

**В.А.Диамант, В.В.Трачевский, К.А.Каздобин****МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ БИС(ОКСАЛАТО)БОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Выполнен синтез бис(оксалато)боратов натрия, калия, рубидия и цезия (NaBOB, KBOB, RbBOB и CsBOB) микроволновым методом. Применение метода позволило сократить время синтеза в 8–10 раз и получить выход продукта, близкий к количественному, с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии доказана структура веществ, а методами термогравиметрии и рентгенофазового анализа определены чистота продуктов и характер примесей.

**ВВЕДЕНИЕ.** Известно, что синтез натрий-бис(оксалато)бората (NaBOB) проводят сухой реакцией исходных веществ ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) при добавлении NaOH в водный раствор щавелевой и борной кислот на протяжении 2 сут при температуре  $55^\circ\text{C}$  [1, 2]. В патенте [3] предлагается вариант синтеза NaBOB: эквимолярную смесь исходных веществ перетирали и нагревали несколько часов при  $140^\circ\text{C}$  под вакуумом. В работе [4] применяли твердофазный синтез NaBOB, а в [5] высушивали водный раствор компонентов на масляной бане и досушивали в вакууме.

Авторы статей [1, 2, 4] получали натрий-бис(оксалато)борат как промежуточный продукт в синтезе тетраалкиламмонийных солей бис(оксалато)боратной кислоты, которые изучаются как альтернативные компоненты электролитов для электрохимических источников тока. Использование  $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  и  $\text{KB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  в качестве промежуточных продуктов синтеза бис(оксалато)боратных солей с органическими катионами экономически более целесообразно, чем прямой синтез [6]. Эти соли также могут быть промежуточными продуктами при синтезе бис(хелато)боратной кислоты, стойкой в растворах апротонных полярных растворителей, которую применяют для катализа органических реакций [3]. Также предлагается использовать бис(оксалато)бораты лития, натрия и калия в количестве от 0.2 до 0.025 М как добавку в основной электролит для литий-ионного аккумулятора с целью защиты алюминиевого токосъемника и других алюминиевых составляющих аккумулятора, находящихся в контакте с электролитом, от коррозии [7]. В статье [4] рассматривают соль  $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  как альтернативный компонент для

электролита натрий-ионного аккумулятора.

Для калий- и натрий-бис(оксалато)бората представлены результаты рентгеноструктурного исследования [5, 8], а относительно солей рубидия и цезия высказано [3] предположение о возможности их синтеза по методике, аналогичной таковой для солей лития и натрия. Более быстрым и энергетически экономичным является микроволновой метод. Синтез осуществляют по методике, аналогично примененной при получении бис(оксалато)бората лития [9].

Цель настоящей работы — оптимизация синтеза бис(оксалато)боратов щелочных металлов.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Синтез проводили методом высушивания водного раствора компонентов в сушильном шкафу и в микроволновой печи (Saturn ST-MW7153, мощность 350 Вт), очищали высаливанием. Щавелевую и борную кислоты дважды перекристаллизовывали из водного раствора по стандартной методике с целью повышения их чистоты. Чистота реактивов определялась кислотно-основным титрованием. Карбонаты и щелочи оттитровывали по фиксаналу соляной кислоты, а кислоты — по раствору NaOH с концентрацией, поверенной по фиксаналу соляной кислоты. Синтезированные соли хранились плотно упакованными в атмосфере сухого бокса.

Термогравиметрические исследования выполняли на приборе системы Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500D. Навеска образца — 200 мг, скорость съемки —  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

ЯМР-исследования NaBOB, KBOB, RbBOB и CsBOB проводили на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{11}\text{B}$  для концентрированных растворов в ДМСО на приборе Bruker Ewans ANANCE 400 (MHz) Ultra Shield. ЯМР  $^{13}\text{C}$  измеряли относительно  $\text{CH}_3$ -

COOH, а ЯМР  $^{11}\text{B}$  — относительно  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

ИК-спектры снимали на приборе Spectrum ВХ-II. Образцы солей, имеющие в составе катион калия, растирали с КВг в массовом соотношении 1:7 и прессовали в таблетки под давлением 150 атм, образцы с катионом натрия растирали с NaBг квалификации х.ч. (просушенным 5 ч при  $220^\circ\text{C}$ ) в массовом соотношении 1:7 и прессовали в таблетки, образцы с катионом цезия растирали с CsBг квалификации х.ч. (просушенным 5 ч при  $220^\circ\text{C}$ ) в массовом соотношении 1:7 и прессовали в таблетки.

Рентгенограммы снимали на приборе ДРОН-3 и Shumatsu 6000 на линии  $\text{CuK}_\alpha$ . Образцы для рентгенофазового анализа отбирали в виде хорошо размолотого порошка. Расшифровка спектров произведена с помощью базы данных рентгеновских спектров PDF-WIN 98.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Исследования образца бис(оксалато)бората натрия показали, что после обработки СВЧ-излучением в образце остается некоторое количество воды (рис. 1), а после досушки в вакууме следы воды не обнаруживаются. Разложение NaBOB происходит

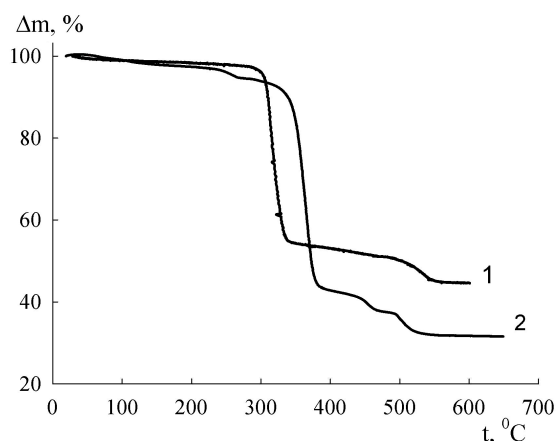
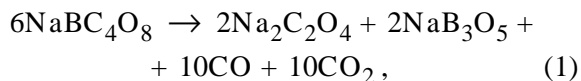


Рис. 1. Термогравиметрический анализ NaBOB (1) и KBOB (2), полученных СВЧ-синтезом.

ходит аналогично разложению литиевой соли [10] по реакциям (1)—(3).

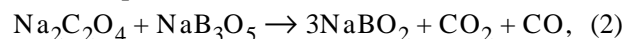


теоретическая массовая доля остатка —

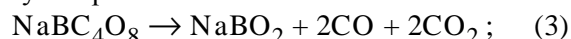
$$100 \cdot (\text{M}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) + \text{M}(\text{NaB}_3\text{O}_5)) / (6 \cdot \text{M}(\text{NaBC}_4\text{O}_8)) = 42.8 \%,$$

что практически совпадает с полученным результатом — 42.53 %.

В интервале температур  $450\text{--}550^\circ\text{C}$  происходит дополнительная потеря массы, и конечный остаток составляет, на основе экспериментальных данных, 31.33 % исходной массы, что отвечает реакции:



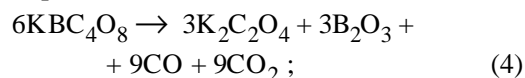
или суммарно —



теоретическая массовая доля остатка —

$$100 \cdot \text{M}(\text{NaBO}_2) / \text{M}(\text{NaBC}_4\text{O}_8) = 31.36 \%.$$

Калийная соль ведет себя иначе. Хотя вид ТГ-кривой сходен с таковыми для натрий- и литий-бис(оксалато)боратов [10], соответствующим изломам кривой отвечают другие общие реакции. Разложение KBOB происходит в две стадии при тех же температурах, что и натриевой и литиевой соли, но у KBOB первая стадия разбита на два процесса:



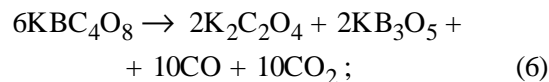
теоретическая массовая доля остатка —

$$100 \cdot (\text{M}(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4) + \text{M}(\text{B}_2\text{O}_3)) / (2 \cdot \text{M}(\text{KBC}_4\text{O}_8)) = 52.2\%.$$

Это весьма близко к значению, полученному экспериментально — 53 % (рис. 1). В области температур  $450\text{--}550^\circ\text{C}$  происходит дополнительная потеря массы, и конечный остаток составляет, исходя из экспериментальных данных, 45 % исходной массы, что соответствует реакции:



или в целом:

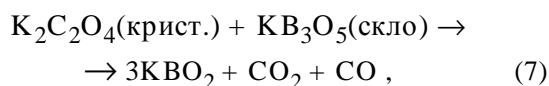


теоретическая массовая доля остатка —

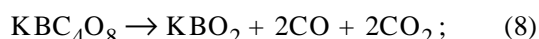
$$100 \cdot (\text{M}(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4) + \text{M}(\text{KB}_3\text{O}_5)) / (3 \cdot \text{M}(\text{KBC}_4\text{O}_8)) = 46.88 \%.$$

Реакция, которая проходит в таком температурном интервале для солей лития и натрия, в случае калия идет либо очень медленно, либо при более высокой температуре. Небольшое расхождение между теоретическими и эксперимен-

тальными данными можно объяснить тем, что приведенная ниже реакция осуществляется в условиях съемки медленно и не полностью:



или суммарно —



теоретическая массовая доля остатка —

$$100 \cdot M(\text{KBO}_2) / M(\text{KBC}_4\text{O}_8) = 36.24 \%$$

Термическая стойкость в ряду LiBOB, NaBOB и KBOB проходит через максимум — 293 [10], 333 и 290 °С. Расхождение величин термической стойкости бис(оксалато)бората натрия, которые возникли между полученной экспериментально (333 °С) и указанной в литературе (345 °С) [4], можно объяснить различной скоростью съемки. Все образцы бис(оксалато)боратов снимали при скорости развертки температуры 5 °С/мин, а в [4] съемка происходила быстрее, со скоростью 15 °С/мин. Бис(оксалато)бораты рубидия и цезия в своем поведении, вероятно, должны напоминать соли калия, так как в силу большего размера катиона могут стабилизировать анионы большего размера, то есть будут термически стойки при температуре 290 °С.

Для досушенного в вакууме образца NaBOB выполнен рентгенофазовый анализ. Данные РФА представлены на рис. 2 с указанием примесных пиков, которые можно сравнить с при-

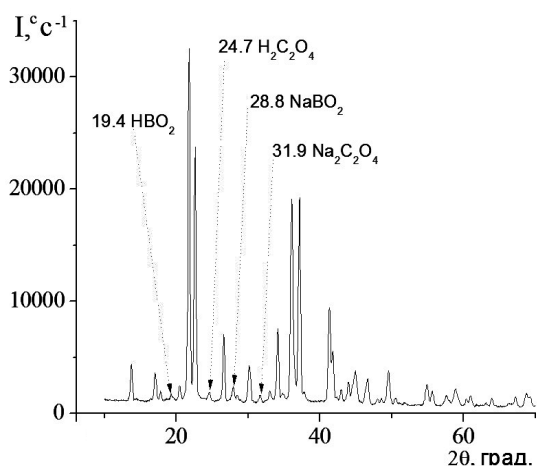


Рис. 2. Дифрактограмма NaBOB.

Т а б л и ц а 1

Данные рентгеноструктурного анализа примесей в KBOB и RbBOB

Примесные вещества	Рентгеновские спектры возможных примесей		Эталонные спектры PDF-WIN 98	
	2θ	I	2θ	I
β-KB <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	29.15	52.7	29.103	100
	34.95	32.9	34.933	70
	22.08	7.7	22.084	10
	40.50	8.6	40.406	20
	47.52	14.4	47.294	20
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	52.67	10.4	52.656	30
	27.21	22.1	27.443	100
	33.69	10.3	33.824	50
	42.79	25.4	42.859	50
	44.39	21.2	44.406	50
α-Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	28.70	7.5	28.653	100
	30.19	14.4	30.22	100
Rb <sub>2</sub> B <sub>18</sub> O <sub>28</sub>	13.12	26.9	13.183	16
	25.08	6.5	25.207	35
	26.50	28.2	26.666	100
	42.12	12.9	42.192	40

веденными в литературе [6].

При анализе рентгенограммы KBOB найдены примесные пики таких веществ, как β-KB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> и K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Все идентифицированные пики, содержащиеся в наибольших количествах, отмечены в табл. 1.

В результате анализа рентгенограммы образца RbBOB обнаружены примесные пики α-Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Rb<sub>2</sub>B<sub>18</sub>O<sub>28</sub> (табл. 1). На рентгенограмме CsBOB наблюдается примесный пик с углом 30.11 (2θ) и интенсивностью 18.3 отн.ед., который можно отнести к соединению Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. По данным базы PDF-WIN 98, его наиболее интенсивный пик находится на 2θ = 29.898°.

Согласно литературным данным LiBOB, NaBOB и KBOB имеют орторомбическую кристаллическую решетку [5].

Результаты отнесения частот ИК-спектров для бис(оксалато)боратов лития, натрия, калия и цезия приведены в табл. 2. Учитывая близость

Т а б л и ц а 2

**ИК-спектры (см<sup>-1</sup>) бис(оксалато)боратов щелочных металлов**

Компонент	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})+$ $+\nu(\text{C}-\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{O})+$ $+\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{COOR})$	$\nu_s(\text{B}-\text{O})/\text{BO}_4$	$\nu_a(\text{B}-\text{O})/\text{BO}_4$
LiBOB [11]	1804, 1774	—	1328	1253	1108	—
NaBOB [4]	1820, 1776	—	1327	—	1091	991
NaBOB	1822, 1773	1452	1330	1236	1093	981
KBOB	1823, 1781	1441	1310	1222	1091	992
CsBOB	1815, 1775	1443	1321	1221	1109	994

Т а б л и ц а 3

**ЯМР бис(оксалато)боратов щелочных металлов на ядрах <sup>13</sup>C и <sup>11</sup>B**

Соединение	<sup>13</sup> C-ЯМР	<sup>11</sup> B-ЯМР
NaB(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	158.22*	12.002**
KB(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	159.41	12.12
RbB(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	159.47	12.13
CsB(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	159.52	12.16

По данным [6]: \* 158(DMSO), \*\* 7.9(BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)).

ионных радиусов калия и рубидия, можно предположить, что их спектры должны быть подобны.

Метод ЯМР-спектроскопии применен для подтверждения структуры полученных соединений. Для всех исследованных солей в спектре <sup>13</sup>C-ЯМР регистрируют два сигнала — синглет бис(оксалато)борат-аниона и синглетный сигнал растворителя (ДМСО) — 40.8 м.д. Как видно из табл. 3, сигналы для всех солей существенно меньше, чем сигнал оксалат-аниона для безводной щавелевой кислоты — 162.5 м.д. А в случае <sup>11</sup>B-ЯМР наблюдается только синглетный сигнал бис(оксалато)борат-аниона и отсутствие даже следов примеси исходного вещества — Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> (с синглетными пиками 0 и 18 м.д. соответственно). Можно также заметить закономерное незначительное увеличение химического сдвига ЯМР сигнала на обоих ядрах при увеличении радиуса катиона. Примесей в спектрах как на ядре <sup>13</sup>C, так и на ядре <sup>11</sup>B не обнаружено, что с учетом погрешности метода свидетельствует об их содержании менее 3 %.

**ВЫВОДЫ.** Синтезированы бис(оксалато)бораты натрия, калия, рубидия и цезия (NaBOB, KBOB, RbBOB и CsBOB) микроволновым методом. Получен выход продукта, близкий к количественному, с малым содержанием примесей. Чистота образцов, структура и характер примесей описаны методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, рентгенофазного анализа и термогравиметрии.

**РЕЗЮМЕ.** Проведено синтез бис(оксалато)боратів натрію, калію, рубідію і цезію (NaBOB, KBOB, RbBOB і CsBOB) мікрохвильовим методом, застосування його дозволило скоротити час синтезу в 8—10 разів і отримати вихід продукту, близький до кількісного. З допомогою ІЧ- і ЯМР-спектроскопії доведено структуру речовин, а методами термогравиметрії і рентгенофазового аналізу встановлено чистоту продуктів і характер домішок.

**SUMMARY.** The synthesis of Na-, K-, Rb-, Cs-bis(oxalato)borates (NaBOB, KBOB, RbBOB and CsBOB) was carried out by microwave method. Application of the method allowed to shorten the synthesis duration in 8—10 times and to obtain the product with the product yield near to quantitative. The structure of compounds was proved by IR- and NMR-spectroscopy, thermogravimetry and RSA methods were implemented to prove the purity of reaction products and the nature of additives.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lall-Ramnarine S.I., Castano A., Subramaniam G. et al. // Radiation Physics & Chemistry. -2009. -78. -P. 1120—1125.
2. Wu Xu, Li-Min Wang, Nieman R.A., Angell C.A. // J. Physikalische Chem. B. -2003. -107. -P. 11749—11756.

- 
3. *Pat. US 7208131, Germany, 423/277; 423/179; 423/592.1.* -Publ. 18.12.2003.
  4. *Chunhua Ge, Lixia Wang, Lili Xue et al. // J. Power Sourc.* -2014. -**24**. -P. 77—82.
  5. *Zavalij P.Y., Yang S., Whittingham M.S. // Acta Cryst.* -2003. -**B59**. -P. 753—760.
  6. *Lewandowski A., Swiderska-Mocek A. // J. Power Sourc.* -2009. -**194**. -P. 601—609.
  7. *Pat. US 20050202320 A1; US 10/800,905.* -Publ. 15.09.2005.
  8. *Zavalij P.Y., Stanley M., Whittingham M.S. // The Rigaku J.* -2004. -**21**, № 1. -P. 2—14.
  9. *Пат. України на винахід № 90234.* -Опубл. 12.04.2010.
  10. *Ella E., Larush-Asraf L., Salitra G. et al. // Thermo- chim. Acta.* -2007. -**457**. -P. 64—69.
  11. *Nakahara H., Nutt S. // J. Power Sourc.* -2006. -**160**. -P. 1355—1360.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.Вернадского НАН Украины, Киев  
Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова  
НАН Украины, Киев

Поступила 01.12.2014