

УДК 541.44 : 546.623

ГИДРИД АЛЮМИНИЯ

К. Н. Семененко, Б. М. Булычев и Е. А. Шевлягина

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1529
II. Методы получения гидрида алюминия и его аминных комплексов	1530
1. Соединения гидрида алюминия с аммиаком и его производными	1532
2. Соединения гидрида алюминия с бифункциональными аминами	1541
3. Соединения гидрида алюминия с пиридином	1544
4. Кильзамещенные комплексы гидрида алюминия с третичными аминами	1545
5. Четвертичные аммониевые соли гидрида алюминия	1546

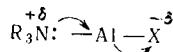
I. ВВЕДЕНИЕ

Гидрид алюминия относится к числу наименее изученных и наиболее интересных в практическом отношении гидридов.

При детальном исследовании гидрида алюминия и его комплексных соединений могут быть получены также результаты, имеющие существенное значение для дальнейшего развития представлений о природе химической связи в молекулах, построенных из атомов легких элементов.

Алюминий непосредственно не взаимодействует с водородом с образованием простого гидрида AlH_3 . До сих пор не известны также реакции, которые позволили бы получить чистый (индивидуальный) гидрид алюминия путем гидрирования соединений алюминия или обменных реакций с гидридами других металлов в отсутствие растворителей — доноров электронов. Практически в большинстве случаев имеют дело с растворами или осадками, содержащими ониевые комплексы гидрида алюминия с кислород- или азот-содержащими молекулами. Если эти комплексы достаточно устойчивы, как например соединения гидрида алюминия с третичными аминами $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$, то их удается выделить из реакционной смеси и получить в индивидуальном состоянии.

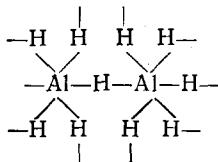
Резкое возрастание реакционной способности соединений алюминия по отношению к гидрирующим агентам в присутствии растворителей — доноров электронов обусловливается дополнительной ионизацией связи $\text{Al}-\text{X}$ за счет эффекта электронного сдвига при образовании ониевой



связи. Кроме того, комплексообразование с растворителем стабилизирует молекулу гидрида, образующегося по реакции $\text{AlX}_3 + 3\text{MH} \rightarrow \text{AlH}_3 + 3\text{MX}$, «погашая» электронный дефицит на атоме металла и препятствуя полимеризации, приводящей к образованию нестойкого нерастворимого $(\text{AlH}_3)_x$.

Валентные возможности алюминия по отношению к водороду не определяются однозначно. В комплексных аланатах щелочных металлов алюминий, по-видимому, 6-координационен. В пользу этого предположения свидетельствует отсутствие изоморфизма между NaAlCl_4 и

NaAlH_4 . Первое из этих соединений, по данным Бензигера¹, кристаллизуется в ромбической решетке, в узлах которой располагаются изолированные тетраэдрические ионы AlCl_4^- . Такие «ионы» или отсутствуют в решетке аланата натрия, будучи связанными в бесконечный мотив



или настолько искажены, что отклонение их симметрии от тетраэдрической определяет иной характер упаковки молекул в кристаллической решетке. С формальной точки зрения октаэдрическая координация атомов или ионов водорода около атома алюминия вполне возможна, однако ценность этого вывода, сделанного на основании сопоставления отношений $R\text{Al}/R\text{H}$ с известными критериями устойчивости полиэдров с координационным числом 4 или 6, кажется весьма относительной из-за неопределенности в оценке радиусов атомов алюминия и водорода, специфичных именно для этого рода взаимодействий. С другой стороны, известен ряд производных гидрида алюминия, в которых алюминий обладает — по крайней мере формально — координационным числом 5.

Бис-(триметиламин)алан $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ и полимерный $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -тетраметилэтилендиаминалан $\text{AlH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ — единственные соединения гидрида алюминия, для которых проведены исчерпывающие рентгеноструктурные исследования^{2, 3}.

Молекула *бис*-(триметиламин)алана имеет конфигурацию тригональной бипирамиды, в экваториальной плоскости которой располагаются атомы водорода. В линейной группировке $\text{N}-\text{Al}-\text{N}$ межатомное расстояние $d_{\text{Al}-\text{N}} = 2,18 \pm 0,01$ Å, т. е. намного больше, чем в нитриде алюминия (1,87 Å) и заметно больше суммы ковалентных радиусов (1,96 Å).

Конфигурация тригональной бипирамиды с атомом алюминия в центре экваториальной плоскости сохраняется и в соединении гидрида алюминия с $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -тетраметилэтилендиамином. Межатомное расстояние $d_{\text{Al}-\text{N}} = 2,195 \pm 0,05$ Å, валентный угол $\text{N}-\text{Al}-\text{N}$ несколько меньше 180° .

Интересно, что в триметиламингаллане $\text{GaH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, молекула которого имеет, по-видимому, конфигурацию⁴, тождественную с $\text{BF}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, $d_{\text{Ga}-\text{N}} = 1,97$ Å, т. е. хорошо совпадает с суммой ковалентных радиусов Ga и N.

По-видимому, увеличение координационного числа алюминия до 5 или 6 может быть связано либо с участием в образовании связей $4s$ - или $3d$ -орбит, либо со значительной ионностью в комплексе одной из связей $\text{Al}-\text{X}$. В последнем случае можно усмотреть некоторую аналогию с так называемым «пятивалентным» азотом.

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ И ЕГО АМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Выше упоминалось, что до настоящего времени нет метода, позволяющего выделить из реакционной смеси «чистый», не сольватированный растворителем, гидрид алюминия.

Попытки получить его «сухим» способом (без применения растворителя) приводили либо к неудаче, либо имели чисто теоретическое значение.

При непосредственном взаимодействии металлического алюминия с водородом при 1500° происходит только физическая адсорбция газа⁵. Если же испарять алюминиевую проволоку в атмосфере водорода при 1100°, то образуется продукт, в котором отношение H:Al колеблется от 0,19 до 1,02⁵. Предполагают, что в этих условиях образуется смесь алюминия с полимерным гидридом алюминия, однако свойства этого продукта резко отличаются от свойств полимерного гидрида алюминия, полученного из эфирного раствора — весь водород теряется при нагревании до —78°, в то время как «обычный» гидрид «устойчив» до 105—110°.

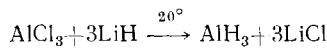
Вероятность образования гидрида алюминия в этих условиях была доказана масс-спектрометрически⁶, причем при малых концентрациях алюминия (~0,43%) при ~1090° образуется мономер гидрида алюминия, а при ~1170° и более высокой концентрации алюминия (~1,7%) наблюдается образование димерной молекулы Al₂H₆.

При гидрировании сплава алюминия с церием (до 14% Al) водородом образуется продукт, при пиролизе которого наблюдается термический эффект около 210—230°⁷. При разложении на стенках ампулы появляется слабое металлическое зеркало; так как гидрид церия разрушается при гораздо более высокой температуре, то этот эффект может быть связан с разложением гидрида алюминия.

Восстановление триметилалюминия водородом в электрическом разряде приводит к образованию гидрида алюминия^{8, 9}, однако в данном случае получается не индивидуальный продукт, а смесь алкилалюминий-гидридов с гидридом алюминия.

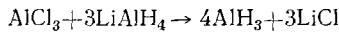
Наибольшее практическое значение для получения растворов или полимерного «сольватированного» гидрида алюминия имеют методы, основанные на восстановлении соединений алюминия различными восстановителями в среде растворителя — донора электронов.

1. Восстановление AlCl₃ гидридом лития в эфире^{10, 11}:



Эта реакция идет в две стадии: вначале образуется алюмогидрид лития, который с избытком AlCl₃ дает гидрид алюминия. В результате реакции образуется метастабильный раствор гидрида алюминия в эфире, из которого при стоянии гидрид выпадает в виде полимера (AlH₃)_x.

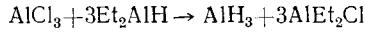
2. При восстановлении AlCl₃ алюмогидридом лития в эфире^{12, 13}:



Выход гидрида алюминия здесь значительно выше, чем в предыдущем случае.

3. При восстановлении AlCl₃ гидридами кальция или магния с добавкой металлического алюминия в эфире¹⁴. Выход гидрида алюминия, по патентным данным, практически количественный.

4. При взаимодействии AlCl₃ с диэтилалюминийгидридом в эфире¹⁵:



Выход гидрида алюминия ~70% и зависит от времени проведения реакции, так как при увеличении длительности процесса увеличивается выход побочного соединения состава Al₂H₅R.

5. Сравнительно недавно запатентован электролитический метод получения гидрида алюминия при восстановлении насыщенного раствора алюмогидрида натрия в тетрагидрофуране на ртутном катоде¹⁶. После трех часов электролиза отношение Al : Na становится равным 2,7; можно

считать, что при этом происходит уменьшение содержания NaAlH_4 и образование гидрида алюминия.

Все попытки десольватировать гидрид алюминия, полученный из эфирных растворов, приводят к неудаче. При его нагревании происходит не отщепление молекул эфира, а разрыв связи $\text{Al}-\text{H}$, а при обработке свежеприготовленного раствора большим количеством инертного растворителя (пентан, лигроин) все равно получается этерифицированный продукт состава $(\text{AlH}_3)_n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, где $n=2,05-2,30^{17}$.

Выделение из реакционной смеси и стабилизацию гидрида алюминия можно осуществить обработкой его веществами, являющимися более сильными донорами электронов, чем диэтиловый эфир. Такими веществами являются амины, образующие прочные аминные комплексы, которые, в отличие от оксониевых сольватов, являются индивидуальными веществами постоянного состава.

* * *

Для получения комплексных соединений гидрида алюминия с аминами возможны следующие методы:

1. Непосредственное взаимодействие сольватированного гидрида алюминия с аминами^{18, 19, 20}.
2. Взаимодействие эфирного раствора гидрида алюминия с газообразным амином (триметиламином)^{8, 9, 12, 13, 21}.
3. Обменная реакция простого аминного комплекса гидрида алюминия (например, $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$) с более сложными аминами²²⁻²⁵.
4. Взаимодействие алюмогидрида лития с солянокислым амином²⁶.
5. Непосредственное взаимодействие алюмогидрида лития с амином в эфире²⁷; выход комплексного соединения по этой реакции, однако, очень мал.
6. Взаимодействие алюминия, водорода и амина в тетрагидрофуране под давлением водорода и нагревании²⁸.

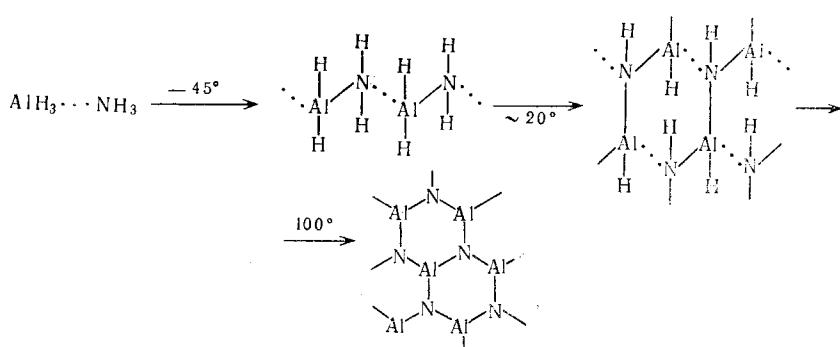
1. Соединения гидрида алюминия с аммиаком и его производными

Изучение взаимодействия гидрида алюминия с аммиаком началось с попытки получения соединения, аналогичного боразолу¹⁸.

При смешивании раствора гидрида алюминия в тетрагидрофуране с сухим аммиаком в эквимолекулярных соотношениях при -80° и последующем нагревании смеси, были выделены все промежуточные соединения, аналогичные по составу соединениям бора, однако чистый алазол не был обнаружен; это было объяснено тем, что алюминий, в отличие от бора, не склонен к образованию двойных связей $\text{Al}=\text{N}$, вследствие меньшей электрофильности «незаполненной» 3r-орбиты.

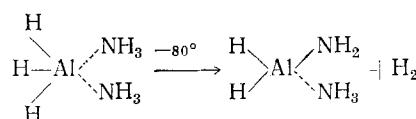
Первоначально при -80° образуется объемистый осадок состава AlNH_6 , в котором, по-видимому, содержится алазан $\text{AlH}_3 \cdots \text{NH}_3$, выше -45° отцепляющий 1 моль водорода с образованием высокополимерного алазена (... AlH_2-NH_2 ...)_x, который, в свою очередь, при длительном нагревании до комнатной температуры выделяет второй моль водорода и переходит в высокополимерный алазин (Al—NH—Al)..._x. Образование нитрида алюминия с выделением третьего моля водорода происходит не полностью даже при нагревании до 100° . Все получающиеся продукты нерастворимы в избытке растворителя.

В целом этот процесс можно представить следующей схемой:



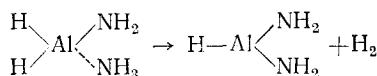
Необходимо отметить, что выделение водорода в случае аналогичных производных бора происходит гораздо труднее (при более высоких температурах)^{29,30}. Легкость отщепления водорода от атома алюминия была объяснена его более сильным электроотрицательным характером в гидридных соединениях алюминия¹⁸.

При взаимодействии гидрида алюминия в эфирном растворе с аммиаком в молярном отношении $\text{AlH}_3 : \text{NH}_3 = 1 : 4$ при -80° образуется аммиакат аминоалана $\text{AlH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{NH}_3$ ¹⁸. В этом случае реакция, по-видимому, протекает через стадию образования диаммиаката гидрида алюминия $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, который при температуре опыта сразу же отдает 1 моль водорода (выше -30° водород выделяется практически полностью):



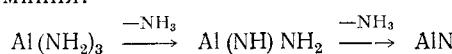
При проведении реакции в аналогичных соотношениях при -50° после отгонки избытка эфира выделяется белое твердое вещество состава $\text{AlH}(\text{NH}_2)_2$.

Из этого можно сделать вывод, что диаминоалан образуется при выделении 1 моля водорода изmonoаммиаката аминоалана:

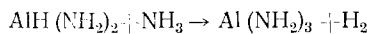


При нагревании этого соединения до комнатной температуры выделяется еще 1 моль водорода, в результате чего образуется соединение состава $\text{Al}(\text{NH})\text{NH}_2$.

Аминоалан и диаминоалан являются промежуточными продуктами при получении триаминоалана, который образуется при взаимодействии гидрида алюминия с аммиаком (в отношении $\text{AlH}_3 : \text{NH}_3 = 1 : 4$) при -30° ^{13,18}. Однако при таких условиях присаждения реакции не удается достичь теоретического атомного отношения $\text{Al} : \text{N} = 1 : 3$. В лучшем случае было достигнуто отношение $\text{Al} : \text{N} = 1 : 2,84$. При повышении температуры выше -30° , происходит разложение триаминоалана с образованием нитрида алюминия:



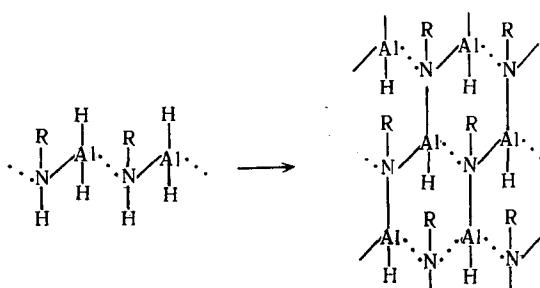
Чистый триаминоалан получают взаимодействием избытка жидкого аммиака с диаминоаланом при -50° ¹⁸:



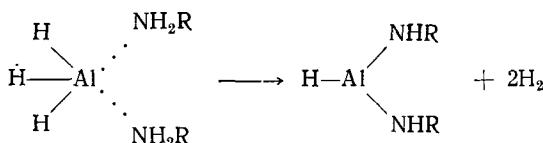
Гидрид алюминия в эфирных растворах реагирует с метиламином также, как и с аммиаком¹⁸.

При проведении реакции с молярным отношением реагентов 1 : 1 в кипящем диоксане происходит образование высокополимерного метилалазина ($\text{AlH}-\text{NR}$)_x, а не тримерной молекулы, соответствующей N-триметилборазолу. Превращение протекает по стадиям с образованием N-метилалазана (метиламиналана) $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_2\text{R}$ и полимерного N-метилалазена (метиламиноалана) ($-\text{AlH}_2-\text{NHR}-$)_x.

Если проводить реакцию при -55° в эфире, то вначале выпадает белый осадок метиламиналана $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_2\text{R}$, который при -35° выделяет 1 моль водорода с образованием метиламиноалана $\text{AlH}_2(\text{NHR})$, при комнатной температуре переходящего в N-метилалазин с отщеплением 1 моля водорода (выделение происходит только при кипячении с диоксанием). Все вещества, получающиеся при этом, высокополимерны: они нерастворимы в эфире и бензole, с трудом выделяют водород — особенно на последней стадии из-за образования сложной сетчатой структуры,



При взаимодействии гидрида алюминия с метиламином в эфире при молярном отношении реагентов 1 : 2 и -55° образуется белый осадок $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NH}_2\text{R}$ ¹⁸, который при -35° выделяет 2 моля водорода и дает *бис*-(метиламино)-алан:

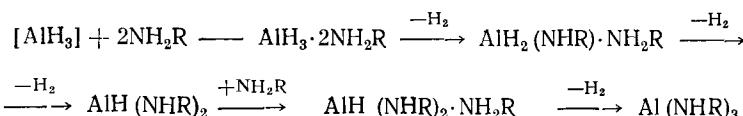


Выделение третьего моля водорода с образованием $\text{Al}(\text{NHR})\text{NR}$ черезвычайно затруднено из-за высокой степени полимеризации *бис*-(метиламино)-алана.

Бис-(метиламино)-алан и метиламиноалан являются промежуточными продуктами при получении метильного производного триаминоалюминия — *трис*-(метиламино)-алана $\text{Al}(\text{NHR})_3$ ¹⁸. Это белое, высокополимерное вещество, образующееся при смешивании эфирного раствора гидрида алюминия с избытком метиламина ($\sim 1:4$):



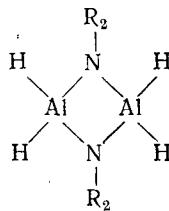
Лучший результат может быть достигнут при охлаждении реакционной смеси до -50° . В целом схема реакции представляется следующим образом:



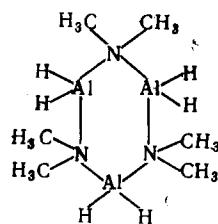
При смешивании эфирного раствора гидрида алюминия с диметиламином в молярном отношении $\text{AlH}_3 : \text{NHR}_2 = 1:1$ при -30° и последующем повышении температуры до комнатной происходит выделение водорода и образование диметиламиноалана $\text{AlH}_2\text{NR}_2^{18}$:



Это вещество легко очищается возгонкой в вакууме при $40—60^\circ$. Эбулиоскопическое определение молекулярного веса в эфире показало, что диметиламиноалан димерен и его строение, по-видимому, отвечают формуле:

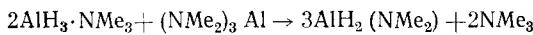


Однако при определении молекулярного веса криоскопическим методом в бензоле было найдено²⁶, что степень ассоциации равна не $2,16^{18}$, а 2,99; следовательно можно предположить образование тримерной молекулы, в которой атом алюминия имеет координационное число 4 и ассоциация протекает за счет образования связи $\text{Al}-\text{N}$ (по аналогии с соединениями бора³¹):



Это вещество плавится без разложения при $89—90^\circ$, растворимо в бензоле и эфире, бурно реагирует с водой с выделением водорода.

Диметиламиноалан может быть получен при взаимодействии триметиламиналана с *трист*-(диметиламино)-аланом³²:



и при взаимодействии алюмогидрида лития с диметиламином в эквимолярных соотношениях²⁷.

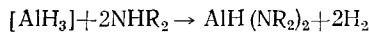
Дизопропиламиноалан и диэтиламиноалан получаются при взаимодействии соответствующих диалкиламмонийхлоридов с алюмогидридом лития^{26, 32}:

	Т. пл., $^\circ\text{C}$	Т. возг., $^\circ\text{C}$	Степень ассоциации
$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NAlH}_2$	130—131	90	2,16
$(\text{Et}_2\text{N})\text{AlH}_2$	42	—	2,12

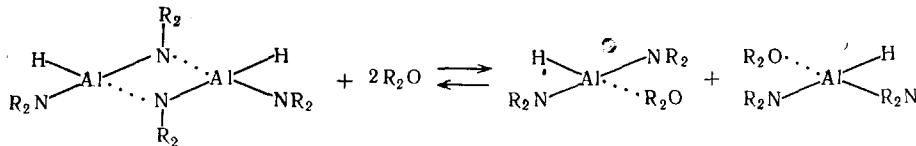
Молекулярный вес определялся для обоих соединений криоскопически в бензоле.

Если смешивать эфирный раствор гидрида алюминия с диметиламином в молярном отношении 1 : 2 при -30° , то после окончания выделения

водорода и возгонки в высоком вакууме при 35—50° получается *бис*-(диметиламино)-алан в виде бесцветных кристаллов¹⁸:

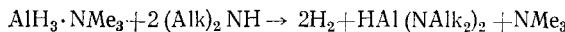


По данным Виберга¹⁸, *бис*-(диметиламино)-алан плавится при 63—65°, растворяется в бензоле и эфире. Эбулиоскопическое определение молекулярного веса в эфире показало, что вещество частично ассоциировано в димерную молекулу:



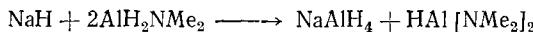
Таким образом считается, что введение NR₂-группы уменьшает склонность к полимеризации.

Бис-(диалкиламино)-аланы можно выделить (с высоким выходом) при взаимодействии триметиламиналана с соответствующими диалкиламинами^{32, 33}:



Бис-(диметиламино)-алан, полученный этим методом, не отличается по температуре плавления (62°) от соединения, описанного Вибергом¹⁸, однако степень ассоциации его в бензоле равна 2,49 (по данным Виберга в эфире 1,71). Различную степень ассоциации *бис*-(диметиламино)-алана в зависимости от растворителя можно объяснить образованием эфирата, хотя считается³², что мостиковая связь, образованная Me₃N-группой, довольно стабильна.

Бис-(диметиламино)-алан образуется также при взаимодействии гидрида натрия с диметиламиноаланом³³:

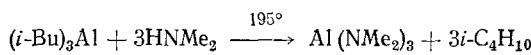


Введение третьей группы—R₂N, по данным Виберга¹⁸, подавляет димеризацию молекулы; Al(NR₂)₃ мономерен. *Трис*-(диметиламино)-алан получается при взаимодействии эфирного раствора с диметиламином при комнатной температуре и молярном отношении AlH₃:NHR₂=1:4. Вещество возгоняется в вакууме при 60—100°, плавится без разложения при 87—88°, бурно реагирует с водой и кислотами.

Это же соединение можно получить и другими способами. Руфф предложил два метода синтеза³²:

- (1) $\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{NMe}_3 + 3\text{HNMe}_2 \longrightarrow \text{Al}(\text{NMe}_2)_3 + \text{NMe}_3 + 3\text{H}_2$
- (2) $\text{LiAlH}_4 + 4\text{HNMe}_2 \longrightarrow \text{LiAl}(\text{NMe}_2)_4 + 4\text{H}_2$
- (3) $3\text{LiAl}(\text{NMe}_2)_4 + \text{AlCl}_3 \longrightarrow 4\text{Al}(\text{NMe}_2)_3 + 3\text{LiCl}$

Трис-(диметиламино)-алан получается также при взаимодействии триизобутилалюминия с диметиламином в гептане³⁴:



И, наконец, Феттер и Бартоха²⁵ получили Al(NMe₂)₃ при взаимодействии

триметилалюминия с тетраметилтетразеном. Ими предложена следующая схема реакции:



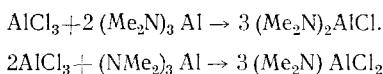
Необходимо отметить значительное различие в физических константах *трист*-(диметиламино)-алана, полученного различными методами (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Т. пл., °C	Мол. вес	Метод определения	Ссылки на литературу
—30	193—199	Криоскопический (циклогексан)	25
87—88	162	Эбулиоскопический (эфир)	18
87—89	353	Криоскопический (бензол)	32
не сообщ.	320	Криоскопический (бензол)	34

Резкое различие между температурами плавления *трист*-(диметиламино)-алана, полученного Феттером и другими авторами, можно объяснить только тем, что исследовались совершенно различные вещества. Стабильность мономерной формы в эфире^{18, 20} и димерной формы в бензole³² указывает на то, что *трист*-(диметиламино)-алан может образовывать эфират $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ³².

Трист-(диметиламино)-алан реагирует без растворителя с безводным хлористым алюминием³²; при этом образуются диметиламинодихлоралан и *бис*-(диметиламино)-хлоралан:



Замены третьей NMe_2 -группы, участвующей в образовании азотного мостика, не происходит.

Различие в реакционной способности мостиковой и концевой диалкиламиногрупп была исследована при тензиметрическом титровании диалкиламинопроизводных алюминия газообразным трихлоридом бора³².

Если к молю *трист*-(диметиламино)-алана (при условии, что он димерен, т. е. образуется мостиковая связь) прибавить 2 моля BCl_3 , то резкое изменение давления пара наблюдается через 15 минут, если прибавить избыток BCl_3 (больше 3 молей), то последующее изменение давления пара наблюдается через 24 часа. Это явление можно объяснить только различной реакционной способностью NMe_2 -групп в *трист*-(диметиламино)-алане.

Существуют и другие доказательства стабильности образующейся мостиковой связи. При взаимодействии триметиламиналана с диметиламином триметиламин количественно замещается на диметиламин и, таким образом, равновесие реакции полностью сдвигается в сторону образования соединения с азотными мостиками³³.

Трист-(диизопропиламино)-алан, в отличие от *трист*-(диметиламино)-алана, мономерен³². Этот факт связан, очевидно, с пространственными затруднениями при димеризации. Различие этих соединений проявляется и в условиях получения — если $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ образуется довольно легко, то $\text{Al}[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_3$ значительно труднее; это связано с необходимостью раз-

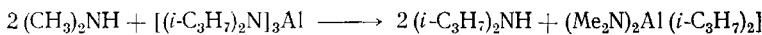
Соединение	Т. пл., °C	Т. возгр., °C	Степень ассоциации
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AlCl}$	55—57	55	1,95
$(\text{Me}_2\text{N})\text{AlCl}_2$	151	90	2,12

ТАБЛИЦА 2

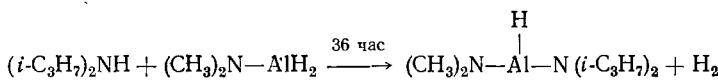
рыва азотных мостиков в промежуточных дизопропиламиновых производных алюминия [*бис*-(дизопропиламино)-алан — димерен].

Как указывалось выше, *трист*-(диметиламино)-алан мономерен в эфире, что связано, очевидно, с образованием эфирата $\text{Al}(\text{Me}_2\text{N})_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Поэтому была сделана попытка получения аминного комплекса *трис*-(дизопропиламино)-алана с триметиламином и диметиламином³².

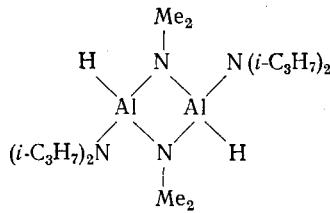
В первом случае не наблюдалось никакого взаимодействия между реагентами, во втором при прибавлении 2 молей диметиламина произошло резкое изменение давления в системе; при этом, по-видимому, вместо образования ожидавшегося комплекса идет обменная реакция:



Однако *бис*-(диметиламино)-дизопропиламиноалан не был выделен из продуктов реакции. Попытки получить его при взаимодействии дизопропиламина с диметиламиноаланом привела к замене лишь одного атома водорода³²:



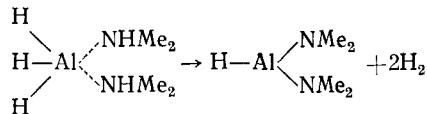
Диметиламинодизопропиламиноалан — твердое вещество, возгоняющееся при 95°, степень ассоциации (в бензоле) 1,98. Для него возможны три структурные формулы (при условии образования азотных мостиков), из которых наиболее вероятна следующая:



Структурная формула с $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$ -мостикообразующей группой менее вероятна, так как NMe_2 -группа сильнее стабилизирует димер, и молекула с мостиковой связью через эту группу оказывается достаточно прочной.

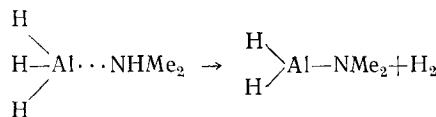
Так как *трис*-(дизопропиламино)-алан мономерен и все его амино-группы равнозначны, то увеличение давления пара при тензиметрическом титровании трихлоридом бора наблюдается при молярном отношении $\text{BCl}_3 : \text{Al}[(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_3 = 3 : 1$ ³².

В заключение этого раздела рассмотрим еще мало изученные *бис*-(диметиламин) аллан и диметиламиналан. *Бис*-(диметиламино)-алан образуется при взаимодействии эфирного раствора гидрида алюминия с диметиламином при —50°¹⁸. Это соединение мало устойчиво и разрушается при —20° с выделением водорода и образованием *бис*-(диметиламино)-алана:



Диметиламиналан можно получить при действии диметиламмоний-хлорида на алюмогидрид лития при —40°²⁶. Это соединение существует

только до -10° , выше этой температуры диметиламиналан отдает 1 моль водорода с образованием диметиламиноалана:

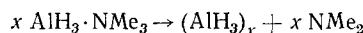


Особый интерес представляют аминные комплексы гидрида алюминия с третичными аминами, в которых группа атомов $[\text{AlH}_3]$ остается неизменной. Наиболее изучены среди них комплексы с триметиламином.

Эти соединения легко получаются при взаимодействии свежеприготовленного эфирного раствора гидрида алюминия с триметиламином в молярном отношении 1:1 и 1:2 при комнатной температуре или при охлаждении^{8, 9, 12, 13, 20, 21}. Другой метод получения основан на взаимодействии алюмогидрида лития с солянокислой солью амина²⁶.

Моно-(триметиламин)-алан (далее триметиламиналан) легко возгоряется в вакууме при $60^\circ 1 \text{ mm}$ рт. ст., образуя бесцветные кристаллы, легко растворяется в эфире, бензоле, ТГФ: с водой реагирует со взрывом, сильно дымит на воздухе. Чистый продукт плавится при 76° без разложения.

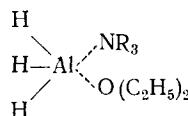
При быстром нагревании до 100° кристаллы мутнеют, вследствие начинаяющейся полимеризации гидрида алюминия:



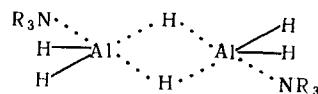
Нагревание на голом огне приводит к полному разложению соединения и образованию алюминиевого зеркала:



При определении молекулярного веса (эбулиоскопическим методом) в эфире было найдено, что триметиламиналан мономерен, а в бензole ассоциирован^{12, 13}; в парах триметиламиналан мономерен³⁵. Это различное поведение триметиламиналана в зависимости от растворителя было объяснено ненасыщенностью четырехкоординационного атома алюминия — в эфире это насыщение происходит за счет p -электронов атома-донора кислорода:



В бензole стремление к насыщению может быть осуществлено за счет димеризации 2 молекул триметиламиналана с образованием водородных мостиков:



Предположение Виберга о димеризации триметиламиналана было подтверждено в более поздних работах^{26, 36}.

Можно предположить также, что ассоциация триметиламиналана происходит за счет диполь-дипольного взаимодействия в растворе^{36–38}.

Это предположение основывается на том факте, что замена атомов водорода атомами хлора дает небольшие изменения степени ассоциации алан в бензоле³⁷:

	Степень ассоциации
$\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$	1,43
$\text{H}_2\text{AlCl} \cdot \text{NMe}_3$	1,32
$\text{HAlCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$	1,46
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$	1,36

Маловероятно, чтобы устойчивость циклов была бы совершенно однаковой.



По-видимому, и для триметиламиналана и для аминного комплекса хлорида алюминия в бензоле более вероятно диполь-дипольное взаимодействие³⁹.

Исследование ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния позволило установить симметрию молекулы триметиламиналана C_{3v} и частоту колебания связи $\text{Al}-\text{N}$, равную 553 cm^{-1} ⁴⁰.

Из других триалкиламиналанов получены и исследованы триэтиламиналан и три-*n*-пропиламиналан^{26, 42}.

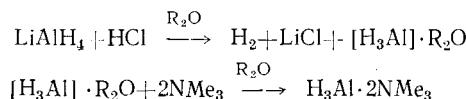
Триэтиламиналан при обычных условиях — прозрачная жидкость, т. пл. его 18—19°. Триэтиламиналан легко возгоняется в вакууме при 40°.

При определении молекулярного веса этого соединения в бензоле²⁶ было найдено значительное различие с данными Виберга⁴² (определение проводили в эфире). Степень ассоциации по Руффу 1,10, по Вибергу 1,57.

У три-*n*-пропиламиналана стерические затруднения полностью подавляют ассоциацию в димерную молекулу. Из свойств этого соединения известно только, что оно трудно возгоняется и может быть очищено перекристаллизацией из гексана при —80°. Его т. пл. 80—81°²⁶.

Bis-(триалкиламин)-аланы можно получать различными методами, принципиально мало отличающимися друг от друга.

Если смешивают эфирный раствор гидрида алюминия с триметиламином (1 : 2), то в результате реакции образуется бесцветный раствор, из которого, после отгонки растворителя и избытка амина, выпадает белый порошок *bis*-(триметиламин)-алана, который легко возгоняется в вакууме при 30—40° 1 *мм* рт. ст. Это же соединение можно получить при прибавлении избытка триметиламина к триметиламиналану¹³ или при действии хлористого водорода на алюмогидрид лития с последующим добавлением триметиламина²:



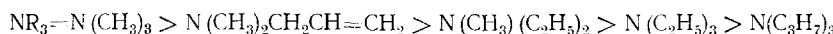
Bis-(триметиламин)-алан плавится при 95°, а при 100° начинает разлагаться, вероятно, с образованием полимера гидрида алюминия и выделением триметиламина. Соединение легко растворяется в эфире, бензоле, ТГФ.

При определении молекулярного веса в бензоле и эфире было найдено, что вещество мономерно^{26, 42}; при сравнении ИК спектров $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$ и $(\text{AlH}_3)_2[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]_2$ было замечено, что поглощение свя-

зи Al—H в области 5,9 μ одинаково, отсюда было сделано предположение, что *бис*-(trimетиламин)-алан, частично димеризован в газовой фазе²⁸.

Измерения поляризации молекулы в бензоле, циклогексане и диоксане свидетельствуют о наличии дипольного момента, меняющегося в различных растворителях (в бензоле 1,2 D, в циклогексане и диоксане 1,6 D). Существование дипольного момента для тригональной бипирамидальной модели было объяснено высокой атомной поляризацией^{38, 40}.

Исследование условий образования и устойчивости других *бис*-(триалкиламин)-аланов осуществили Руфф и сотрудники³³. Рассчитанные ими константы образования этих соединений позволили построить ряд стабильности алланов в зависимости от алкильной группы:



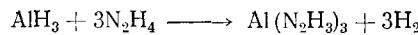
Устойчивость смешанных диаминаланов изменяется в ряду



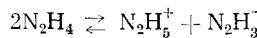
т. е. стабильность комплексов также целиком зависит от размера алкильных групп (смешанные диаминоаланы более устойчивы, чем симметричные).

2. Соединения гидрида алюминия с бифункциональными аминами

Гидрид алюминия в ТГФ реагирует с гидразином с образованием гидразида алюминия $\text{Al}(\text{N}_2\text{H}_3)_3$ ⁴¹. Эта реакция в инертном растворителе протекает очень медленно в то время, как в ТГФ выход достигает 94% (работы по выделению этого соединения проводили в высоком вакууме):



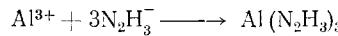
Механизм реакции между гидридом алюминия и гидразином не вполне ясен, но, возможно, что реакция протекает так же, как и при взаимодействии металламидов и металлалидов с гидразином, т. е. через образование ионов N_2H_3^- и N_2H_5^+ за счет сдвига равновесия внутренней диссоциации гидразина:



Ион N_2H_5^+ реагирует с ионом водорода с образованием молекулы гидразина и молекулы водорода:



а ион N_2H_3^- взаимодействует с ионом алюминия с образованием гидразида алюминия:



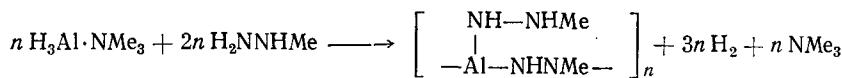
Интересно, что по этой схеме предполагается наличие заметной ионизации связи Al—H.

Если вместо гидрида алюминия брать trimетиламиналан, то в результате реакции образуется белое, твердое вещество, которое при удалении растворителя взрывается от малейшего сотрясения²²; это вещество, однако, не идентифицировано.

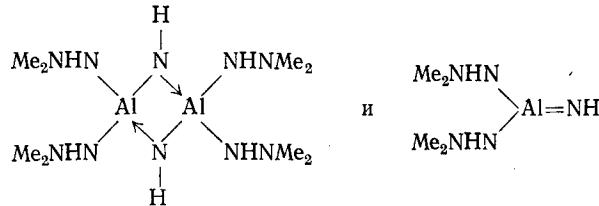
Механизм реакций trimетиламиналана с алкильными производными гидразина и строение конечных продуктов реакций чрезвычайно трудно

поддаются расшифровке и носят полукачественный характер ввиду того, что большинство продуктов полимерны, имеют низкое давление пара, не перегоняются и не могут быть очищены возгонкой. Направление реакции целиком зависит от начального соотношения реагентов, от строения алкилгидразина и от природы растворителя.

Метилгидразин с триметиламиналаном (в среде углеводорода) дает белое, устойчивое соединение²². На основании элементарного анализа и ИК спектров конечных продуктов предложена следующая схема реакции:

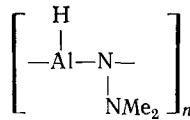


1,1-Диметилгидразин образует с триметиламиналаном белое, кристаллическое, не возгоняющееся в вакууме вещество с т. пл. 193—194°²². Для этого вещества были предложены две структурные формулы:

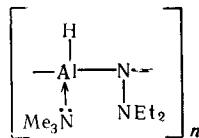


не подтвержденные, однако, прямыми экспериментальными данными.

Если взять 1,1-диметилгидразин с триметиламиналаном в молярном соотношении $\text{Me}_2\text{NNH}_2 : \text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3 = 2:1$ и проводить реакцию в пентане, то получается вещество с брутто-формулой $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2\text{Al}$ ²². Данные ИК спектров лучше всего согласуются с полимерной формулой



Эта структурная формула подтверждается еще и тем, что так же, по-видимому, реагирует с триметиламиналаном 1,1-диэтилгидразин²², только в этом случае молекула триметиламина ассоциируется с атомом алюминия. В результате реакции образуется вязкое вещество, структурная формула которого может быть следующей:

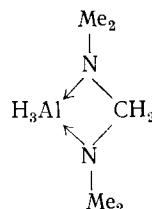


При соотношении реагентов $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3 : \text{Et}_2\text{NNH}_2 = 1 : 1$ образуется белый, твердый, нелетучий 1,1-диэтилгидразидоалан $\text{AlH}_2-\text{NHNEt}_2$ ²².

Триметилгидразин с триметиламиналаном образуют диметиламиналан $\text{AlH}_2-\text{NMe}_2$ ²².

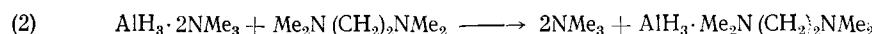
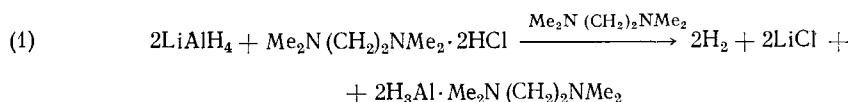
Необходимо отметить, что свежеприготовленный эфират гидрида алюминия не реагирует с тетраметилгидразином²², хотя ранее и считалось, что он сравним по своей основности с триметиламином.

Триметиламиналан образует с N,N,N',N'-тетраметилметилендиамином циклическое комплексное соединение, которое имеет четкую температуру плавления ($25-26^\circ$) и легко возгоняется в вакууме при комнатной температуре²². Исходя из спектров ЯМР и элементарного анализа для него была предложена следующая структурная формула:

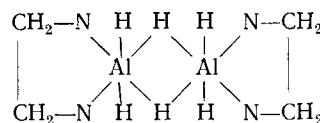


(в бензоле этот комплекс, по-видимому, частично димеризован — найденный молекулярный вес 164—167, расчетанный 132).

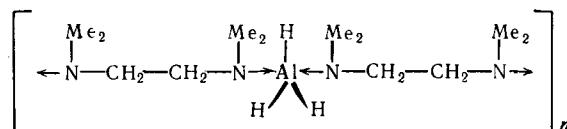
Получен также комплекс гидрида алюминия с N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамином²³. Это соединение было получено двумя методами (синтез проводили в тензиметре):



Комплекс представляет собой белое твердое вещество, не разлагающееся при нагревании до 133° в течение 24 часов. Давление пара его при 99,3 и $119,2^\circ$ соответственно 1,5 и 10,6 мм рт. ст. При определении давления пара было найдено, что продукт, по-видимому, димерен, и для него была предложена вероятная структурная формула с шести-координационным атомом алюминия:



Однако более поздние исследования^{2,3} позволили установить, что существуют ассоциаты с линейной связью N—Al—N:



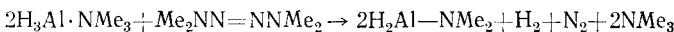
Эта же структурная формула может быть предложена и для комплексов гидрида алюминия с N,N,N',N'-тетраметилпропилендиамином и 1,4-(бис-диметиламино)-бутиленом-2²⁴, поскольку с ними гидрид алюминия дает также комплексы состава 1:1. N,N,N',N'-тетраметилпропилендиаминалан — белое твердое вещество с т. пл. $136-140^\circ$; возгоняется в вакууме при 80° 0,05 мм рт. ст. Получается он при взаимодействии триметиламиналана с N,N,N',N'-тетраметилпропилендиамином²⁴.

Комплекс с 1,4-(бис-диметиламино)-бутиленом-2 [$\text{H}_3\text{Al}\cdot(\text{Me}_2\text{N})\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{NMe}_2)$] получают при взаимодействии с триметиламиналаном в *n*-октане²⁴. Температура плавления этого соединения 150—155°, температура возгонки 105°/0,05 *мм* рт. ст. Следует отметить, что исследование этих комплексов носило качественный характер.

Феттер и Мур²⁴ исследовали взаимодействие триметиламиналана с тетракис-диметиламиноэтиленом [$(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{C}=\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$] и гексаметилентетрамином. Однако и в этом случае исследования носили чисто качественный характер: для полученных веществ нет четкого химического анализа. Авторы предполагают, что тетракис-диметиламиноэтилен связывается в комплекс с двумя молекулами гидрида алюминия, после чего идет распад комплекса (продукты распада не определены). Температура возгонки полученного соединения 75°.

С гексаметилентетрамином образуется устойчивый комплекс [предположительно $\text{AlH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$], который не возгоняется до 120°, не плавится до 200°, а выше этой температуры разлагается с образованием алюминиевого зеркала.

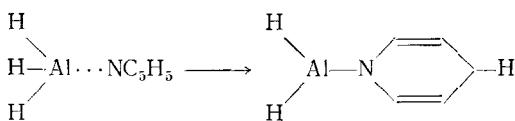
Механизм реакции и конечный продукт взаимодействия триметиламиналана с тетраметилтетразеном установлены достаточно точно²⁵. Тетраметилтетразен при нагревании в инертном растворителе распадается с образованием тетраметилгидразина и выделением водорода, однако в присутствии триметиламиналана диметиламиногруппы не соединяются между собой в тетраметилгидразин, а реагируют с образованием диметиламиноалана:



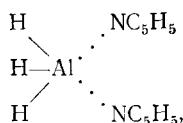
Вещество возгонялось при 60° 0,005 *мм*, после чего идентифицировано по температуре плавления, элементарному анализу, ИК спектрам (физические константы см. выше).

3. Соединения гидрида алюминия с пиридином

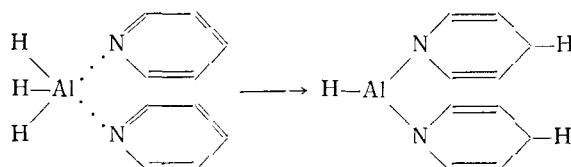
Гидрид алюминия реагирует в эфирном растворе с пиридином в молярном отношении $\text{AlH}_3 : \text{NC}_5\text{H}_5 = 1 : 1$ при —30° с образованием белого кристаллического продукта присоединения $\text{AlH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ ¹⁹. При нагревании последнего до комнатной температуры происходит изменение окраски от белой до желтой. Это явление объясняется внутримолекулярной перегруппировкой, при которой один атом водорода, связанный с алюминием, внедряется в пиридиниевое кольцо с образованием соединения с хиноидной структурой:



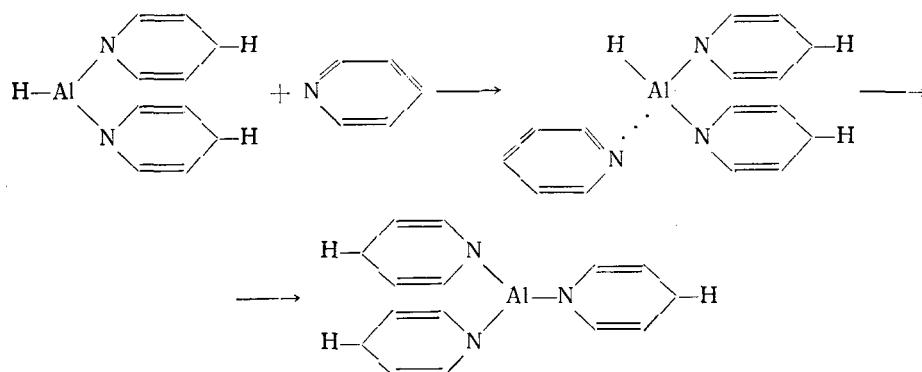
Если брать избыток пиридина, то в аналогичных условиях образуется дипиридинат гидрида алюминия:



который при медленном нагревании до комнатной температуры постепенно меняет окраску от белой до темно-красной. При этом выделяется значительное количество тепла и происходит плавление осадка ($60-70^\circ$). Это изменение окраски обусловлено такой же внутримолекулярной перегруппировкой:



Бис-(дигидропиридилил)-алан не растворим в бензоле, петролейном эфире, тетрагидрофуране, хлороформе, не растворим в избытке пиридина. После отгонки избытка растворителя остается коричнево-красное твердое вещество состава $\text{AlH}_3 \cdot 3\text{NC}_5\text{H}_6^{19}$. Гидролитическое разложение этого соединения показало, что оно не содержит активного водорода, связанного с атомом алюминия. Таким образом, *бис*-(дигидропиридилил)-алан дает с пиридином *три*-(дигидропиридилил)-алан:

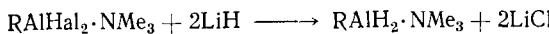
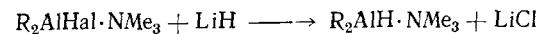


Полнота превращения *бис*-(дигидропиридилил)-алана в *три*-(дигидропиридилил)-алан зависит от времени проведения реакции. Оба продукта чувствительны к кислороду.

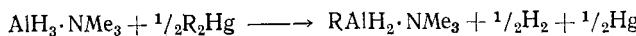
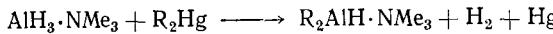
4. Алкилзамещенные комплексы гидрида алюминия с третичными аминами

Кроме аминных комплексов гидрида алюминия, известен ряд комплексов, в которых водород в AlH_3 частично замещен на алкил. Такие соединения могут быть синтезированы следующим образом:

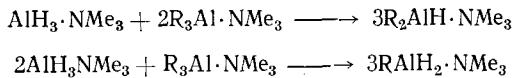
1. Восстановлением алкилгалогенидов алюминия гидридом лития^{43,44}:



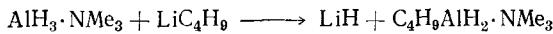
2. Алкилированием trimetilаминалана диалкилрутутными соединениями^{43,44}:



3. Реакцией диспропорционирования^{43,44}:



4. Алкилированием триметиламиналана и диметиламиноалана бутиллитием⁴⁴:



Реакция усложняется подобным процессом



который затрудняет контроль за стехиometрией реакции.

ТАБЛИЦА 3

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Степень ассоциации
MeAlH ₂ · NMe ₃	-35	25-26	1,95
Me ₂ AlH · NMe ₃	33-35	42-43	1,34
EtAlH ₂ · NMe ₃	-	35-40	1,60
Et ₂ AlH · NMe ₃	-28	63-65	1,18

Аминные комплексы алкильгидридов — соединения чрезвычайно чувствительные к влаге и кислороду. Из тех немногих данных, которые имеются по этим соединениям, можно заключить, что введение алкильной группы в молекулу аминного комплекса гидрида стабилизирует соединение (табл. 3).

5. Четвертичные аммониевые соли гидрида алюминия

Недавно появилось сообщение⁴⁵ о новом способе стабилизации гидрида алюминия путем образования алюмогидридных аммониевых четвертичных солей.

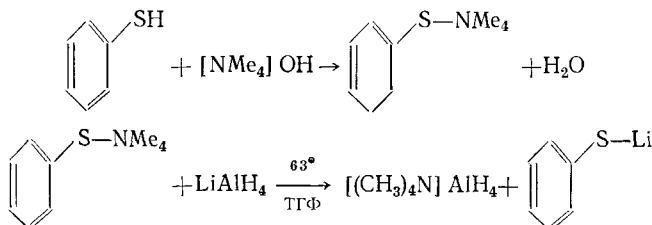
Получены две соли такого типа три-*n*-октил-*n*-пропиламмонийалюмогидрид $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}]\text{AlH}_4$ (I) и алюмогидрид тетраметиламмония $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{AlH}_4$ (II).

Это кристаллические вещества: I — имеет т. пл. 61—63° (с разложением), хорошо растворимо в бензоле, толуоле, диэтиловом эфире, плохо в пентане и гексане; II — разлагается при 173°, не растворим ни в одном из органических растворителей.

Оба соединения, в отличие от аминных комплексов гидрида алюминия, обладают большой гидролитической устойчивостью: для их полного гидролиза требуется нагревание с 6*N* HCl в запаянных трубках в течение двух недель. Данные ИК-спектров для этих соединений дают возможность предположить ионную структуру молекул. Это подтверждено в случае I еще и измерением электропроводности в тетрагидрофуране. Измерения показали, что I имеет большую электропроводность (примерно в два раза), чем алюмогидрид лития.

В случае II ионный характер подтверждается его нерастворимостью во всех органических растворителях и относительно высокой температурой разложения.

I получен взаимодействием $[(C_8H_{17})_3(C_3H_7)N]Br$ с алюмогидридом лития при комнатной температуре в бензole в течение трех дней. Чистое вещество выделено обработкой отфильтрованного раствора пентаном. $[(CH_3)_4N]AlH_4$ получен по схеме:



Вещество было отфильтровано, промыто тетрагидрофураном и высушено в вакууме 5 часов при комнатной температуре.

* * *

Из приведенного обзора следует, что основное внимание до сих пор уделяли вопросам, связанным с синтезом различных производных гидрида алюминия. Однако систематическим физико-химическим исследованиям полученных веществ не уделяли достаточного внимания.

Рентгеноструктурные исследования проведены только для двух веществ: бис-(триметиламино)-алана и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаминалана; структурные формулы, предложенные для других соединений, основаны на косвенных данных и поэтому малодостоверны.

Большинство комплексных молекул в растворе либо димерны, либо тримерны, однако характер связей, обусловливающих димеризацию, изучен слабо, данные противоречивы и не основаны на каких-либо надежных экспериментальных данных; почти отсутствуют сведения о термодинамических характеристиках фазовых переходов различных комплексных соединений гидрида алюминия и т. д.

Нам кажется поэтому, что дальнейшая работа в области комплексных соединений гидрида алюминия будет успешной лишь при широком использовании физических и физико-химических методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. C. Baenziger, Acta Cryst., **4**, 216 (1951).
2. C. W. Heitsch, C. E. Nordman, R. W. Parry, Inorg. Chem., **2**, 508 (1963).
3. G. J. Palenik, Acta Cryst., **17**, 1573 (1964).
4. D. F. Shriver, C. E. Nordman, Inorg. Chem., **2**, 1298 (1963).
5. B. Siegel, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1535 (1960).
6. P. Breisacher, B. Siegel, Там же, **86**, 5053 (1964).
7. В. И. Михеева, З. К. Стерлядкина, А. А. Чертов, Ж. неорг. химии, **8**, 1710 (1963).
8. O. Stecker, E. Wiberg, Chem Ber., **75**, 2003 (1942).
9. E. Wiberg, Chem. Ber., **77A**, 75 (1944).
10. A. E. Finholt, A. C. Bond, мл., H. J. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4585 (1951).
11. Ам. пат. 2567972 (18.9.1951); C. A., **46**, 2762e (1952).
12. E. Wiberg, H. Graf, M. Schmidt, R. Usen, Naturforsch., **76**, 578 (1952).
13. E. Wiberg, H. Graf, R. Usen, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **272**, 221 (1953).
14. Пат. ФРГ 1005935 (12.7.1954); C., **2**, 530 (1958).
15. Пат. ФРГ 1024062 (9.2.1956); C., **43**, 13912 (1959).
16. Пат. ФРГ 1141623 (1.1.1960); РЖХим., **1964**, 12Л184.
17. G. Chizinsky, G. G. Evans, T. K. P. Gibb, мл., M. J. Rice, мл., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3164 (1955).
18. E. Wiberg, A. May, Naturforsch., **10B**, 229 (1955).
19. E. Wiberg, W. Gösele, Там же, **10B** 236 (1955).

20. E. Wiberg, A. May, H. Nöth, Там же, **10B**, 239 (1955).
21. E. Wiberg, Angew. Chem., **65**, 16 (1953).
22. N. R. Fetter, B. Bartocha, F. E. Brinckman, мл., D. W. Moore, Can. J. Chem., **41**, 1359 (1963).
23. J. M. Daridson, T. Wartik, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5506 (1960).
24. N. R. Fetter, D. W. Moore, Can. J. Chem., **42**, 885 (1964).
25. N. R. Fetter, B. Bartocha, Там же, **40**, 342 (1962).
26. J. K. Ruff, M. F. Haworth, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2141 (1960).
27. F. M. Peters, Can. J. Chem., **42**, 1755 (1964).
28. A. C. Ashby, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1882 (1964).
29. E. Wiberg, K. Hertwig, U. Bolz, Ztschr. anorg. Chem., **256**, 177 (1948).
30. E. Wiberg, A. Bolz, Chem. Ber., **73**, 209 (1940).
31. L. M. Trefonas, W. N. Lips, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4435 (1959).
32. J. K. Ruff, Там же, **83**, 2835 (1961).
33. J. K. Ruff, M. F. Howthorne, Там же, **83**, 535 (1961).
34. U. Longi, G. Mazzanti, F. Bernardini, Gazz. chim. ital., **90**, 180 (1960).
35. H. Rosinski, A. Doutel, W. Zeil, Ztschr. phys. Chem., **36**, 26 (1963).
36. F. M. Peters, B. Bartocha, A. J. Bilbo, Can. J. Chem., **41**, 1051 (1963).
37. J. K. Ruff, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1798 (1961).
38. G. Schomburg, E. G. Hoffman, Ztschr. Elektrochem., **61**, 1110 (1957).
39. H. Ulich, W. Nespoli, Angew. Chem., **44**, 750 (1931).
40. G. W. Fraser, N. N. Greenwood, B. P. Straughan, J. Chem. Soc., **1963**, 3742.
41. H. Bock, Naturforsch., **176**, 429 (1962).
42. E. Wiberg, N. Nöth, Там же, **10B**, 237 (1955).
43. F. M. Peters, B. Bartocha, Chem. Ind., **1961**, 1271.
44. B. Bartocha, A. J. Bilbo, M. J. Gray, Angew. Chem., **72**, 36 (1960).
45. R. Ehrlich, A. R. Young, D. D. Perry, Inorgan. Chem., **4**, 758 (1965).

Химический факультет
МГУ им. М. В. Ломоносова,
Москва