

УДК 546.271

© 1992 г.

**ВЛИЯНИЕ АММИАКА НА РАСТВОРИМОСТЬ БОРГИДРИДА НАТРИЯ  
В ПОЛИЭФИРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ***А. П. Борисов, В. Д. Махаев*

Растворимость боргидрида натрия в 1,2-диметоксизтане (ДМЭ) и диметилево́м эфире диэтиленгликоля (диглиме) существенно повышается в присутствии аммиака и составляет при комнатной температуре около 16 г/100 мл ДМЭ. Полученные данные позволили разработать методику перекристаллизации боргидрида натрия из ДМЭ.

При получении аммиакатов боргидридов переходных металлов нами было обнаружено, что действие газообразного аммиака на растворы комплексов  $\text{NaM}(\text{BH}_4)_4 \cdot x\text{ДМЭ}$  в ДМЭ приводит к образованию осадков соответствующих аммиакатов, тогда как боргидрид натрия, растворимость которого в чистом ДМЭ при комнатной температуре мала, остается в растворе [1]. В данной работе более подробно изучено влияние аммиака на растворимость  $\text{NaBH}_4$  в органических растворителях (ДМЭ, диглим, тетрагидрофуран).

При действии аммиака на суспензию боргидрида натрия в ДМЭ или диглиме наблюдается интенсивное поглощение аммиака, при этом боргидрид натрия растворяется, раствор разогревается. При атмосферном давлении  $\text{NH}_3$  над насыщенным раствором при комнатной температуре растворимость  $\text{NaBH}_4$  в диглиме составляет более 16 г, в ДМЭ — около 18 г на 100 мл растворителя. Данные значения в несколько раз превышают величину растворимости  $\text{NaBH}_4$  в указанных растворителях в отсутствие аммиака (3.3 и 0.2 г боргидрида натрия в 100 г соответствующего растворителя [2, 3]).

Можно предполагать, что увеличение растворимости боргидрида натрия в этих условиях связано с дополнительной сольватацией ионов натрия аммиаком. Участие аммиака в комплексообразовании в исследуемой системе подтверждается данными ИК спектроскопии: частоты валентных колебаний  $\nu(\text{N-H})$  раствора (3340, 3280 и 3200  $\text{см}^{-1}$ ) близки к таковым для аммиакатов переходных металлов [1, 4].

При удалении  $\text{NH}_3$  растворимость боргидрида натрия резко уменьшается, что приводит к его кристаллизации из раствора. Из диглима кристаллизуется сольват  $\text{NaBH}_4 \cdot \text{диглим}$ , из ДМЭ — несольватированный  $\text{NaBH}_4$ .

Заметного повышения растворимости боргидрида натрия в тетрагидрофуране при действии аммиака нами не обнаружено.

Боргидрид натрия широко применяется в органической химии как эффективный, селективно действующий восстановитель [5]. Однако возможности его применения ограничены, в частности, плохой растворимостью в апротонных растворителях. Использование растворов, полученных действием аммиака на суспензию боргидрида натрия в ДМЭ, по нашему мнению, позволит расширить возможности применения боргидрида натрия в тонком органическом синтезе.

Взаимодействие хлоридов переходных металлов с боргидридом натрия в органических растворителях широко применяется для получения боргидридов пере-

ходных металлов. Отмечено, однако, что при использовании в этих реакциях боргидрида натрия, перекристаллизованного из водно-щелочного раствора, полное удаление хлора из раствора достигается с большим трудом [6, 7]. Это может быть связано с наличием в перекристаллизованном таким образом боргидриде натрия продуктов его гидролиза, образующихся при термической дегидратации, которые ингибируют обменную реакцию. Применение  $\text{NaBH}_4$ , перекристаллизованного из диглима, приводит к быстрому удалению хлора из раствора [8, 9].

Описанные в литературе методы перекристаллизации боргидрида натрия из диглима, основанные на повышении растворимости при нагревании до  $40^\circ$ , трудоемки [2, 3].

Использование обнаруженного нами явления увеличения растворимости  $\text{NaBH}_4$  в полиэфирных растворителях под действием аммиака позволило упростить эту процедуру и разработать нижеследующую методику перекристаллизации боргидрида натрия.

Перекристаллизация боргидрида натрия из ДМЭ в присутствии аммиака. Суспензию 75 г технического боргидрида натрия (чистота 76% по активному водороду) в 500 мл безводного ДМЭ перемешивали при комнатной температуре в атмосфере сухого аммиака до прекращения поглощения аммиака. В качестве источника аммиака использовали раствор роданида аммония в аммиаке, давление аммиака над которым при комнатной температуре близко к атмосферному. При удалении аммиака из диметоксиэтана этот раствор может быть использован для поглощения аммиака [10]. Таким образом, может быть организована его рециркуляция. Затем раствор фильтровали,  $\text{NH}_3$  удаляли откачиванием в вакууме при  $25-30^\circ$ . При удалении аммиака наблюдали образование белого осадка. Осадок отфильтровывали, промывали ДМЭ ( $2 \times 100$  мл), сушили в вакууме. Получали  $\text{NaBH}_4$  в виде кристаллического (кристаллы размером до нескольких миллиметров) белого вещества с выходом 55 г. Чистота продукта по активному водороду 98.6%.

#### Выводы

Обнаружено повышение растворимости боргидрида натрия в диметоксиэтаноле и диглиме в присутствии аммиака. Разработана методика перекристаллизации боргидрида натрия из ДМЭ.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук Н.Н. Мальцевой за полезную дискуссию.

#### Список литературы

- [1] Махеев В.Д., Борисов А.П., Петрова Л.А. // Координац. химия. 1992. Т. 18. №5. С. 468.
- [2] Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Наука, 1969. 676 с.
- [3] Мальцева Н.Н., Ханин В.С. Боргидрид натрия. М.: Наука, 1985. 207 с.
- [4] Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
- [5] Гейлорд Н. Восстановление комплексными гидридами металлов. М.: ИЛ, 1959. 912 с.
- [6] Мирсаидов У., Дымова Т.Н. Боргидриды переходных металлов. Душанбе: Дониш, 1985. 124 с.
- [7] Махеев В.Д., Борисов А.П., Гниломедова Т.П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. №8. С. 1712.
- [8] Махеев В.Д., Борисов А.П., Карнова Т.П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. №2. С. 432.
- [9] Хикматов М., Волков В.В., Мирсаидов У. и др. // Сибирский хим. журн. 1992. №2. С. 59.
- [10] Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии. М.: Мир, 1965. 653 с.

Институт новых химических проблем РАН, Черноголовка  
Поступило в Редакцию 28 декабря 1992 г.