применения. Кроме того, **МА** как богатое азотом гетероциклическое соединение перспективен для использования в так называемой зеленой пиротехнике [16], особенно в его сочетании с $B_{12}H_{12}^{2-}$ -анионом, соединения которого отличаются высокой энергоемкостью [10].

Целью работы является исследование взаимодействия додекагидро-*клозо*-додекаборатной кислоты $H_2B_{12}H_{12}$ с **МА** и образующихся при этом продуктов.

Экспериментальная часть

Додекагидро-*клозо*-додекаборат калия получали пиролизом смесей $NaBH_4$ и KBF_4 [8]. Выделение $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона из реакционного продукта и его очистку вели с применением хитозана [9]. Соли $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона с катионами щелочных металлов получали обработкой додекагидро-*клозо*-додекабората хитозана ($C_6O_4H_9NH_3$) $_2B_{12}H_{12}$ соответствующими гидроксидами. Кислота $H_2B_{12}H_{12}$ образовывалась в ходе катионообменного процесса солей $M_2B_{12}H_{12}$ ($M = Na, K$) на смоле КУ-2.

99,0%-й $C_3H_6N_6$ (Abcr, Германия) использовали без дополнительной очистки.

Взаимодействие $C_3H_6N_6$ с водным раствором $H_2B_{12}H_{12}$ шло при мольном соотношении компонентов 2 : 1–2 при температуре 50–70 °С. Растворы концентрировали и после охлаждения до комнатной температуры фильтровали. Полученные осадки и фильтраты подвергали химическому анализу и ряду физико-химических исследований.

Количественно определяли $B_{12}H_{12}^{2-}$ в осадках и фильтратах весовым методом в виде $Ag_2B_{12}H_{12}$ [5]. Для этого навеску осадка или отмеренный объем фильтрата переносили в стакан, доводили раствор до pH 3–4 и осаждали $Ag_2B_{12}H_{12}$ небольшим избытком 0,1 N $AgNO_3$.

Рентгенофазовый анализ осадков проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) по методу Брегга–Брентано (CuK_α).

ИК спектры поглощения образцов регистрировали в области 400–4000 cm^{-1} на Фурье-ИК спектрометре TENSOR 27 (Bruker Optik GmbH, Германия) при комнатной температуре. Образцы для регистрации готовили в виде суспензий порошков в вазелиновом масле и в таблетках с KBr.

Калориметрические исследования проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке DSC 204 F1 Phoenix® (NETZSCH-Geratebau GmbH, Германия) в интервале температур 18–450 °С в атмосфере аргона. Мелкодисперсные образцы помещали в контейнер из алюминиевой фольги, масса образцов составляла от 10 до 15 мг. Ошибка в измерении температуры тепловых эффектов на кривой ДСК не превышала 1К.

С целью изучения термического поведения образцов и выявления природы выделяющихся летучих продуктов при разложении использовали метод одновременного совмещения термогравиметрии и ИК спектроскопии. Измерения проводили на термомикровесах TG 209 F1 Iris® (NETZSCH-Geratebau GmbH, Германия) в интервале температур 30–1000 °С 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 20–30 мг. Для регистрации ИК спектров летучих продуктов термомикровесы TG 209 F1 Iris® соединяли с приставкой TGA-IR к Фурье-ИК спектрометру TENSOR 27. Спектры регистрировали в области 350–4000 см⁻¹ с ошибкой не более 1 см⁻¹.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе DTG–60Н Shimadzu (Япония) на воздухе в платиновых тиглях в динамическом режиме. Масса навесок составляла 20–25 мг.

Растворимость (C₃H₆N₆H)₂B₁₂H₁₂ (I) в воде и этаноле определяли взвешиванием сухих остатков его насыщенных растворов при 20 °С.

Синтез I. 2,0306 г 99,0%-ного МА, содержащего 2,0103 г (15,94 мг-моль) C₃H₆N₆, растворяли в 150 мл воды при нагревании до 50–60 °С и добавляли раствор додекагидроклозо-додекаборатной кислоты, содержащей 1,5288 г (10,63 мг-моль) H₂B₁₂H₁₂, что соответствует их мольному соотношению 2,0 к 1,33. Полученный раствор упаривали при комнатной температуре до 50 мл, в результате чего на дне и стенках стакана выделялся поликристаллический белый осадок, который отфильтровывали на предварительно взвешенном стеклянном пористом фильтре под разрежением, создаваемым водоструйным насосом. Для удаления избыточной кислоты осадок промывали 20 мл дистиллированной воды, а затем 100 мл этанола. Наконец, фильтр с отжатым осадком сушили при 100 °С до постоянного веса.

В результате получили 2,9570 г продукта, что соответствует 93,7%-му выходу (C₃H₆N₆H)₂B₁₂H₁₂.

Вычислено для (C₃H₆N₆H)₂B₁₂H₁₂, вес. %: B₁₂H₁₂²⁻ – 35,8.

Найдено для (C₃H₆N₆H)₂B₁₂H₁₂, вес. %: B₁₂H₁₂²⁻ – 35,5.

Чистота целевого соединения 99,2 %.

Результаты и их обсуждение

Исследования показали (см. таблицу), что при взаимодействии C₃H₆N₆ с H₂B₁₂H₁₂ он присоединяет только 1 протон, т.е. проявляет себя как одноосновное основание. При соотношении МА к H₂B₁₂H₁₂ больше 2 фильтрат имеет нейтральную среду. С увеличением количества кислоты, взятой для взаимодействия, т.е. при мольном соотношении МА к H₂B₁₂H₁₂ меньше 2, избыток кислоты количественно определяется в фильтрате. Поэтому можно считать ошибочными работы, в которых приводятся данные о присоединении к МА 2 протонов, например в его реакциях с серной [20], трифторуксусной и трихлоруксусной [18] кислотами.

Химический анализ I на содержание B₁₂H₁₂²⁻-аниона (см. таблицу) подтверждает вхождение полиэдрической кислоты в его состав в соотношении 1 моль H₂B₁₂H₁₂ на 2 моля C₃H₆N₆.

Условия и результаты опытов по исследованию взаимодействия МА с H₂B₁₂H₁₂

№ п/п	Исходный раствор			Распределение H ₂ B ₁₂ H ₁₂ между фазами, мг-моль		C ₃ H ₆ N ₆ : H ₂ B ₁₂ H ₁₂ * в осадке
	C ₃ H ₆ N ₆ , мг-моль	H ₂ B ₁₂ H ₁₂ , мг-моль	C ₃ H ₆ N ₆ : H ₂ B ₁₂ H ₁₂ *	Осадок	Фильтрат	
1	38,16	18,06	2 : 0,95	18,06	0,00	2 : 0,95
2	39,80	20,14	2 : 1,01	19,89	0,25	2 : 1,00
3	39,25	22,14	2 : 1,13	19,67	2,47	2 : 1,00
4	38,54	25,12	2 : 1,30	19,27	5,85	2 : 1,00
5	38,08	29,13	2 : 1,53	19,05	10,08	2 : 1,00

*Мольное соотношение.

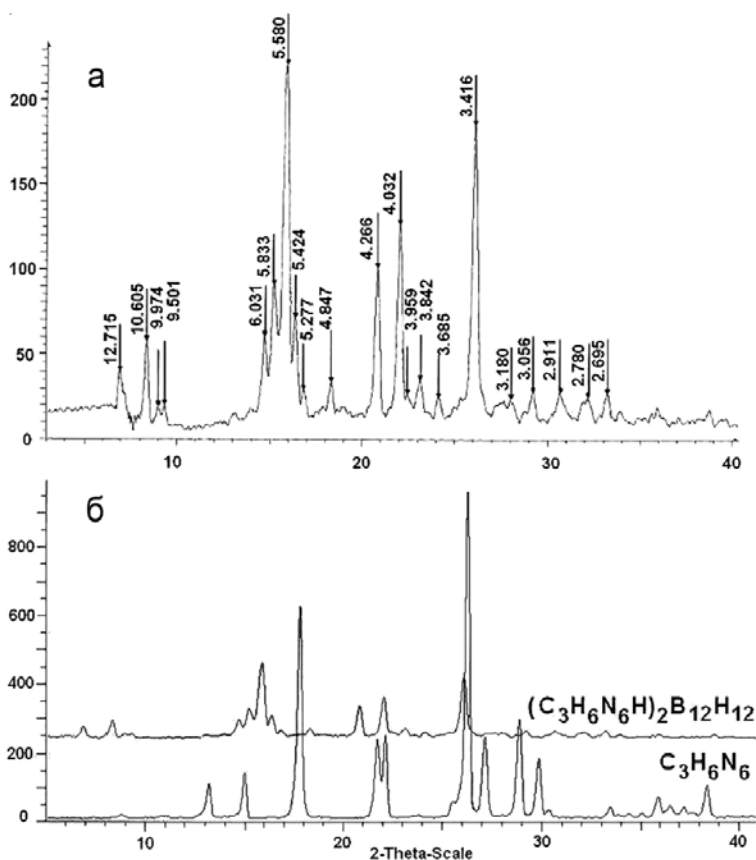


Рис. 1. Дифрактограмма $(C_6O_4H_9NH_3)_2B_{12}H_{12}$ (а) и ее сравнение с дифрактограммой $C_3H_6N_6$ (б)

Данные рентгеновских исследований также свидетельствуют об образовании нового соединения (рис. 1).

ИК спектроскопические исследования показывают заметное отличие ИК спектров **МА** и **I** (рис. 2). Во-первых, в ИК спектре **I** появляется отсутствующая в спектре **МА** полоса в области $2500\text{--}2400\text{ см}^{-1}$, характерная для валентного колебания ν_{B-H} аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, что говорит о вхождении боргидридного аниона в структуру **I**. Следует отметить, что в ИК спектре ионной цезиевой соли $Cs_2B_{12}H_{12}$ $B_{12}H_{12}^{2-}$ -анион имеет строение идеального икосаэдра, ν_{B-H} характеризуется узкой сильной полосой поглощения при 2476 см^{-1} . В большинстве же соединений $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона из-за его заметного взаимодействия с катионным окружением происходит его искажение [6]. В зависимости от силы этого взаимодействия искажение в ИК спектрах проявляется в уширении обсуждаемой полосы, ее смещении, появлении на ней перегибов, плеч или ее расщеплении. Например, колебание ν_{B-H} в спектре $Na_2B_{12}H_{12} \cdot 4H_2O$ [11] представлено широкой полосой с максимумом при 2480 см^{-1} , имеющей два плеча при 2450 и 2530 см^{-1} , что обусловлено значительной деформацией аниона в кристаллогидрате. Подтверждением этому является то, что в ИК спектре водного раствора $Na_2B_{12}H_{12}$, в котором анионы практически находятся в изолированном виде и не испытывают влияния кристаллической решетки, остается одиночная полоса в районе 2500 см^{-1} , относящаяся к ν_{B-H} .

Наиболее характерно расщепление ν_{B-H} в ИК спектрах его солей с органическими катионами, а также комплексными катионами переходных металлов с органическими лигандами, особенностью которых является сложный характер взаимодействия $B_{12}H_{12}^{2-}$

с органическим фрагментом [6]. Например, в биридилиевой соли равноценность связей $\nu_{\text{В-Н}}$ *клого*-аниона нарушается, что приводит к расщеплению в ИК спектре полосы В-Н аниона $\text{В}_{12}\text{Н}_{12}^{2-}$ на три компоненты с максимумами при 2500, 2445 и 2400 см^{-1} . В области валентных колебаний связей N–N наблюдаются две полосы: одна при 3260 см^{-1} с перегибом при 3235 см^{-1} , другая полоса расщеплена на три компоненты – 3180, 3155 и 3133 см^{-1} . Указанное взаимодей-

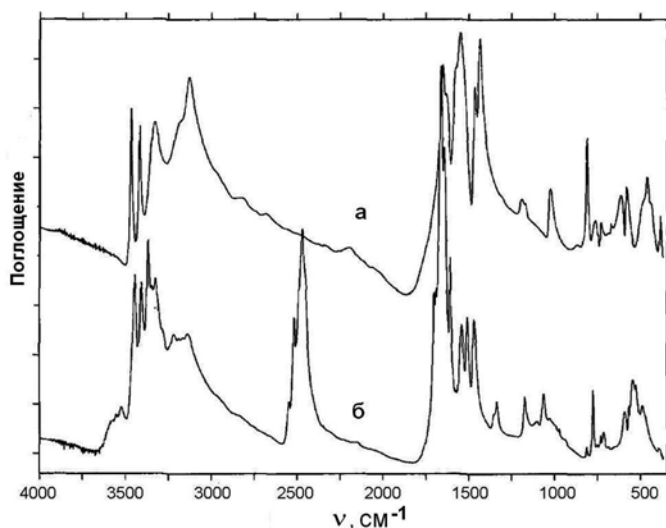


Рис. 2. ИК спектры МА (а) и I (б)

ствие между катионами и анионом отражается и на состоянии гетероциклов. В спектрах в области колебаний циклов в интервале 700–1600 см^{-1} наблюдаются перераспределение интенсивности полос и смещение в высокочастотную область на 20–35 см^{-1} .

Учитывая данные [6] и судя по расщеплению полосы $\nu_{\text{В-Н}}$ в ИК спектре аниона $\text{В}_{12}\text{Н}_{12}^{2-}$ (2447, 2456, 2469, 2516 см^{-1}) в I (рис. 2б), в I также имеет место заметное катион-анионное взаимодействие. Это взаимодействие, соответственно, должно проявиться и в области колебаний связи N–N в его ИК спектре. Сравним: в ИК спектре МА видны полосы при 3468, 3418, 3327, 3177, 3127 см^{-1} , в ИК спектре I наиболее высокочастотный дублет смещается до 3445, 3410 см^{-1} , нижерасположенная область существенно усложняется, указывая на появление неравноценных связей N–N вследствие катион-анионного взаимодействия. Более сильные изменения наблюдаются в области расположения деформационных колебаний и двойных связей. В частности, полосы при 1650 и 1635 см^{-1} (δNH_2) смещаются до 1666 и 1647 см^{-1} , что характерно для протонированных по циклическому атому азота катионов [2]. Полоса при 1550 см^{-1} , признак симметрично замещенного триазинового кольца, исчезает. Отметим исчезновение интенсивной полосы, наблюдаемой в ИК спектре МА при 812 см^{-1} (деформационные колебания шестичленного цикла), и появление вместо нее полосы при 778 см^{-1} . Такая спектральная картина является признаком потери симметрии кольца [15], еще раз подтверждая предположение о протонировании по циклическому атому азота.

Определена растворимость I в воде. Она составляет около 0,2 г на 100 г воды при 20 °С. В этиловом спирте растворимость на порядок ниже. Из этих результатов следует, что эффективна отмывка I от избытка кислоты этанолом, поскольку известно, что кислота $\text{H}_2\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$ достаточно хорошо растворима в нем.

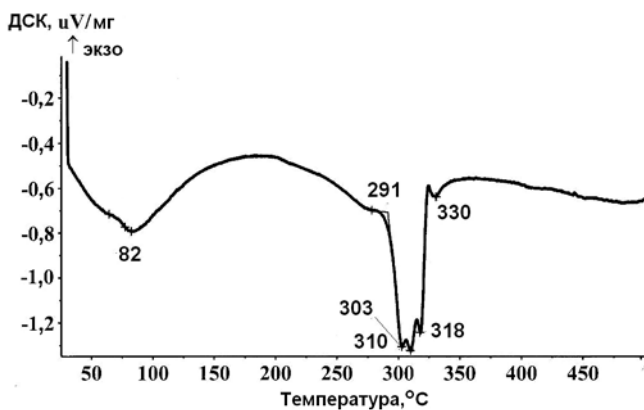


Рис. 3. ДСК-кривая I

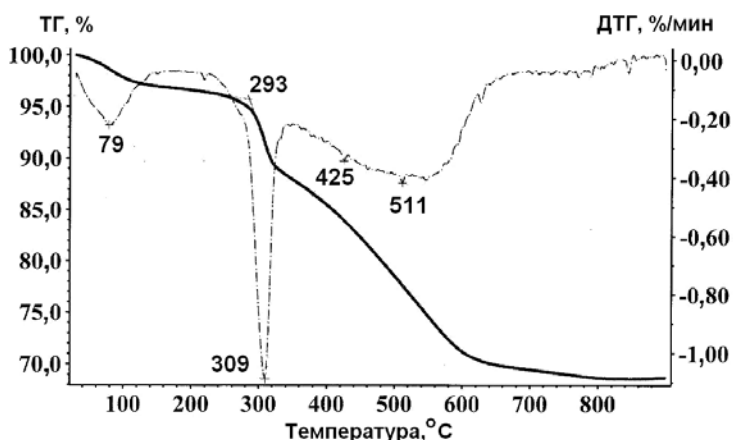


Рис. 4. ТГ кривая разложения I

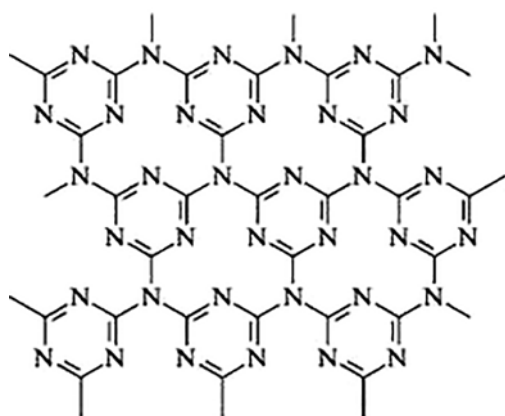


Рис. 5. Структура слоя графитоподобного $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ [3]

говорит внешний вид образующегося пемзообразного продукта желтого цвета. В [17, 19] отмечается, что желтый цвет характерен для графитоподобного нитрида углерода C_3N_4 , каждый слой которого построен из триазиновых колец, соединенных азотными мостиками (рис. 5).

Благодаря химической инертности $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, его полупроводниковым свойствам и способности поглощать свет с выработкой электрического тока, немецким и китайским биохимикам удалось создать искусственный аналог зеленого листа в виде микросфер из нитрида углерода и прикрепленных к ним атомов платины [12]. Такие структуры способны

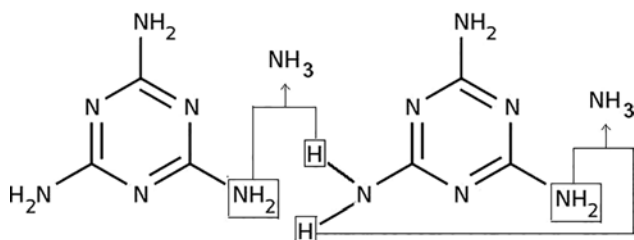


Рис. 6. Конденсация МА с образованием $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$

Если I рассматривать в качестве компонента энергетических конденсированных систем, то важно знать о его термических превращениях. Как показали термические исследования, I отличается высокой термостойкостью, что является одной из важнейших характеристик таких соединений. По данным ДСК (рис. 3), подтвержденных термогравиметрическими (ТГ) исследованиями (рис. 4), после удаления адсорбированной влаги I подвергается разложению при 290 °С, проходящему с эндозффектом с минимумом при 310 °С. По-видимому, наблюдаемый эндозффект связан с плавлением I с одновременным разложением соединения с выделением летучих продуктов. Об этом

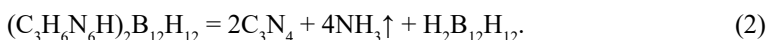
говорит внешний вид образующегося пемзообразного продукта желтого цвета. В [17, 19] отмечается, что желтый цвет характерен для графитоподобного нитрида углерода C_3N_4 , каждый слой которого построен из триазиновых колец, соединенных азотными мостиками (рис. 5). Благодаря химической инертности $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, его полупроводниковым свойствам и способности поглощать свет с выработкой электрического тока, немецким и китайским биохимикам удалось создать искусственный аналог зеленого листа в виде микросфер из нитрида углерода и прикрепленных к ним атомов платины [12]. Такие структуры способны поглощать энергию света и использовать ее для восстановления водорода из молекул воды.

Отмечается [3], что для получения графитоподобного $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ перспективным методом является пиролиз соединений, богатых азотом, в частности МА. Образование $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ могло происходить, на наш

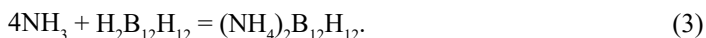
взгляд, при гипотетическом удалении из его структуры молекул аммиака (рис. 6, уравнение 1). Однако при нагревании до 345 °С МА возгоняется без разложения, хотя есть сведения о том, что МА при пиролизе переходит в 2,6,10-триамино-сим-гептазин (мелем) [13, с. 21]. Специальными исследованиями, проведенными нами, подтверждена их ошибочность. Образование β - C_3N_4 все же происходит, но при пиролизе не МА, а его солей, в частности сульфата МА [19]:



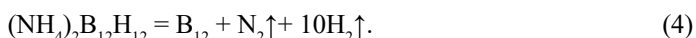
Таким образом, разложение I может проходить с выделением аммиака согласно уравнению реакции:



При этом 2 моля аммиака взаимодействуют с полиэдрической кислотой, находящейся в зоне реакции с образованием ее аммониевой соли:

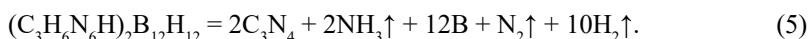


При дальнейшем повышении температуры до 500 °С аммониевая соль начинает разлагаться согласно уравнению:

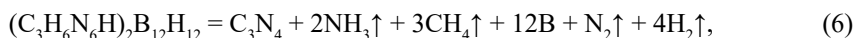


Это установлено в результате исследования термических превращений аммониевых и алкиламмониевых солей полиэдрических боргидридных анионов [1]. Образующиеся соединения представляют собой полимерные структуры, построенные неупорядоченно расположенными икосаэдрами B_{12} , пространственно связанными межикосаэдрическими атомами азота, углерода или бора в зависимости от состава исходной соли.

После суммирования уравнений 2–4 с приведенными коэффициентами получим итоговое уравнение процесса разложения I в интервале 290–1000 °С:



Теоретическая потеря веса при этом составляет 20,77 %. Реальная же потеря (28,13 %), согласно ТГ-кривой (рис. 4), гораздо больше. Поскольку, как показано ранее [1], разложение соединений $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона идет без выделения в газовую фазу бороводородных частиц, можно предположить, что не весь меламиновый фрагмент переходит в β - C_3N_4 , а часть его выделяется в виде летучих углеводородов. Например, если предположить, что из 1 моля I образуется 1 моль C_3N_4 , а в качестве углеводорода выделяется, например, метан согласно следующему уравнению реакции:



то теоретическая потеря составит 31,51 %. Это уже ближе к экспериментально установленной (28,13 %). Сравнение этих цифр показывает, что для полного совпадения теоретического выхода с экспериментально найденным должно образоваться чуть более 1 моля β - C_3N_4 . То есть выход этого перспективного фотокатализатора превышает 50 %.

Выход аммиака подтверждается ИК спектроскопическими исследованиями летучих продуктов разложения I при температуре выше 310 °С (рис. 7). Интенсивные полосы при 930 и 965 cm^{-1} , а также при 3330 cm^{-1} соответствуют колебаниям ν_2 и ν_1 пирамидальной молекулы NH_3 [7]. В области 1400–1600 cm^{-1} просматриваются широкие полосы, которые можно связать с колебаниями углеводородных молекул C_2H_2 , C_2H_4 [4].

Рассмотрим более подробно термические превращения I на воздухе (рис. 8), поскольку это соединение представляет интерес как перспективный энергоемкий продукт, который реально может быть использован именно в воздушной среде. После довольно

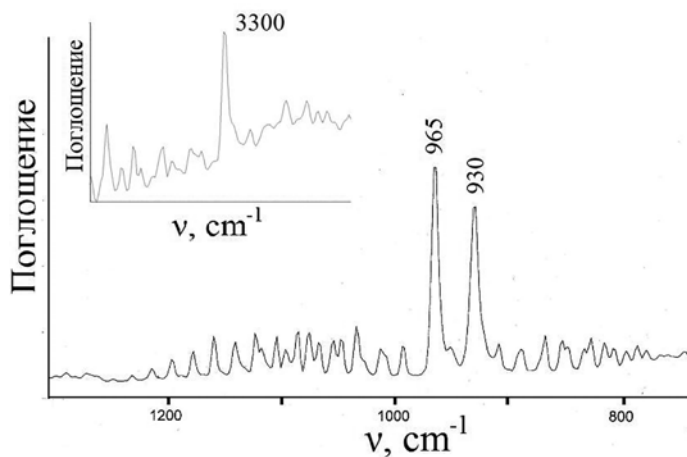


Рис. 7. ИК спектр летучих продуктов, выделяющихся при нагревании I в токе аргона при температуре 330 °С

резкой потери веса в узком интервале 290–330 °С идет более плавная потеря веса в районе 330–630 °С, сопровождающаяся мощным экзоэффектом с максимумом при 476 °С. Затем в интервале 630–1100 °С наблюдается плавное увеличение веса, также сопровождающееся значительным экзоэффектом, с максимумом при 735 °С. Очевидно, что экзоэффекты связаны с окислительными процессами, идущими за счет кислорода воздуха, поскольку в ходе ДСК исследований I в инертной атмосфере в интервале 330–500 °С экзоэффекты не наблюдаются (рис. 3), а на ТГ кривых (рис. 4) во всем интервале температур идет потеря веса.

В интервале 330–630 °С экзоэффект, скорее всего, связан с окислением смеси углеводорода, водорода и аммиака, выделяющейся согласно реакции 5. При температуре выше 630 °С начинает окисляться борполимерный компонент, который присутствует в продуктах разложения. Этот процесс идет с увеличением веса и с достаточно большим тепловыделением, поскольку бор относится к энергоемким веществам. Продукт разложения, полученный при нагревании до 1000 °С, представляет собой стекловидный непрозрачный плав черного цвета. По данным РФА он содержит борную кислоту, что подтверждается

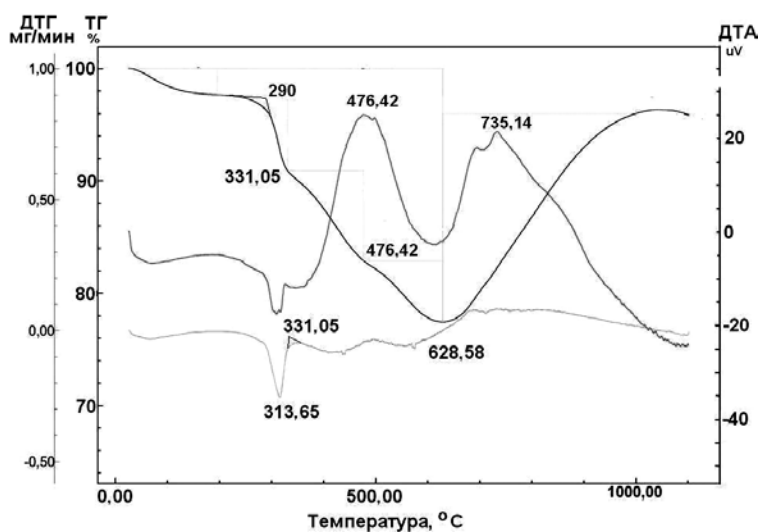
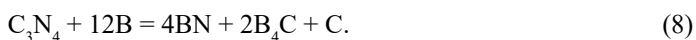
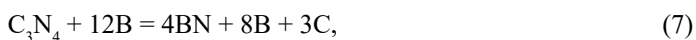


Рис. 8. Термогравиграмма I в платиновом контейнере

ИК спектром (полосы поглощения 804, 1193, 1454, 2503, 3220 см^{-1}) [7]. После кипячения плава с водой он рассыпается в черный порошок. При его растирании в агатовой ступке на ней остается светлый след от шлифующего действия порошка, что говорит о том, что он более твердый, чем агат, который не является мягким материалом (6,5–7,0 баллов по шкале Мооса). Скорее всего, в порошке присутствуют бор или карбид бора (9,5 балла по шкале Мооса), которые могли не до конца окислиться. В ИК спектре отмытого продукта видны полосы при 1080 см^{-1} , которые могут быть отнесены к деформационным колебаниям икосаэдра B_{12} бора или карбида бора [1]. Кроме того, присутствует полоса в области 1370 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям нитрида бора [1]. В принципе, это известный факт. Бор и его соединения, в том числе полиэдрические боргидриды, не до конца сгорают из-за образования на поверхности горячей частицы защитного расплава оксида бора. В присутствии нитрида углерода при температуре ~ 1000 °С под слоем расплава возможно прохождение следующих реакций:



Выделение при разложении I горючих газов приводит к тому, что при его контакте с раскаленной до 450–470 °С пластиной или с пламенем происходит его плавление с вспучиванием и возгоранием расплава белым пламенем. При этом из горящего образца потоком воздуха выносятся легчайший пепел темно-коричневого цвета в виде сетчатых удлиненных изогнутых цилиндров. Продукт содержит нитрид бора и борную кислоту. На это указывает наличие в его ИК спектрах полосы в области 1370 см^{-1} [1], а также набора полос при 804, 1193, 1454, 2503, 3220 см^{-1} [7].

Заключение

В результате проведенных исследований получено два важных результата. Во-первых, показано, что I является термостойким соединением, но в то же время он активно горит на воздухе. Это позволяет рассматривать его в качестве перспективного энергоемкого компонента энергетических конденсированных систем различного функционального назначения. Во-вторых, представляет большой теоретический и практический интерес образование при разложении I, предположительно, графитоподобного $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ в виде высокопористого объемного продукта. Он может быть использован в качестве фотокатализатора, что требует проведения дополнительных исследований. По потере веса при разложении I и обнаружению в выделяющихся газах углеводородных соединений можно предположить, что выход $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ при этом составляет не менее 50 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов С.В., Малинина Е.А., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Пиролитические превращения аммониевых и алкиламмониевых солей с полиэдрическими гидроборатными анионами // Координац. химия. 1992. Т. 18, вып. 4. С. 394–400.
2. Коновалов А.И., Рыжкина И.С., Муртазина Л.И. и др. Супрамолекулярные структуры системы на основе дигидрата меламина соли бис(гидроксиэтил)-фосфиновой кислоты (мелафена) и поверхностно-активных веществ. Сообщение 1. Строение и самоассоциация мелафена в воде и хлороформе // Изв. РАН. Серия химическая. 2008. № 6. С. 1207–1215.
3. Корсунский Б.Л., Пепекин В.И. На пути к нитриду углерода // Успехи химии. 1997. Т. 66, вып. 11. С. 1003–1014.
4. Краснов К.С. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979. 448 с.
5. Кузнецов Н.Т., Куликова Л.Н., Канаева О.А. Гравиметрическое определение клозо-додекаборатов // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31, № 7. С. 1382–1383.

6. Малинина Е.А., Авдеева В.В., Гоева Л.В., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т. Специфические взаимодействия в солях и комплексах металлов с кластерными анионами бора $B_N H_n^{2-}$ ($N = 6, 10, 12$) // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56, № 5. С. 735–745.
7. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 412 с.
8. Пат. 2573679 Российская Федерация. Способ получения додекагидро-клозо-додекабората калия / В.И. Салдин, В.В. Суховой, В.М. Бузник, Ю.М. Михайлов, А.А. Меркин, В.Е. Рыбин, А.А. Комаров. № 2013121608/05; заявл. 07.05.2013; опубл. 27.01.2016, Бюл. № 3.
9. Салдин В.И., Суховой В.В., Игнатъева Л.Н., Слободюк А.Б., Бузник В.М., Михайлов Ю.М. Извлечение додекагидро-клозо-додекаборатного аниона из водных растворов с помощью хитозана // Хим. технология. 2009. Т. 10, № 4. С. 193–196.
10. Салдин В.И., Бузник В.М., Михайлов Ю.М., Ганина Л.В. Термодинамические свойства додекагидро-клозо-додекабората гексаметилентетраммония // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92, № 4. С. 548–551.
11. Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Пономарев В.И. Физико-химические свойства и особенности структуры тетрагидрата клозо-додекабората натрия // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228, № 4. С. 853–856.
12. Химики создали способные к фотосинтезу наносферы из углерода и азота. – <https://ria.ru/studies/20121017/903328663.html> (дата обращения: 11.07.2018).
13. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 3 / гл. ред. И.Л. Кнунянц. М: Большая рос. энцикл., 1992. 639 с.
14. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T. Silver and copper complexes with *closo*-polyhedral borane, carborane and metallacarborane anions: synthesis and X-ray structure // Crystals. 2016. Vol. 6, N 5. P. 60–85.
15. Jeremy Jones W., Orville-Thomas W.J. The infra-red spectrum and structure of melamine // Trans. Faraday Soc. 1959. Vol. 55. P. 203–205.
16. Kommu N., Ghule V.D., Kumar A.S. et al. Triazole-substituted nitroarene derivatives: synthesis, characterization, and energetic studies // Chem. An Asian J. 2014. Vol. 9, N 1. P. 166–178.
17. Miller T.S., d'Aleo A., Suter T. et al. Pharaoh's serpents: new insights into a classic carbon nitride material // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. Vol. 643, N 21. P. 1572–1580.
18. Perpétuo G.J., Janczak J. Two crystals of doubly protonated melaminium salts: melaminium bis(trifluoroacetate) trihydrate and melaminium bis(trichloroacetate) dihydrate // Acta Crystallogr. C. 2006. Vol. 62, N 7. P. o372–o375.
19. Shen J., Yang H., Shen Q. et al. Template-free synthesis of three-dimensional nanoporous bulk graphitic carbon nitride with remarkably enhanced photocatalytic activity and good separation properties // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 2015, N 15. P. 2611–2618.
20. Zhu B.-Y., Cui D.-L., Jing H.-P. Melaminium sulfate // Acta Crystallogr. E. 2008. Vol. 64, N 2. P. o351.