НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 11, с. 1241–1245

УДК 546.621548.3

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ НАТРИЯ И КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА $[B_{10}R_{10}]^{2-}$ (R = H, Cl)

© 2021 г.
В. К. Скачкова[1, *], Е. А. Малинина[2], Л. В. Гоева[2], А. В. Грачев[1], В. В. Авдеева[2], И. В. Козерожец[2], А. Ю. Шаулов[1], А. А. Берлин[1], Н. Т. Кузнецов[2]

[1]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия*

[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: ver.skachkova@yandex.ru*

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.
После доработки 06.07.2021 г.
Принята к публикации 07.07.2021 г.

Исследованы супрамолекулярные ассоциаты, полученные при взаимодействии силикатов натрия жидкого стекла с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Результаты электронной микроскопии продуктов взаимодействия в сочетании с данными ТМА позволили предположить, что размер, форма и состав супрамолекулярных ассоциатов в силикатной матрице зависят от природы аниона.

Ключевые слова: жидкое стекло, кластерные анионы бора, композиты, электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X21110129

ВВЕДЕНИЕ

Супрамолекулярная химия – относительно новый, интенсивно развивающийся раздел химии, рассматривающий молекулярные ансамбли и ассоциаты, компоненты которых связаны между собой межмолекулярными (невалентными) взаимодействиями. Супрамолекулярная самосборка и самоорганизация заключается в спонтанной ассоциации двух или более компонентов, приводящей к образованию или дискретных супермолекул, или полимолекулярных ансамблей за счет направленных межмолекулярных сил, причем в качестве основных взаимодействий между компонентами могут быть водородные связи, электростатические и донорно-акцепторные взаимодействия [1].

В настоящей статье исследованы супрамолекулярные ассоциаты, сформированные за счет катион-анионных взаимодействий в полифункциональных системах: силикаты жидкого стекла/кластерные анионы бора $[B_{10}R_{10}]^{2-}$, где R – H или Cl, далее LG/An [2, 3]. В данных структурах происходит капсулирование An в силикатной матрице, что приводит и повышению его термоокислительной стабильности за счет ограниченной диффузии кислорода и, как следствие, к повышению деформационной устойчивости систем LG/An вплоть до t = 600°C [4, 5]. Композиты на основе LG/An перспективны для разработки обогащенных бором нейтронопоглощающих материалов, эксплуатируемых в экстремальных температурных условиях [6].

Цель настоящей работы – с помощью электронной микроскопии исследовать прямым методом размеры, форму и характер распределения в силикатной матрице супрамолекулярных ассоциатов LG/An.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования: 30%-ный раствор натриевого жидкого стекла (LG) (силикатный модуль 2.9, pH 10) [7]; декагидро-*клозо*-декаборат триэтиламмония $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$, синтезированный из декаборана-14 через стадию образования 1,6-*бис*(триэтиламин)декаборана по методике [8], декахлоро-*клозо*-декаборат триэтиламмония $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$, синтезированный по методике [9, 10] из $Li_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot nH_2O$.

Композиты LG/An получали растворением соответствующей триэтиламониевой соли в водном растворе жидкого стекла на воздухе при комнатной температуре по методике, описанной в [2]. Растворы исходных смесей композиций выдерживали при 95–100°C в течение 3–4 ч для удале-

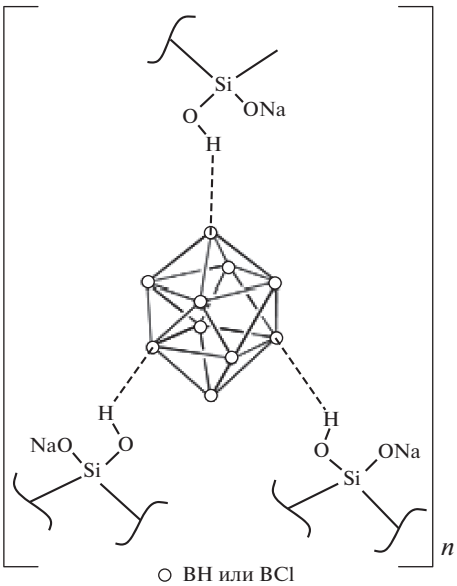

Рис. 1. Предполагаемая супрамолекулярная структура LG/An.

ния воды и образующегося в ходе реакции триэтиламина. Исследованы композиты при соотношении компонентов LG : An = 95 : 5 мас. %, An = = $[B_{10}H_{10}]$ (I) или $[B_{10}Cl_{10}]$ (II).

Термомеханические свойства исследовали на воздухе на приборе TMA-420 фирмы Netzsch (Германия) со сферическим индентером диаметром 3 мм при нагрузке 50 г и скорости нагрева 10°C/мин. Для исследования использовали спрессованные образцы высотой ~1 мм.

Просвечивающую электронную микроскопию (**ПЭМ**) проводили на приборе Jem-1001, ускоряющее напряжение 80 кВ. Материал наносили на углеродные пленки путем распыления в ультразвуке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез, структурные особенности и свойства супрамолекулярной системы LG/An были исследованы авторами ранее в работах [2–5, 11]. Синтез осуществляли при взаимодействии силикатов LG, содержащих силанольные группы, с водорастворимыми триэтиламмониевыми солями кластерных анионов бора $(Et_3NH)_2An$ (An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$). Реакция протекает в присутствии NaOH, который входит в состав LG, и сопровождается выделением триэтиламина с заменой катионов $[Et_3NH]^+$ на ионы Na^+ согласно уравнению (1):

$$(Et_3NH)_2An + 2NaOH \rightarrow \rightarrow Na_2An + 2Et_3N\uparrow + 2H_2O. \quad (1)$$

Как показано в работах [2, 3], образующиеся в ходе реакции свободные анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ участвуют в формировании супрамолекулярных структур за счет специфических многоцентровых контактов $B{-}H^{\delta-}....H^{\delta+}{-}O{-}Si$ и $B{-}Cl^{\delta-}....H^{\delta+}{-}O{-}Si$. О гидрат-гидридном взаимодействии свидетельствует расщепление полосы ν(B–H) в ИК-спектрах системы LG/$[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (диапазон 2400–2500 см$^{-1}$) [2]. Структурные особенности композита LG/$[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ рассмотрены в [3]. Следует подчеркнуть, что данные процессы протекают при t = 20–100°C. Предполагаемый фрагмент супрамолекулярной структуры LG/An представлен на рис. 1.

Реагенты, участвующие в формировании супрамолекулярных структур, имеют функциональность >2, что является предпосылкой для формирования пространственно-разветвленных структур – полимолекулярных ассоциатов LG/An. О формировании супрамолекулярных ассоциатов LG/An при t ~ 100°C свидетельствуют данные ИК-спектроскопии в области ν(Si–O), показывающие высокую степень структурирования в силикатной матрице. В работе [11] установлено, что для LG/An полоса, характеризующая валентные колебания ν(Si–O) в области 1300–700 см$^{-1}$, смещена в высокочастотную область по сравнению с исходным LG и занимает такое же положение, как для силикатов LG после термообработки при t = 200–500°C (условия полной реализации силоксановых групп в реакциях поликонденации) [12], аналогичное положение занимает данная полоса для полисилоксана с молекулярной массой 10^6, полученного при конденсации мета-силиката [13]. Следует отметить, что термообработка при t ~ 100°C не приводит к заметным структурным изменениям исходного LG. Разница в температурных условиях процессов поликонденсация силикатов LG ($t \geq 185$°C) и формирования супрамолекулярных ассоциатов LG/An при t ~ 100°C приводит к ингибированию конденсации силикатов в присутствии An [11]. Таким образом, данные о процессе структурирования в силикатной матрице системы LG/$[B_{10}H_{10}]^{2-}$ при t ~ 100°C, наряду с идентификацией в тех же условиях гидрат-гидридного взаимодействия ($B{-}H^{\delta-}....H^{\delta+}{-}O{-}Si$) методом ИК-спектроскопии, позволяют предположить “супрамолекулярную самосборку” согласно терминологии Лена [1], которая приводит к формированию ассоциатов LG/An.

Особый интерес для исследования структурных особенностей ассоциатов LG/An представляют системы с малым содержанием An, в которых возможно распределение ассоциатов в силикатной матрице в виде индивидуальных частиц, определяемых методом ПЭМ. Для исследования данных композитов наряду с ПЭМ использовали термо-

Таблица 1. Данные ТМА для композитов LG/An

Образец	An	$(Et_3NH)_2An$, моли (исходная смесь)	LG : An, мас. % (после удаления $Et_3NH)_2$	dL/L_0 при 350°C, %
LG/I	$[B_{10}H_{10}]^{2-}$	0.015	98.1 : 1.9	13.5
LG/II	$[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$	0.0075	96.4 : 3.6	7

Примечание. Соотношение композитов в исходной смеси LG : $(Et_3NH)_2$ An = 95 : 5 (мас. %); для LG $\Delta L/L_0$ = 23.

механический анализ (**ТМА**), характеризующий зависимость деформационной устойчивости образца dL/L_0 от температуры. ТМА обладает высокой чувствительностью к процессу пластификации силикатов водой, выделяющейся за счет конденсации при $t > 185$°C силанольных групп силикатов, не участвующих в формировании супрамолекулярных структур. Вода является временным пластификатором системы LG/An, частично растворяя силикаты, что приводит к повышению значений dL/L_0. Изменение значений dL/L_0 характеризует участие силикатов в формировании супрамолекулярных ассоциатов LG/An: чем меньше величина dL/L_0 по сравнению с контрольным образцом исходного LG, тем бóльшая часть силанольных групп участвует в процессе образования супрамолекулярных систем LG/An [3, 11, 12]. В табл. 1 приведены результаты ТМА (dL/L_0) для исходного LG и композитов I и II при $t = 350$°C (выше данной температуры значения dL/L_0 изменяются несущественно). Видно, что в композитах с перхлорированным An в формировании супрамолекулярных структур анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ образует большее число контактов с силикатами по сравнению с $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ при мольном содержании An в 2 раза меньше.

ПЭМ позволяет прямым методом оценить размеры и форму супрамолекулярных ассоциатов LG/An. На рис. 2 приведены данные ПЭМ для композита I, а на рис. 3 – диаграмма распределения в нем частиц. На рис. 2 зафиксированы изолированные частицы вытянутой формы размером 12.5–47.5 нм.

Форма частиц для супрамолекулярных систем LG/II с перхлорированным An не имеет выраженной вытянутой формы (рис. 4). На ПЭМ-изображении частицы размером 5–40 нм образуют агломераты, распределенные в силикатной матрице. Их образование, по-видимому, обусловлено реакционноспособными атомами Cl на периферии кластерного аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Известно, что соединения, содержащие кластерный анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, характеризуются высокой энергией межмолекулярных контактов [3].

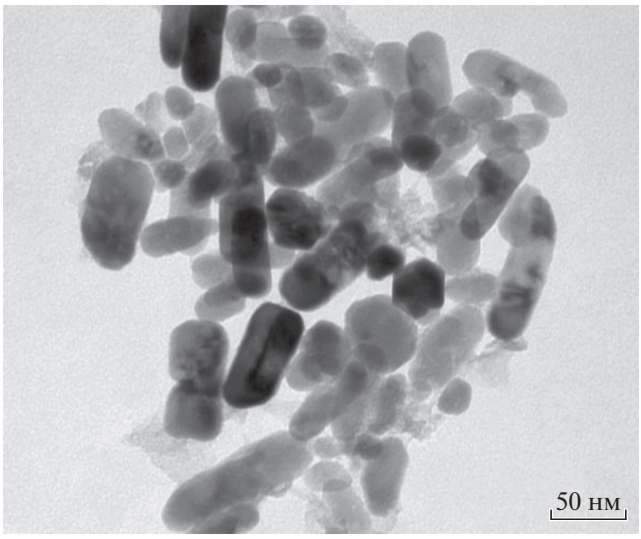

Рис. 2. ПЭМ-изображение для образца I (LG : : $(Et_3NH_2)_2[B_{10}H_{10}]$ = 95 : 5).

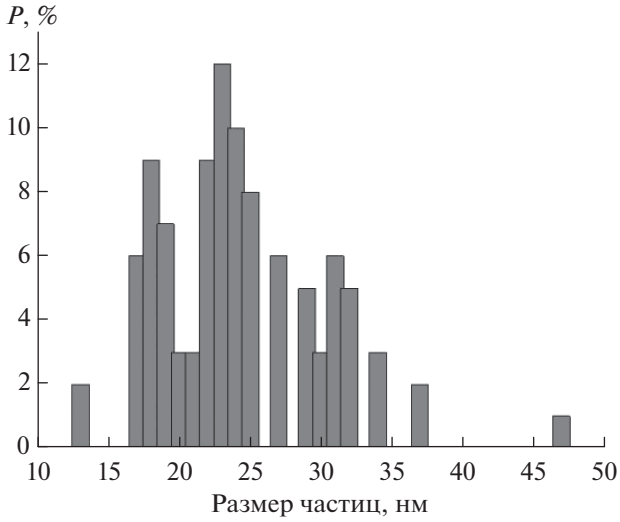

Рис. 3. Диаграмма распределения размеров частиц для образца I (LG : $(Et_3NH_2)_2[B_{10}H_{10}]$ = 95 : 5).

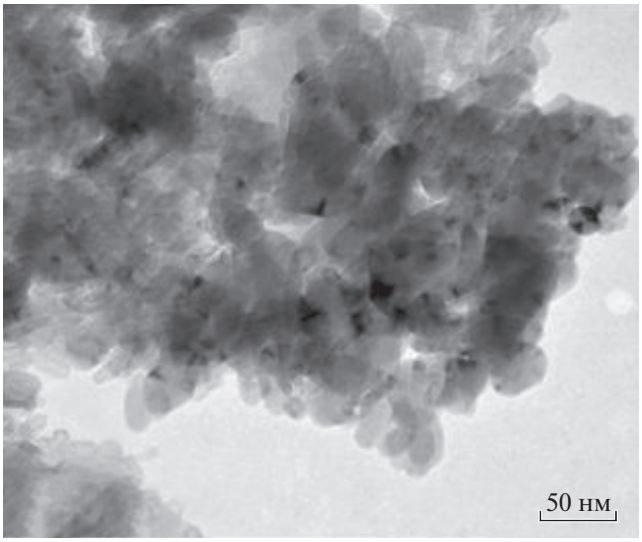

Рис. 4. ПЭМ-изображение для образца II (LG : : $(Et_3NH_2)_2[B_{10}Cl_{10}]$ = 95 : 5).

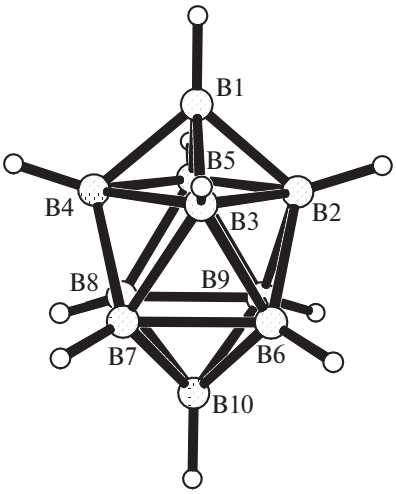

Рис. 5. Строение декагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Можно предположить, что вытянутая форма частиц для системы $LG/[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (рис. 2) определяется неравномерным распределением электронной плотности по борному каркасу кластерного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Структура *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ представляет собой двухшапочную Архимедову антипризму (рис. 5), построенную из атомов бора, каждый из которых связан с *экзо*-полиэдрическим атомом водорода. В составе полиэдра присутствуют два типа вершин: апикальные (B1 и B10 с координационным числом 5) и экваториальные (B2–B9, координационное число 6), последние образуют два экваториальных пояса. Повышенная электронная плотность для гидридных атомов при апикальных вершинах борного кластера $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, возможно, является определяющим фактором, влияющим на вытянутую форму супрамолекулярных структур $LG/[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (рис. 2). Замена гидридных атомов кластерного аниона на более электроотрицательный Cl делает взаимодействие с LG менее избирательным, что может оказывать влияние на форму частиц супрамолекулярных ассоциатов $LG/[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Согласно данным табл. 1, в продуктах взаимодействия, образующих ассоциаты $LG/[B_{10}Cl_{10}]$, содержание силикатов выше, что также может быть связано с более высокой активностью атомов Cl.

Сравнение размеров исходных кластерных анионов бора с размерами ассоциатов LG/An, обнаруженных в силикатной матрице методом ПЭМ, указывает на участие в формировании ассоциатов достаточно большого количества An. Так, расстояние между двумя апикальными атомами хлора в анионе $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ составляет $R(Cl_1-Cl_{10})$ ~ 7.25 Å [10], тогда как расстояние между двумя апикальными атомами водорода в $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ составляет $R(H_1-H_{10})$ ~ 5.94 Å [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплекс проведенных исследований показал, что при взаимодействии силикатов натриевого жидкого стекла (LG) с $(Et_3NH)_2An$ (An = = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$) формируется супрамолекулярная структура LG/An в виде ассоциатов, форма которых и характер распределения в силикатной матрице зависят от природы An.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и образования России (Тема 45.11, ГЗ № 0082-2019-0008, АААА-А20-120030590042-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. С. 271.
2. *Гоева Л.В., Скачкова В.К., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Грачев А.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т.* Взаимодействие натриевого жидкого стекла с декагидро-*клозо*-декаборатом триэтиламмония $(Et_3NH)_2B_{10}H_{10}$ // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 2. С. 238–242.
3. *Malinina E.A., Skachkova V.K., Goeva L.V., Grachev A.V., Lyubimova G.V., Avdeeva V.V., Kozerozhets I.V., Shaulov A.Yu., Berlin A.A., Kuznetsov N.T.* Thermomechanical Properties of Compositions Based on Polysilicates Modified with Boron Cluster Anions or SiO_2 Nanoparticles // Bol. Soc. Esp. Cer. Vidrio. 2020. V. 59. № 5. P. 201–208. Doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.10.001.

4. *Скачкова В.К., Гоева Л.В., Грачев А.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т.* Особенности термоокисления декагидро-*клозо*-декаборатного аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ в силикатной матрице // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 5. С. 554–558.

5. *Скачкова В.К., Гоева Л.В., Грачев А.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т.* Термические и термоокислительные свойства декагидро-*клозо*-декаборатного аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ в силикатной матрице // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. №7. С. 803–807.

6. *Гоева Л.В., Малинина Е.А., Авдеева В.В., Кузнецов Н.Т., Скачкова В.К., Грачев А.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.* Борсодержащий нейтронозащитный материал // Патент РФ № 2550156. 11.11.2015.

7. *Корнеев В.И., Данилов В.В.* Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат СПб, 1996. С. 216.

8. *Miller H.C., Miller N.E., Mueterties E.L.* Sinthesis of Polyhedral Boranes // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 23. P. 3885.

9. *Knoth W.H., Miller H.C., Sauer J.C., Balthis J.H., Chia Y.T., Muetterties E.L.* Chemistry of Boranes. IX. Halogenation of $B_{10}H_{10}^{2-}$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$ // Inorg. Chem. 1964. № 3. P. 159.

10. *Kravchenko E.A., Gippius A.A., Korlyukov A.A., Vologzhanina A.V., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Ulitin E.O., Kuznetsov N.T.* Secondary Interactions in decachloro-*closo*-decaborates $R_2[B_{10}Cl_{10}]$ (R = Et_3NH^+, Ph_4P^+, and $[Ag(NH_3)_2]^+$): ^{35}Cl NQR, PW-DFT, and X-ray Studies // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 447. P. 22–31.

11. *Скачкова В.К., Малинина Е.А., Гоева Л.В., Грачев А.В., Авдеева В.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т.* Поликонденсация силикатов натриевого жидкого стекла в присутствии кластерных анионов бора $[B_nX_n]^{2-}$ (n = 10, 12; X = H, Cl) // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 6. С. 690–695. https://doi.org/10.31857/S0002337X20060147

12. *Скачкова В.К., Грачев А.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.* Неорганические полимеры на основе силикатов натриевого жидкого стекла. Особенности поликонденсации силикатов // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 78–82. https://doi.org/10.1134/S0207401X19090115

13. *Beard W.C.* Infrared Studies of Aqueous Silicate Solutions // Adv. Chem. Ser. 1973. V. 121. P. 162.

14. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Goeva L.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* Reactivity of Boron Cluster Anions $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ and $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ in cobalt(II)/cobalt(III) Complexation with 1,10-phenanthroline // Inorganica Chimica Acta. 2015. V. 428. P. 154–162.