

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 1

ЯНВАРЬ — 1973 г.

ТОМ XLII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.271

КОВАЛЕНТНЫЕ БОРОГИДРИДЫ

К. Н. Семененко, О. В. Кравченко и В. Б. Полякова

Обзор посвящен свойствам, строению и методам получения борогидридов бериллия, алюминия и некоторых тяжелых металлов — циркония, гафния, тория и урана.

Эти соединения, которые можно условно объединить в группу так называемых ковалентных комплексных борогидридов, имеют между собой много общего как по физическим свойствам и высокой реакционной способности, так и по природе химической связи и характеру химических превращений, в которые вступают молекулы $M(BH_4)_n$. Рассмотрены основные типы химических реакций, присущих ковалентным борогидридам, структурные принципы, лежащие в основе их молекулярных и кристаллических структур, а также возможности применения ковалентных борогидридов в различных областях неорганического синтеза.

Библиография — 114 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Методы синтеза	5
III. Физико-химические свойства и реакционная способность	7
IV. Строение и структура	9
V. Химические реакции	14

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние 15—20 лет солеобразные борогидриды щелочных металлов, в кристаллических решетках которых содержатся изолированные тетраэдрические ионы BH_4^- , явились объектом интенсивного исследования, позволившего установить возможности их практического применения в препаративной неорганической химии и химической технологии.

Значительно меньше внимания уделялось до настоящего времени борогидридам металлов, «катионы» которых обладают высоким значением приведенного момента z/r бериллия, алюминия и тяжелых металлов: циркония, гафния, тория и урана, где z — заряд, а r — радиус иона.

По-видимому, главной причиной отставания экспериментальной химии комплексных ковалентных борогидридов типа $M(BH_4)_n$ явились трудности, связанные с получением и исследованием этих чрезвычайно реакционноспособных и летучих соединений.

Действительно, борогидрид алюминия $Al(BH_4)_3$, например, в твердом, жидким и газообразном состояниях взаимодействует с кислородом

и влагой воздуха со взрывом, борогидриды бериллия $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ и урана $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ самовоспламеняются на воздухе и т. д.

Относительно невысокая термическая стабильность ковалентных борогидридов (все они быстро и необратимо разлагаются в интервале 130–150°) вызывает дополнительные затруднения при их синтезе.

Междуд тем химия комплексных ковалентных борогидридов значительно богаче и интереснее химии солеобразных борогидридов. Молекулы $M(\text{BH}_4)_n$ обладают двойственной реакционной способностью: BH_4^- -группа в них является одновременно носителем функций и тетраэдрического «иона» BH_4^- и мостиковой H_2BH_2 -группы, близкой по строению и свойствам к H_2BH_2 -группе в молекуле диборана.

Солеобразный характер борогидридов $M(\text{BH}_4)_n$ возрастает в ряду:

	$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$	$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	$\text{U}(\text{BH}_4)_4$	$\text{Zr}(\text{H})_2(\text{BH}_4)_4$	$\text{U}(\text{BH}_4)_3$	$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$
z/r	4.4	4.3	3.8	3.7	2.8	2.0

Интересно проследить, как меняется структура BH_4^- -группы, находящейся в поле «катиона» M и тип химической связи $M-\text{H}-\text{B}$ по мере увеличения приведенного момента z/r .

В наиболее солеобразном борогидриде U^{III} собственная симметрия BH_4^- -группы, по-видимому, такая же, как и в борогидридах одновалентных катионов — T_d . При переходе к молекулярным структурам с $z/r > 3$ характер связи BH_4^- -группы с катионом усложняется. В борогидридах M^{IV} — симметрия BH_4^- -группы снижается до C_{3v} и возникает новый тип многоцентровой мостиковой связи $M\text{H}_3\text{B}$, неизвестный в химии гидридов бора.

Молекула $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ содержит мостики AlH_2B , близкие по структуре к фрагментам B_2B в молекуле B_2H_6 (симметрия BH_4^- -группы C_{2v}) и по характеру химической связи в ней является полным аналогом диборана.

Молекулу $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, структура которой подробно рассмотрена на стр. 12, можно описать как результат «ассоциации» искаженной молекулы B_2H_6 и молекулы BeH_2^1 или как комбинацию двух тетраэдров BH_4 с общей вершиной и плоской группы BeH_3 , замыкающей шестичленный цикл $\{\text{BeH}_3\text{B}_2\}^2$.

Двойственная реакционная способность борогидридов $M(\text{BH}_4)_n$, связанная с промежуточным характером связи BH_4^- -группы с атомами M , отчетливо проявляется в химии борогидрида алюминия, взаимодействующего с олефинами аналогично диборану, а с аммиаком — аналогично борогидриду $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6](\text{BH}_4)_3$ ^{3, 4}.

Поскольку ковалентные борогидриды, как и диборан, являются электронодефицитными соединениями — число АО в молекулах $M(\text{BH}_4)_n$ больше числа валентных электронов — им присущ специфический тип реакций, нехарактерный для солеобразных борогидридов. Речь идет о реакциях присоединения молекул — доноров электронов с образованием новых молекулярных структур типа $M(\text{BH}_4)_n \cdot m\text{L(I)}$ или $[M(\text{BH}_4)_n\text{X}]^-(\text{II})$, в которых атом M , обладающий аномально высоким, с точки зрения классических представлений, координационным числом, находится в центре координационного полиэдра с необычайной конфигурацией.

Примерами таких соединений могут служить исследованные в работах^{4, 5} комплексы борогидрида алюминия с триметиламином, триметилфосфином и триметиларсином, в молекулах которых атом алюминия окружен 3 атомами бора, 6 атомами водорода и атомом азота, расположенными в вершинах сильно искаженной пентагональной бипирамиды $[\text{H}--\text{AlH}_5--\text{N}]$.

Структуры соединений типа (I) и (II) представляют исключительный интерес в связи с определением понятия «валентность» и «координацион-

ное число», классическая трактовка которых оказывается неприменимой для описания большинства гидридов легких металлов.

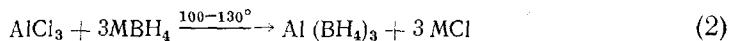
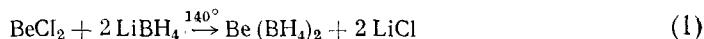
Перспективы практического использования борогидридов $M(BH_4)_n$ связаны, по-видимому, с применением их в качестве исходных веществ при синтезах новых неорганических соединений, содержащих связь $M-H-B$, а также с их высокой летучестью и возможностью применения в связи с этим для разделения близких по свойствам элементов — например Zr и Hf или изотопов ^{235}U и ^{238}U ⁶⁻¹⁰.

Неоднократно отмечалось также^{7, 8}, что борогидриды легких металлов, обладающие высокими теплотами сгорания, могут рассматриваться в качестве перспективных компонентов ракетных топлив.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

1. Обменное взаимодействие между галогенидами металлов и борогидридами щелочных металлов и алюминия

Метод обменного взаимодействия впервые применил Шлезингер^{11, 12} для получения борогидридов алюминия и бериллия из соответствующих хлоридов и борогидридов щелочных металлов по реакциям:

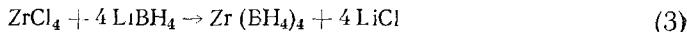


Реакции (1) и (2) протекают в твердой фазе при 100—130°, выход целевого продукта зависит от соотношения реагентов и природы применяемого борогидрида. Показано^{12, 13}, что наибольший выход борогидридов алюминия и бериллия (90—95 %), имеет место при взаимодействии хлоридов металлов с борогидридом лития в соотношениях, близких к стехиометрическим. При использовании борогидрида натрия выход значительно меньше (порядка 50 %). В последнем случае выход борогидрида алюминия может быть увеличен введением в реакционную массу большого избытка хлорида металла^{11, 12}. При использовании борогидрида калия выход борогидридов алюминия и бериллия по реакциям (1) и (2) снижается практически до нуля.

Однако при взаимодействии борогидрида калия с хлористым алюминием в присутствии хлористого лития выход борогидрида алюминия повышается до 40—50%¹⁴. Кроме основных продуктов при проведении реакций (1) и (2) образуются побочные: диборан, водород и хлорзамещенные производные борогидридов состава $MCl_x(BH_4)_{n-x}$ ^{11, 15}.

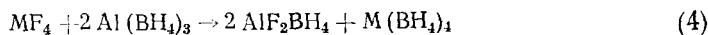
Реакцию (2) можно также проводить в присутствии инертных органических веществ: нефть, минеральное масло, тяжелое минеральное масло с чешуйчатым графитом, бензол; что облегчает загрузку реагентов, перемешивание реакционной массы и выгрузку шихты¹⁶⁻²⁰.

Аналогично реакциям (1) и (2) протекает взаимодействие борогидрида лития с тетрахлоридом циркония:

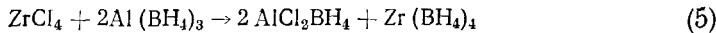


Выход борогидрида циркония по реакции (3) составляет 77 %, при замене борогидрида лития борогидридами натрия или калия получить этим методом борогидрид циркония не удается²¹.

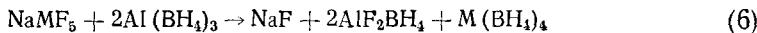
Для борогидрида урана «сухой» путь синтеза — нагревание смеси борогидридов щелочных металлов с тетрафторидом урана до 200° — не дал результатов. Борогидриды урана и тория были получены при взаимодействии тетрафторидов урана или тория с борогидридом алюминия²²⁻²⁴:



Выход борогидрида урана в случае избытка борогидрида алюминия достигает 80%^{22, 23}. Метод может быть использован и для приготовления борогидрида циркония:



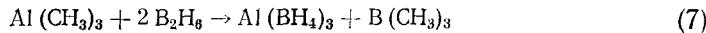
Однако в этом случае возникают дополнительные трудности, связанные с разделением продуктов реакции, летучести которых весьма близки. Борогидриды циркония и гафния могут быть получены из борогидрида алюминия и комплексных фторидов^{24, 25}:



Применение комплексных фторидов связано с тем, что тетрафториды циркония и гафния не взаимодействуют непосредственно с борогидридом алюминия²⁶.

2. Взаимодействие металлалкилов или гидридов металлов с дибораном

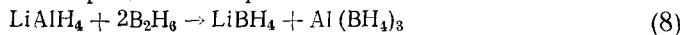
Первым ковалентным борогидридом, полученным взаимодействием металлалкила с дибораном был борогидрид алюминия^{27, 28}:



Выход реакции составляет 70—80%. Этот метод применим и для получения борогидрида бериллия²⁹.

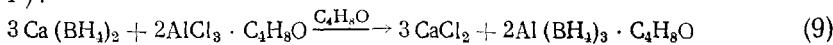
Реакция (7) препаративно неудобна, так как протекает медленно, с образованием трудно разделимых промежуточных продуктов типа $Al(BH_4)_x(CH_3)_{3-x}$.

Борогидрид бериллия может быть получен также при действии диборана на гидрид бериллия³⁰. Имеется указание о возможности получения борогидрида алюминия с выходом до 90% при действии диборана на кристаллический алюмогидрид лития при 70—80°³¹:



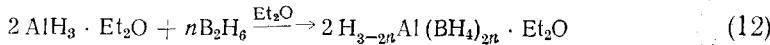
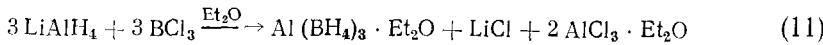
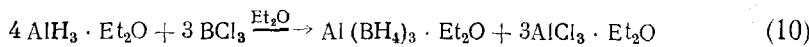
3. Синтез в присутствии сольватирующих растворителей

Фукс и Колонич^{32, 33} сообщили о получении борогидрида алюминия из борогидрида кальция и хлорида алюминия в растворе тетрагидрофурана (ТГФ):



При охлаждении раствора до —60° из него кристаллизуется комплексное соединение борогидрида алюминия с ТГФ.

Комплексные соединения борогидрида алюминия с диэтиловым эфиром образуются по реакциям^{31, 34}:



Взаимодействием тетрафторида урана с борогидридом лития в диэтиловом эфире может быть получено комплексное соединение борогидрида урана с растворителем — лигандом²². Следует, однако, отметить, что оксониевые комплексы ковалентных борогидридов являются устойчивыми соединениями, выделение из которых несольватированных борогидридов невозможно.

Рассмотренные в разделах 2 и 3 гл. II методы синтеза препаративно неудобны или связаны с необходимостью применения труднодоступных

и дорогих исходных веществ. Наиболее перспективными методами синтеза ковалентных борогидридов представляются методы, основанные на обменном взаимодействии между галогенидами металлов и борогидридами щелочных металлов или алюминия.

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Ковалентные борогидриды $M(BH_4)_n$ при нормальных условиях представляют собой кристаллические вещества, за исключением борогидрида алюминия, являющегося бесцветной, подвижной, легокипящей жидкостью.

В табл. 1 приведены некоторые физико-химические свойства борогидридов $M(BH_4)_n$.

Кроме того для жидкого борогидрида алюминия определены следующие величины³⁵⁻³⁷: а) коэффициент вязкости, $mPz = 2,0$ (25°); б) свободная энергия образования $\Delta F_i^0 = 36,2$ ккал/моль; в) удельная теплоемкость $C_p^0 = 46,8$ кал/град·моль; г) энтропия испарения $\Delta S_{\text{исп.}} = 22,6$ э. ед.

Как видно из табл. 1, серьезных исследований термодинамических характеристик ковалентных борогидридов, за исключением температур плавления и кипения, до настоящего времени не проводили. Например, для теплоты образования борогидрида алюминия в литературе приводится несколько значений, надежность которых в равной степени сомнительна. Трудности в определении термодинамических характеристик ковалентных борогидридов связаны с их чрезвычайно высокой реакционной способностью. Для борогидрида алюминия, например, практически почти невозможно подобрать такой окислитель, с которым бы это соединение не реагировало бы со взрывом при простом смешении в нормальных условиях.

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства ковалентных борогидридов

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Коэффициент A и B в уравнении $\lg P = A - B/T$	ΔH пл. (1) ΔH исп. (2)	ΔH -обр.	Плотность, г/см ³
$Al(BH_4)_3$	-64,5 ²⁸	44,5 ²⁸	A 7,808 B 1565 ³⁵ 9,56796 1799,1 ³⁶	1,68 ²⁷ (1) 7,2 (2)	-72,4 ³⁷ -26,4 ³⁸ -74,7 ⁷	0,544 (20°) ²⁸ 0,7866— 0,000793T ³⁶
$Be(BH_4)_2$		91,3 Т. субл. ²⁹	11,772 3240 ²⁹	14,81 (2) ²⁹	-25,8 ⁷	9,604 (20°) ⁷
$U(BH_4)_4$	Т. разл. >70 ²²	—	13,65 4265 ²²	—	—	—
$Zr(BH_4)_4$	29,7 ²⁴	123 экстраполация	10,919 2983 ²⁴	4 (1) 9,3 (2) ²⁵	—	1,13 (20°) 1,01 (30°) ³⁹
$Hf(BH_4)_4$	29 ²⁴	118 ²⁴	10,719 2983 ²⁴	3 (1) 9,7 (2) ²⁴	—	1,85 (20°) 1,60 (30°) ³⁹
$Th(BH_4)_4$	203 с разл.	—	$P=0,05$ мм. рт. ст. при 130° $P=0,20$ мм. рт. ст. при 150°	—	—	—

Борогидриды бериллия, алюминия, циркония, гафния и урана термически менее стабильны, чем солеобразные борогидриды одновалентных катионов. Борогидрид алюминия разлагается уже при комнатной температуре с образованием водорода. Реакция разложения быстрее проходит в газовой фазе, чем в жидкости. Некоторые вещества, например сплавы алюминия и меди, катализируют процесс разложения⁴⁰. Растворы борогидрида алюминия в предельных углеводородах, содержащие до 50% $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, разлагаются с той же скоростью, как и чистое вещество⁴¹.

Согласно Шлезингеру^{11, 42}, борогидрид алюминия стабилизируется при длительном хранении в нормальных условиях или нагревании в течение нескольких дней при 40°. Предполагается, что стабилизация связана с образованием продуктов разложения, являющихся ингибиторами реакции дальнейшего распада.

ЯМР-спектр борогидрида алюминия, выдержанного в течение некоторого времени при 80°, отличается от спектров «обычного» борогидрида алюминия⁴³. Искусственное введение диборана уменьшало различие в спектрах, что позволило сделать предположение об обратимом превращении по следующему механизму:

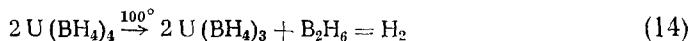


С этим предположением согласуется вероятный механизм дейтерообмена между дейтерированным дибораном и борогидридом алюминия⁴⁴. Однако существование $\text{Al}_2\text{H}_2(\text{BH}_4)_4$ в газовой фазе не подтверждается исследованиями ИК-спектров⁴⁴.

Повышение температуры способствует более быстрому разложению $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ с выделением водорода и образованием смеси кристаллического порошка и аморфного, черного вещества, реагирующего с водой с выделением водорода^{45, 46}.

Борогидрид бериллия стабилен при комнатной температуре и начинает разлагаться при 123°.

Скорость распада борогидридов урана и циркония при комнатной температуре мала, эти вещества вполне устойчивы при 50—60°. Дальнейшее нагревание резко увеличивает скорость пиролиза. Борогидрид U^{IV} разлагается при 100° с образованием красно-коричневого борогидрида U_{III} ²²:

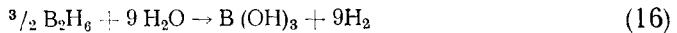
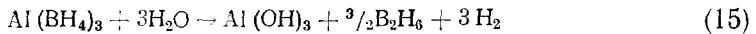


Разложение $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ при 150° приводит к образованию на стенках пиролизера металлического зеркала и выделению водорода. В отличие от борогидрида U^{IV} , борогидрид U_{III} , пирофорен и распадается при нагревании со взрывом. Разложение $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ происходит в основном в газовой фазе и ускоряется в присутствии Hg , Cu , Ni и стекла «пирекс»²².

Борогидриды циркония и гафния начинают разлагаться с заметной скоростью при нагревании до 60—70°²⁴. Борогидрид тория при 150° разлагается медленно, при 300° — быстро. Пиролиз его при 300° приводит к образованию металлического зеркала, имеющего состав ThB_4 , и водорода²⁴.

Высокая реакционная способность ковалентных борогидридов по отношению к кислороду и соединениям, содержащим положительно поляризованные атомы водорода, обусловлена малой прочностью мостиковых связей $M\text{H}_n\text{B}$ в молекулах $M(\text{BH}_4)_n$, ненасыщенным характером этих соединений и высокими теплотами их сгорания или гидролиза. Действительно, все ковалентные борогидриды взаимодействуют с водой даже при температуре около —80°⁴⁷. Продуктами реакций являются гидро-

окиси соответствующих металлов, борная кислота и водород. Гидролиз борогидрида алюминия, как, вероятно, и других борогидридов, происходит ступенчато, с образованием на первой стадии диборана, гидролизующегося в дальнейшем до водорода и борной кислоты^{47, 48}.



При комнатной температуре борогидриды алюминия и бериллия реагируют с водой со взрывом. Однако при гидролизе выделяется только 70—80% теоретически необходимого водорода и образуются твердые полимерные вещества, окрашенные в желто-коричневый цвет⁴⁷.

Для самовоспламенения смесей ковалентных борогидридов с кислородом необходимо присутствие следов влаги^{24, 29, 50}, которая является катализатором реакции окисления. Так, например, борогидрид урана $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ в сухом воздухе лишь медленно окисляется, в то время как на воздухе все ковалентные борогидриды самовоспламеняются^{31, 49–51}.

С хлористым водородом борогидриды $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ взаимодействуют при -80° с образованием хлоридов соответствующих металлов, диборана и водорода^{24, 28}. Основным побочным процессом в этом случае является реакция образования галогензамещенных бороводородов, например:



IV. СТРОЕНИЕ И СТРУКТУРА

Наиболее эффективным методом изучения структуры молекул летучих ковалентных борогидридов $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ явился метод газовой электронографии.

Первые работы в этой области выполнили Бауэр и Бич⁵². По их данным, молекула $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ имеет конфигурацию тригональной призмы с равносторонним треугольником из атомов В в экваториальной плоскости. Атом Al располагается в центре треугольника, а атомы H в мостиковых связях AlH_2B — в вершинах тригональной призмы.

В принципе, электронографическим данным не противоречит и другая возможная модель — октаэдрическая^{53, 54}, отличающаяся от рассмотренной выше углом наклона плоскости AlH_2B -связей к плоскости треугольника AlB_3 : в призматической модели этот угол равен 90° , в октаэдрической — 45° . В связи с этим в октаэдрической модели отсутствует элемент симметрии σ_h . Выбор между двумя возможными конфигурациями был сделан на основании детального исследования ИК- и КР-спектров газообразного^{55, 56} и жидкого⁵⁷ $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ и его изотопозамещенных аналогов — $\text{Al}^{(11)}\text{BD}_4)_3$, $\text{Al}^{(10)}\text{BH}_4)_3$ и $\text{Al}^{(10)}\text{BD}_4)_3$. Как следует из табл. 2, для призматической модели D_{3h} молекулы $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ в ИК-спектре должны присутствовать 13 полос поглощения, в КР-спектре: 5 поляризованных и 14 деполяризованных полос. Для октаэдрической модели D_3 в ИК-спектре должны проявляться 21 полоса поглощения, а в КР-спектре 7 поляризованных и 14 деполяризованных полос. Экспериментальные данные лучше согласуются с призматической моделью (см. табл. 2).

Величины межатомных расстояний и валентных углов в призматической модели $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ были в дальнейшем уточнены Альменингеном и др.⁵⁸. Модель молекулы $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, по данным Альменингена, приведена на рис. 1.

ЯМР-спектры борогидрида алюминия исследованы в 1955 г. в работе⁴³ и в 1967 г. в работе⁵⁹.

ТАБЛИЦА 2

Активность нормальных колебаний в ИК- и КР-спектрах для призматической и октаэдрической моделей

Активность	Число нормальных колебаний	Тип симметрии	Число нормальных колебаний	Активность
КР —	5	$A'_1 > A_1$	7	КР
	2	$A''_1 > A_1$		
ИК —	3	$A'_2 > A_2$	7	ИК
	4	$A''_2 > A_2$		
КР, ИК КР	9 5	$E' > E$	14	КР, ИК

В 1967 г. при анализе ЯМР-спектров различных образцов $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ⁵⁹ было высказано предположение о возможности молекулярного полиморфизма $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, связанного с обратимым переходом призматической молекулы в октаэдрическую, предположительно существующую в жидкой фазе или в растворе бензола. Это предположение основано на том, что структура ЯМР-спектра, характерная для BH_4 -группы с 4 эквивалентными протонами, появляется для образцов $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, прошедших

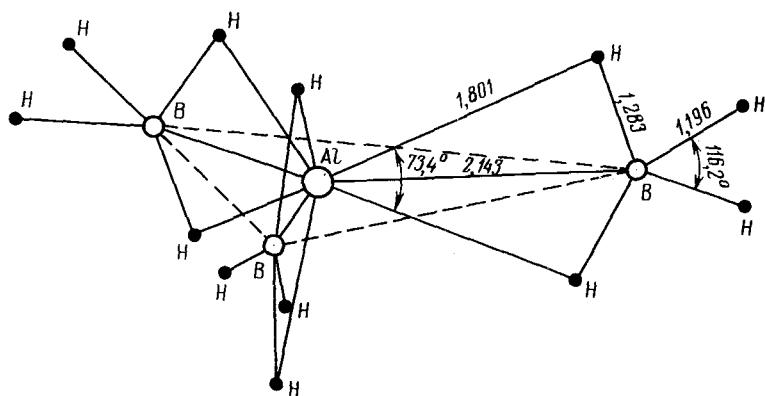


Рис. 1. Модель молекулы борогидрида алюминия

различную предварительную обработку и находящихся в различных агрегатных состояниях при разных температурах. С предположением о молекулярном полиморфизме борогидрида алюминия не согласуются, однако, результаты, полученные в работе⁶⁰.

В этой работе показано, что ИК-спектры кристаллического $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ в интервале температур от -75° до -90° практически одинаковы и идентичны ИК-спектру газовой фазы при комнатной температуре. Частоты колебаний концевой BH_2 -группы в спектре $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ близки к частотам соответствующих колебаний в ИК-спектре диборана⁶¹. Следует отметить наличие интенсивной полосы поглощения при 602 см^{-1} , относимой за счет валентного колебания связи $\text{Al}-\text{B}$. Интенсивная полоса, поглощения соответствующая $\text{B}-\text{B}$ -колебанию, в спектре диборана находится при 794 см^{-1} ⁶¹. Для понимания природы химической связи в

молекуле $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, равно как и в других ковалентных борогидридах полезными, по-видимому, могут оказаться представления, развитые ранее Липскомом и др.⁶² применительно к гидридам бора. Интерпретация молекулярной структуры борогидрида алюминия может быть сделана следующим образом. Два типа связей — $\text{BH}_{\text{копп}}$ и $\text{Al}-\text{B}$ являются «нормальными», двухцентровыми. Для образования этих связей атомы бора и алюминия используют по 3 гибридных sp^2 -АО. Четвертая АО бора, предположительно p_z , перпендикулярная плоскости, в которой лежат σ связи $\text{B}-\text{H}$ и $\text{B}-\text{Al}$, взаимодействует с двумя $S-\text{AO}$ атомов водорода и одной из трех гибридных pd^2 -АО атома алюминия с образованием четырехцентровой МО, заселенной 2 электронами.

Действительно, расстояние $\text{Al}-\text{B}$ в молекуле близко к сумме так называемых ковалентных радиусов, а расстояние $\text{BH}_{\text{мост.}}$ и $\text{Al}-\text{H}_{\text{мост.}}$ близки к соответствующим расстояниям в гидридах В и Al, в которых эти связи являются многоцентровыми.

Кристаллическая структура борогидрида алюминия изучена в 1970 г.⁶⁰. Борогидрид алюминия образует две кристаллические модификации (см. табл. 3) с температурой энантиотропного перехода -76° .

ТАБЛИЦА 3
Кристаллохимические данные ковалентных борогидридов

Соединение	Симметрия и размеры элементарной ячейки				
	a , Å	b , Å	c , Å	Пространственная группа	z
α - $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	7,52	—	9,05	—	—
β - $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	7,50	12,15	5,94	$p2_12_12_1$	—
$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$	13,59	—	9,92	$I4cd$	16
$\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$	5,86	—	—	$p43m$	1

В кристаллической решетке $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ все межмолекулярные контакты являются контактами $\text{H}--\text{H}$. Отсутствием сколько-нибудь заметного взаимодействия между молекулами в конденсированной фазе объясняются низкие температуры плавления $-64,5^\circ$ и кипения $+44,5^\circ$ борогидрида алюминия.

Молекулярная структура борогидрида берилля $\text{Be}(\text{BH}_4)_3$ в газовой фазе была впервые исследована Зильбигером и Бауэром^{54, 63}, предложившим два варианта интерпретации полученных ими экспериментальных данных. Оба варианта основывались на предположении о линейной конфигурации группировки из атомов $\text{B}-\text{Be}-\text{B}$. Модель молекулы $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, по Бауэру, приводится на рис. 2(1)⁵⁴. Очевидно, что эта модель находится в хорошем согласии с классическими представлениями о координационной 4-ковалентности берилля.

В 1968 г. Альменинген и др.^{1, 64}, повторив электронографическое исследование газообразного $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ с применением более совершенной техники эксперимента, пришли к неожиданному выводу о несоответствии линейной модели Бауэра экспериментальным данным. Три атома (Be и B) располагаются, согласно Альменингену, в вершинах почти правильного треугольника. «Треугольная» конфигурация молекулы хорошо согласуется с величиной дипольного момента $-2,1 \pm 0,5 D$, измеренного в 1969 г.⁶⁵. В принципе, на основе треугольника из атомов бора и берилля возможно построение трех полярных, обладающих одинаковой симметрией C_{2v} , молекулярных структур (рис. 2, II, III, IV). Структуры (II, III и IV) принадлежат Альменингену, структура (V) предложена

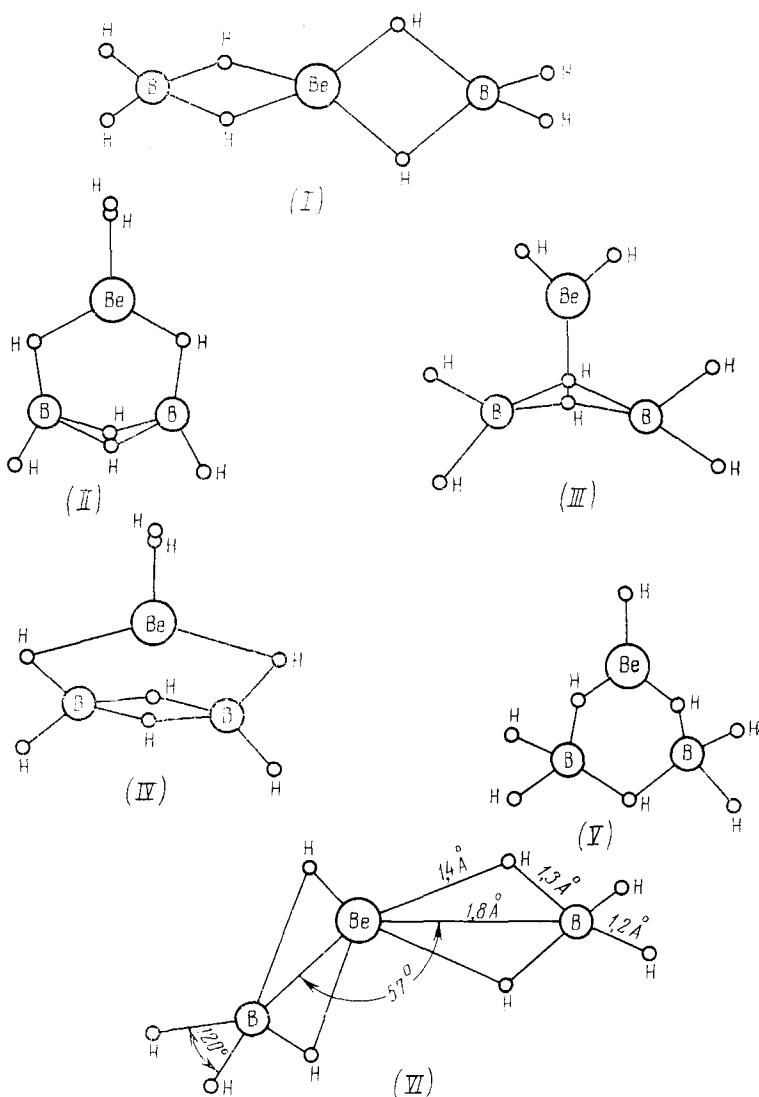


Рис. 2. Молекулярные модели борогидрида алюминия

Куком² на основании новой, отличающейся от приведенной в работе¹, интерпретации электронографических данных.

По мнению авторов работы² модель (V) лучше согласуется с результатами исследования спектра борогидрида бериллия, так как содержит группировку BH_2 , которой в ИК-спектре соответствуют характерные колебания при 2630 , 2531 и 974 cm^{-1} *.

Наличие полосы при 974 cm^{-1} имеет особое значение, так как до сих пор ее ни разу не удалось наблюдать в ИК-спектрах соединений, содержащих одну концевую $\text{B}-\text{H}$ -связь⁶⁶.

При дальнейшем изучении ИК-спектров ненасыщенных паров $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ и его изотопзамещенных аналогов с ^{10}B и D, Куку и Моргану⁶⁷ удалось разрешить P , Q , R — ветви вращательной структуры в спектре.

* В ИК-спектре B_2H_6 соответствующие колебания лежат при 2612 , 2525 , 1035 и 979 cm^{-1} .

Они показали существование концевых групп BH_2 и отсутствие концевых групп BH в молекуле $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$.

Анализ колебательно-вращательного контура полосы поглощения $\nu=2521 \text{ см}^{-1}$ позволил авторам отдать предпочтение модели молекулы $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, приведенной на рис. 2 (VI).

Модель имеет симметрию C_{2v} . В плоскости $\sigma_{v(x, z)}$ расположены атомы бора, атом бериллия и четыре концевых атома водорода. Атом бериллия связан с атомами бора двойными водородными мостиками. Плоскости мостиковых связей перпендикулярны плоскости $\sigma_{v(x, z)}$.

Характер ИК-спектра насыщенных паров $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ позволил предположить наличие полимерных молекул борогидрида бериллия в этом состоянии⁶⁷. Кристаллическую структуру $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ впервые исследовал в 1952 г. Стоэлик⁶⁸ (см. табл. 3).

В дальнейшем в работе Мариника и Липскома⁶⁹ были уточнены размеры и симметрия тетрагональной элементарной ячейки ($a=13,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c=9,10 \pm 0,01 \text{ \AA}$, пр. гр. I 4 Cd) и расшифрована структура борогидрида бериллия в кристаллической фазе.

В этой структуре обнаружено существование полимерных спиральных цепочек, не связанных друг с другом. Полимеризация протекает за счет части BH_4 -групп, связывающих атомы бериллия между собой. Другая часть BH_4 -групп не участвует в полимеризации и содержит концевые водородные BH_2 -связи.

Структура молекулы борогидрида циркония $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ исследовалась как в кристаллической, так и в газовой фазах методами рентгеноструктурного анализа и электронографии⁷⁰⁻⁷².

Во всех случаях был получен, по-существу, одинаковый результат. Модель молекулы $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$, по данным⁷², представлена на рис. 3. Интересно, что в молекуле $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ в отличие от молекул $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, группы $[\text{BH}_4]$ имеют симметрию C_{3v} и соединены с атомом циркония тройными водородными мостиками. Этой симметрии BH_4 -группы и, следовательно, молекулярной модели с 12-координационными по водороду атомами металла, как будто бы не противоречит характер ИК-спектра борогидридов циркония и гафния в газовой фазе⁷³ и в растворах неполярных растворителей^{73, 74}. Интенсивные полосы поглощения при 510 см^{-1} и 602 см^{-1} отнесены за счет колебаний связи $\text{M}-\text{B}$ в борогидриде циркония и борогидриде алюминия соответственно. Следует отметить, однако, что спектрохимические исследования этих соединений носили качественный характер.

ЯМР-спектр паров $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ ⁷⁵ свидетельствует об эквивалентности всех 4 протонов в группе BH_4 . Анализ ИК-спектра диборогидрида дицикlopентадиенилциркония⁷⁶, т. е. борогидрида циркония, в котором две BH_4 -группы замещены группами C_5H_5 , и анализ ИК-спектра $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBH}_4$ ⁷⁷ показали отсутствие полос поглощения характерных для ионов BH_4^- в этих соединениях. Авторы предлагают двойную водородную мостиковую связь атомов бора с атомами титана и циркония. Следовательно, в отли-

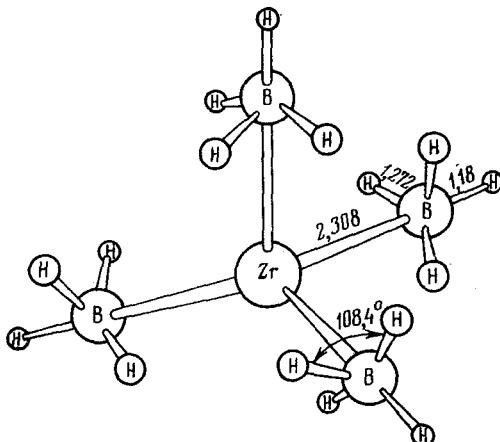


Рис. 3. Модель молекулы борогидрида циркония

чие от $Zr(BH_4)_4$, локальная симметрия BH_4 -группы есть C_{2v} . Сравнение ИК-спектров этих трех соединений подтверждает сходство ИК-спектров $(C_5H_5)_2Zr(BH_4)_2$ ⁷⁶ и $TiBH_4(C_5H_5)_2$ и одновременно отличие последних от ИК-спектров $Zr(BH_4)_4$ ^{73, 74} в области колебаний мостиковых и концевых $B-H$ -связей, что свидетельствует о структурных изменениях во фрагменте — $M\bar{B}H_4$ в $(C_5H_5)_2Zr(BH_4)_2$ и $TiBH_4(C_5H_5)_2$ по сравнению с $Zr(BH_4)_4$. ИК-спектры соединений $(Ph_3P_2)CuBH_4$ ⁷⁸, $NiABH_4ClO_4$ и $NiA(BH_4)_2$ ⁷⁹, (где $A=5,7,12,14,14$ -гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклогеттадекан) были интерпретированы на основе моделей, содержащих мостиковые $M-H-B$ - и концевые BH_2 -связи.

Ввиду того, что структура молекулы $Be(BH_4)_2$ в паре все еще является предметом дискуссии, были выполнены некоторые спектроскопические исследования^{80, 81}, которые оказались полезными для попыток интерпретировать ИК-спектры ненасыщенных паров самого $Be(BH_4)_2$.

Спектроскопическое изучение паров $MeBeBH_4$ ⁸¹ показало, что его газовая фаза является смесью мономерных и димерных молекул. Анализ линий ИК-спектра позволил авторам⁸¹ сделать заключение о линейности скелета как в мономерной, так и в димерной молекулах. Отнесение полос поглощения в спектре $MeBeBH_4$ сделано на основании ИК-спектра паров Me_2Be ⁸⁰ и данных, полученных при замещении атомов бора и водорода в молекуле $MeBeBH_4$ на изотопы ^{11}B и D.

Эти результаты оказались полезными для отнесения полос поглощения в спектре молекулы $Be(BH_4)_2$ в паре⁶⁷. Согласно этого отнесения колебанию связи $Be-B$ соответствует полоса поглощения с волновым числом 1014 cm^{-1} ; колебаниям фрагмента BeH_2B молекулы $Be(BH_4)_2$ сопоставлены полосы поглощения с волновыми числами 2172 cm^{-1} , 2069 cm^{-1} и 1545 cm^{-1} .

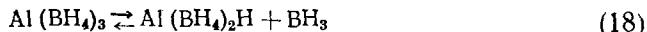
Поскольку экспериментальный материал, на котором основывается структурная химия ковалентных борогидридов, невелик и не систематичен, построение достоверной картины природы химической связи в молекулах $M(BH_4)_n$ представляется в настоящее время невозможным.

Несомненно, однако, что классические представления о валентных и стереохимических возможностях атомов легких металлов Be и Al оказываются неприменимыми для описания структуры и химических свойств этих соединений.

V. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

1. Взаимодействие борогидридов $M(BH_4)_n$ с олефинами

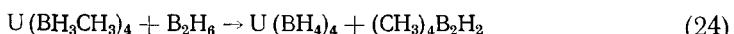
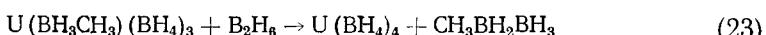
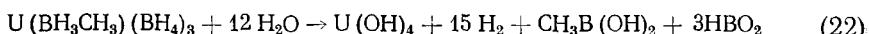
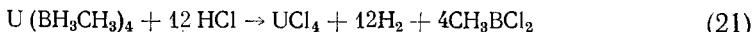
Реакции этого типа изучены лишь для борогидрида алюминия. Газообразный борогидрид алюминия легко взаимодействует при комнатной температуре с этиленом, пропиленом и 1-бутеном⁸². В результате реакций образуются бороалкилы и, как предполагается, алкилзамещенные борогидрида алюминия. Поскольку скорость реакции не зависит от концентрации олефина, то для нее предполагают следующий возможный механизм:



Скорость превращения увеличивается в присутствии следов кислорода. Ингибиторами являются конечные продукты — бороалкилы^{82, 83}. Взаимодействие борогидрида алюминия с бутадиеном носит более сложный характер и, по-видимому, не описывается столь простой схемой⁸³.

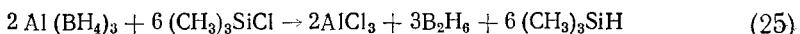
2. Взаимодействие с соединениями, содержащими связь M—R

Борогидрид урана взаимодействует с триметилбором при 50—60° с образованием метилдиборана и зеленой вязкой жидкости. Фракционирование ее позволяет получить соединения состава $U(BH_4)_3(CH_3BH_3)$ и $U(BH_3CH_3)_4$, которые реагируют с водой, хлористым водородом и дибораном с образованием метилборной кислоты или метилдихлорборана, борогидрида урана и алкилзамещенных боранов²²:



Реакции, аналогичные описанной выше, а именно приводящие к усложнению BH_4 -группы без изменения AlH_nB -мостиковых связей известны и для борогидрида алюминия, так взаимодействие его с тетрабораном и декабораном в эфире приводит к образованию ряда соединений $Al(BH_4)_{3-x}(B_3H_8)_x$, где $x=1, 2, 3$ и $Al(BH_4)_{3-x}(B_{10}H_{13})_x$, где $x=1$ и 2 соответственно⁸⁴.

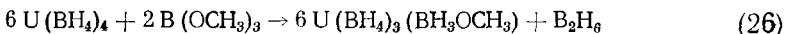
Борогидрид алюминия⁸⁵ энергично взаимодействует с тетраметилоловом и тетраметилсвинцом с образованием промежуточных неидентифицированных твердых продуктов, разлагающихся на Sn или Pb, H_2 , метилированные бораны и $CH_3Al(BH_4)_2$. Предполагается, что промежуточные нестабильные продукты имеют состав $(CH_3)_2Sn(BH_4)_2$ и $(CH_3)_3Pb(BH_4)$. С триметилхлорсиланом борогидрид алюминия реагирует согласно уравнению:



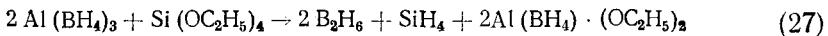
Однако в четыреххлористом кремнии гидрирование борогидридом алюминия связей Si—Cl не происходит⁸⁶.

3. Взаимодействие с другими органическими соединениями

С органическими и кремнийорганическими соединениями, способными восстанавливаться, ковалентные борогидриды реагируют как очень сильные восстановители. В качестве примера можно привести реакцию борогидрида урана метилборатом²²:



или борогидрида алюминия с этиловым эфиром ортокремниевой кислоты⁸⁵:



4. Взаимодействие с нуклеофильными агентами — нейтральными молекулами (L) или ионами (X⁻)

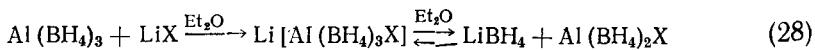
Реакции этого типа представляют наибольший интерес. Они специфичны для ковалентных борогидридов и позволяют получать соединения нового типа, содержащие атомы Al и Be в необычных валентных состояниях.

а. Образование соединений, содержащих комплексные анионы $[M(BH_4)_nX]^-$

Впервые об образовании комплексов $M'X \cdot M''H_n \cdot mBH_3$ где M' =щелочной металл, а $M''=Al$ или Be , сообщено в патентах Виберга^{87, 88}, в которых указано на возможность получения таких соединений при действии соответствующего ковалентного борогидрида или его эфирных растворов на соли щелочных металлов, либо по реакции алюмогидрида лития с дибораном в эфирных растворах. В последних случаях образовывались комплексы, содержащие эфиры.

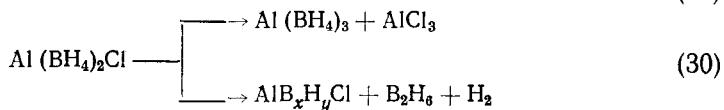
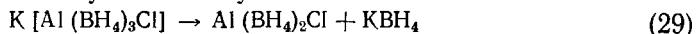
В работе⁹ со ссылкой на неопубликованные данные⁸⁹ сделано предположение об образовании подобных соединений в реакционной смеси при получении борогидрида алюминия по реакции (2).

Существование комплексов в эфирных растворах в дальнейшем подвергли сомнению Ашби и Фостер⁹⁰. Более поздние исследования Нота с сотр.⁹¹ показали возможность существования равновесия в системах $MH - Al(BH_4)_3 - Et_2O$:



Были получены также устойчивые при комнатной температуре комплексы, содержащие большие органические или неорганические катионы $[N(C_2H_5)_4][Al(BH_4)_4]$ ⁹², $[(C_8H_{17})_3NC_3H_7][Al(BH_4)_4]$, $[(C_8H_{17})_3NC_3H_7][Be(BH_4)_3]$, $[(C_8H_{17})_3NC_3H_7]_2[Be(BH_4)_5]$ ⁹³, $[(C_4H_9)_4N][Al(BH_4)_4]$ ⁹⁴, $K[Al(BH_4)_3Cl]$ и $K[Al(BH_4)_4]$ ⁹⁵.

Известно, что прочность комплексов со сложными анионами зависит от приведенного момента внешнесферного катиона z/r . Например, в рядах $LiAlH_4 - KAlH_4$ или $LiBH_4 - KBH_4$ термическая стабильность соединений быстро возрастает. Аналогичная закономерность имеет место и в рассматриваемом случае. Действительно, если над комплексом $Li[Al(BH_4)_4]$ ⁸⁸ давление пара борогидрида алюминия при комнатной температуре составляет 2 мм рт. ст. то комплексы с большими органическими катионами, например $[N(C_2H_5)_4][Al(BH_4)_4]$, не диссоциируют на исходные продукты даже при 140°^{92, 94}. Соединения $K[Al(BH_4)_3Cl]$ и $K[Al(BH_4)_4]$ имеют, вероятно, несколько меньшую стабильность и диспропорционируют при 130° с заметным эндотермическим эффектом. Следует отметить, что разложение комплексов при этой температуре происходит неодинаково; если комплекс $K[Al(BH_4)_4]$ диссоциирует в основном на исходные KBH_4 и $Al(BH_4)_3$, то соединение $K[Al(BH_4)_3Cl]$ разлагается по следующему вероятному механизму:



ЯМР-спектр растворов комплексов $[(C_8H_{17})_3NC_3H_7][M(BH_4)_n]$ позволяет предположить равноценность всех BH_4 -групп в анионе $[M(BH_4)_n]^{-m}$ ⁹³.

б. Взаимодействие с образованием молекулярных соединений типа $M(BH_4)_n \cdot mL$

Оксониевые и сульфониевые комплексы. Борогидриды бериллия и алюминия растворяются в эфирах с заметным выделением тепла и с образованием комплексов, состав и свойства которых приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

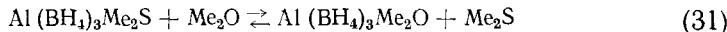
Некоторые физико-химические свойства оксониевых комплексов борогидридов бериллия, алюминия и циркония

Соединение	Т. пл., 0°C	$p_{\text{нас.}}$ мм. рт. ст.
Be $(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	Жидкость при 20	—
Be $(\text{BH}_4)_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Твердое вещество при 20	—
Al $(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$	0÷1	0,5 при 20°
Al $(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	0,5÷1,5	7,8 при 85°
Al $(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	24÷26	—
2 [Be $(\text{BH}_4)_2 \cdot 3$ [C ₂ H ₄ (OMe) ₂]	Твердое вещество при 20	—
Zr $(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	2	—

Реакционная способность оксониевых комплексов и их растворов понижена по сравнению с исходными борогидридами — на воздухе они медленно, без самовоспламенения окисляются и гидролизуются; с водой реагируют бурно, но без взрыва. При комнатной температуре в сухой атмосфере оксониевые комплексы относительно устойчивы и разлагаются с заметной скоростью лишь при 40—50°.

Десольватация оксониевых комплексов сопровождается разложением молекул борогидрида и лиганда³⁴.

Известно, что равновесие в системе:



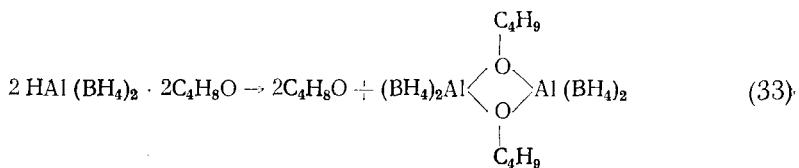
почти нацело сдвинуто в сторону образования Al(BH₄)₃Me₂O, что свидетельствует о большей прочности оксониевой связи Al—O, чем сульфониевой Al—S.

В ряде случаев взаимодействие борогидридов с жидким и твердым лигандами протекает неодинаково. Так, например, борогидрид бериллия при взаимодействии с парами ТГФ при комнатной температуре образует солеобразный комплекс Be(C₄H₈O)₄(BH₄)₂²⁷, в ИК-спектре которого присутствуют полосы поглощения, характерные для изолированной группы BH₄⁻. При взаимодействии тех же соединений в жидкой фазе образуется стеклообразное вещество неопределенного состава²⁷. Это вызывается, вероятно, необратимым взаимодействием образовавшегося в начале комплекса с избыточным количеством лиганда. Соответствующий комплекс борогидрида алюминия взаимодействует с избытком ТГФ с отщеплением BH₃-группы³⁴, по-видимому, в форме BH₃·C₄H₈O.

Оксониевые комплексы могут быть получены и другими методами, например, по реакции (12), которая позволяет из одних и тех же исходных веществ, взятых в разных соотношениях, получить соединения различного состава, описываемых формулой H_nAl(BH₄)_{3-n}·xEt₂O, где x=1,2. Вторая молекула эфира в таких комплексах слабо связана с молекулой H_nAl(BH₄)_{3-n}Et₂O и легко отщепляется в вакууме. Дальнейшее разложение комплекса происходит при повышенных температурах³⁴. Диэтиловый эфир в соединениях H_nAl(BH₄)_{3-n}·xEt₂O легко замещается эквимолекулярным количеством ТГФ:



Изучено термическое разложение соединения HAl(BH₄)₂·2C₄H₈O, которое протекает с образованием бутоксиалюминий бис-бороната:



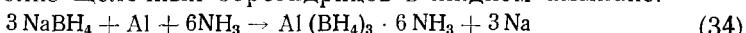
Кроме комплексов с простыми эфирами, борогидрид алюминия образует прочные соединения типа $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{Al}(\text{OR})_3$ при взаимодействии с соответствующими алкоголятами. Полученные комплексы представляют собой жидкости или твердые вещества, перегоняющиеся в высоком вакууме без разложения⁹⁶.

Системы, содержащие простые эфиры и борогидриды тяжелых металлов до сих пор изучены недостаточно. Известно лишь, что при взаимодействии борогидрида Zr с ТГФ образуется соединение $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ⁹⁶.

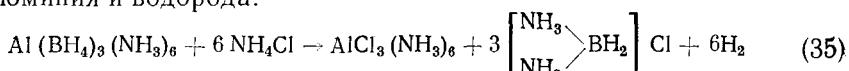
Существование этого соединения установлено на основании изучения диаграммы состояния в системе $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4 - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Интересно, что на диаграммах состояния систем $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ — диоксан⁹⁸, $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4 - n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ — цикло- C_6H_{12} , $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4 - \text{C}_6\text{H}_6\text{Zr}(\text{BH}_4)_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ⁹⁹ обнаружены только простые эвтектики. Следует отметить, что ни структурных, ни физико-химических исследований оксониевых комплексов борогидридов алюминия, бериллия и металлов IV группы до настоящего времени фактически не проводили.

Соединения с аммиаком. Взаимодействие ковалентных борогидридов с аммиаком изучено только на примере борогидрида алюминия. В различных работах^{3, 5, 28, 100, 101} установлено существование ряда соединений: $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{NH}_3$, где $n = 1, 2, 4, 6$. Аммиакаты борогидрида алюминия представляют собой устойчивые при комнатной температуре твердые вещества. Первым был полученmonoаммиакат борогидрида алюминия при взаимодействии $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ и аммиака, взятых в эквимолекулярных соотношениях, вначале при -80° , а затем при комнатной температуре. Попытка Бирна и Уолбридж⁵ синтезировать monoаммиакат в растворе толуола при мольном соотношении реагентов 1:1 и температуре -78° привела к получению диаммиаката борогидрида алюминия. При взаимодействии с избытком жидкого аммиака борогидрид алюминия образует раствор гексааммиаката.

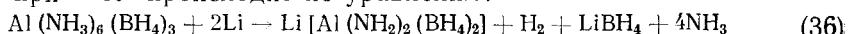
Другим способом получения аммиачного раствора гексааммиаката является электролиз щелочных борогидридов в жидком аммиаке:



Источником алюминия служит растворяющийся анод¹⁰². При удалении аммиака из раствора выделяется твердый, устойчивый при комнатной температуре, гексааммиакат борогидрида алюминия, который содержит, по-видимому, клатратный аммиак³. Рентгенографическим анализом установлено кристаллическое строение только клатрата состава $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ^{3, 5, 99, 101}. ИК- и ЯМР-спектры свидетельствуют о наличии в гексааммиакате ионов BH_4^- ⁵. Аммиачные растворы гексааммиаката борогидрида алюминия, содержащие, по-видимому, эти ионы, реагируют с хлористым аммонием с образованием гексааммиаката хлористого алюминия и водорода:



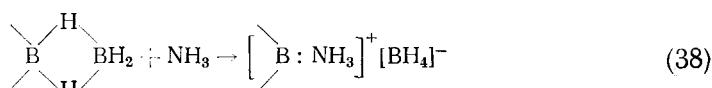
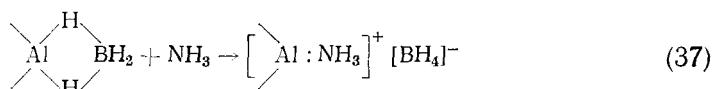
Взаимодействие гексааммиаката борогидрида алюминия с литием в аммиаке при -40° происходит по уравнению:



Состав соединения $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2)_2(\text{BH}_4)_2]$ установлен химическим анализом. В работе⁵ допускается возможность изоэлектронности группировки $\text{Al}(\text{H}_2\text{N})_2^+$ в анионе этого комплекса аллену $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ и рассматривается возможность стабилизации ее по схеме $[\text{H}_2\text{N} \rightleftharpoons \text{Al} \rightleftharpoons \text{NH}_2]^+$.

В отличие от борогидрида алюминия его гексааммиакат медленно гидролизуется холодной водой и устойчив при нагревании до 50° . Длительное (в течение 11 суток) выдерживание его при 50° в вакууме (10^{-5} мм. рт. ст.) приводит к получению твердого стабильного до 400° остатка и выделению аммиака и летучих борсодержащих соединений. Нагревание в течение 8 час. при 105° приводит к образованию аналогичных продуктов¹⁰⁰.

По-видимому, солеобразный гексааммиакат борогидрида алюминия является конечным продуктом взаимодействия между $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ и аммиаком. Гетеролитический разрыв мостиковых связей AlH_2B , происходящий в молекуле $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ под действием NH_3 , аналогичен процессу образования так называемого «аммиаката дигорана»:



Можно предположить, что начальной стадией этого процесса является образование неустойчивых несолеобразных продуктов присоединения типа $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{NH}_3$ в качестве которых, быть может, следует рассматривать моно- и диаммиакат, описанные в работах^{4, 28}.

Соединения с первичными и вторичными аминами, фосфинами и гидразином. В литературе отсутствуют сведения о взаимодействии борогидрида алюминия с первичными и вторичными аминами, фосфинами и гидразином. Борогидрид бериллия с этими лигандами образует следующие комплексные соединения: $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$; $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3\text{NH}(\text{CH}_3)_2$; $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{RN}(\text{CH}_3)_2$; $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)$ ¹⁰²⁻¹⁰³; $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$ ¹⁰⁴.

Монодиметиламиновые и фосфиновые производные — жидкости, остальные — кристаллические вещества¹⁰³⁻¹⁰⁵. Предполагается, что аналогично $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ комплекс монобутиламина с борогидридом бериллия имеет солеобразное строение с анионом BH_4^- ¹⁰³.

Температура плавления определена только для *трист-(диметиламин)борогидрида бериллия* (94°), который при этом разлагается с выделением водорода и амина.

Соединения с третичными аминами, фосфинами и trimetilarsinom. Комплексы борогидридов бериллия и алюминия с третичными аминами или фосфинами состава 1 : 1 получаются при низких температурах в отсутствие избытка лиганда. Реакции удобно проводить в присутствии инертного растворителя^{104, 106}.

Соединения состава $\text{M}(\text{BH}_4)_n \cdot \text{L}$ изучены относительно подробно. Физико-химические свойства таких комплексов приведены в табл. 5.

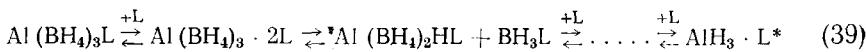
Как видно из табл. 5, соединения состава 1 : 1 устойчивы при обычных условиях. Температуры разложения определены для большинства соединений, однако процесс пиролиза их изучен недостаточно. Анализ опубликованных работ позволяет предположить, что при пиролизе образуются триалкиламинборан или триалкифосфинборан, которые, по-видимому, являются термодинамически наиболее стабильными соединениями в «тройных системах» $\text{MH}_n - \text{B}_2\text{H}_6 - \text{NR}_3$ или $\text{MH}_n - \text{B}_2\text{H}_6 - \text{PR}_3$ ^{4, 28}.

ТАБЛИЦА 5

Физико-химические свойства комплексов состава $M(BH_4)_n L$

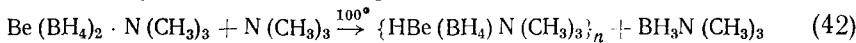
Соединение	Т. пл., °C	Т. разл., °C	Другие свойства
$Be(BH_4)_2 \cdot N(CH_3)_3$	35	~140	$\lg P_{mm. rt. st.} = -8,353 - 2909/T$ Мономер в парах
$Al(BH_4)_3 \cdot N(CH_3)_3$	79 при быстром нагревании	50	Мономер в C_6H_6
$Al(BH_4)_3 \cdot N(C_2H_5)_3$	Тв. в-во при 25°	50	Мономер в C_6H_6
$Be(BH_4)_2 \cdot P(CH_3)_3$	Жидкость при 20°	--	Летуч в вакууме
$Be(BH_4)_2 \cdot P(C_2H_5)_3$	Жидкость при 20°	--	$P_{mm. rt. st.} = 0,01$ при 68°
$Be(BH_4)_2 \cdot PPh_3$	163 _{разл.}	122	Мономер в C_6H_6
$Al(BH_4)_3 \cdot P(CH_3)_3$	78	--	Мономер в C_6H_6
$Al(BH_4)_3 \cdot PPh_3$	186 _{с разл.}	>70	Мономер в C_6H_6
$Al(BH_4)_3 \cdot As(CH_3)_3$	57	--	—

Аминные и фосфиновые комплексы борогидрида алюминия взаимодействуют с избыточным количеством лиганда по следующему вероятному уравнению:

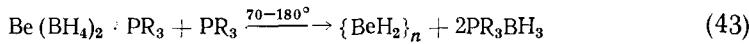


Арсониевый комплекс состава $Al(BH_4)_3 \cdot As(CH_3)_3$ в отличие от комплексных соединений борогидрида алюминия с третичными аминами и фосфинами, не реагируют с избытком лиганда. Комплекс легко вступает в обменную реакцию с триметилфосфином с образованием $Al(BH_4)_3 \cdot P(CH_3)_3$, что обусловлено, вероятно, большей прочностью связи $Al \leftarrow P$ по сравнению с $Al \leftarrow As$.

Как уже отмечалось, борогидрид бериллия с триметиламином и триметилфосфином не образует комплексных соединений состава 1 : 2. При нагревании триметиламиновый комплекс борогидрида бериллия реагирует с избытком триметиламина по реакции²⁹:

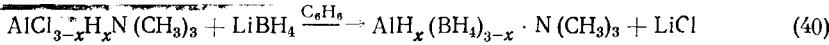


Взаимодействие фосфинового комплекса борогидрида бериллия с избытком лиганда приводит, по-видимому, к образованию гидрида бериллия, содержащего некоторое количество триалкилфосфина^{102, 103}:

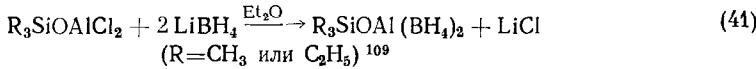


В работах^{5, 110} приводятся ИК-спектры соединений борогидрида и бородейтерида алюминия с $N(CH_3)_3$, $P(CH_3)_3$, $As(CH_3)_3$, Et_2O , Me_2O ,

* Промежуточные в реакции (39) соединения $AlH_x(BH_4)_{3-x} \cdot L$ были получены независимым путем по реакции:



Аналогично могут быть получены триалкилсиликсановые производные борогидрида алюминия:



Me_2S , снятые в диапазоне 400—4000 cm^{-1} . Качественный анализ и сопоставление этих спектров позволяют сделать следующие выводы:

1. Как правило, частоты колебаний в координированной молекуле $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ почти не смешены по сравнению с частотами колебаний в свободных соединениях.

2. Если судить по положениям полос поглощения, характерных для концевых BH_2 -связей, то структура борогидридной группы в молекулах $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{L}$ остается примерно такой же, как в исходном борогидриде алюминия.

3. Можно предположить эквивалентность трех BH_4 -групп в молекулах $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{L}$, поскольку существенных расщеплений полос поглощения, относимых за счет $\text{Al} - \text{H}$ и $\text{B} - \text{H}$ мостиковых колебаний, обнаружено не было.

4. Полосы поглощения, относимые за счет $\text{Al} - \text{B}$ колебаний, сдвигаются в ИК-спектрах комплексных соединений в длинноволновую область, что можно интерпретировать как увеличение межатомного расстояния $\text{Al} - \text{B}$, вызванное расширением координационной сферы атома Al и увеличением его координационного числа.

Эти выводы, однако, не вполне согласуются с результатами прямого рентгеноструктурного исследования молекулярной структуры комплекса $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, проведенного в работах^{111, 112}. Берд и Уолбридж обнаружили две различные молекулярные конфигурации комплекса $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \text{N}(\text{CH}_3)_3$ — «высокотемпературную» и «низкотемпературную». В «высокотемпературной» конфигурации атомы B и N располагаются по вершинам почти правильного тетраэдра, в центре которого находится атом Al. Координаты атомов H в этой работе не определялись, поэтому судить о форме и симметрии полиэдра $[\text{AlX}_n]$, где X=N, B или H, не представляется возможным.

Очевидно, что данные по исследованию ИК-спектров, полученные в работах^{5, 11}, относятся именно к этой конфигурации молекулы $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$. Исследование низкотемпературной конфигурации, существующей при -160° , носило более полный характер. Модель молекулы $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, приведена на рис. 4; в табл. 6 приведены валентные углы и межатомные расстояния.

Атомы бора в молекуле $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ явно неэквивалентны, величины межатомных расстояний $\text{Al}-\text{H}$ — мост отличаются друг от друга очень сильно: от 1,75—1,83 Å для группы $\text{Al}-\text{B}_G$ до 1,95—2,00 Å для группы AlB_s .

Координационный полиэдр около атома алюминия — искаженная пентагональная бипирамида. Интересно, что в то время как величина межатомного расстояния $\text{Al}-\text{N}$ практически равна сумме ковалентных радиусов Al и N и не отличается от межатомного расстояния $\text{Al}-\text{N}$ в молекулах триалкиламиналанов $\text{AlH}_3 \cdot n\text{NR}_3$ ¹¹⁴ межатомное расстояние $\text{Al}-\text{B}$ заметно возрастает по сравнению с межатомным расстоянием в молекуле $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ с 2,14 до 2,257 Å.

Из анализа структуры создается впечатление, что подготавливается вытеснение одной из BH_4 -групп, а именно группы, находящейся в «транс-положении» к молекуле $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

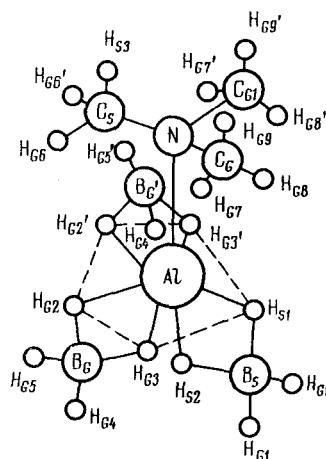


Рис. 4. Модель молекулы соединения $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$

ТАБЛИЦА 6

Валентные углы и межатомные расстояния для низкотемпературной конфигурации $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$

$r_{\text{Al}-\text{N}} = 1,989 \pm 0,008 \text{ \AA}$	$r_{\text{B}_S-\text{H}_{S1}} = 1,48 \pm 0,10 \text{ \AA}$
$r_{\text{Al}-\text{B}_S} = 2,257 \pm 0,012 \text{ \AA}$	$r_{\text{B}_S-\text{H}_{S2}} = 1,16 \pm 0,011 \text{ \AA}$
$r_{\text{Al}-\text{B}_G} = 2,227 \pm 0,011 \text{ \AA}$	$r_{\text{B}_S-\text{H}_{G1}} = 1,45 \pm 0,08 \text{ \AA}$
$r_{\text{Al}-\text{H}_{S1}} = 2,00 \pm 0,10 \text{ \AA}$	$r_{\text{H}_{S1}-\text{H}_{S2}} = 2,29 \pm 0,15 \text{ \AA}$
$r_{\text{Al}-\text{H}_{S2}} = 1,95 \pm 0,11 \text{ \AA}$	$r_{\text{B}_G-\text{H}_{G2}} = 1,48 \pm 0,07 \text{ \AA}$
$r_{\text{Al}-\text{H}_{G2}} = 1,83 \pm 0,07 \text{ \AA}$	$r_{\text{B}_G-\text{H}_{G3}} = 1,40 \pm 0,07 \text{ \AA}$
$r_{\text{Al}-\text{H}_{G3}} = 1,75 \pm 0,08 \text{ \AA}$	$r_{\text{B}_G-\text{H}_{G4}} = 1,22 \pm 0,11 \text{ \AA}$
$\langle \text{N}-\text{AlH}_{S2} \rangle = 152,8 \pm 3,3^\circ$	$r_{\text{H}_{G2}-\text{H}_{G3}} = 2,06 \pm 0,10 \text{ \AA}$

Действительно, под действием избытка лиганда, такое отщепление, как уже отмечалось ранее (см. стр. 21) происходит очень легко. По-видимому, в молекуле $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ и в однотипных с ней молекулах комплексных соединений с триметилfosфином, триметиларсином, триэтиламином и т. д. атом для образования четырех двухцентровых связей (трех $\text{Al}-\text{B}$ и одной $\text{Al}-\text{L}$) использует набор из четырех гибридных sp^3 -АО.

Три четырехцентровые связи AlH_2B образованы за счет d -АО алюминия без участия p -АО как в молекуле $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. В связи с этим прочность мостиковых связей в молекуле $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{L}$ должна быть, по-видимому, ниже, чем в молекуле борогидрида алюминия. Следует отметить, что существование комплексных соединений состава $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{L}$ (см. стр. 21) не противоречит изложенным выше соображениям.

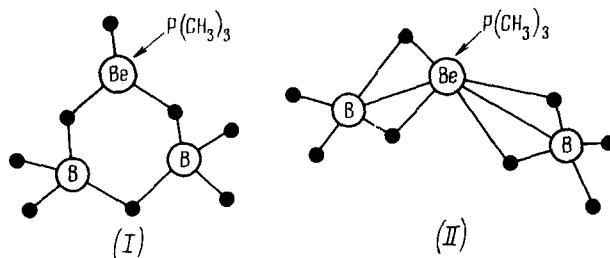


Рис. 5. Вероятные структуры молекулы $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$

Молекулярные структуры таких соединений представляют значительный интерес. Можно предположить, что координационный полиэдр атома алюминия, образованный атомами B и L будет подобен координационному полиэдру в молекуле бис- и триметиламиналана $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ с расположением атомов бора в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды.

Рентгеноструктурных исследований комплексных производных борогидридов бериллия, циркония, гафния, тория и урана до настоящего времени не производилось.

Качественный анализ ИК- и ЯМР-спектров соединения $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$ ^{103, 104} позволил приписать ему вероятную структуру, приведенную на рис. 5(I).

Однако, учитывая последние данные о строении борогидрида берилля в газовой фазе⁶⁸, можно предположить более вероятную модель строения молекулы $\text{Be}(\text{BH}_4)_2\text{PM}_{\text{e}}$ (рис. 5(II)).

Необходимо отметить, что присоединение второй молекулы лиганда к молекуле борогидрида берилля всегда сопровождается расщеплением мостиковых связей $\text{Be}-\text{H}-\text{B}$. Например, комплексные соединения $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ и $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ построены из катионов $[\text{Be} \cdot 4\text{L}]^{2+}$ и анионов BH_4^{-102} .

Этот экспериментально установленный факт может быть истолкован как следствие того, что в молекуле $\text{Be}(\text{BH}_4)_2\text{L}$ атом берилля использует весь набор из 4 АО и становится поэтому «координационно насыщенным». Можно надеяться, что дальнейшие исследования строения и реакционной способности комплексных соединений борогидридов легких металлов позволят получить результаты, полезные для развития новых представлений о стереохимии и природе химической связи в неорганических соединениях легких элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Almenningen, G. Gundersen, A. Haalaund, *Acta chem. Scand.*, **22**, 859 (1968).
2. T. H. Cook, G. L. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 774 (1969).
3. J. C. Fauroux, S. J. Teichner, *Bull. soc. chim. France*, **11**, 4052 (1967).
4. P. H. Bird, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 664.
5. P. H. Bird, M. G. H. Wallbridge, *Там же (A)*, **1965**, 3923.
6. R. M. Adams, A. R. Sindle, *Boron, Met-Boron Compounds and Boranes*, N. Y., 1964.
7. С. Сарнер, Химия ракетных топлив, «Мир», М., 1969.
8. А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич, Химия гидридов, «Химия» Л., 1969.
9. H. Nöth, *Angew. Chem.*, **73**, 37 (1961).
10. Е. Кац, Е. Рабинович, Химия урана, ИЛ, М., 1956.
11. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, E. R. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 209 (1953).
12. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, Ам. пат., 2599203 (1952); C. A., **46**, 221601d (1952).
13. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 203 (1953).
14. Б. И. Михеева, С. Запольский, Ж. неорг. химии, **15**, 633 (1970).
15. W. M. Olson, R. T. Sanderson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 228 (1958).
16. W. Schechter, Ам. пат., 2913306 (1959); РЖХим., **1961**, 2К48.
17. J. B. Hinkamp, Y. Haizda, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1560 (1955).
18. J. B. Hinkamp, Ам. пат., 2657975 (1953); РЖХим., **1955**, 7848П.
19. J. B. Hinkamp, Ам. пат., 2854312 (1958); РЖХим., **1960**, 48410П.
20. J. C. Fauroux, S. J. Teichner, *Bull. soc. chim. France*, **9**, 3014 (1966).
21. W. E. Reid, J. M. Bish, A. Brenner, *J. Elektrochem. Soc.*, **104**, 21 (1957).
22. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 219 (1953).
23. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, Ам. пат., 2600370 (1952) C. A., **46**, P10561a (1952).
24. H. R. Hoekstra, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2488 (1949).
25. H. R. Hoekstra, J. J. Katz, Ам. пат., 2575750 (1951); C. A., **46**, 2248e (1952).
26. M. D. Banus, R. W. Bragner, A. A. Hinckley, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3848 (1954).
27. H. I. Schlesinger, R. Sanderson, A. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 536 (1939).
28. H. I. Schlesinger, R. T. Sanderson, A. Burg, *Там же*, **62**, 3425 (1940).
29. A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *Там же*, **62**, 3421 (1940).
30. C. D. Barbaros, C. Dillart, A. C. Finholt, K. E. Wilzbern, T. Wartik, M. I. Schlesinger, *Там же*, **73**, 4585 (1951).
31. A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, *Там же*, **69**, 1199 (1947).
32. J. Kollonitsch, G. Fuchs, *Nature*, **17b**, 181 (1955).
33. J. Kollonitsch, G. Fuchs, *Венг. пат.*, 143422 (1957) РЖХим., **1960**, 35015.
34. H. Nöth, H. Suchy, *J. Organomet. Chem.*, **5**, 197 (1966).
35. S. Smit, R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1452 (1950).
- 36^a. E. C. Kerr, N. C. Hallet, H. L. Johnston, *Ohio State Univ., Tech. Rept. 10, Contr. 6 ONR-225*, 1952.

37. R. M. Rullon, L. S. Haslop, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5491 (1951).
38. S. S. Wise, C. A., **67**, 155271 (1967).
39. В. В. Волков, О. И. Папиро, Ж. неорг. химии, **11**, 1476 (1966).
- 40^a. H. I. Schlesinger, Univ. Chicago, N. Contr. 1739—9820, Fin. Rept., 1944—1945.
- 41^a. R. S. Brokaw, Princeton Univ., Techn. Memo PR-9, 1948.
- 42^a. H. I. Schlesinger, см.⁴⁰.
43. R. A. Ogg; J. D. Reu, Disc. Faraday Soc., **215**, 238 (1955).
44. C. P. Maylberg, J. C. Larrabee, Inorg. Chem., **2**, 855 (1963).
- 45^a. R. S. Brokaw, Princeton Univ. Techn. Memo PR-126, 1949.
46. R. S. Brokaw, R. N. Pease, J. Am. Soc., **74**, 1590 (1952).
- 47^a. H. I. Schlesinger, Off. Nav. Res., 72—329 t. 03, Fin. Rept., 1952.
48. M. Kilpatrick, J. Boker, C. Mikinney, J. Phys. Chem., **57**, 385 (1953).
49. E. J. Badin, R. S. Hunter, W. Pease, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2950 (1942).
50. A. E. Fletcher, B. H. Foster, D. M. Steight, Ind. Eng. Chem., **51**, 1383 (1953).
51. R. S. Brokaw, E. J. Badin, R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1793 (1950).
52. J. Y. Beach, S. H. Bauer, Там же, **62**, 3440 (1940).
53. H. C. Longuet-Higgins, J. Am. Soc., **1946**, 139.
54. S. H. Bauer, J. Chem. Soc., **1950**, 622.
55. W. C. Price H. C. Higgins, R. Rice, T. F. Young, J. Chem. Phys., **17**, 217 (1949).
56. W. C. Price, Там же, **17**, 1044 (1949).
57. A. R. Emery, R. C. Taylor, Spectrochim. acta, **16**, 1455 (1960).
58. A. Almeningen, G. Gundersen, A. Haaland, Acta chem. Scand., **22**, 328 (1968).
59. P. C. Maybury, J. E. Ahnell, Inorg. Chem., **6**, 1286 (1967).
60. К. Н. Семененко, О. В. Кравченко, Э. Б. Лобковский, Ж. структ. хим., **13**, 540 (1972).
61. W. L. Smit, J. M. Mills, J. Chem. Phys., **41**, 1479 (1964).
62. У. Липском, У. Эберхардт, Б. Крофорд, Усп. химии, **25**, 1249 (1956).
63. J. Silbiger, S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **68**, 312 (1946).
64. A. Almenningen, G. Gundersen, A. Haaland, Chem. Comm., **1969**, 557.
65. J. W. Niler, J. McNabb, Там же, **1969**, 134.
66. L. J. Bellamy, W. Gerrard, M. F. Lappert, R. L. Williams, J. Chem. Soc., **1958**, 2412.
67. T. H. Cook, G. L. Morgan, A. J. Am. Chem. Soc., **92**, 6493 (1970).
68. I. Stosik, Acta Cryst., **1**, 151 (1952).
69. D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., **93**, 2322 (1971).
70. P. H. Bird, M. P. Churchill, Chem. Comm., **1967**, 403.
71. В. П. Спиридовон, Г. И. Мамаева, Ж. структ. химии, **10**, 133 (1969).
72. V. Plato, K. Heldberg, Inorg. Chem., **10**, 590 (1971).
73. В. В. Волков, Е. В. Соболев, З. А. Гранкина, И. С. Калинина, Ж. неорг. химии, **13**, 659 (1968).
74. В. В. Волков, Е. В. Соболев, Е. Е. Заев, О. Н. Шапиро, Ж. структ. химии, **8**, 461 (1967).
75. B. D. Jams, R. K. Nada, M. G. Wallbridge, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 183.
76. R. K. Nada, M. G. H. Wallbridge, Inorg. Chem., **3**, 1798 (1964).
77. H. Nöth, R. Hartmann, Chem. Ber., **43**, 2238 (1960).
78. J. M. Davidson, Chem. a. Ind., **1964**, 2021.
79. N. F. Gurtis, J. Chem. Soc., **1965**, 924.
80. R. A. Kovar, G. L. Morgan, Inorg. Chem., **8**, 1089 (1969).
81. T. H. Cook, G. L. Morgan, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6487 (1970).
82. R. S. Brokaw, R. N. Peas, Там же, **72**, 3234 (1950).
83. R. S. Brokaw, R. N. Peas, Там же, **72**, 5263 (1950).
84. W. V. Hough, Ам. пат., 3238012 (1966); РЖХим., **1967**, 6Л97П.
85. A. R. Holliday, W. Jeffers, J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 134 (1958).
86. N. G. Goodspeed, R. T. Sanderson, Там же, **2**, 266 (1958).
87. E. Wiberg, H. Neumeier, Англ. пат., 840—572 (1958); C. A., **56**, 43666 (1962).
88. E. Wiberg, H. Neumeier, Пат. ФРГ, 1080527 (1960); C. A., **55**, 21504b (1961).
89. E. Wiberg, G. N. Schrauzer, Diss. Univ. München, 1956.
90. E. C. Ashby, W. E. Foster, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3248 (1966).
91. M. Ehemann, H. Nöth, N. Dabies, M. G. H. Wallbridge, Chem. Comm., **1968**, 862.
92. Л. В. Титов, Е. Р. Еремин, Л. Гаврилова, В. Я. Россоловский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 180.
93. H. Nöth, M. Ehemann, Chem. Comm., **1967**, 685.
94. К. Н. Семененко, О. В. Кравченко, С. П. Шилкин, В. Б. Полякова, ДАН, **201**, 1372 (1971).
95. К. Н. Семененко, О. В. Кравченко, Ж. неорг. химии, **17**, 2085 (1972).

96. J. Kollonitsch, Nature, **189**, 1006 (1961).
97. В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Г. И. Багрянцев, Ж. неорг. химии, **15**, 1941 (1970).
98. В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Г. И. Багрянцев, Там же, **16**, 233 (1971).
99. В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Г. И. Багрянцев, Изв. СО АН СССР, сер. хим., **B5**, 145 (1969).
100. J. C. Faurooux, S. J. Teichner, Bull. soc. chim. France, **12**, 74 (1968).
101. R. Taylor, US Rept. Com., Off. Tech. Sew. Rapp. AD256 8873, 1961.
102. J. Plesec, S. Nermanek, V. Gregor, J. Vit, Чехосл. пат. 0116101 (1965); РЖХим., **1967**, 21Л163.
103. L. Banford, G. E. Coates, J. Chem. Soc., **1961**, 5591.
104. L. Banford, G. E. Coates, Там же, **1966**, 274.
105. L. Lamoria, P. F. Reigler, Ам. пат., 3346348 (1967); РЖХим., **1963**, 4Л99.
106. P. H. Bird, M. G. H. Wallbridge, Chem. Commun., **1965**, 291.
107. J. K. Ruff, Inorg. Chem., **2**, 515 (1963).
108. J. K. Ruff, Adv. Chem. Soc., **42**, 139 (1964).
109. B. Armer, H. Schmidbauer, Chem. Ber., **101**, 2252 (1968).
110. N. Dabies, P. H. Bird, M. G. H. Wallbridge, J. Chem. Soc., **1968**, 2269.
111. N. A. Bailey, P. H. Bird, M. G. H. Wallbridge, Inorg. Chem., **7**, 1575 (1968).
112. N. A. Bailey, P. H. Bird, M. G. H. Wallbridge, Chem. Comm., **1965**, 438.
113. N. A. Bailey, P. H. Bird, M. G. H. Wallbridge, Там же, **1966**, 286.
114. C. W. Heitsch, C. E. Nordman, R. W. Parry, Inorg. Chem., **2**, 508 (1963).

МГУ, кафедра неорганической химии

^a Цит. по книге: R. M. Adams, A. R. Sindle, Boron, Met.-Boron Compounds and Boranes, N. Y., 1964.

^б Цит. по: H. Nöth, Angew. Chem., **73**, 37 (1961).

^в Цит. по: J. C. Faurooux, S. T. Teichner, Bull. soc. chim. France, **12**, 74 (1968).