

# Плетение из ионов бора

**С**интез бориды бора — один из тех сюрпризов, которыми неорганическая химия до сих пор, несмотря на сплетни о ее кончине (см. «Химию и жизнь», 2002, № 8), может порадовать исследователя. В самом деле, нет ничего удивительного, что в молекуле поваренной соли имеются отрицательно и положительно заряженные ионы соответственно хлора и натрия. Но вот чтобы ионная связь возникла между атомами одного и того же элемента, чтобы в зависимости от расположения в кристаллической решетке один из них отдавал электрон, а другой принимал его — такого химика еще не видели. А теперь не только увидели, но и смогли подержать вещество в руках.

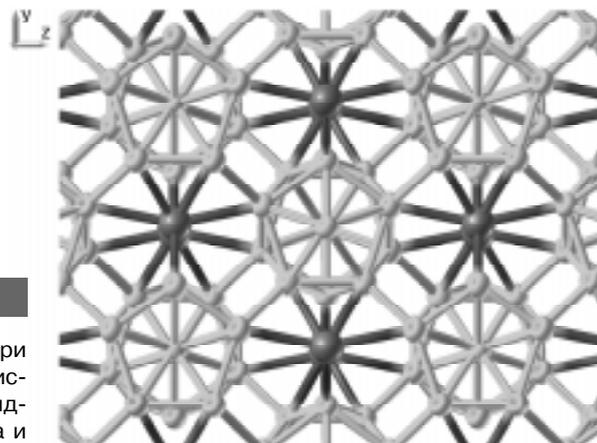
История тут вышла такая. В 2001 году возник очередной всплеск интереса к высокотемпературной сверхпроводимости: у простого, всем известного вещества, а именно у диборида магния японские исследователи обнаружили сверхпроводящий переход при температуре 39 К. Поскольку никакими ухищрениями эту температуру повысить не удалось, диборид пополнил список нереализованных надежд — и с его помощью передавать электричество по проводам на большие расстояния без сопротивления не получилось. Однако в том же году Михаил Еремец из геофизической лаборатории Вашингтонского Института Карнеги, вдохновленный этой сенсацией, решил посмотреть, как себя ведет сам бор. Он стал его сдавливать, охлаждать и заметил, что под высоким давлением (160 ГПа) бор при охлаждении до 6 К становится сверхпроводником, а под давлением 250 ГПа эта температура вырастает до 11 К. Сами по себе такие значения температур никого удивить не могли, но странным было то, что у всех остальных сверхпроводников температура с ростом давления падает. У бора же она выросла. Из-за характерных скачков электропроводности по мере увеличения давления Еремец предположил, что бор претерпевает структурные превращения. Определить же структуру, которая приводит к сверхпроводимости, не удалось: все-таки опыты ставили на пластинке размером 40x2 микрона. Однако изучение электропроводности бора при высоком давлении продолжил другой сотрудник той же геофизической лаборатории — Ма Яньчжан, который впоследствии перешел в Техасский технический университет.

Спустя три года к изучению бора при высоком давлении приступили новые исследователи: Чэнь Цзюхуа из Флоридского международного университета и доктор химических наук В.Л.Соложенко из Института сверхтвердых материалов им. В.Н.Бакуля НАН Украины, ныне работающий в университете Париж-Норд. Независимо (насколько это позволяет многолетнее сотрудничество) друг от друга они работали со сверхчистым бором, в котором содержание других элементов не превышало десятитысячной доли процента, и пытались уточнить, какие превращения претерпевает решетка этого элемента при нагреве и под давлением.

Исследование сверхчистого бора — задача нетривиальная, поскольку элементарный бор легко поглощает примеси, а его структура к ним весьма чувствительна. Как писал многолетний ведущий рубрики «Элемент №...» В.В.Станцо (см. «Химию и жизнь», 1969, № 7), бор портил нервы многим выдающимся химикам. В 1858 году Ф.Вёлер и А.Сент-Клер Девиль установили, что он существует в двух модификациях — алмазоподобной и аморфной. Однако в 1876 году В.Гампе показал, что алмазоподобное вещество — на самом деле  $\text{AlB}_{12}$ . Еще через семь лет К.Жоли выяснил, что и аморфное вещество — никакой не бор, а  $\text{V}_{45}\text{C}_2\text{Al}$ . Впоследствии были открыты совсем уж экзотические, противоречащие всем правилам валентности химические соединения вроде  $\text{NiB}_{50}$ ,  $\text{YB}_{65,5}$  или  $\text{PuB}_{100}$ .

Неудивительно, что построение диаграммы состояния (то есть зависимости превращения аллотропных форм от температуры и давления) бора оказалось нетривиальной задачей. Исследователи до сих пор не знают, соответствует она чистому веществу или за обнаруженные линии фазовых превращений отвечают примеси. Например, в «Химической энциклопедии» приведена следующая загадочная фраза: «Бор — бесцветное, серое или красное кристаллическое либо аморфное вещество, для которого известно более десяти аллотропных модификаций. Их образование и температура перехода зависит от того, при какой температуре получают бор».

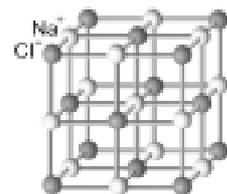
Основной структурный элемент кристаллической решетки бора — икосаэдр из 12 атомов. Они образуют остов, а между ними с той или иной степенью порядка могут располагаться отдельные атомы



Структура бориды бора

бора. Внутри икосаэдра валентные электроны всех атомов формируют единое облако, а между собой икосаэдры соединены ковалентными связями. Будь у бора четыре валентных электрона, он, подобно углероду, сформировал бы решетку из тетраэдров, как у алмаза. Однако у бора есть только три электрона: тетраэдр с ними не построишь, икосаэдр же получается. А этот полиэдр, в отличие от тетраэдра, не может заполнить пространство без промежутков. Вот кристаллическая решетка и разбивается на отдельные икосаэдрические кластеры. Очевидно, есть множество способов упаковать эти икосаэдры, тем более когда в дело вмешивается какая-то примесь. Вот и появляется многообразие структур почти чистого бора. Тем не менее считается, что основные структуры — это кристаллические альфа- и бета-фазы с ромбоэдрической решеткой, в элементарную ячейку которой входят соответственно 12 и 106 атомов бора, а также высокотемпературная t-фаза  $\text{B}_{192}$  с тетрагональной решеткой.

И вот стараниями Чэнь Цзюхуа и В.Л.Соложенко в 2004 году была открыта четвертая модификация. Она получается при нагреве кристаллов бета- $\text{B}_{106}$  до 1800—2000 К и давлений выше 12 ГПа (как на глубинах свыше 350 км). После охлаждения и снятия давления эта модификация бора ни во что не превращалась, то есть оказывалась метастабильной (которая при данных условиях существовать не должна, но сохраняется потому, что ей не хватает сил перестроиться во что-то другое). В общем-то в этом нет ничего удивительного: модификация углерода, которая получается при высоком давлении — алмаз, тоже метастабильна при нормальных условиях, что не мешает ей сохранять свою структуру в течение миллиардов



Решетка поваренной соли



лет. Ученым удалось определить параметры кристаллической решетки, а вот расположение атомов в ней выявить не удалось. Фазу назвали гамма-бором. Несколько позже ее получил в своей тexasской лаборатории и Ма Яньчжан, подтвердив тем самым, что фаза действительно существует. Однако ни обычные рентгенографические исследования, ни применение синхротронного излучения так и не дали никакого представления о строении решетки гамма-бора.

Тогда за дело взялись теоретики, прежде всего выпускник геологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова А.Р.Оганов, ныне профессор университета штата Нью-Йорк в Стони-Бруке. С помощью разработанной им методики предсказания кристаллических структур (программа USPEX) в 2006 году удалось провести квантово-механический расчет и установить, что в решетке гамма-бора содержится 28 атомов. Их расположение отчасти напоминает расположение атомов в решетке поваренной соли: ее элементарная ячейка имеет форму куба, в одной половине углов которой находятся ионы хлора, а в другой — натрия. В гамма-боре так же расположены икосаэдрические кластеры и кластеры из двух атомов бора. Внешнее сходство с решеткой поваренной соли отнюдь не случайно: разные кластеры бора в этом соединении исполняют роли катионов и анионов. Таким образом, связь, которая объединяет их в единый кристалл, оказывается в конечном счете похожей на ионную. Статья об этом вышла в журнале «Nature» 12 февраля 2009 года. «Не обошлось без курьезов: в тот же день в одном японском журнале вышла статья другой группы исследователей, которые попытались приписать синтез этой фазы себе. Но о приоритете здесь не может быть и речи, поскольку эта статья была отправлена в редакцию 3 ноября 2008 года, тогда как ее авторы получили копию нашей работы еще в конце 2006 года», — рассказывает А.Р. Оганов.

«Ионная связь между атомами одного и того же элемента — очень интересный факт, — говорит кандидат химических наук Д.С.Перекалин, который занимается исследованием борорганических соединений в ИНЭОСе им. А.Н.Несмеянова. — Однако важным он станет при условии, что нечто подобное будет обнаружено для каких-либо других элементов. Авторы работы предполагают, что анало-

гичное явление можно обнаружить у фуллеритов — кристаллов, которые построены из фуллереновых шариков. Не исключено, что в число претендентов входят сера и фосфор, атомы которых образуют весьма замысловатые структуры. Если же окажется, что такая странная ионная связь присуща лишь бору, то она станет очередным курьезом этого элемента, ведь перспективы практического применения бориды бора пока туманны».

Бор действительно рекордсмен по необычным видам химической связи. В соединениях с органическими веществами он выступает в качестве акцептора электронов с типичной ковалентной связью, и этим обстоятельством пользуются при органическом синтезе. Однако более сорока лет тому назад (см. «Химию и жизнь», 1965, № 5) из бороводорода в результате реакции с ацетиленом удалось сделать барен (как его назвали советские химики), или карборан (как принято называть его сейчас). Это тот же икосаэдр, только в нем десять атомов бора и два атома углерода, к которым присоединено по одному атому водорода. В результате углерод оказывается связанным сразу с шестью другими атомами. Чтобы объяснить это явление, пришлось использовать введенное в 50-х годах понятие многоцентровой связи.

За следующие сорок с лишним лет «Химия и жизнь» не раз рассказывала о баренах, однако предметом публикации было, как правило, упоминание о красоте молекулы (см., например, «Химию и жизнь», 1999, № 8). «Это не случайно, — говорит Д.С.Перекалин. — Ученые добились немалых успехов в химии карборанов — их свойства хорошо известны, есть надежные методы синтеза самых разнообразных соединений этого класса и их производных. Однако практическому использованию уделялось и уделяется мало внимания. А жаль, ведь эти соединения его заслуживают, поскольку обладают высокой химической и термической стойкостью, большим запасом энергии. Правда, цена тоже велика — сейчас один грамм стоит десять долларов».

Большой запас энергии — а по тепловой способности бораны (они же бороводороды) и карбораны в полтора раза превосходят углеводороды — и послужил причиной интереса, который привел к строительству в Дзержинске завода по производству боранов: их хотели использовать в качестве компонента ракетного топлива. К сожалению, уже после того, как завод был построен и производство начато, выяснилось, что при сгорании образуется тугоплавкий оксид бора, забивающий сопло двигателя.

Сейчас карбораны используют главным образом для решения двух задач. Во-первых, это извлечение радиоактивного бария на начальных стадиях переработки отработанного ядерного топлива: соединения на основе карборанов выдерживают и крайне агрессивную среду, в которой

идет процесс, — концентрированную азотную кислоту, и хорошо взаимодействуют с извлекаемым металлом. Во-вторых, лечение рака методом нейтронзахватной терапии. Ее принцип состоит в том, что ядро бора, захватив тепловой нейтрон, распадается с образованием гамма-кванта, альфа-частицы и ядра лития. Эти две последние частицы уничтожают клетку, в которой находился распавшийся бор. Важное преимущество карборанов в качестве препарата для такой терапии — высокое содержание атомов бора и химическая стабильность соединения. Соответствующий препарат, синтезированный в ИНЭОСе под руководством доктора химических наук В.И.Брегадзе в 2004 году, вышел на стадию доклинических испытаний.

Сам же бор известен как очень твердый материал: при микротвердости по Виккерсу 45 ГПа  $\beta$ -бор находился на четвертом месте после таких рекордсменов, как алмаз (115 ГПа), синтезированный в 2001 году кубический  $BC_2N$  (76 ГПа) и созданный в 60-х годах кубический нитрид бора (62 ГПа). А у нового  $\gamma$ -бора микротвердость оказалась 50 ГПа. Впрочем, вряд ли он найдет применение как сверхтвердый материал, поскольку получать новую фазу при высоких давлениях можно лишь в малых объемах.

У специалистов по бору есть идея изготавливать на основе соединений этого элемента так называемые термоэлектрики — вещества, способные напрямую преобразовывать тепло в электричество. С их помощью можно, например, собирать бросовое тепло двигателя внутреннего сгорания. Для этого нужна пара материалов, выдерживающих высокую температуру и обладающих разными типами полупроводниковой проводимости. Тугоплавкий бор, как следует из общих соображений, может обеспечить работу такого устройства при очень высокой температуре. Один боридный материал для этого есть — карбид бора с p-проводимостью. А вот n-проводник ему в пару пока не найден. Будь структура бориды бора устойчивой при добавках какого-то вещества, может быть, удалось бы сделать этот долгожданный боридный n-проводник: всего-то надо отобрать часть электронов у участников ионной связи в этом необычном соединении. С другой стороны, кто знает, вдруг аналогичные ионные связи, точнее, некоторая их некомпенсированность приводят к тем необычным эффектам, связанным с фуллеренами и нанотрубками, вроде горячей сверхпроводимости или углеродного ферромагнетизма, слухи о которых порой появляются в научном сообществе? Во всяком случае, само по себе открытие ионной связи между кластерами одного и того же элемента — это красивая новизна для химиков.

Кандидат физико-математических наук  
**С.М.Комаров**