



У. М. Мирсаидов

БОРОГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ

Душанбе

Академия наук Республики Таджикистан
Агентство по ядерной и радиационной
безопасности
Институт химии им. В.И.Никитина

У.М.Мирсаидов

Борогидриды металлов

Издательство «Дониш»
Душанбе – 2004

УДК

Мирсаидов У.М. Борогидриды металлов. - Душанбе: Дониш, 2004 г., 142 с.

В монографии систематизированы материалы, опубликованные по борогидридам металлов. Особое внимание уделено исследованиям по синтезу и свойствам борогидридов редкоземельных металлов, которые проводились под руководством автора.

Рассмотрены основные типы химических реакций, присущих борогидридам металлов, структурные принципы, лежащие в основе их молекулярных и кристаллических структур.

Книга предназначена для научных работников и инженеров-химиков, а также для аспирантов и студентов вузов.

Рецензент - к.х.н. Хикматов М.

U.M.Mirsaidov, Borohydrides of metals. – Dushanbe, Publishing House “Donish”, 2004, 142 pages

Publications on borohydrides of metals are systemized in the monograph. Special attention is paid to investigation in the field of synthesis and properties of borohydrides of rare-earth metals, which were carried out under author's supervision.

The monograph reviews the basic types of chemical reactions, which are inherent to borohydrides of metals, and structural principles account for their molecular and crystallic structures.

The book is oriented for researches, chemical engineers, students and post-graduate students.

Reviewer – M. Khikmatov, PhD on Chemistry

ВВЕДЕНИЕ

Химия комплексных гидридных соединений бора - одна из наиболее интересных и перспективных с познавательной и практической точек зрения областей современной неорганической химии.

Борогидриды весьма реакционноспособны и являются эффективными водородоносителями (борогидрид лития, например, содержит 18% гидридного водорода). Они используются как источники водорода, активные восстановители и катализаторы в процессах полимеризации, превращения функциональных групп органических соединений, получения полупроводников и пленочных покрытий. Значительная энергоемкость обуславливает возможность применения борогидридов легких металлов в качестве компонентов твердого ракетного топлива. Будучи носителями BH_4 -группы, борогидриды применяются для получения борводородов, карборанов, соединений, содержащих полигидридоборатные и полиэдрические гидридные анионы, а также для легирования бором металлических поверхностей. Борогидриды щелочных металлов стали основными реагентами в химии и анализе, и в настоящее время получение борогидрида лития и натрия освоено в производственных масштабах.

Многообразие валентных возможностей переходных металлов и водорода, а также наблюдаемое разнообразие типов химической связи BH_4 обуславливает и значительный теоретический интерес к комплексным гидридным соединениям бора.

К настоящему времени из ряда гидридных борных комплексов достаточно хорошо изучены лишь солеобразные борогидриды щелочных металлов. Разработаны эффективные методы синтеза этих

соединений. Значительно в меньшей степени изучены борогидриды переходных металлов, что обусловлено трудностями получения и исследования этих чрезвычайно реакционноспособных и часто летучих соединений, которые бурно взаимодействуют с кислородом и влагой воздуха и отличаются относительно невысокой термической стабильностью.

Химия борогидридов переходных металлов, сравнительно с непереходными, значительно богаче и шире. Это обусловлено двойственной функцией и различной геометрией связей BH_4 -группы с атомом-комплексообразователем. BH_4 -группа может быть концевой и мостиковой – H_2BH_2 , с моно-, би- и тридентатным способом связи, а также близкой по строению и свойствам к аналогичной группе в молекуле диборана.

Общепринятые методы синтеза борогидридов щелочных металлов во многих случаях непригодны для синтезов борогидридов переходных металлов или не позволяют получить их в достаточно чистом состоянии. Обычно большие затруднения встречаются при извлечении этих соединений из реакционной массы и очистке.

Значительный вклад в экспериментальную химию борогидридов металлов внесли советские химики В.И.Михеева, К.Н.Семенов, В.В.Волков и др.

В настоящей монографии поставлена задача суммирования и обобщения наиболее значительных достижений по способам получения и идентификации борогидридов металлов с привлечением современных физико-химических методов анализа и выявлением закономерностей изменения свойств этих соединений по d- и f-рядам.

Автор приносит искреннюю благодарность Т.Н. Дымовой, С.И.Бакун, А.Б.Бадалову, А.Рахимовой,

А.Курбонбекову, Т.Х.Алихановой, М.Хикматову, Х.Алиеву и другим участникам работ по борогидридам металлов за большой труд и помощь, оказанную при написании этой книги.

Автор с благодарностью примет все замечания, пожелания и советы по содержанию данной книги.

ГЛАВА I. БОРОГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ

1.1. Некоторые общие свойства борогидридов металлов

Образование ионов и групп ЭН_4^- ($\text{Э}=\text{Al}, \text{B}$) можно рассматривать в соответствии с кислотно-основной гипотезой Льюиса, как реакцию между кислотой – акцептором электронов ЭН_3 и основанием – гидрид-ионом H^- , который является донором пары электронов /1/.

С точки зрения квантовой химии в группе ВН_4 образуется 4 SP^3 -гибридных связей, имеющих тетраэдрическое расположение вокруг центрального атома, подобно связям в ионе аммония или молекуле метана. Водородные атомы в комплексном гидрид-ионе поляризованы отрицательно, чем обуславливаются сильные восстановительные свойства этого иона /2/. Комплексный анион ВН_4^- несет отрицательный заряд при равноценности в целом всех связей В-Н /1/. Атомы водорода расположены вокруг атома бора тетраэдрически, что согласуется с инфракрасными спектрами, спектрами комбинационного рассеяния /3-9/ и ядерного магнитного резонанса.

По своим физико-химическим свойствам все известные борогидриды элементов делятся на два обширных класса: ионные и ковалентные. Такое деление обусловлено специфичностью свойств ВН_4^- -группы и, прежде всего, ее поляризуемостью /10, 14/.

Длина связей В-Н в ВН_4^- -анионе составляет $1,255 \pm 0,02 \text{ \AA}$ /11/. Ионный радиус ВН_4^- -аниона $2,03 \text{ \AA}$ и $2,02 \text{ \AA}$ /12/, а его поляризуемость $3,94 \text{ \AA}$ /13/ немного меньше поляризуемости бромид-иона Br^- $4,17 \text{ \AA}$ /16/.

С использованием одноцентрового метода была вычислена степень плотности сферической волновой

функции BH_4^- -иона для различных значений длины связи. Эта волновая функция была использована для оценки значений энергии связи, силовой константы, плотности электронного заряда, мультиплетного момента, диамагнитной восприимчивости, поляризуемости /15/.

Штокмайером и сотр. /13/ на основе изучения термодинамических свойств борогидридов щелочных металлов было показано, что по некоторым свойствам BH_4^- -ион можно рассматривать как псевдогалогенид-ион. По Штокмайеру с сотр. /13/, многие свойства ионов с хорошим приближением можно трактовать как функцию лишь одного параметра – ионного радиуса. В этом как раз и проявляется аналогия между BH_4^- -ионом и галогенид-ионами. Одновременно BH_4^- -ион является как бы антиподом изоэлектронного с ним положительного иона аммония NH_4^+ , во многом также напоминающего ионы щелочных металлов.

Если принять во внимание некоторую аналогию заполнения октета у метана и инертных газов, то видим, что в середине второго и третьего периода Периодической системы Д.И. Менделеева на примере рядов BH_4^- , CH_4 , NH_4^+ , AlH_4^- , SiH_4 , PH_4^+ наблюдается чередование свойств галогенид-ионов, инертных газов и ионов щелочных металлов. Эта внутрипериодическая закономерность изменения свойств по рядам впервые замечена в 1925 году Г.А.Валем /16/ на примере BF_4^- , CH_4 , NH_4^+ . Последующее открытие BH_4^- и AlH_4^- ионов еще больше углубляет и расширяет эту закономерность.

а). Ионные борогидриды. К типично ионным соединениям относятся борогидриды ряда щелочных металлов. Свойства и реакции этих соединений к настоящему времени детально изучены /18-21/.

Важным выводом ИК-спектрального исследования кристаллических борогидридов щелочных

металлов является заключение о тетраэдрическом строении борогидрид-иона /3, 15, 16, 22-24/. Диффракция нейтронов, выполненная на борогидриде калия, подтверждает тетраэдрическую стереохимию борогидрид-иона. В настоящем обзоре ионные борогидриды в деталях не рассматриваются.

б). Ковалентные борогидриды. Борогидриды большинства металлов и, прежде всего, d-переходных и редкоземельных образуют обширный класс ковалентных борогидридов. Типичными представителями этих соединений, которые могут быть выбраны в качестве модельных, являются борогидриды алюминия, бериллия, циркония и гафния.

Особенностью ковалентных борогидридов является наличие в их молекулах мостиковых М-Н-В связей /21, 26/. Связь в этих соединениях может осуществляться через мостиковые атомы водорода с моно-, би- и тридентатной координацией (рис. 1).

Диборан. Прототипом мостиковой В-Н-В связи является связь, осуществляемая в электроннодефицитной молекуле диборана (рис. 2.) /26/. Его структура установлена методом дифракции электронов и лучей Рентгена на газообразных и кристаллических образцах /27, 28/. В диборане связь двух групп бора BH_3 осуществляется с помощью двух-, трехцентровых водородных мостиков, образуемых атомом водорода и обеими атомами бора. Оставшиеся четыре концевых атома водорода образуют с атомами бора ковалентные связи и не вносят доли в водородную связь, длина связи В-Н_к составляет 1,19Å. Расстояние В-В равно 1,77Å. Угол, образуемый концевыми атомами водорода с атомами бора, равен 121,5°. Энергия мостиковой трехцентровой связи по расчетным данным значительна и составляет 105,42 ккал/моль /29/.

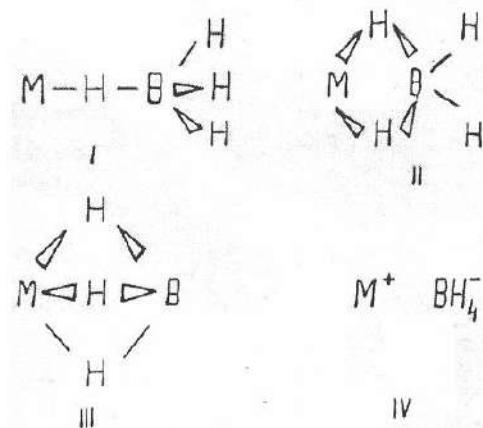


Рис. I Типы координации BH₄-группы в борогидридах.

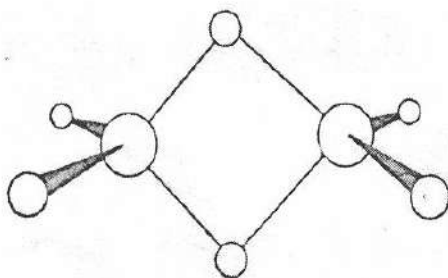


Рис. 2 Структура диборана B₂H₆

Борогидриды алюминия $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$.

Как найдено из данных дифракции электронов на газообразном образце /30/, в молекуле борогидрида алюминия $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ (рис. 3) в качестве фрагмента сохраняется структура диборана с двойными мостиковыми связями. В центре плоского треугольника, образуемого тремя атомами бора, расположен атом алюминия, соединенный с каждым из атомов бора двумя мостиковыми водородными связями. Каждый атом бора соединен, кроме того, с двумя концевыми атомами водорода. Таким образом, каждый атом бора окружен четырьмя атомами водорода. Шесть мостиковых атомов водорода образуют тригональную призму. Длины связей и углы в молекуле борогидрида алюминия составляют:

$\text{Al}-\text{B}=2,14\text{\AA}$; $\text{Al}-\text{H}_m=1,80\text{\AA}$; $\text{B}-\text{H}=1,28\text{\AA}$; $\text{B}-\text{H}_k=1,20\text{\AA}$; $\text{H}_m-\text{Al}-\text{H}_m=73^\circ$; $\text{H}_k-\text{B}-\text{H}_k=116^\circ$; $\text{H}_m-\text{B}-\text{H}_m=114^\circ$.

Авторами /31/ выполнен рентгеноструктурный анализ моноаммиаката борогидрида алюминия $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NH}_3$. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии. Для $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NH}_3$: $a=11,20$; $c=12,00\text{\AA}$; $\beta=100,9^\circ$, пространственная группа $\text{P}_{2/n}$. Атом алюминия окружен шестью мостиковыми атомами водорода и атомами азота, которые образуют искаженную пентагональную бипирамиду.

Несмотря на то, что свойства и строение комплексных соединений $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{L}$ /32, 33/ изучены довольно полно, в литературе мало данных относительно их термодинамических характеристик. В работе /34/ приводятся только результаты определения стандартной энтальпии образования комплексов $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{L}'$, где $\text{L}' = \text{NH}_2\text{CH}_3$, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Борогидрид бериллия – $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$.

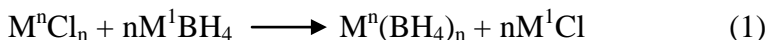
В борогидриде бериллия путем дифракции электронов в газовой фазе обнаружена мостиковая связь иного типа.

В этой структуре фрагмент BeH_2 координирован искаженной молекулой диборана /26/. Атом бериллия и 2 атома бора располагаются в вершинах примерно правильного треугольника (рис.4.). Рентгеновское исследование твердого $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ установило, что вещество представляет собой винтовой полимер с расстоянием $\text{B-B}=1,99\text{\AA}$ /34/.

1.2. Борогидриды d-элементов

Исторически первым способом получения борогидридов переходных металлов является реакция их алкильных соединений или алкоксидов с дибораном /2/. Однако все способы получения борогидридов металлов, использующие диборан, имеют общий недостаток: реакция не доходит до конца, что приводит к загрязнению получаемого борогидрида продуктами неполного замещения. Кроме того, оперирование с дибораном небезопасно по причине его высокой токсичности и взрываемости в смеси с воздухом. Использование диборана представляет также неудобства из-за его летучести и низкой температуры сжижения ($T_{\text{кип.}}=-92^\circ\text{C}$).

Наиболее удобным и общим методом получения борогидридов переходных металлов является реакция обмена их галогенидов с борогидридами алюминия или борогидридами щелочных металлов. Важным фактором в таком процессе является подбор растворителя:



Действительно, осуществление реакции определяется отношениями растворимости реагентов и продуктов, а также донорной силой растворителя. Высокая донорная сила способствует взаимодействию, однако приводит к

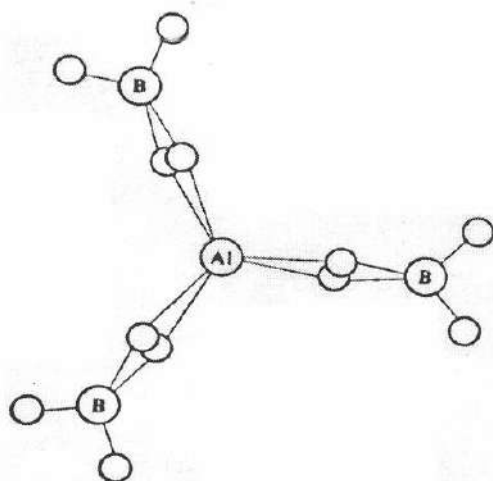


Рис 3 Структура борогидрида алюминия

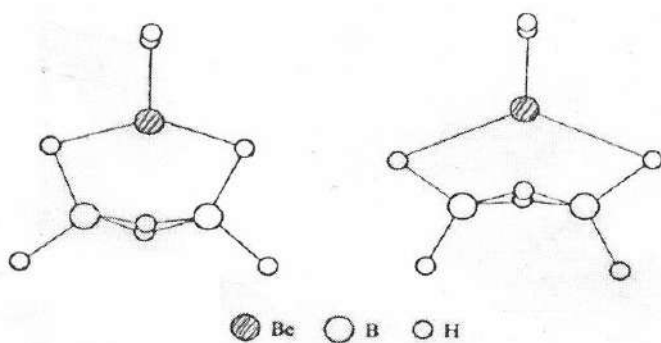


Рис 4 Структура борогидрида бериллия

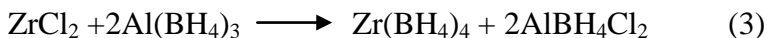
получению сольватированных борогидридов, поскольку атомы или ионы металлов ведут себя как кислоты. Превращения по уравнению (1) требуют избытка реагента MBH_4 /36/, например:



В отсутствии избытка борогидрида щелочного металла получают продукты лишь частичного замещения $\text{M}^n(\text{BH}_4)_{n-x}\text{Cl}_x$. Для ряда металлов получены борогидриды со смешанными лигандами, например $\text{M}^n(\text{BH}_4)_{n-x}\text{L}_x$, где L – галоид, циклопентадиенил, фосфорорганический остаток и др. Как правило, лиганд L оказывает стабилизирующее действие, также как и координированные молекулы растворителя.

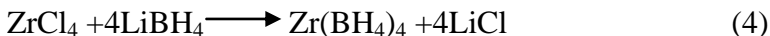
Ниже рассмотрены способы получения и свойства борогидридов некоторых d-элементов, являющихся типично ковалентными соединениями.

Борогидрид циркония получают по реакции борогидрида алюминия с фторцирконатом калия /36/. С тетрахлоридом циркония борогидрид алюминия также образует $\text{Zr}(\text{BH}_4)_3$ /37/



Однако полученную смесь продуктов трудно разделить. С фторидом циркония реакция не идет. Образцы $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ получены также обменной реакцией хлорида циркония и борогидрида щелочного металла с последующей отгонкой $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ в вакууме и фракционной конденсацией пара в охлаждаемых ловушках /37/.

Детально исследован процесс синтеза борогидрида циркония в отсутствии растворителя по реакции:



Установлены оптимальные параметры образования продукта и влияние различных факторов на выход $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ /46/.

Для ИК-спектров газообразного борогидрида циркония характерны три группы полос: в области 1200 см^{-1} (область деформационных колебаний BH_2), в области $2100\text{-}2600 \text{ см}^{-1}$ (область валентных колебаний В-Н). Полосы отнесены к колебаниям мостиковых ($2100\text{-}2210$) и концевых ($2400\text{-}2600 \text{ см}^{-1}$) атомов водорода /47, 48/. В ИК-спектрах растворов $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ в различных растворителях также выявлены две системы полос $2100\text{-}2200$ и $2400\text{-}2600 \text{ см}^{-1}$, относящихся к колебаниям «мостиковых» и «концевых» атомов водорода /47, 48/.

Дифракцией электронов и лучами Рентгена /49/ в газовой фазе установлено, что молекула борогидрида циркония представляет собой тетраэдр, образованный тридентатными BH_4 -группами (рис. 5). Атом циркония находится в окружении 12 мостиковых атомов водорода, либо в форме икосаэдра, либо в кубо-октаэдрической форме.

Методами низкотемпературного ДТА в сочетании с ИК-спектроскопией исследованы бинарные системы борогидрида циркония с циклогексаном, бензолом, толуолом, диоксаном и ТГФ. Фазовые диаграммы для бинарных систем $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ с неполярными и малополярными растворителями – простые эвтектические /50/ (рис. 6 - 8).

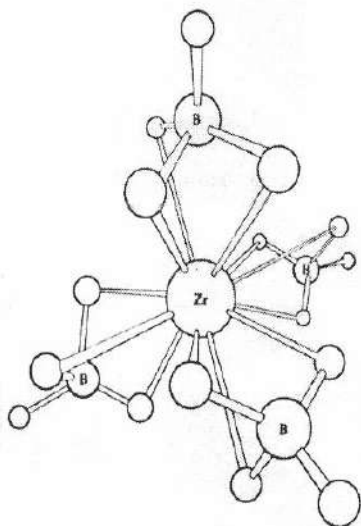


Рис 5 Структура борогидрида циркония.

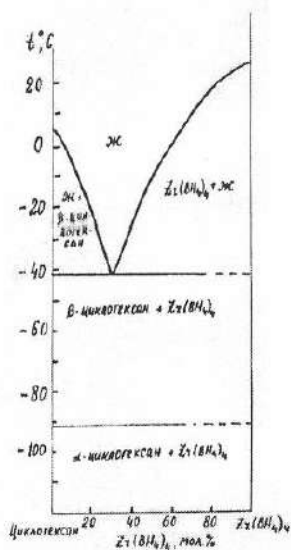


Рис 6 Система $Zr(BH_4)_4$ - циклогексан.

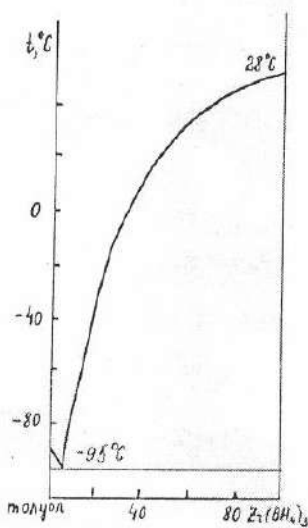


Рис.7. Система $Zr(BH_4)_4$ -толуол.

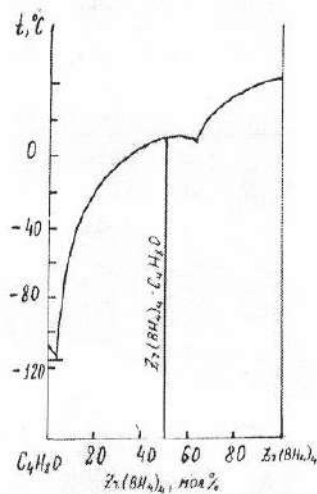
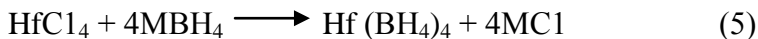


Рис.8. Система $Zr(BH_4)_4$ -ТГФ.

Борогидрид серебра. Имеются указания о получении AgBH_4 взаимодействием борогидридов щелочных металлов с перхлоратом серебра в эфирном растворе при низких температурах /2, 19, 37/. Аммиакат борогидрида серебра $\text{AgBH}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ получается по обменной реакции между NaBH_4 и окисью серебра в водном аммиаке при -42°C /19, 37/.

При реакции борогидрида кальция с хлористым серебром и метилдифенилфосфином в тетрагидрофуране удалось получить борогидрид трис(метилфенилфосфин) серебра – $(\text{PPh}_2\text{Me})_3\text{AgBH}_4$, который по данным ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа содержит монодентатную группу BH_4 с нелинейным водородным мостиком /56/.

Борогидрид гафния. $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ получен при взаимодействии фторгафната – HfF_4 с борогидридом натрия при обычной температуре /36/. Тетрахлорид гафния реагирует с борогидридами щелочных металлов по реакции:



Из продуктов реакции борогидрид гафния выделен отгонкой в вакууме и фракционной конденсацией в охлажденных ловушках. Соединение представляет собой хорошо образованные кристаллы с температурой плавления 29°C , температурой кипения 118°C /36/ (рис. 10).

В работах /47-49/ на основе анализа ИК-спектров борогидрида и бородейтерита Zr и гафния предположена тридентатная связь борогидридных групп. Замечательной, характерной чертой спектров КР являются сильно поляризованные пучки КР около 500 см^{-1} , относящиеся к пульсирующей модели HfBH_4 .

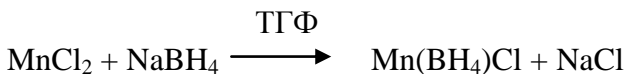
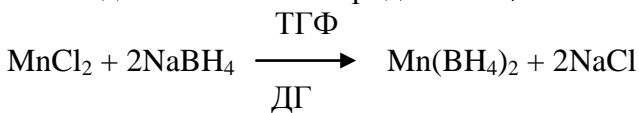
При изучении ЯМР-спектров твердых борогидридов циркония и гафния идентифицировано два внутримолекулярных движущих процесса. Однако проявления различий мостиковых- и концевых атомов водорода не обнаружено /19,37/.

Структура борогидрида гафния аналогична структуре борогидрида циркония /19,37/. Борогидридная группа связана тридентатно и атомы бора образуют завершённый тетраэдр вокруг центрального атома гафния (рис. 9).

Методом дифференциально-термического анализа изучена бинарная система борогидрид гафния-бензол, которая имеет эвтектику с содержанием 75 моль% бензола и температурой плавления -28°C (рис. 10) /19,37/.

Состав индивидуальных борогидридов и гидридных соединений со смешанными лигандами d-переходных металлов приведены в табл. 1.

Борогидрид марганца (II) $\text{Mn}(\text{BH}_4)_2$ получен взаимодействием его хлорида NaBH_4 в ТГФ и диглиме:



Светло-желтые кристаллические продукты: $\text{Mn}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{ТГФ}$ ($n=0,5 \div 5$), $\text{Mn}(\text{BH}_4)\text{Cl} \cdot 2\text{ТГФ}$, $\text{Mn}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{ДГ}$ идентифицировали по элементному анализу и ИК-спектрам /104/.

В ИК-спектре ТГФ раствора и твердого комплекса, снятом в вазелиновом масле, проявляются

Таблица 1

Индивидуальные борогидриды и соединения со смешанными лигандами d-переходных металлов

3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Ti (BH ₄) ₃ /36,39/	V(BH ₄) ₃ /2,43/	Cr (BH ₄) ₃ /2,39/	Mn (BH ₄) ₂ /2/	Fe (BH ₄) ₃ /2,40/	Co (NH ₃) ₆ (BH ₄) ₃ /4,42/	Ni (NH ₃) ₆ (BH ₄) ₂ /44/	(R ₃ P)Cu BH ₄ /45/
4d	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	
	Zr(BH ₄) ₄ /36,46/	Cp ₂ NB (BH ₄) ₂ /50/	Cp ₂ MO (BH ₄) ₂ /52/	CpRu(PR ₃) ₂ BH ₄ /53/	Rh CoBH ₄ L ₂ /56/	R ₃ PPdHBH ₄ /55/	AgBH ₄ (PPh ₂ Me) ₃ /56/	
5d	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	Hf(BH ₄) ₄ /36/	Известен в растворе ДМЭ /53/	Известен в растворе ДМЭ /40/	Известен в растворе ДМЭ /40/	-	IrBH ₄ CoL ₂ /54/	-	Существует при – 120 ⁰ С/19/

характерные полосы поглощения концевых В-Н связей BH_4^- -группы с максимумом при 2355 см^{-1} и две узкие полосы, характерные для мостиковых М-Р-В связей BH_4^- с максимумами при 2220, 2110 см^{-1} . Политерма растворимости $\text{Mn}(\text{BH}_4)_2$ – ТГФ показывает на кристаллизацию пентасольвата $\text{Mn}(\text{BH}_4)_2 \cdot 5\text{ТГФ}$, который при 5°C инконгруэнтно плавится и переходит в трисольват $\text{Mn}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3\text{ТГФ}$ /105/.

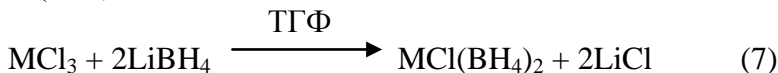
1.3.Борогидриды редкоземельных металлов

Борогидриды РЗМ были получены при действии избытка диборана на алкоголяты лантаноидов в среде ТГФ /57/:



В среде диэтилового эфира реакцию осуществить не удалось. Из послереакционного раствора борогидриды РЗМ осаждают в виде сольватов $\text{M}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$. Полученные этим способом борогидриды содержат примеси продуктов неполного замещения, так как реакция (44) практически не доходит до конца. Термовакuumная сушка не привела к десольватации и выделению чистых $\text{M}(\text{BH}_4)_3$. Выше 200°C соединения разлагаются с разрушением гидридных связей.

Второй способ получения борогидридов РЗМ основан на обменной реакции хлоридов РЗМ с LiBH_4 в среде ТГФ. Этот способ сложен и первоначально приводит к образованию хлорборогидридов $\text{M}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}_n$ /57-61/:



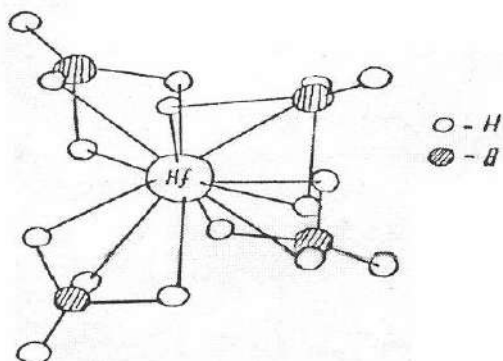


Рис. 9. Структура борогидрида гафния.

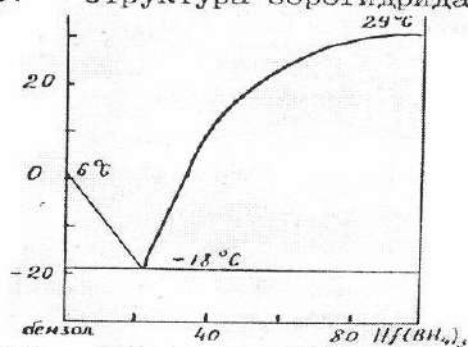


Рис. 10. Система $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ - бензол.

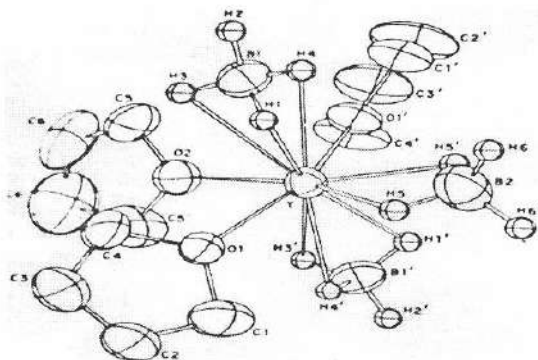


Рис. 11. Структура $\text{Y}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{THF}$

В результате термического разложения хлорборогидридов удается получить триборогидриды некоторых РЗМ. Синтез хлорборогидридов РЗМ путем обмена /45/ сильно осложнен, в связи с значительной растворимостью LiCl в ТГФ. Для удаления LiCl послереакционный ТГФ-раствор подвергают глубокому упариванию с одновременным добавлением бензола. При этом, в связи с уменьшением растворимости при нагревании, основная масса LiCl осаждается и ее отфильтровывают. Из сильно упаренного раствора хлорборогидрид высаливают эфиром, промывают и сушат. Продукт несвободен от LiCl , примесь которого можно существенно уменьшить путем повторения описанных операций.

Установлена способность хлорборогидридов РЗМ к превращению при нагревании в оранжево-желтые хлорборогидриды /62/ состава $\text{MCl}(\text{BH}_4)_2$, где $\text{M}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tm}$. Имеются также сведения, что хлорборогидриды Yb , Dy , Ho и Er при нагревании в интервале $120-160^\circ\text{C}$ генерируют борогидриды $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ в виде маслянистых трудно кристаллизуемых соединений, причем тенденция к образованию таких соединений возрастает с увеличением атомного веса РЗМ. Борогидриды получены с низким выходом: для $\text{Dy}=3\%$, $\text{Ho}=36\%$, $\text{Er}=37,5\%$ /60/.

По характеру термического разложения хлорборогидриды РЗМ можно разделить на две группы. Первую группу составляют соединения $\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$. Они разлагаются в области $170-190^\circ\text{C}$ с образованием хлоридборингидридов $\text{MCl}(\text{BH}_4)_2$. Ко второй группе принадлежат соединения Y , Ho , Er и Dy , которые в интервале $120-160^\circ\text{C}$ дают летучие триборогидриды.

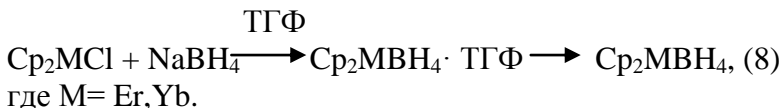
Борогидрид скандия был впервые получен обменной реакцией хлорида скандия с борогидридом лития в ТГФ /63/:



Раствор был полностью отогнан в сублиматоре. Состав выделенного продукта, по мнению авторов, вероятнее всего, соответствует формуле $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{ТГФ}$. Таким же способом получены бистетрагидрофуранаты борогидридов скандия и иттрия /64, 66/.

К.Н. Семененко и сотр. /65/ впервые синтезировали аммиакаты борогидридов лантана, иттрия и скандия взаимодействием аммиака с ТГФ-растворами борогидридов РЗМ.

Циклопентадиенал- и инденил-борогидриды РЗМ состава Cr_3CeBH_4 (инденил) $_2$ $\text{Ce}(\text{BH}_4)_2$ получены по реакции соответствующих хлоридов церия Cr_3CeCl и (инденил) $_2\text{CeCl}_2$ с избытком NaBH_4 при кипячении в ТГФ. Восстановления BH_4 -группы в присутствии четырехвалентного церия при этом не отмечено. Рассматриваемые борогидриды с органическими лигандами выделены в виде твердых нелетучих веществ, устойчивых в инертной атмосфере при обычной температуре. По реакции Cr_2MCl и NaBH_4 в ТГФ получены также комплексные борогидриды лантаноидов состава Cr_2MBH_4 ($\text{M}=\text{Er}, \text{Yb}$); $\text{Cr}_2\text{MBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$ ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Er}, \text{Yb}$):



Соединения эрбия и иттербия легко поддаются десольватации при нагревании. Однако попытки

удалить ТГФ из соединения самария привели к его деструкции с образованием трициклопентадиенильного производного самария /68/. Взаимодействием борогидрида натрия с хлоридом РЗМ цериевой группы в диметоксане (ДМЭ) получены комплексы $\text{NaLn}(\text{BH}_4)_4 \cdot 4\text{ДМЭ}$ /74/.

В.Д.Махаев и др. нашли, что такие ДМЭ-комплексы скандия и иттрия растворимы в диэтиловом эфире. Нагреванием указанных веществ под давлением около 100 Па авторы получили летучие $\text{M}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{ДМЭ}$. Согласно структурному определению, в молекуле $\text{V}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{ДМЭ}$ имеются полимерные цепи, в которых фрагменты $(\text{BH}_4)_3$ сшиты мостиковыми BH_2 - группами.

Для циклопентадиенильных производных борогидридов РЗМ предполагают би- и тридентатную связь BH_4 -группы с центральным атомом металла. Так, из ИК-спектров следует, что в $\text{Cr}_2\text{SmBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$ борогидридный лиганд связан с атомами самария тридентатно /68/; в соответствующих соединениях эрбия и иттербия связь BH_4 -группы, по-видимому, является бидентатной. Это согласуется с ростом ионного радиуса центрального атома металла при переходе от Yb и Er к Sm, а также с трудностью десольватации $\text{Cr}_2\text{SmBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$.

На основании спектральных данных для несольватированных бис-(циклопентадиенил) борогидридов лантаноидов предложена полимерная структура, в которой BH_4 -группа является мостиковой между ионами лантаноида, подобно тому, как это известно для CH_3ZnBH_4 .

Для оптических спектров борогидридов эрбия, иттрия, лантана /70/ характерны синглет при 2450 см^{-1} и дублеты при 2186 и 2225 см^{-1} ; все три полосы довольно широкие. Это, очевидно, согласуется с ковалентным типом связи BH_4 -группы.

К.Н.Семененко и сотр. /64,71/ подробно изучили ИК- и ЯМР-спектры борогидридов скандия. Ранее спектры были получены в работе /63/. Спектры ЯМР $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{TГФ}$ указывают на эквивалентность борогидридных протонов и быстрый протонный обмен в пределах каждой группы /71/. При понижении температуры усредняется спин-спиновое взаимодействие протонов с ядрами бора и скандия вследствие квадрупольной релаксации этих ядер.

Выполнен также теоретический расчет спектров $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{TГФ}$ с учетом влияния квадрупольной релаксации ядер бора и скандия, определены энергия молекулярного вращения и константы квадрупольной связи бора и скандия /71/.

Изучены ИК-спектры аммиакатов борогидридов скандия, иттрия и лантана в области $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Показано, что это молекулярные структуры с тридентатной В-Н связью /65/.

В работе /72/ изучена молекулярная структура бистетрагидрофраната борогидрида скандия состава $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{TГФ}$. Кристаллы $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{TГФ}$ моноклинные; $a=7,305$, $b=9,171$, $c=23,080\text{ \AA}$, $d_{\text{выч.}}=1,01\text{ г/см}^3$. Рентгеноскопией монокристаллов установлена структура $\text{V}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$ /73/. Соединение кристаллизуется в орторомбической системе, 4 молекулы в элементарной ячейке. Параметры решетки $a=9,314$, $b=14,597$, $c=14,540\text{ \AA}$, симметрия C_{3v} . Три атома бора и три атома кислорода ТГФ расположены в углах искаженного октаэдра, в центре которого находится атом иттрия (рис. 11). Одна из BH_4 -групп бидентатна, а две другие тридентатны. Нормальное координационное число атомов иттрия 11. В тридентатной связи V-BH_4 , BH_4 -лиганд слегка отклонен от C_{3v} -симметрии так, что расстояния V-H неравноценны. Расстояния $\text{V-B}=2,68\text{ \AA}$, для

бидентатного BH_4 -лиганда является значительно большим, чем значение 2,58 Å, найденные для других двух тридентатных групп.

1.4. Синтез борогидридов редкоземельных металлов в среде органических растворителей

В работах [37, 75-78] борогидриды РЗМ получали взаимодействием галогенидов соответствующих металлов с борогидридом лития или натрия в среде пиридина, диэтилового эфира, ТГФ и диглима.

Опыты в среде пиридина. Пиридин был выбран в качестве растворителя, исходя из данных о сравнительно высокой растворимости в нем NaBH_4 (7-8 масс% при 0-20°C), заметной растворимости хлоридов лантаноидов и практической нерастворимости хлористого натрия. Данные о растворимости трех солей позволили предположить возможность осуществления обменной реакции: [75/



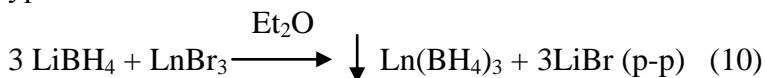
с образованием борогидрида РЗЭ.

Реакцию проводят при обычной температуре совмещением прозрачных пиридиновых растворов или, исходя из твердых MCl_3 и NaBH_4 [75/.

Опыты в среде диглима и эфира. Диглим был выбран для обменной реакции получения борогидридов лантаноидов, исходя из сравнительно высокой растворимости в нем NaBH_4 , заметной растворимости хлоридов лантаноидов и практической нерастворимости NaCl . При совмещении прозрачных ДГ-растворов MCl_3 и NaBH_4 наблюдают выпадение осадка смеси NaCl и

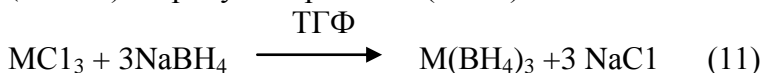
борогидрида лантаноида и так получены смеси трисдиглиматов борогидридов диспрозия и гольмия с NaCl /37, 79, 80/.

Реакцию MBr с LiBH₄ в среде диэтилового эфира проводят при комнатной температуре в соответствии с уравнением:



Смешивали раствор MBr₃ с прозрачным раствором LiBH₄. Мольное отношение реагентов MBr₃·LiBH₄ изменяли от 1:3 до 1:5, количество растворителя от 400 до 800 мл. Реакционную смесь перемешивали 0,5-1,0 час. Критерием окончания реакции служило отсутствие лантаноида в жидкой фазе. Отстоявшийся прозрачный раствор бромида лития отделяли от осадка декантацией. Осадок промывали несколько раз эфиром для удаления следов LiBr и сушили при 60-70⁰С в вакууме. Синтезированы Nd(BH₄)₃·2Et₂O и Er(BH₄)₃·2Et₂O.

Опыты в среде тетрагидрофурана (ТГФ). В химии борогидридов эффективным растворителем является ТГФ. Предварительно выполненные опыты взаимодействия MC₁₃ и NaBH₄ в ТГФ показали постепенное (за 15-30 часов) уменьшение содержания хлора и накопление борогидрида РЗМ в растворе. Отличительной особенностью взаимодействия является практическая нерастворимость одного из реагентов (NaBH₄) и продуктов реакции (NaCl) в ТГФ.

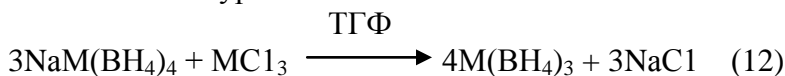


Условия и результаты опытов синтеза M(BH₄)₃ приведены в табл. 2. Обычно полученные растворы M(BH₄)₃ содержали примеси хлора и натрия. Практического исчезновения хлора в послереакционном

растворе удалось добиться при значительном увеличении избытка NaBH_4 . По-видимому, при небольшом избытке NaBH_4 и малой поверхности его контакта с раствором замещение хлора в хлориде РЗМ на борогидридный анион проходит не до конца и в конечном препарате имеются примеси галоидпроизводного $\text{M}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}$.

В интервале $20-65^\circ\text{C}$ отмечено некоторое ускорение обменного взаимодействия, что видно по убыли хлора в растворе при 20, 40, 40 и 65°C , полное удаление хлора из раствора не удается. Его остаточное содержание 0,05-0,1% (рис.12).

Присутствие натрия в послереакционном растворе указывает, по-видимому, на одновременное образование неустойчивых комплексов $\text{NaM}(\text{BH}_4)_4$. Природа явления перехода натрия в раствор рассмотрена ниже. Для удаления примесей натрия в отделенный от осадка раствор $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ добавляли расчетное количество ТГФ-раствора MCl_3 , в соответствии с уравнением:



При синтезе борогидридов Sc, La, Ce, Yb, Nd, Tm такой прием не позволил освободиться от примесей. NaBH_4 высаливали эфиром, и борогидрид РЗМ получали упариванием эфир-тетрагидрофуранового раствора. Надежное удаление примесей хлора и натрия было достигнуто путем повторной кристаллизации из ТГФ первично выделенных кристаллов $\text{M}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$.

Выделение борогидридов РЗМ из послереакционных ТГФ-растворов проводят путем кристаллизации при обычной температуре и отгонке растворителя в вакууме

Таблица 2

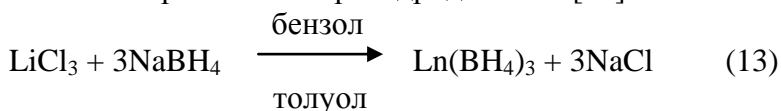
Условия и результаты типичных опытов получения борогидридов РЗМ в среде ТГФ

М	Исходные вещества			Вре мя син- теза	t ⁰ С синтеза	Выход продук -та	Анализ продукта, масс%				Атомное отношение			Состав продукта
	МCl ₃	NaBH ₄	Отношение MCl ₃ / NaBH ₄				М	В	Н	С	М	В	Н	
Sc	3,0	3,5	1:4,67	28	25	72,5	19,20	13,80	5,04	41,10	1	3,0	12,0	Sc(BH ₄) ₃ ·2ТГФ
Y	3,5	4,6	1:6,79	20	65	76,0	32,0	11,61	4,30	34,6	1	3,0	12,2	Y(BH ₄) ₃ ·2ТГФ
La	5,1	4,8	1:6,10	20	60	83,3	34,10	8,00	2,99	36,06	1	3,02	12,1	La(BH ₄) ₃ ·3ТГФ
Ce	5,0	5,6	1:6,30	32	40	90,0	34,20	7,98	2,98	35,95	1	2,98	12,0	Ce(BH ₄) ₃ ·3ТГФ
Pr	4,0	4,8	1:7,85	28	40	60,6	34,09	8,0	2,97	35,98	1	3,03	11,8	Pr(BH ₄) ₃ ·3ТГФ
Nd	4,7	4,0	1:5,64	28	25	78,6	42,6	9,75	3,63	28,86	1	3,0	12,1	Nd(BH ₄) ₃ ·2ТГФ
Gd	3,0	1,93	1:4,6	28	25	83,5	37,5	7,6	2,8	-	1	3,0	12,0	Gd(BH ₄) ₃ ·3ТГФ
Yb	5,0	3,21	1:4,6	18	65	80,7	37,0	7,6	2,6	-	1	3,04	11,9 6	Yb(BH ₄) ₃ ·3ТГФ
Dy	4,7	3,09	1:4,6	16	65	66,0	38,1	7,5	2,7	-	1	3,0	12,0	Dy(BH ₄) ₃ ·3ТГФ
Tm	6,0	5,52	1:5,8	26	40	77,3	46,8	9,0	3,3	30,7	1	2,99	12,3	Tm(BH ₄) ₃ ·3ТГФ
Lu	4,0	3,24	1:6,0	27	25	89,0	47,8	8,8	3,2	24,69	1	3,0	12,0	Lu(BH ₄) ₃ ·2ТГФ

или же при атмосферном давлении и температуре кипения раствора (65-66⁰С).

В обоих случаях выделены бис- и тристетрагидрофуранаты РЗМ, $M(BH_4)_3 \cdot 2ТГФ$ и $M(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$. Выделенные без нагревания сольваты представляют собой мелкие порошки; при кипячении – образуются хорошо сформированные кристаллы. Содержание бис- и тристетрагидрофуранатов борогидридов РЗМ в конечных продуктах составило 95-98% [79-80].

Опыты в среде бензола и толуола. Впервые установлено, что хлориды легких лантаноидов La, Ce, Pr, Nd способны реагировать с $NaBH_4$ и в среде ароматического растворителя с образованием несольватированных борогидридов РЗМ [79]



при достаточно интенсивном перемешивании и избытке $NaBH_4$ 10-15% протекает уже при 40⁰С и дает количественный выход борогидрида РЗМ.

Для осуществления взаимодействия служила планетарная мельница с объемом реакционной емкости 300 мл. В типичном опыте смесь 1,5-3,0 г $LnCl_3$, 0,7 – 2 г $NaBH_4$ и 150-200 мл толуола (бензола) перемешивали 30-60 минут при 40-70⁰С. Затем смесь разбавляют растворителем до 500-600 мл для полного извлечения борогидрида лантаноида. Из осветленного раствора выделяли продукт испарением растворителя. Твердый остаток сушили при 100-110⁰С в вакууме. Достигнут выход борогидридов лантаноидов 40-60% (табл. 3).

Таблица 3

Взаимодействие хлоридов лантаноидов цериевой группы с борогидридом натрия в бензоле и толуоле

№ п/п	Взято, г.		Соотно- шение реаген- тов	Растворитель	Темпе- ратура синтеза	Анализ продукта			Вы- ход, %	Соедине- ния
	LnCl ₃	NaBH ₄				Ln	B	H		
1	1,5	0,70	1:3,03	бензол	40-60	75,0	17,3	6,4	42	La(BH ₄) ₃
2	3,0	1,80	1:3,85	толуол	60-80	74,8	17,3	6,3	56	La(BH ₄) ₃
3	3,0	1,80	1:3,85	толуол	80-100	74,5	17,2	6,3	61	La(BH ₄) ₃
4	1,5	0,75	1:3,25	бензол	50-60	74,1	17,2	6,4	47	Ce(BH ₄) ₃
5	3,0	1,85	1:4,00	толуол	70-80	75,2	17,2	6,4	45	Ce(BH ₄) ₃
6	3,0	1,80	1:3,9	толуол	90-100	75,3	17,1	6,3	60	Ce(BH ₄) ₃
7	1,5	0,75	1:3,27	бензол	40-70	75,6	17,0	6,3	50	Pr(BH ₄) ₃
8	3,0	1,85	1:4,00	толуол	70-90	75,3	16,88	6,1	55	Pr(BH ₄) ₃
9	3,0	1,80	1:3,9	толуол	90-100	75,4	17,3	6,4	53	Pr(BH ₄) ₃
10	1,5	0,70	1:3,08	бензол	80-90	76,0	16,8	6,1	58	Nd(BH ₄) ₃
11	3,0	1,8	1:3,95	толуол	90-100	75,9	16,5	6,0	60	Nd(BH ₄) ₃
12	3,0	1,7	1:3,75	толуол	90-100	76,2	17,0	5,90	56	Nd(BH ₄) ₃

Десольватация ТГФ-сольватов борогидридов РЗМ

С целью получения несольватированных борогидридов РЗМ, их ТГФ-сольваты растворяли в ароматическом растворителе, который удаляли при нагревании в вакууме. Продукт сушили при 110-120⁰С/вак. Так получены индивидуальные борогидриды La, Ce, Nd, Pr (табл. 4) /79, 80/. Борогидриды тяжелых лантаноидов не отщепляют ТГФ по приведенной методике.

Получение борогидридных комплексов лантана, празеодима и неодима состава $Bu_4N[Ln(BH_4)_4 \cdot TGF]$ и $(BH_4N)_2[Ln(BH_4)_5]$

Известно довольно большое число анионных борогидридных комплексов общей формулы $M'_k[M(BH_4)_n]^{k-}$. Центральными атомами комплексообразователя в них могут быть Al (n= 4) /81,82/, Hf (n=5), внешнесферными катионами M'_k – щелочные металлы или однозарядные органические катионы.

Исследовано взаимодействие Bu_4NBH_4 с $Ln(BH_4)_3 \cdot 2TGF$ (Ln=La, Pr, Nd) в среде бензола. Разработаны способы получения комплексов $Bu_4N[Ln(BH_4)_4 \cdot TGF]$ и $(BH_4N)_2[Ln(BH_4)_5]$ /84/. BH_4NBH_4 получали взаимодействием BH_4NBr и $NaBH_4$ в среде бензола. Чистота продукта более 99%.

Взаимодействие BH_4NBH_4 с $Ln(BH_4)_3 \cdot 2TGF$ (Ln=La,Pr,Nd) исследовали при 20⁰С в среде бензола при отношении реагентов 1:1, 2:1 и 3:1, растворимость BH_4NBH_4 в бензоле при 20⁰С составляет 0,5 масс%.

Таблица 4
Десольватация борогидридов лантаноидов цериевой группы в среде бензола и толуола

№ п/ п	Соединение	Взя то, г	Раство- ритель	Объем раство рителя, мл.	Темпе- ратура суш- ки, °С	Вре- мя, час	Анализ продукта			Вы ход %	Формула соединения
							Ln	В	Н		
1	$\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3 \text{ ТГФ}$	3	бензол	400	110	1,5	74,5	17,1	6,3	73	$\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$
2	$\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2 \text{ ТГФ}$	5	толуол	600	120	1,5	74,8	17,3	6,3	76	$\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$
3	$\text{Ce}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3 \text{ ТГФ}$	3	бензол	400	110	1,5	75,0	17,2	6,4	68	$\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$
4	$\text{Ce}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2 \text{ ТГФ}$	5	толуол	600	120	2	75,1	17,3	6,3	77	$\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$
5	$\text{Pr}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2 \text{ ТГФ}$	3	бензол	400	110	2	75,4	17,2	6,4	80	$\text{Pr}(\text{BH}_4)_3$
6	$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2 \text{ ТГФ}$	5	толуол	600	120	2	75,8	16,8	6,1	75	$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3$

Смесь твердых бистетрагидрофураната лантана и борогидрида тетрабутиламмония, взятых в мольном отношении 1:1÷3, в бензоле перемешивают 1,5-5 час и наблюдают постепенный переход реагентов в раствор и расслаивание раствора на 2 слоя. В верхнем слое, по данным ИК-спектра, находился практически чистый бензол, нижний слой был окрашен в цвет соответствующего иона РЗМ (для La - бесцветный, Pr - зеленый, Nd - сиреневый).

Из нижнего слоя выделяли твердый продукт удалением бензола в вакууме с промыванием остатка пентаном. Условия опытов и состав выделенных продуктов приведены в табл. 5. При взаимодействии $\text{Bu}_4\text{NBH}_4 : \text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{TГФ}$ в отношении 1:1 и 2:1 получены борогидридные комплексы состава $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{TГФ}]$.

В спектрах ^{11}B ЯМР бензольных растворов комплексов 1:1 наблюдается один сигнал: для $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{BH}_4)_4]$ – квинтет с уширенными компонентами, $\delta=20,1$ м.д. ($I=86$ гц), для $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Pr}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{TГФ}]$ и $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Nd}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{TГФ}]$ неразрешенный сигнал с $\delta=-150$ м.д. и $\delta=-161$ м.д., соответственно (рис.13).

В спектре ^{11}B ЯМР раствора $\text{Bu}_4\text{N}_2[\text{La}(\text{BH}_4)_5]$ δ в бензоле наблюдается четко разрешенный квинтет (1:4:6:4:1) $\delta=24$ м.д. $I=86$ гц.

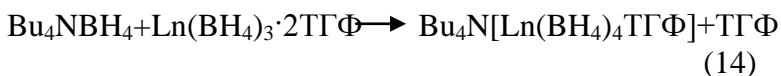
При взаимодействии реагентов $\text{Bu}_4\text{NBH}_4 : \text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{TГФ}=3:1$, кроме двухслойного раствора, образуется осадок. Из верхнего бесцветного слоя выделен Bu_4NBH_4 , из нижнего - $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{BH}_4)_5]$. Таким образом, взаимодействие Bu_4NBH_4 с $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{TГФ}$ (Ln, Pr, Nd) в среде бензола приводит к образованию комплексных борогидридолантанатов. Состав комплексов зависит от отношения исходных реагентов.

Таблица 5

Получение борогидридных комплексов лантана, празеодима и неодима

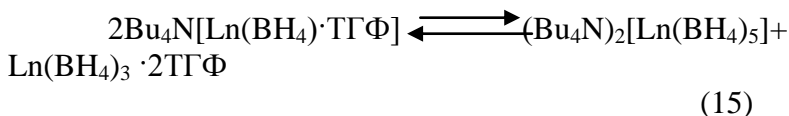
№ п/п	Взято, г.		Отноше- ние $\text{Bu}_4\text{NBH}_4 :$ $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2$ ТГФ	Кол во бен- зола	Время пере- ме- шива- ния, час.	Анализ			Вычислено для соответствующего соединения			Состав соединения
	Bu_4N BH_4	$\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ $\cdot 2\text{ТГФ}$				Ln	В	Н	Ln	В	Н	
1	1,57	2,00	1:1	50	2	27,1	8,4	3,1	27,08	8,43	3,14	$\text{Bu}_4\text{N}[\text{La}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{ТГФ}]$
2	2,12	1,7	1:1	50	2	26,5	8,2	3,0	27,37	8,40	3,13	$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Pr}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{ТГФ}]$
3	1,2	1,42	1:1	50	2	27,8	8,4	3,2	27,84	8,36	3,11	$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Nd}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{ТГФ}]$
4	2,54	1,5	2:1	50	1,5	19,6	7,7	2,8	19,9	7,74	2,89	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{La}(\text{BH}_4)_5]$
5	2,50	1,6	2:1	50	1,5	20,1	7,7	2,9	20,13	7,72	2,88	$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pr}(\text{BH}_4)_5]$
6	2,51	1,62	2:1	50	1,5	20,5	7,7	2,8	20,51	7,68	2,86	$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_5]$
7	3,71	1,57	3:1	50	5,0	20,0	7,8	2,9	19,9	7,74	2,89	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{La}(\text{BH}_4)_5]$
8	3,68	1,56	3:1	50	5,0	20,1	7,7	2,9	20,13	7,72	2,88	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pr}(\text{BH}_4)_5]$
9	3,47	1,46	3:1	50	5,0	20,4	7,7	2,9	20,51	7,68	2,86	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nd}(\text{BH}_4)_5]$

При мольном отношении $\text{Bu}_4\text{NBH}_4:\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{TГФ}=1:1$ образуются комплексы $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{TГФ}]$, которые, в отличие от исходных борогидридов РЗМ, хорошо растворяются в бензоле. Образование борогидридолантанатов подтверждается спектрами ЯМР¹¹В и ¹Н. Как и следовало ожидать, в спектрах ЯМР ¹¹В выделенных соединений отсутствует сигнал иона BH_4^- и наблюдается один сигнал, положение которого отличается от химического сдвига борогидрида РЗМ (табл. 6) и от среднего химического сдвига исходных реагентов (для соединения La на $\pm 4,0$ м.д., Pr \pm м.д., Nd ± 44 м.д.). В спектрах ЯМР¹Н комплексов сигналы протонов BH_4 -групп перекрываются с сигналами от протонов катиона Bu_4N^+ и ТГФ. На рис. 13 представлен спектр ЯМР¹Н соединений лантана. Внутренний химический сдвиг протонов ТГФ (2,67 м.д.) больше, чем для свободного ТГФ (1,89 м.д.), что свидетельствует о координации молекул ТГФ к атому РЗМ. Отношение интегральных интенсивностей сигналов протонов $\alpha\text{-CH}_2$ -групп ТГФ равно 2 и подтверждает состав комплексов $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{TГФ}]$, установленный химическим анализом. На основании этих данных можно заключить, что взаимодействие Bu_4NBH_4 с борогидридами La, Pr, Nd при отношении реагентов 1:1 протекает по уравнению:



Вхождение BH_4 -группы во внутреннюю координационную сферу лантаноида приводит к частичной десольватации с сохранением в комплексе одного моля ТГФ.

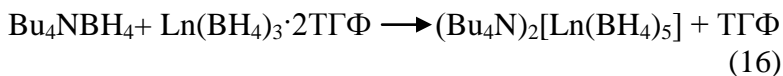
Образующийся комплекс с разнолигандным анионом $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{ТГФ}]^-$ может подвергнуться диспропорционированию:



Возможно, что это равновесие является одним из процессов, приводящих к отсутствию четкой квинтетной структуры в ЯМР-спектрах ^{11}B растворов продуктов реакции (14). Другой причиной может быть частичная диссоциация $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{ТГФ}]$ на $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{ТГФ}$ и Bu_4NBH_4 .

Вероятно, оба эти процесса протекают в незначительной степени, так как не обнаружено образования заметных количеств практически нерастворимых в бензоле борогидридов РЗЭ.

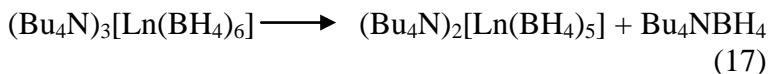
Взаимодействие Bu_4NBH_4 с $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{ТГФ}$ при мольном отношении 2:1 также приводит к образованию хорошо растворимых в бензоле соединений. Выделенные комплексы отвечают составу $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{BH}_4)_5]$, т.е. при таком отношении реагентов происходит полное вытеснение ТГФ из координационной сферы РЗЭ:



Отсутствие в продуктах реакции (9) ТГФ, координированного к РЗЭ, подтверждается и данными спектров ЯМР ^1H . В спектрах полученных соединений отсутствуют сигналы ТГФ и проявляются слабые сигналы протонов BH_4^- -групп, частично перекрывающихся с мультиплетом катиона Bu_4N^+ .

Спектр ЯМР ^{11}B комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{BH}_4)_5]$ представляет собой квинтет (1:4:6:4:1) с химическим сдвигом исходных веществ на $\div 2,8$ м.д. По сравнению с химическим сдвигом комплекса $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{ТГФ}]$ положение сигнала $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{BH}_4)_5]$ сдвинуто в сторону более сильных полей. Четкая квинтетная структура сигнала может свидетельствовать о большей устойчивости комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{BH}_4)_5]$ по сравнению с $\text{Bu}_4\text{N}[\text{La}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{ТГФ}]$.

При отношении $\text{Bu}_4\text{NBH}_4:\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{ТГФ} = 3:1$ можно ожидать образования комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ln}(\text{BH}_4)_6]$. Однако в бензольном растворе были найдены $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{BH}_4)_5]$ (в нижнем слое) и Bu_4NBH_4 (в верхнем слое). В результате реакции образуется также осадок, распределенный в вязком нижнем слое, вследствие чего он не отделяется полностью от маточника. Добавление к осадку бензола приводит к его растворению. При этом в верхнем слое раствора содержится Bu_4NBH_4 , а в нижнем - $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{BH}_4)_5]$. Возможно, что в осадке присутствует комплекс состава $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ln}(\text{BH}_4)_6]$, но в разбавленных растворах он не устойчив и подвергается диссоциации:



В отличие от $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ln}(\text{BH}_4)_6]$, комплексы $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{ТГФ}]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{BH}_4)_5]$ не подвергаются заметной диссоциации в среде бензола, о чем свидетельствует отсутствие Bu_4NBH_4 в верхнем слое бензольных растворов реакций (14) и (15).

Комплексы $\text{Bu}_4\text{N} \cdot [\text{Ln}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{ТГФ}]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{BH}_4)_5]$ имеют сходные между собой ИК-спектры в области валентных колебаний В-Н связей.

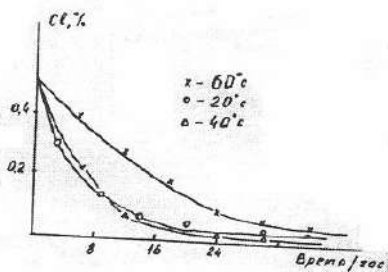


Рис.12. Конверсия YCl_3 в $Y(BH_4)_3$.

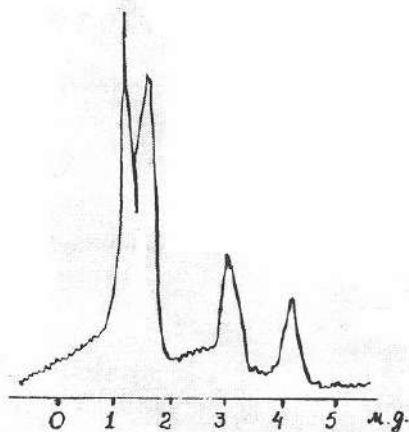


Рис.13. Спектр ямр 'H раствора $Bi_4N[La(BH_4)_4] \cdot 7H_2O$ в бензоле.

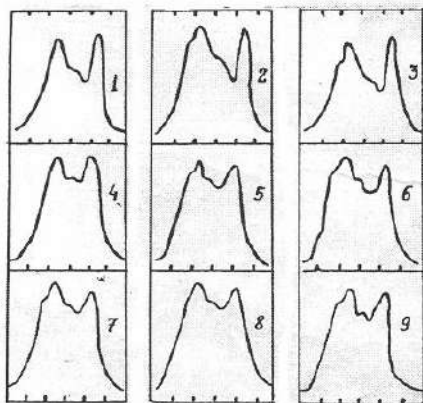


Рис.14. ИК-спектры:

1,2,3- $Ln(BH_4)_3 \cdot 2THF$
 4,5,6- $Bi_4N[Ln(BH_4)_4] \cdot 7H_2O$
 7,8,9- $(Bi_4N)_2[Ln(BH_4)_5]$
 где $Ln = La, Nd, Pr$.

Эти спектры несколько отличаются от спектров исходных $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{TГФ}$ (рис.14). При образовании борогидридолантанатов происходит смещение полосы $\nu\text{B-H}_\text{к}$ с 2450 до 2410 см^{-1} . Интенсивность этой полосы снижается по сравнению с интенсивностью $\nu\text{B-H}_\text{к}$ в $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{TГФ}$. Положение полос $\nu\text{B-H}_\text{м}$ (2220, 2170 см^{-1}) не изменяется. В области 1500-500 см^{-1} спектры $\text{Bu}_4\text{N} [\text{Ln}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{TГФ}]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{BH}_4)_5]$ показывают присутствие полос катиона и аниона. Сложный контур полос ИК-спектров этих соединений позволяет сделать выбор этих координаций BH_4 -групп. Возможно, что тридентатная координация, характерная для BH_4 -групп $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$ /72/, в борогидридолантанатах тетрабутиламмония сохраняется лишь для части BH_4 -групп.

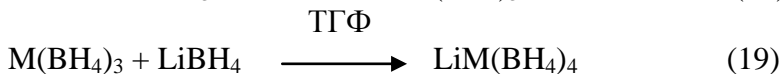
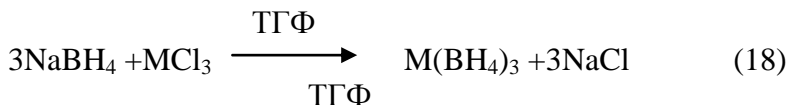
Получение двойных борогидридов лития и РЗМ иттриевой группы

При изучении равновесий в системах $\text{M}(\text{BH}_4)_3 - \text{M}'\text{BH}_4 - \text{TГФ}$ ($\text{M}=\text{РЗМ}$, $\text{M}'=\text{Li, Na}$) нами обнаружена способность борогидридов РЗМ и щелочного металла к образованию комплексных борогидридов состава $\text{M}'\text{M}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{TГФ}$.

Борогидридные комплексы РЗЭ цериевой группы и щелочных металлов получить не удалось. Сложные борогидриды натрия и РЗМ иттриевой группы в обычных условиях неустойчивы и разлагаются при попытке выделения из ТГФ-растворов.

Разработан простой способ получения двойных борогидридов лития и РЗМ иттриевой группы /85/.

В основу положено ступенчатое взаимодействие $\text{M}'\text{BH}_4$ с хлоридами соответствующих РЗМ в соответствии с уравнениями:



(М-РЗМ иттриевой группы).

Практически MCl_3 и NaBH_4 , взятые в отношении 1:3÷6, перемешивают в ТГФ ($C=5-10\text{г/л}$) до отсутствия хлора в растворе. К осветленному раствору добавляют расчетное количество LiBH_4 (по содержанию Ln). Двойной борогидрид высаливают эфиром или ароматическими углеводородами, осадок промывают эфиром и сушат при $50-80^\circ\text{C}/\text{вак}$. Выход $\text{LiM}(\text{BH}_4)_4 \cdot n\text{ТГФ}$ ($n=6\div 8$) 85-90%, чистота свыше 99%. Характеристика лантанатов лития иттриевой группы приведена в табл. 7. По своей чувствительности к влаге и по цветности эти соединения повторяют свойства тетрагидрофуранатов простых борогидридов.

Интересно заметить, что, в отличие от элементов иттриевой группы, ряд РЗМ цериевой группы не обладает способностью к образованию устойчивых двойных соединений с борогидридами щелочных металлов. Изотермы растворимости систем $\text{M}(\text{BH}_4)_3 - \text{LiBH}_4 - \text{ТГФ}$ ($\text{M} = \text{РЗМ цериевой группы}$) не выявляют существования таких соединений в равновесии с твердой фазой. Однако растворимость борогидридов цериевой группы в присутствии LiBH_4 существенно увеличивается, что является указанием на вероятное существование двойных борогидридов только в растворе.

Таблица 6

Параметры спектров ЯМР ^{11}B
борогидридных соединений лантана,
празеодима и неодима

Соединение	^{11}B , м.д.		Вид спектра	Растворитель
$\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$	$\div 19,5$	86	Квинтет	ТГФ
$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{BH}_4)_4]\text{ТГФ}$	$\div 20,1$	-	квинтет с упаренными компонентами	Бензол
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{BH}_4)_5]$	$\div 24,0$	86	Квинтет	Бензол
$\text{Pr}(\text{BH}_4)_3 \text{ТГФ}$	-150	-	неразрешенный сигнал	ТГФ
$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Pr}(\text{BH}_4)_4] \cdot \text{ТГФ}$	-139	-	неразрешенный сигнал	Бензол
$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$	-161	-	неразрешенный сигнал	ТГФ
$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Nd}(\text{BH}_4)_4] \cdot \text{ТГФ}$	-155	-	неразрешенный сигнал	Бензол
Bu_4NBH_4	$\div 37,8$	87	Квинтет	Бензол

Синтез и свойства азотсодержащих комплексов борогидридов РЗМ

Азотсодержащие комплексы борогидридов РЗМ – обширный класс производных бора и РЗМ. Сочетание в одном и том же соединении атомов бора, азота, углерода и РЗМ приводит к получению ряда полезных свойств, представляющих интерес для различных отраслей науки и техники.

Синтез гидразинатов, этилендиаминатов и пиридинатов борогидридов РЗМ. Установлено, что взаимодействие ТГФ-комплексов состава $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ - и ТГФ (где $\text{Ln}=\text{РЗМ}$, $p=2-4$) с азотсодержащим лигандом-

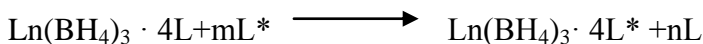
Таблица 7

Получение двойных борогидридов лития и РЗМ $\text{Li M}(\text{BH}_4)_4$, ТГФ
(M=РЗМ иттриевой группы)

Взято, г			Кол-во ТГФ, мл	Способ выделения продукта	Условия сушки		Выход, %	Состав продукта					Твердая фаза
MCl_3	NaBH_4	LiBH_4			$t^\circ\text{C}$	Время сушки, час.		Li	M	B	H	C	
4,7	2,2	0,6	300	Высаливание толуолом	40	1	86,2	1,37	32,8	7,96	3,19	36,4	$\text{LiEr}(\text{BH}_4)_4 \cdot 4\text{ТГФ}$
3,0	1,5	0,45	400	Высаливание толуолом	40	1	87,2	1,41	30,2	8,2	3,2	38,1	$\text{LiGd}(\text{BH}_4)_4 \cdot 4\text{ТГФ}$
2,0	1,16	1,7	400	Высаливание толуолом	40	1	83,3	1,60	20,35	7,4	2,65	44,3	$\text{LiY}(\text{BH}_4)_4 \cdot 4\text{ТГФ}$

гидразином, этилендиамином и пиридином приводит к образованию новых комплексных соединений состава $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{En}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Cd}, \text{Lu}$; En-этилендиамин $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$).

Взаимодействие реагентов происходит по методу лигандного обмена, т.е. азотсодержащий лиганд полностью вытесняет координированный кислородсодержащий лиганд (ТГФ) по реакции:



(где $\text{L}=\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $\text{n}=3-4$; $\text{L}^*=\text{N}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$).

Признаком взаимодействия гидразина и этилендиамина с растворами, содержащими борогидриды РЗМ, является практически моментальное выпадение хлопьевидного осадка состава $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{L}^*$, который нерастворим в ТГФ, н-гексане, бензоле и толуоле. Выявлено, что оптимальное соотношение компонентов для достижения полноты присоединения молекул гидразина и этилендиамина равно 1:4. Реакция твердых борогидридов РЗМ с гидразином и этилендиамином протекает со взрывом, поэтому взаимодействие борогидридов РЗМ с гидразином и этилендиамином проводили при комнатной температуре в среде органических растворителей (ТГФ, н-гексан, толуол, бензол), где реакции протекают медленно с незначительным разогревом и образованием соответствующих азотсодержащих комплексов состава $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{L}^*$ (L^* -гидразин, этилендиамин).

Состав образующихся комплексов гидразинатов и этилендиаминатов борогидридов РЗМ практически не зависит от соотношения компонентов и от того, в какой среде проведено взаимодействие. Полученные комплексы представляют собой мелкодисперсные

порошки белого цвета. Во всех образцах содержание $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{L}^*$ (чистота) составляет 98,99% с выходом 95%. Полученные соединения не растворимы в углеводородах, но растворимы в гидразине и, частично, в ТГФ. В отличие от ТГФ-комплексов борогидридов, эти соединения устойчивы к действию воды и воздуха, но бурно разлагаются при контакте с кислотами с выделением гидридного водорода. При хранении образцов в герметичной емкости наблюдалось изменение аммиака, изменение содержания гидридного водорода, а также гидразина и этилендиамина в продуктах. Очевидно, это происходит за счет взаимодействия молекул гидразина и этилендиамина при хранении с BH_4 -группами. Продукты также при длительном контакте с воздухом частично подвергаются гидролизу с выделением гидридного водорода и аммиака.

Синтезированы биспиридинаты борогидридов лантана, неодима и эрбия взаимодействием эфирных и тетрагидрофурановых растворов, содержащих борогидриды РЗМ с пиридином (Py). Признаком протекания реакции является выпадение осадка при добавлении пиридина в прозрачные эфирные и ТГФ-растворы борогидридов РЗМ. Критерием окончания реакции служило отсутствие борогидридов РЗМ в растворе /108-111/.

Изучение фазовых равновесий в системах борогидрид РЗМ-ТГФ

Для осуществления обменных реакций NaBH_4 с галогенидами редкоземельных металлов:



и получения чистых борогидридов важны выбор растворителя и знание растворимости исходных веществ и продуктов реакции. Одним из лучших растворителей борогидридов РЗМ является тетрагидрофуран (ТГФ).

Изучены равновесия и химическое взаимодействие в системах $M(BH_4)_3 - ТГФ$ ($M-РЗМ$) в широком интервале температур, с определением состава кристаллизующихся твердых фаз. Значения растворимости борогидридов РЗМ в интервале $0-50^0C$ приведены в табл. 8. Видно повышение растворимости борогидридов с ростом температуры. Как и в случае хлоридов, значения растворимости борогидридов в зависимости от порядкового номера проходят через минимум.

Для всех борогидридов РЗМ с увеличением температуры наблюдается повышение растворимости, однако в различной степени (табл. 8). Для борогидридов цериевой группы при повышении температуры в интервале $20-50^0C$ растворимость увеличивается в 3-4 раза, тогда как для соединений иттриевой группы – только в 2 раза. Это явление можно использовать при разделении борогидридов лантаноидов.

Система $Sc(BH_4)_3-ТГФ$ (рис. 15) состоит из четырех ветвей кристаллизации – ТГФ, октасольвата $Sc(BH_4)_3 \cdot 8ТГФ$, тетрасольвата $Sc(BH_4)_3 \cdot 4ТГФ$ и дисольвата борогидрида скандия. Тетрасольват при $1,5^0C$ инконгруэнтно переходит в дисольват /86/.



Системы $Ln(BH_4)_3 - ТГФ$ ($Ln=La, Ce, Sm, Pr$)
/76,88/

Политермы растворимости этих систем аналогичны по своей структуре и имеют три ветви,

Таблица 8

Растворимость борогидридов РЗМ в тетрагидрофуране масс%
(изотермический метод)

№ п/п	Элемент	Порядковый номер	0⁰С	10⁰С	20⁰С	30⁰С	40⁰С	50⁰С
1	Скандий	21	8,9	-	12,8	-	-	-
2	Лантан	57	-	2,1	2,3	-	-	-
3	Церий	58	-	-	-	-	-	-
4	Празеодим	59	5,10	-	6,2	-	7,8	-
5	Неодим	60	5,12	6,3	7,8	11,5	-	15,0
6	Самарий	62	6,10	7,9	8,6	13,1	17,4	-
7	Европий	63	4,12	6,3	6,8	8,0	10,1	-
8	Гадолиний	64	5,60	6,10	6,28	6,65	9,93	13,9
9	Тербий	65	-	-	6,20	-	9,21	11,90
10	Диспрозий	66	4,72	5,61	6,02	6,95	8,52	10,5
11	Гольмий	67	3,12	-	5,83	-	9,32	13,27
12	Ербий	68	4,02	4,95	5,67	6,75	8,17	9,25
13	Тулий	69	3,08	-	4,59	-	7,7	9,84
14	Иттербий	70	4,46	-	5,47	6,08	8,53	10,17
15	Лютеций	71	-	-	8,61	-	11,58	14,36

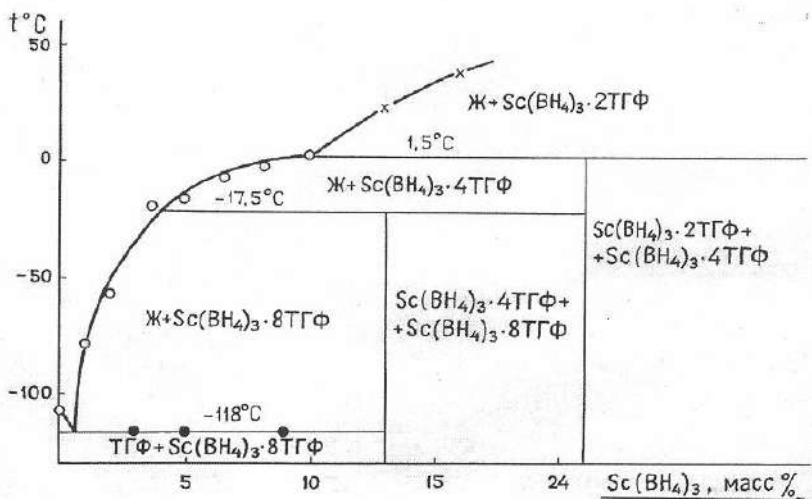


Рис.15. Политерма растворимости $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ - TlF .

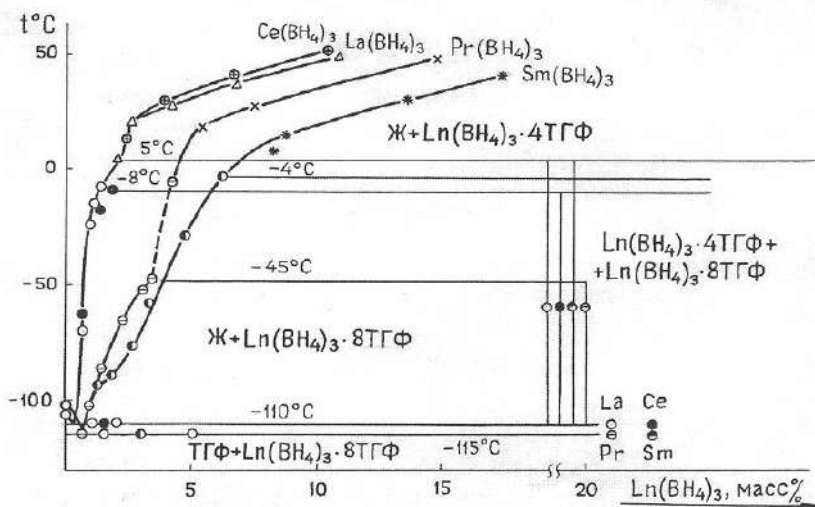


Рис.16. Политерма растворимости $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ - TlF ,
где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}$.

отвечающие кристаллизации ТГФ, окта- и тетра- сольватов борогидридов (рис. 16).

Системы $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ – ТГФ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}$) /88, 89/.

В этих системах, кроме кристаллизации окта- и тетрасольватов, установлены области существования гексасольватов борогидридов (рис. 17).

Системы $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ – ТГФ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$) /79, 90, 34, 95/. Для этих систем политермы растворимости образованы ветвями кристаллизации окта- тристетрагидрофуранатов борогидридов РЗМ (рис. 18).

Системы $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ – ТГФ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) /77, 92-94, 96/. Диаграммы растворимости этих систем состоят из четырех ветвей (рис. 19) кристаллизации: ТГФ, окта-, тетра-, трисольватов борогидридов РЗМ.

Полученные политермы растворимости для систем борогидрид РЗМ-ТГФ иллюстрируют богатство сольватных форм борогидридов РЗМ, способных в твердом виде удерживать до восьми молекул ТГФ. Борогидриды скандия, неодима и европия проявляют наибольшее разнообразие сольватов. В соответствии с полученными диаграммами, у борогидридов неодима и европия наблюдается образование окта-, гекса- и тетрасольватов. Борогидриды гадолиния, тербия, иттербия и лютеция образуют окта- и трисольваты. Борогидриды остальных лантаноидов способны, наряду с образованием окта- и трисольватов, к образованию тетрасольватов (борогидриды диспрозия, гольмия, эрбия и туллия).

Полученные значения растворимости борогидридов РЗМ для цериевой и иттриевой групп проходят через минимум (табл. 8) и, очевидно, определяются характером изменения атомных радиусов при переходе от скандия к лютецию.

При рассмотрении образования сольватов в ряду борогидридов РЗМ наблюдается влияние лантаноидного сжатия- с одной стороны, и силы поля РЗМ- с другой. Борогидриды РЗМ иттриевой подгруппы склонны при обычной температуре к образованию трисольватов, а борогидриды РЗМ цериевой подгруппы образуют тетрасольваты. Ионы РЗМ иттриевой подгруппы с большими значениями силы поля удерживают меньшее количество молекул растворителя, но, очевидно, более прочно. В случае борогидридов РЗМ цериевой группы проявляется стерический фактор: в соответствии с увеличением радиуса, удерживается большое число молекул ТГФ (четыре), но с меньшей силой. Тетрасольваты в вакууме быстро теряют 1 моль ТГФ и превращаются в трисольваты борогидридов РЗМ.

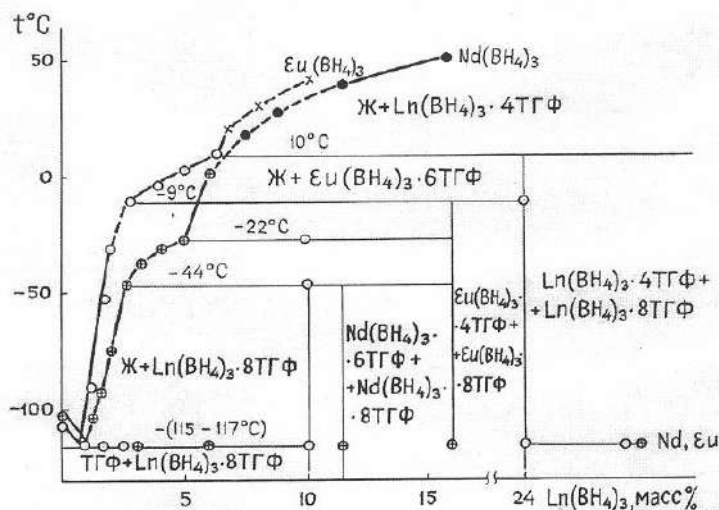


Рис.17. Политерма растворимости $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ - ТГФ, где $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Nd}$.

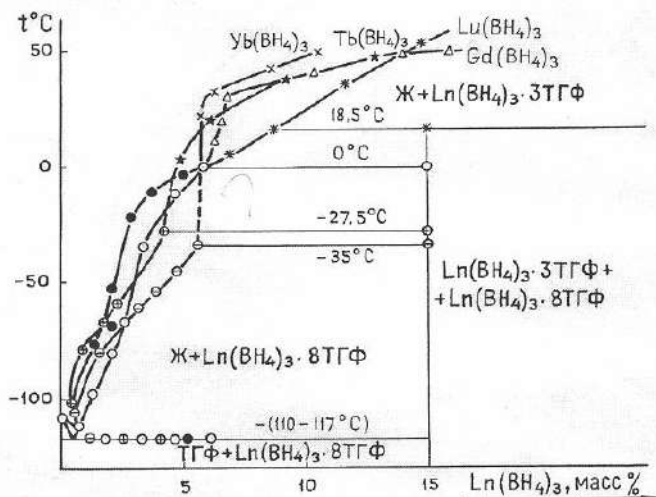


Рис.18. Политерма растворимости $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ - ТГФ, где $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Tb}, \text{Lu}, \text{Gd}$.

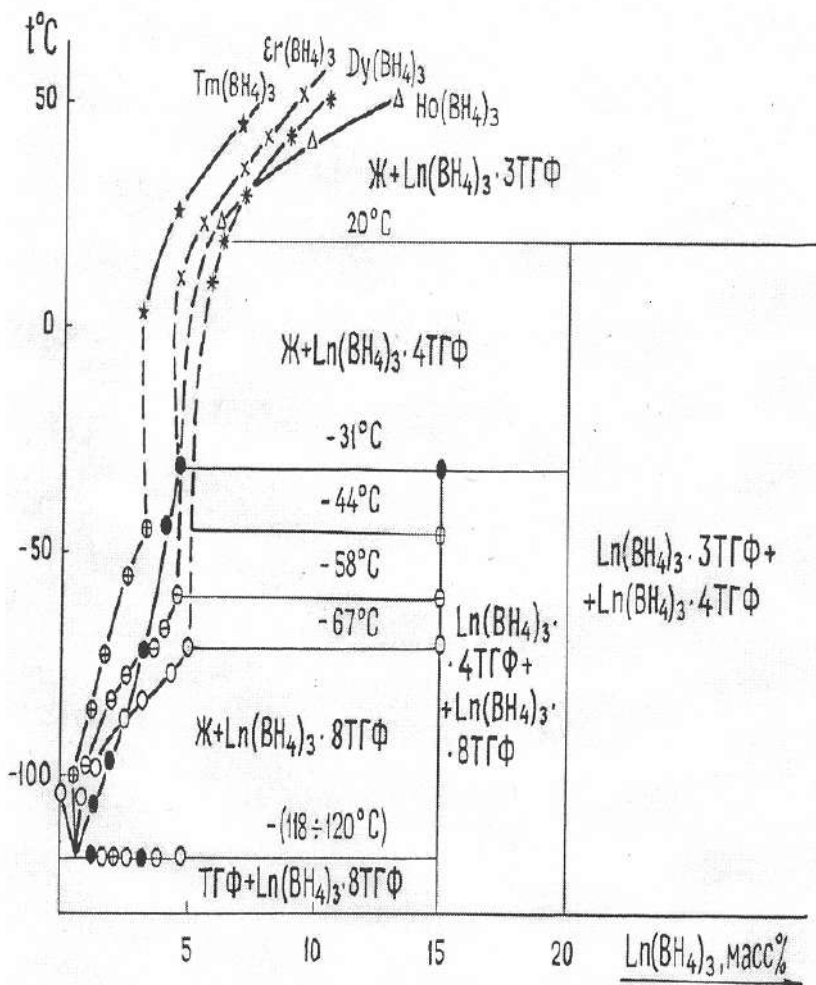


Рис.19. Политерма растворимости $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ -ТГФ,
где $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}$.

Совместная растворимость борогидридов РЗМ и щелочного металла в ТГФ

Получение комплексных борогидридов РЗМ и лития, РЗМ и тетрабутиламмония подтверждает аналогию РЗМ с алюминием, для которого выделены борогидридоалюминаты типа $\text{MA1}(\text{BH}_4)_4$ /81, 82/. Для исследования условий образования и границ существования борогидридолантаноидов лития и натрия нами изучены равновесия в системах с участием борогидридов лантаноида и лития (натрия) в ТГФ. Это оказалось необходимым и в ходе разработки способа синтеза борогидридов РЗМ по обменной реакции галогенида РЗМ с борогидридом натрия, для выявления причин появления примеси натрия в продуктах.

Система $\text{Y}(\text{BH}_4)_3 - \text{LiBH}_4 - \text{ТГФ}$, 20⁰С /99/.

Растворимость $\text{Y}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{ТГФ}$ во всем диапазоне концентраций борогидрида лития оказалось незначительной, и соответственная ветвь растворимости практически лежит на стороне $\text{LiBH}_4 - \text{ТГФ}$, однако, независимо от этого, по ходу лучей Скрейнемакерса на диаграмме обнаруживаются фазовые переходы (рис.20). Поле кристаллизации в области 1,8-8,74 моль% LiBH_4 соответствует фазе $\text{Y}(\text{BH}_4)_3 \cdot 7\text{ТГФ}$.

Поле в интервале 9,30-15,11 моль% отвечает осаждению $\text{Y}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$. При увеличении концентрации LiBH_4 до 29,8-35,2 моль% направление лучей Скрейнемакерса указывает на образование нового состава $\text{Y}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{LiBH}_4 \cdot 4\text{ТГФ}$ - тетрасольвата двойного борогидрида лития и иттрия. Последние две фазы были выделены при фильтровании, а также центрифугированием.

Система $\text{La}(\text{BH}_4)_2 - \text{LiBH}_4 - \text{ТГФ}$ и $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3 - \text{LiBH}_4 - \text{ТГФ}$, 25⁰С. Из рис. 21, 22 видно, что при

увеличении концентрации LiBH_4 до 12 моль% растворимость $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ возрастает до 6,5 моль%. При дальнейшем увеличении концентрации LiBH_4 , растворимость уменьшается. Аналогичный характер растворимости наблюдается и в системе $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3 - \text{LiBH}_4 - \text{ТГФ}$ с той разницей, что в случае церия обнаруживается область кристаллизации дисольвата борогидрида церия.

Система $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 - \text{LiBH}_4 - \text{ТГФ}$, 25°C (рис. 23). Значения совместной растворимости получены в интервале 0-30,5 моль% /90/. При более высоких концентрациях растворимость определить не удалось из-за резкого увеличения вязкости раствора, затруднившей разделение фаз. Изотерма растворимости выявляет взаимодействие компонентов с образованием двойного борогидрида лития и гадолиния и состоит из двух ветвей кристаллизации $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$ и нового соединения $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{LiBH}_4 \cdot 6\text{ТГФ}$. Видно, что присутствие LiBH_4 незначительно снижает растворимость борогидрида гадолиния. Лучи Скрейнемакерса направлены в сторону трисольвата гадолиния, что подтверждает существование $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$ и в двойной системе $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 - \text{ТГФ}$.

Двойной борогидрид лития и гадолиния $\text{LiGd}(\text{BH}_4)_4 \cdot 6\text{ТГФ}$ кристаллизуется из раствора в виде хорошо образованных бесцветных кристаллов.

Найдено %: Li-1,10; Gd-6,33; H-1,78; ТГФ-66,53.

Вычислено: для $\text{LiGd}(\text{BH}_4)_4 \cdot 6\text{ТГФ}$, Li-1,05; Gd-24,0; B-6,59; H1,83; ТГФ-65,96.

При нагревании в вакууме до 50°C гексасольват теряет 2 молекулы ТГФ с образованием тетракистetraгидрофураната.

Дальнейший нагрев приводит к частичной потере гидридного водорода.

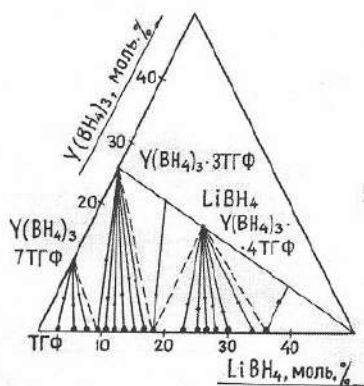


Рис.20. Изотерма растворимости $Y(BH_4)_3 - LiBH_4 - TГФ$ при $20^\circ C$.

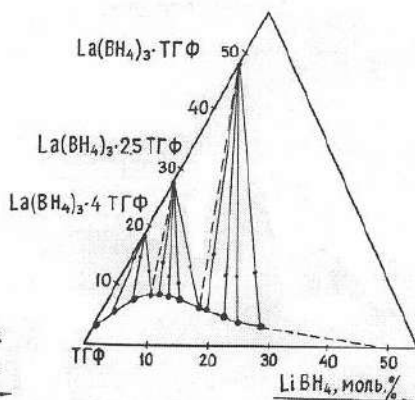


Рис.21. Изотерма растворимости $La(BH_4)_3 - LiBH_4 - TГФ$ при $25^\circ C$.

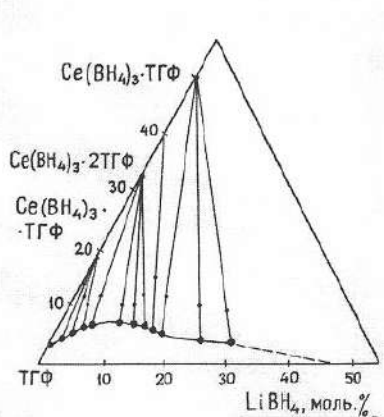


Рис.22. Изотерма растворимости $Ce(BH_4)_3 - LiBH_4 - TГФ$ при $25^\circ C$.

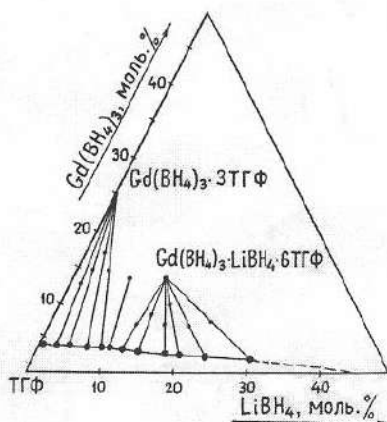


Рис.23. Изотерма растворимости $Gd(BH_4)_3 - LiBH_4 - TГФ$ при $25^\circ C$.

Система $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 - \text{LiBH}_4 - \text{ТГФ}$ ($\text{Ln}=\text{Dy, Er, Ho, Tm}$), рис.24 /92-94, 96/.

Растворимость $\text{Li}(\text{BH}_4)_3$ и LiBH_4 в ТГФ при 25°C изучена до 30 моль% LiBH_4 из-за сильного увеличения вязкости. Изотермы растворимости имеют ветви кристаллизации трисольвата $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$ и двойного борогидрида $\text{Li Ln}(\text{BH}_4) \cdot n\text{ТГФ}$, ($n=6\div 8$).

Изучение растворимости NaBH_4 в присутствии борогидрида РЗМ. При получении борогидридов редкоземельных элементов по реакции соответствующих хлоридов с борогидридом натрия в ТГФ в жидкой фазе можно наблюдать появление примесей натрия, хотя NaBH_4 сам по себе практически не растворим в этом растворителе. Для выявления природы взаимодействия, связанного с переходом натрия в раствор, и выбора наиболее выгодных условий получения свободного от натрия борогидрида РЗМ, представлялось целесообразным изучение растворимости в системах борогидрид натрия-, борогидрид РЗ-ТГФ. Нами изучена растворимость в системах $\text{M}(\text{BH}_4)_3 - \text{NaBH}_4 - \text{ТГФ}$ (где $\text{M}=\text{Sc, La, Ho}$) при 25°C /86, 97, 98/.

Растворимость NaBH_4 в ТГФ при 25°C низка и составляет 0,04 масс%, но при введении $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ наблюдается взаимное увеличение растворимости NaBH_4 и $\text{M}(\text{BH}_4)_3$. При повышении концентрации борогидрида РЗМ содержание борогидрида натрия в растворе увеличивается (рис. 25).

Увеличение растворимости NaBH_4 и $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ в совместном присутствии, по-видимому, может быть связано с образованием в растворе двойного борогидридного комплекса $\text{NaM}(\text{BH}_4)_4$, подобного полученным соединениям лития и РЗМ иттриевой группы.

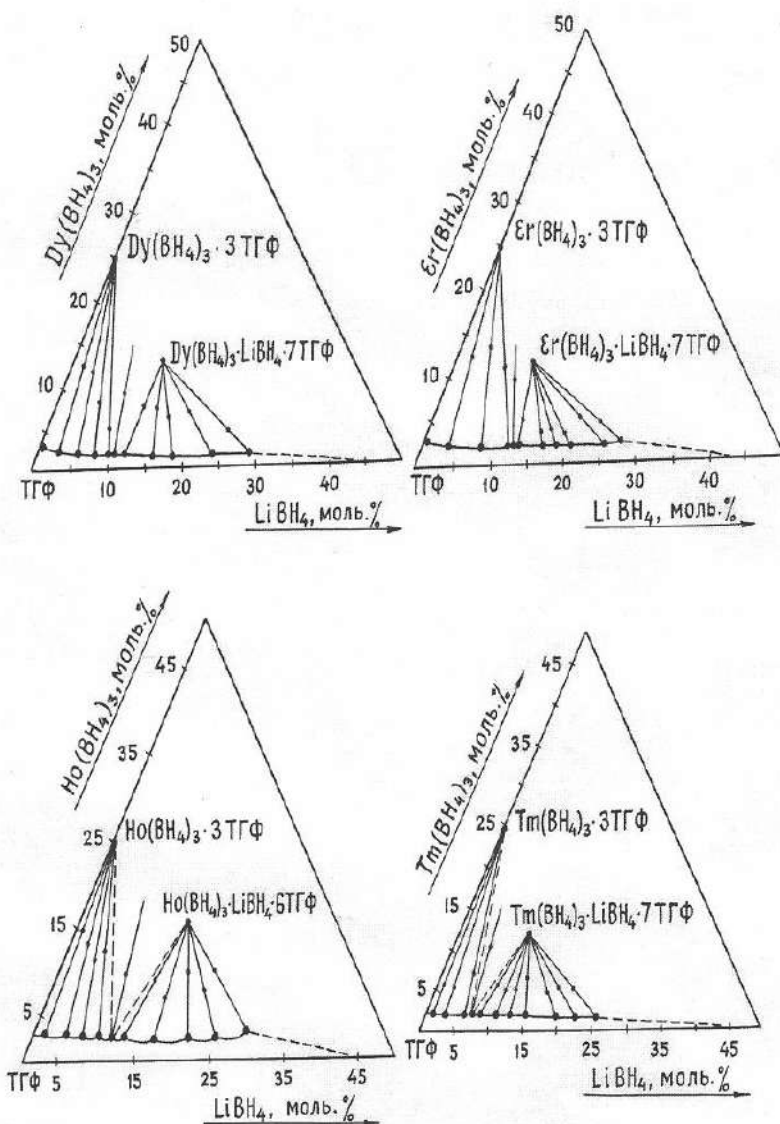


Рис. 24. Изотермы растворимости при 25°C:

$\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ - LiBH_4 - TГФ, где $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$.

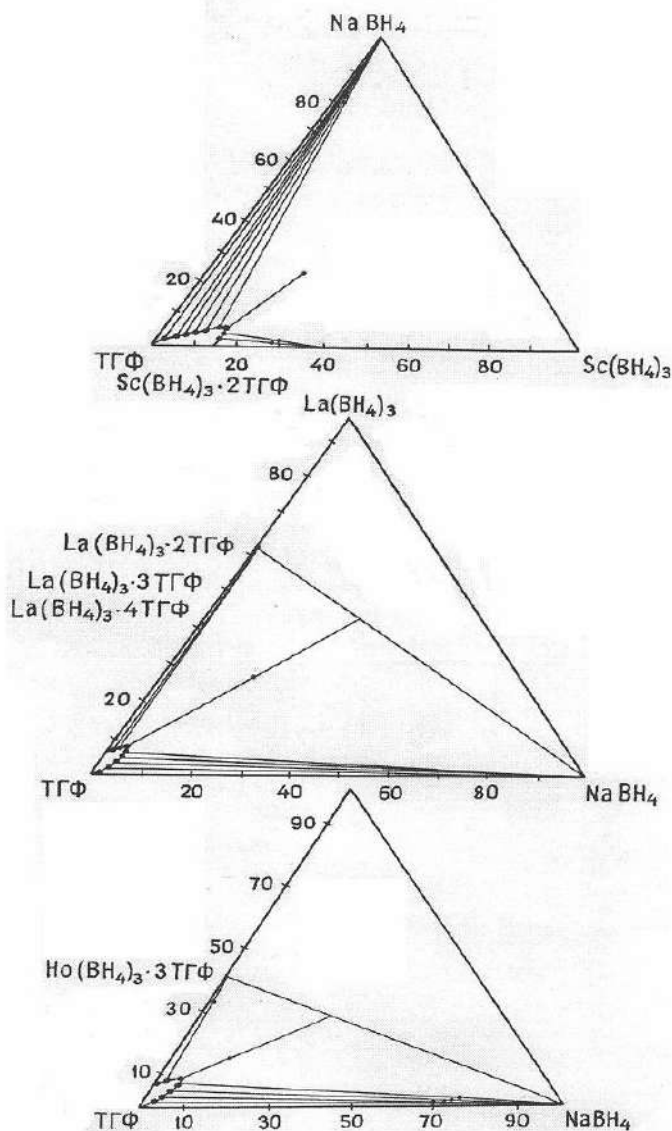


Рис.25.

Изотермы растворимости $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 - \text{NaBH}_4 - \text{TГФ}$ при 25°C, где $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{La}, \text{Ho}$.

Однако, в отличие от литиевых-, натрийсодержащие комплексы, очевидно, весьма неустойчивы, их концентрация низка и поле кристаллизации на изотерме не обнаруживается. Низкое содержание NaBH_4 в присутствии $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ позволяет легко выделить из раствора чистый борогидрид РЗМ. Обычно первично выделенный из раствора борогидрид РЗМ подвергают кристаллизации. Можно также к отдаленному от осадка раствору $\text{M}(\text{BH}_4)_3$, полученному по реакции MC1_3 и NaBH_4 , добавлять исходный хлорид РЗМ в количестве, эквивалентном содержанию натрия.

Результаты исследования совместной растворимости в системах $\text{Li}(\text{BH}_4)_3 - \text{MBH}_4 - \text{ТГФ}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) подтверждают целесообразность выбора NaBH_4 , а не LiBH_4 в качестве носителя BH_4 -группы в синтезе борогидридов лантаноидов по реакции обмена с соответствующими хлоридами в ТГФ. Действительно, NaBH_4 , в противоположность LiBH_4 , лишь незначительно растворим в ТГФ в присутствии борогидрида РЗМ, что весьма упрощает синтез и выделение чистого, свободного от примесей щелочного металла борогидрида РЗМ. К тому же, побочный NaCl , в отличие от LiCl , практически не растворим в ТГФ, что обеспечивает получение продукта, свободного от хлора.

Растворимость борогидридов РЗМ с борогидридами магния, кальция и калия в ТГФ

Изучение растворимости в системах $\text{La}(\text{BH}_4)_3 - \text{Mg}(\text{BH}_4)_2 - \text{ТГФ}$ (рис. 26) /99/ и $\text{La}(\text{BH}_4)_3 - \text{Ca}(\text{BH}_4)_2 - \text{ТГФ}$ проводилось для выяснения характера взаимодействия при растворении в ТГФ двух борогидридов лантана, магния и лантана, кальция.

Изотерма растворимости системы $\text{La}(\text{BH}_4)_3 - \text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ - ТГФ /99/ состоит из ветвей кристаллизации $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{ТГФ}$ и $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3\text{ТГФ}$. Система относится к простому эвтоническому типу.

Изотерма растворимости $\text{La}(\text{BH}_4)_3 - \text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ - ТГФ обнаруживает образование непрерывного ряда твердых растворов. Образование твердых растворов хорошо согласуется с близостью кристаллохимических радиусов La^+ и Ca^+ .

Изотерма растворимости в системе $\text{La}(\text{BH}_4)_3 - \text{KBH}_4$ -ТГФ (рис.27). В присутствии $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ повышения растворимости KBH_4 не наблюдается. Поэтому обменная реакция LnCl_3 с участием борогидрида калия не идет /101/.

Исследование некоторых физико-химических свойств борогидридов РЗМ и комплексов на их основе.

Термическая устойчивость

Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) изучена термическая устойчивость бис- и тристетрагидрофуранатов борогидридов некоторых лантаноидов, а также несольватированных борогидридов легких лантаноидов. Чистота препаратов $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ достигла 99%.

На рис.28 приведена термоволюмограмма тристетрагидрофураната борогидрида лантана, иллюстрирующая ступенчатое отщепление ТГФ и возможность десольватации этого соединения. Взвешиванием установлено, что в охлажденной ловушке, стоящей на пути прохождения газа, при достижении образцом 250°C конденсируется весь

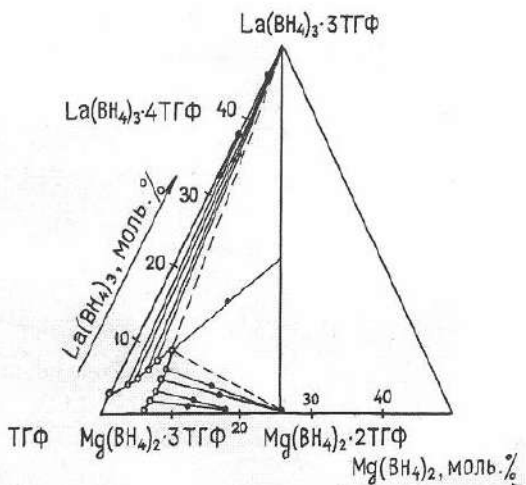


Рис.26. Изотерма растворимости $\text{La}(\text{BH}_4)_3 - \text{Mg}(\text{BH}_4)_2 - \text{TGF}$ при 25°C .

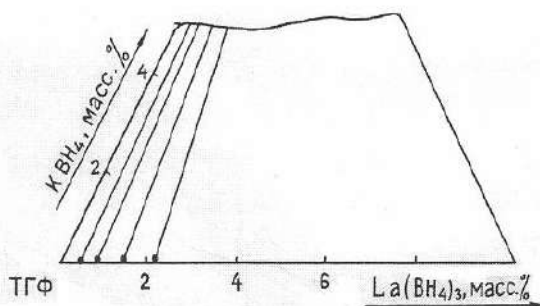


Рис.27. Изотерма растворимости $\text{La}(\text{BH}_4)_3 - \text{KBH}_4 - \text{TGF}$ при 25°C .

содержащийся в образце ТГФ. Газ, выделяющийся при температуре выше 260°C , оказался чистым водородом: при барботаже через слой воды или ацетона не обнаружено поглощенного бора: объем газа не изменился /100/.

Аналогично борогидриду лантана, ТГФ– сольваты борогидридов церия, неодима и празеодима при нагревании также подвержены ступенчатой десольватации.

На рис. 29 даны термоволюмограммы несольватированных $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$, из которых видно, что эти соединения отличаются значительной термической устойчивостью и разлагаются в одну стадию при 261 и 253°C , соответственно. Эти эффекты практически совпадают с температурой последних эффектов на термограммах сольватов. Интересно, что в случае длительно хранившихся образцов борогидридов (около года) наблюдается усложнение пиролиза и постепенное выделение водорода уже выше 100°C . Однако основной эффект выделения водорода сохраняется близким приведенному.

Термограмма тристетрагидрофураната борогидрида гадолиния представлена на рис. 30. На термограмме отмечены два эффекта. Очень глубокий эндотермический эффект в области $80\text{--}164^{\circ}\text{C}$, связанный с потерей большей части ТГФ, переходит в экзотермический эффект распада. Последний сопровождается значительным газообразованием и сильным распылением вещества, экзотермическим превращением с глубокой деструкцией вещества, что, очевидно, обусловлено внутримолекулярным окислением комплексного гидрида кислородом ТГФ.

На термограмме $\text{Er}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$ (рис. 31) отмечены три эффекта: эндотермические - в области $80\text{--}88^{\circ}\text{C}$ и $137\text{--}200^{\circ}\text{C}$ – связаны с потерей ТГФ. Последний

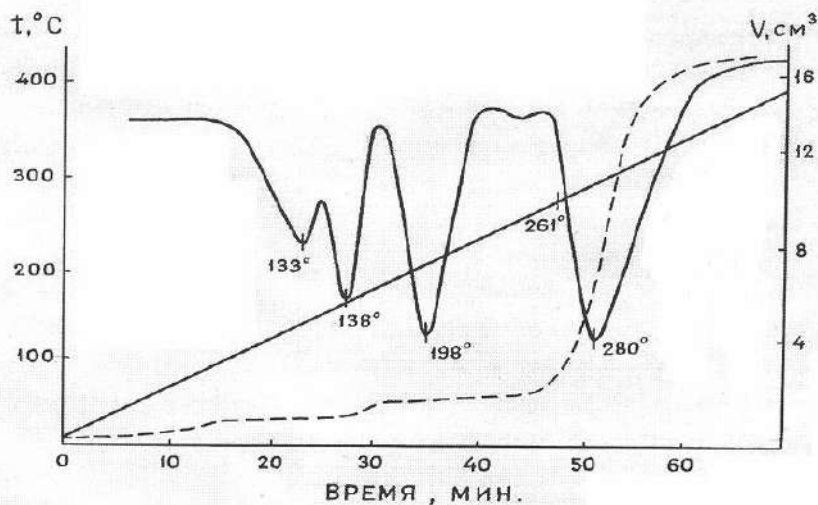


Рис.28. Термограмма $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TGF}$.

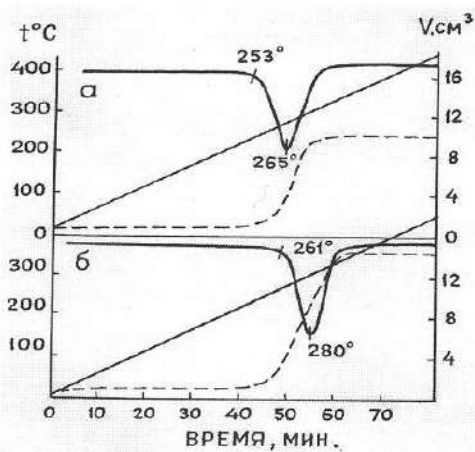
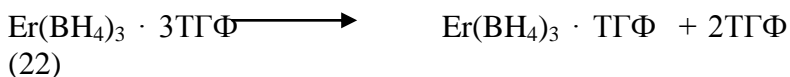


Рис.29. Термограммы $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{Se}(\text{BH}_4)_3$

эффект переходит в экзотермический пик при 280-317⁰С с бурным газовыделением и полным разложением веществ. Нами изучены продукты частичного пиролиза борогидрида эрбия. Продукт пиролиза после первой стадии газовыделения получали выдерживанием навески исходного Er(BH₄)₃·3ТГФ при 135-140⁰С с последующим быстрым удалением из зоны нагрева. Полученное вещество имеет характерную розовую окраску. Термограмма продукта частичного пиролиза повторяет термограмму Er(BH₄)₃·3ТГФ за вычетом первого эндоеффекта; состав продукта – соответствует брутто формуле Er(BH₄)₃·ТГФ. Очевидно, Er(BH₄)₃ · ТГФ разлагается на первой стадии по уравнению:



Dy(BH₄)₃·3ТГФ и Gd(BH₄)₃ · 2ТГФ начинают разлагаться с выделением газа в интервале 50-80⁰С. В области 100-350⁰С происходит бурное разложение с экзотермическим эффектом.

Термограммы бис- и тристетрагидрофуранатов борогидридов остальных РЗЭ аналогичны приведенным: термическое разложение совершается в две стадии и аналогично наблюдаемому для борогидридов Dy, Gd, Er (табл. 9).

Твердые пиролитические остатки представляют собой черные порошки, не растворимые в воде, органических растворителях и не полностью растворимые в кислотах. Рентгенографическое исследование пиролитического остатка борогидрида лантана показало, что в результате пиролиза образуется борид лантана LaB₆ (табл. 10). По-видимому, La(BH₄)₃ распадается по схеме:

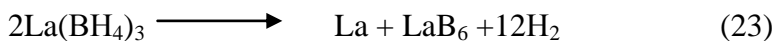


Таблица 9
Характеристические эффекты на
термограммах борогидридов редкоземельных
металлов

Вещества	Эндотермический эффект, °С	Экзотермический эффект, °С
Gd(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	52-164	410-420
Tb(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	50-136	470-488
Dy(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	52-180	360-400
Ho(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	100-125	350-360
Er(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	30-137	420-430
Yb(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	89-120	360-400
Lu(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	58-200	420-428

Таблица 10
Рентгенограмма продукта разложения
борогидрида лантана

Фазы	I	d, Å	$\frac{10^4}{d^2_{\text{эксп.}}}$	hkl	$\frac{10^4}{d^2_{\text{вычисл.}}}$
La	60	3,29			
La	100	3,04			
LaB ₆	20	2,94	1157	110	1157
La B ₆	30	2,404	1730	111	1733
La B ₆	50	2,080	2311	200	2311
La	80	1,883			

La B ₆	10	1,862	2884	211	2889
La	10	1,412			

Как видно из табл. 10, рентгенограммы характеризуются одинаковым расположением и интенсивностями рефлексов и были сходны с рентгенограммой низкотемпературной модификации металлического лантана, а остальные рефлексы проиндцированы как кубическая ячейка (пр.гр. $O_m\bar{3}_m$) со структурой CaB₆. Параметр элементарной ячейки LaB₆ оказался равным 4,16Å, что хорошо согласуется со справочными данными.

Изучение термической устойчивости сольватированных борогидридов РЗМ выявило их повышенную (сравнительно с ковалентными борогидридами Zr и Hf) термическую устойчивость (до 160⁰C) и для большинства соединений – значительную прочность связи с молекулами ТГФ. Только ТГФ-сольваты борогидридов первых четырех элементов ряда лантаноидов La, Ce, Pr, Nd способны к отщеплению ТГФ без разрушения борогидрида; несольватированные борогидриды тяжелых лантаноидов (Gd-Lu) не могут быть получены термовакuumной сушкой сольватированных продуктов.

На термограммах двойных гидридов LiDy(BH₄)₄·4ТГФ и LiEr(BH₄)₄·4 ТГФ (рис. 32) отмечается глубокий эндотермический эффект в области 70-135⁰C и 50-155⁰C, очевидно, связанный с потерей большей части ТГФ. Экзотермический эффект в интервале 140-360⁰C сопровождается разложением вещества с выделением водорода. Десольватация двойных борогидридов LiM(BH₄)₄·nТГФ (n=6-8) не удается. При термовакuumной сушке теряется только

две молекулы ТГФ с образованием
тетракистетрагидрофуранатов.

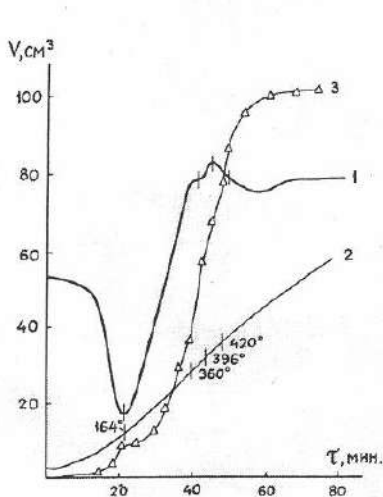


Рис.30. Термограмма $Gd(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$.

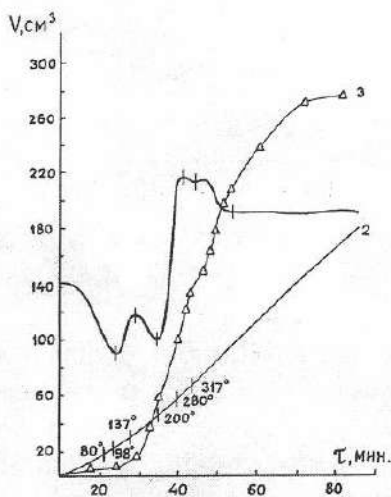


Рис.31. Термограмма $Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$.

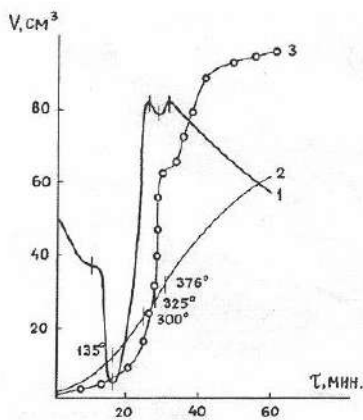
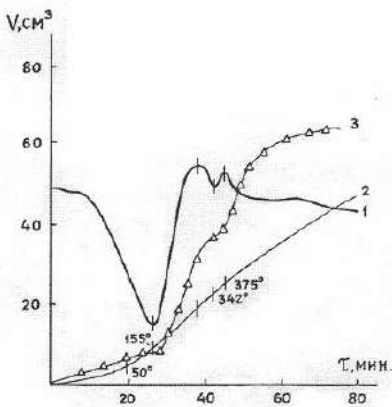


Рис.32. Термограмма комплексов $LiDy(BH_4)_4 \cdot 4ТГФ$ и $LiEr(BH_4)_4 \cdot 4ТГФ$.



ИК-спектры борогидридов РЗМ

Борогидриды РЗМ цериевой подгруппы.

В соответствии с высокой «чувствительностью» ИК-спектров к характеру связи в борогидридах, можно было ожидать, что этот метод позволит сделать заключение о строении молекулы исследуемых соединений, в частности, о присутствии мостиковых атомов водорода и числе координационных мест, принадлежащих BH_4 -группам. Интересно было также установить, как изменяются ИК-спектры во всем ряду борогидридов РЗМ, а также в какой степени комплексообразование борогидридов этих элементов и борогидридов щелочных металлов оказывает влияние на адсорбцию в ИК-области.

Нами изучены ИК-спектры борогидридов РЗМ: растворы $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ в ТГФ, твердые ТГФ-сольваты, $\text{M}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$, смеси ТГФ-растворов $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ и борогидридов щелочных металлов, а также соответствующие твердые комплексы $\text{LiM}(\text{BH}_4)_4 \cdot n\text{ТГФ}$ ($\text{M}=\text{РЗМ}$ иттриевой группы) и несольватированные $\text{M}(\text{BH}_4)_3$.

В таблице 11 и на рис. 33 приведены характеристические частоты адсорбции в ИК-спектрах для ТГФ-сольватов борогидридов лантаноидов элементов цериевой подгруппы. Представлены данные для дисольвата борогидрида Nd, трисольвата Pr и тетрасольватов La, Ce. Видно, что ИК-спектры поглощения исследованных соединений сходны между собой и с видом описанных в литературе спектров ковалентных борогидридов d-переходных металлов, для которых модельными являются борогидриды Hf и Zr.

Таблица 11

**Колебательные частоты и их отнесения в ИК-спектрах
твердых борогидридных РЗМ цериевой подгруппы**

Соединения	Колебания, см ⁻¹					
	В-Н _к	В-Н	В-Н	В-Н	В-Н	В-Н
La(BH ₄) ₃ · 4 ТГФ	2450	2380 п	2200 п 2230 с	2170 с	1100 с, 1300 с 1160 сл.	585
Ce(BH ₄) ₃ · 4 ТГФ	2450	2370 п	2200 п 2230 с	2170 с	1100 с, 1300 с 1160 сл.	585
Pr(BH ₄) ₃ · 3 ТГФ	2450	2360 п	2200 п 2235 с	2170 с	1100 с, 1250 с 1160 сл.	585
Nd(BH ₄) ₃ · 2 ТГФ	2450	2360 п	2200 п 2235 с	2170 с	1100 с, 1250 с 1160 сл.	585

В ИК-спектрах наблюдается сильная характерная полоса поглощения (синглет) в области 2450 см^{-1} . Широкая полоса поглощения в области $2170\text{--}2380\text{ см}^{-1}$ расщеплена в дублет с максимумами при $2230\text{--}2235\text{ см}^{-1}$ и 2170 см^{-1} . В областях более низких энергий наблюдается полоса сильной интенсивности, захватывающая интервал $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ с максимумами $1160\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. Кроме вышеописанных трех основных групп полос, имеются также полосы средней интенсивности при низких частотах $560\text{--}570\text{ см}^{-1}$. Имеются также полосы поглощения, свойственные ТГФ: широкая полоса в области $2700\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ и группа интенсивных полос в области $800\text{--}750\text{ см}^{-1}$.

Наблюдаемая группировка полос поглощения в ИК-спектрах борогидридов РЗМ находится в наилучшем согласии со спектрами с мостиковым способом связи металла и BH_4 -группы. Действительно, присутствие двух групп полос в широкой области $2400\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ указывает на различный характер протонов в молекулах $\text{M}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$ концевых B-H_κ и мостиковых B-H_μ .

Для несольватированных борогидридов РЗМ наблюдается очень сильная полоса при $2420\text{--}2475$ и полосы поглощения при $22440\text{--}2300\text{ см}^{-1}$, которые указывают на мостиковую структуру указанных борогидридов (табл. 12, рис. 34).

ИК-спектры ТГФ-растворов борогидридов лантана, церия, празеодима неодима сходны между собой (рис. 35). Наблюдается очень сильная полоса поглощения (синглет) в области $2440\text{--}2450\text{ см}^{-1}$, для $\text{Pr}(\text{BH}_4)_3$ $\text{--}2450\text{ см}^{-1}$, для $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3$ $\text{--}2450\text{ см}^{-1}$. Широкая полоса в интервале $2175\text{--}2380\text{ см}^{-1}$ слабо расщеплена в дублет. В области более низких энергий наблюдается полоса сильной интенсивности, захватывающая интервал $1080\text{--}1290\text{ см}^{-1}$. Имеются также полосы

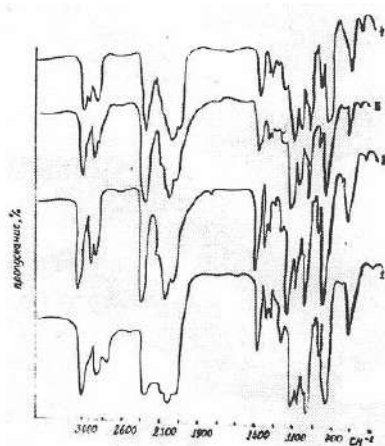


Рис.33. ИК-спектры ТГФ-сольватов борогидридов легких лантаноидов: 1.- $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{ТГФ}$. 2.- $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{ТГФ}$
3.- $\text{Pr}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$. 4.- $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{ТГФ}$

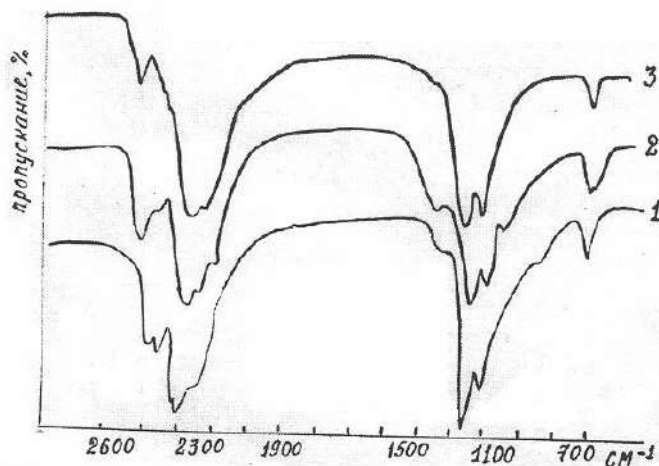


Рис.34. ИК-спектры несольватированных борогидридов :
1. $\text{La}(\text{BH}_4)_3$. 2. $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$. 3. $\text{Pr}(\text{BH}_4)_3$

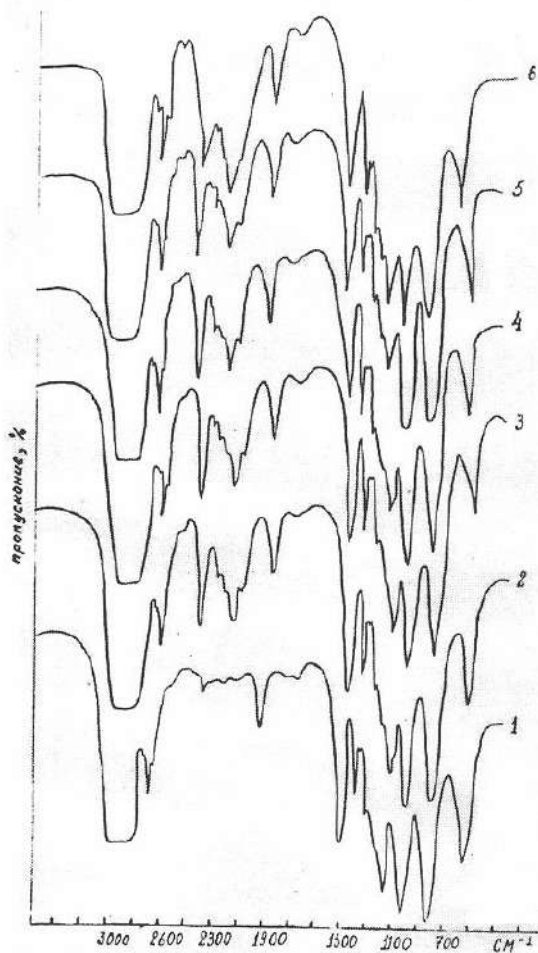


Рис.35. ИК-спектры ТГФ-растворов борогидридов легких лантаноидов: 1. ТГФ , 2. $\text{La}(\text{BH}_4)_3$, 3. $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$, 4. $\text{Pr}(\text{BH}_4)_3$, 5. $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3$, 6. $\text{La}(\text{BH}_4)_3 : \text{NaBH}_4 = 1 : 1$.

средней интенсивности в области $660-920\text{ см}^{-1}$ и полосы, характерные для ТГФ.

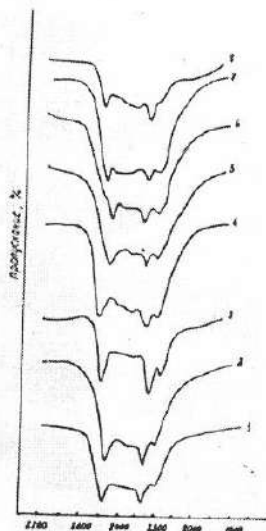
В спектрах ТГФ-растворов $\text{NaBH}_4:\text{La}(\text{BH}_4)_3=1:1$ (рис. 35) положение синглета В-Н колебаний смещается на 10 см^{-1} и максимум проявляется в области 2435 см^{-1} , дублет в области $2180-2360\text{ см}^{-1}$ вырождается в синглет с максимумами при 2235 см^{-1} .

Сложный контур полос в ИК-спектрах ТГФ-раствора смеси NaBH_4 и $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ не позволяет сделать выбор типа координации BH_4 -групп.

ИК-спектры борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы получены для раствора $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ в ТГФ, твердых ТГФ-сольватов $\text{M}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$, смеси ТГФ-растворов $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ и борогидридов щелочных металлов, а также твердых комплексов $\text{LiM}(\text{BH}_4)_4$ ($\text{M}=\text{РЗМ}$ иттриевой группы) /91/.

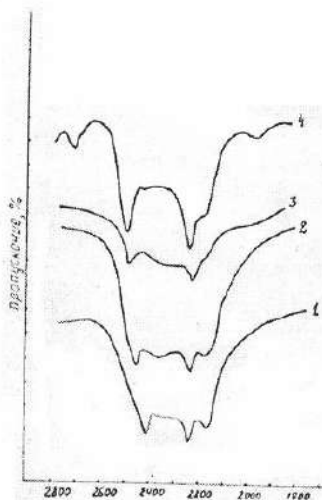
В таблице 13 и на рис. 36 приведены характеристические частоты адсорбции в ИК-спектрах дисольватов борогидридов Gd, Dy и трисольватов Ho, Er, Yb, бис- и трисетрагидрофуранатов борогидрида лютеция, а также «заполимеризованного» $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$, самопроизвольно выделившегося из насыщенного ТГФ-раствора при его длительном (3 месяца) стоянии. В спектрах наблюдаются три характеристических группы полос. Очень сильная полоса поглощения (синглет) в области $2400-2600\text{ см}^{-1}$ с максимумами изменяющимися от Gd до Lu в интервале $2430-2480\text{ см}^{-1}$. Широкая полоса поглощения в области $2100-2350\text{ см}^{-1}$ расщеплена в дублет с максимумами (для Gd-Lu) в интервале $2225-2250\text{ см}^{-1}$ и $2160-2190\text{ см}^{-1}$. В области более низких энергий полоса сильной интенсивности, захватывающая интервал $1100-1250\text{ см}^{-1}$ с максимумами $1170-1205\text{ см}^{-1}$. Имеются также полосы средней интенсивности при низких частотах $560-570$

Рис.36 а. ИК-спектры ТГФ-
-сольватов иттрие-
вой подгруппы:



1. $Gd(BH_4)_3 \cdot 2THF$
2. $Dy(BH_4)_3 \cdot 2THF$
3. $Ho(BH_4)_3 \cdot 3THF$
4. $Er(BH_4)_3 \cdot 3THF$
5. $Yb(BH_4)_3 \cdot 3THF$
6. $Lu(BH_4)_3 \cdot 2THF$
7. $Lu(BH_4)_3 \cdot 3THF$
8. $Lu(BH_4)_3 \cdot nTHF$

Рис.36 б. ИК-спектры раз-
личной сольвата-
ции:



1. $Lu(BH_4)_3 \cdot 2THF$
2. $Lu(BH_4)_3 \cdot 3THF$
3. $Lu(BH_4)_3 \cdot nTHF$
4. $Lu(BH_4)_3 \cdot \text{насыщен-}$
ный раствор.

см⁻¹. Проявлены и слабые колебания с максимумами в интервале 2310-2330 см⁻¹, а также полосы, свойственные ТГФ.

Наблюдаемая группировка полос поглощения в ИК-спектрах борогидридов РЗМ находится в хорошем согласии со спектрами борогидридов с мостиковым способом связи металла и ВН₄-группы (табл. 13).

Действительно, присутствие двух групп полос в широкой области 2400-2600 см⁻¹ указывает на различный характер протонов в молекулах М(ВН₄)₃·nТГФ: концевых В-Н_к и мостиковых В-Н_м. Дублет в области 2100-2350 см⁻¹ обусловлен, по-видимому, разнохарактерностью колебаний мостиковых протонов при тридентатном способе связи ВН₄-группы. Резкий пик поглощения в интервале 1100-1250 см⁻¹ также характерен для соединений с тридентатной ВН₄-группой и отвечает деформационным колебаниям ВН₄-группы. Слабо выраженные колебания в области низких частот, вероятно, могут быть отнесены к колебаниям скелета М-В.

В ряду ТГФ-сольватов борогидридов РЗМ иттриевой группы наблюдается сдвиг характеристических полос поглощения В-Н в более низкочастотную область. Для мостиковых колебаний В-Н имеет место обратная зависимость. Отличие ИК-спектров борогидридов РЗМ от спектров борогидридов циркония и гафния имеет большую разницу в области частот колебаний мостиковых атомов водорода, сравнительно с концевыми.

В ряду сольватов борогидридов от гадолиния до лутетия положение полос поглощения в ИК-спектрах меняется лишь незначительно (см. выше). Это совпадает с общим правилом малого различия физико-химических свойств и строения в рядах соединений РЗМ различных классов.

Отмечено влияние количества сольватирующих молекул ТГФ на вид ИК-спектров. На рис. 36 видно, что при переходе от бис- тристетрагидрофураната борогидрида лютеция, к «полимеру» $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{ТГФ}$ и ТГФ-раствору $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ наблюдается исчезновение части полос поглощения, например дублета (В-Н) в области валентных колебаний, и их сглаживание в одну широкую полосу.

На рис. 37 приведены колебательные частоты и их отнесения в ИК-спектрах борогидридов гадолиния и лютеция и их смесей с ТГФ-растворами, взятых в мольном отношении 1:1; 1:2; 1:2,5; 1:2,73; 1:3; 1:3,7; 1:3,8; 1:5,7; 1:7. Там же даны спектры ТГФ-раствора LiBH_4 и чистого ТГФ. Видно, что перевод $\text{M}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$ ($\text{M}=\text{Gd}, \text{Lu}$) в ТГФ-раствор мало влияет на вид спектров. В случае $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ положение характеристического синглета, отвечающего В-Н колебания, остается почти неизменным. То же относится и к дублету в области $2100\text{--}2350 \text{ см}^{-1}$ (В-Н_м колебаниям), а также к деформационным колебаниям BH_4 -группы в интервале $1100\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$. В случае перевода в раствор $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ синглет В-Н_к колебания фиксируется в той же области, однако дублет В-Н_м практически вырождается в сильную полосу с максимумом при 2250 см^{-1} . Это согласуется с изменением вида ИК-спектров при изменении количества сольватированных молекул растворителя в $\text{M}(\text{BH}_4)_3 \cdot n \text{ТГФ}$ (рис. 36).

При смешивании ТГФ-растворов $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ и LiBH_4 в мольном отношении от 1:1÷3,8 (рис. 37) общий вид ИК-спектров заметно меняется. Хотя положение синглета В-Н_к колебаний практически не смещается, дублет в области $2200\text{--}2350 \text{ см}^{-1}$ с увеличением содержания LiBH_4 постепенно вырождается в сильный синглет с максимумом около 2250 см^{-1} . Уже при

отношении $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 1:2,73$ дублет практически отсутствует. В то же время плечо при 2200 см^{-1} при отношении $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 1:1 \div 2$ переходит в четкий пик средней интенсивности. При дальнейшем увеличении содержания LiBH_4 этот пик снова трансформируется в плечо. Как видно, избыток LiBH_4 все больше влияет на форму полосы поглощения. При отношении $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 1:3 \div 3,8$ в ИК-спектре четко проявляется максимум поглощения при $2240\text{--}2250 \text{ см}^{-1}$. Указанием на комплексообразование $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 + \text{LiBH}_4 \rightleftharpoons \text{Li Gd}(\text{BH}_4)_4$, вероятно, может служить отсутствие характеристической полосы поглощения LiBH_4 , при отношении реагентов 1:1 и 1:2.

Таблица 12

**Колебательные частоты и их отнесение в ИК-
спектрах несольватированных
борогидридов лантана, церия, празеодима и
неодима**

Соединения	Колебания, см^{-1}		
	В-Н _к	В-Н _м	В-Н дефор.
$\text{La}(\text{BH}_4)_3$	2420 с 2380 п	2260 п 2300 ср	1115 ср 1175 с
$\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$	2475 с	2180 п 2240	1120 ср 1180 с
$\text{Pr}(\text{BH}_4)_3$	2460 с 2370 п	2280	1120 ср 1180 с
$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3$	2490 с 2360 п	2240 п 2290	1120 ср 1180 с

Таблица 13

Колебательные частоты и их отнесения в ИК-спектрах твердых борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы

Соединения	Колебания, см ⁻¹						
	В-Н _к	В-Н _к	В-Н _м	В-Н _м	В-Н _м	В-Н _{деформ.}	М-В
Gd(BH ₄) ₃ · 2ТГФ	2460	2420-2440 ср.пл.	2320 сл.	2250 2180	2060-2090 ср.пл	1190	570со.пл.
Dy(BH ₄) ₃ · 2ТГФ	2430	2400-2405 сл.пл.	2300 сл.	2225 2160	-	1170 сл.	-
Ho(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	2490	-	-	2235 2180 ср.	-	1200	-
Er(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	2490	2405- 2450сл.пл.	2310 сл.	2230 2190 ср.	-	1205	560 ср.
Yb(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	2430	2370-2400 ср.пл.	2320 сл.	2250 2190	-	1200	570 ср.
Lu (BH ₄) ₃ · 2ТГФ	2430	2350-2390 сл.пл.	2320 ср.	2250 2185	2050--2080 сл.пл.	1200	570 ср.
Lu (BH ₄) ₃ · 3ТГФ	2480 2430	2360-2390 сл.пл.	2330 сл.	2250 2180	-	1200	570
Lu (BH ₄) ₃ · ТГФ заполимериз.	2490	2420-2400 сл.пл.	2815	2240 2180-2200 сл.пл	-	1205	-

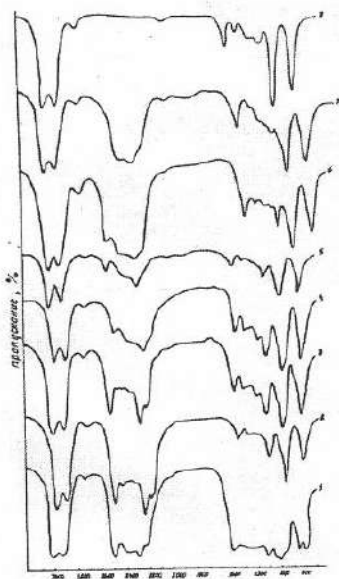
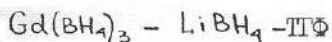


Рис.37 а. ИК-спектры системы



1. $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ раствор 5,6 масс.%
2. $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 1$
3. $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 2$
4. $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 2,73$
5. $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 3$
6. $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 3,6$
7. LiBH_4
8. ТГФ

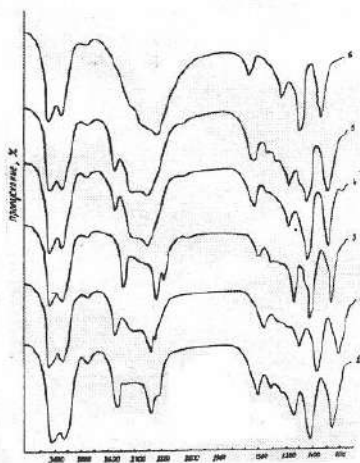
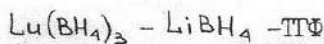


Рис.37 б. ИК-спектры системы



1. $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ 8,6I масс.%
2. $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 1$
3. $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 2,5$
4. $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 3,7$
5. $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 5,7$
6. $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 7$

Аналогичные изменения в спектрах наблюдаются и при комплексообразовании $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ с LiBH_4 . При отношении реагентов $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4$ от 1:1 до 7

характеристический синглет B-H_k колебаний при 2500 см^{-1} заметно не сдвигается. Одновременно имеет место вырождение дублета в области $2100\text{--}2350 \text{ см}^{-1}$ в синглет с максимумом, изменяющимся от 2250 до 2260 см^{-1} , что отвечает валентным колебаниям B-H связи в ТГФ-растворе LiBH_4 (Рис.37) /47/.

В ИК-спектре твердого $\text{LiLu}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{ТГФ}$ (рис.38) присутствуют характеристические полосы поглощения, свойственные простому борогидриду лютетия, однако они хуже разрешены сравнительно со спектрами смесей ТГФ-растворов $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ и LiBH_4 1:1 и 1:2. Сохраняется резкий синглет с максимумом при 2480 см^{-1} . В области $2280\text{--}2100 \text{ см}^{-1}$ имеется четкий пик с максимумом при 2250 см^{-1} и плечо в интервале $2170\text{--}2180 \text{ см}^{-1}$, очень хорошо разрешены деформационные BH_z -колебания. Весьма слабый пологий максимум в области $2290\text{--}2350 \text{ см}^{-1}$ близок к адсорбции, наблюдаемой для кристаллического LiBH_4 в ИК-спектре. Однако с уверенностью о примеси говорить трудно. Препарат $\text{LiLu}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{ТГФ}$ был свежеприготовлен и тщательно промыт эфиром до отсутствия следов LiBH_4 .

Таким образом, для $\text{LiLu}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{ТГФ}$, как и для простых борогидридов $\text{M}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$ ($\text{M}=\text{Gd-Lu}$) и для модельных соединений $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$, $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$, характерно присутствие в ИК-спектре трех групп полос поглощения, отвечающих B-H_k , B-H_m и BH_2 -деформационным колебаниям.

Исследование взаимодействия борогидридов лантаноидов и щелочных металлов методом ЯМР

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{11}B получены на радиоспектрометре высокого разрешения РЯ-2350 с рабочей частотой резонанса ядер водорода 60 МГц, для ядер бора-19.4 МГц. Спектры ЯМР получены для растворов исследуемых веществ в 5 мм ампулах, для получения спектров ЯМР ^{11}B использовали 8 мм ампулы. Для протонов химические сдвиги измерены относительно диметилдисилоксана как внутреннего стандарта в м.д., для ядер бора относительно эфирата трехфтористого бора $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ как внешнего эталона. Константы спин-спинового взаимодействия измерены в гц. Температура в датчике спектрометра измерялась с точностью 1°C .

Расчеты спектров выполнены по специально составленным программам на ЭВМ БЭСМ-6.

Спектры ЯМР ^1H и ^{11}B растворов LiBH_4 в ТГФ (4% раствор). В спектре ЯМР ^{11}B раствора LiBH_4 в ТГФ наблюдается квинтет с соотношением интенсивностей (1:4:6:4:1), имеющий химический сдвиг 41,7 м.д. и константу спин-спинового взаимодействия B-H=80 гц (рис. 39). Тонкая структура обусловлена взаимодействием ядра бора в BH_4 -группе с четырьмя эквивалентными ядрами водорода. Достаточно узкие линии в спектре свидетельствуют о расположении атомов водорода вокруг ядра бора, близком к тетраэдрическому. Если сравнить ширину компонента квинтета для LiBH_4 и NaBH_4 , то для последнего эти величины меньше, что отражает наличие некоторого взаимодействия между ионами Li^+ и BH_4 в растворе, возможно образование ионных пар и т.д. В результате этого специфического взаимодействия происходит искажение тетраэдра и, как следствие этого, уширяются

линии ЯМР-спектра. Понижение температуры раствора до -80°C приводит лишь к незначительному уширению линий в спектрах ЯМР ^{11}B , что свидетельствует об усилении взаимодействия ионов в растворе (рис. 39).

В спектре ЯМР ^1H раствора LiBH_4 в ТГФ наблюдаются два интенсивных мультиплета от резонанса α – и β – CH_2 – групп молекул растворителя ТГФ, и квартет с соотношением интенсивностей 1:1:1:1 и константой расщепления 80 гц, характерных для иона BH_4^- . Тонкая структура в спектрах обусловлена спин-спиновым взаимодействием четырех эквивалентных атомов водорода с ядром бора, кроме того, наблюдаются слабые линии от взаимодействия атомов с постоянно содержащимся изотопом ^{11}B (18,2%) (рис. 39).

Некоторое уширение линий в спектре также отражает специфическое взаимодействие ионов в растворе. Понижение температуры приводит лишь к незначительному уширению компонент квартета, как по причине усиления взаимодействия, так и из-за увеличения вязкости раствора. Дополнительное подтверждение происхождения тонкой структуры в спектрах ЯМР ^1H для LiBH_4 получено в экспериментах по двойному гетероядерному резонансу для ядер бора. При облучении образца дополнительным высококачественным полем с частотой, резонансной для ядер бора в BH_4^- , исходная квартетная структура исчезает и появляется одиночный сигнал. Этим самым подтверждается эквивалентность ядер водорода в BH_4^- и взаимодействие с ядром бора (рис. 40).

Спектры ЯМР ^{11}B $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ в ТГФ. В спектре ЯМР ^{11}B раствора $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ в ТГФ при $+25^{\circ}\text{C}$ наблюдается слабый квинтет с $\delta^{11}\text{B}=19,5$ м.д. и $I_{\text{B-H}}=86$ гц. Вид спектра свидетельствует об эквивалентности всех трех атомов бора

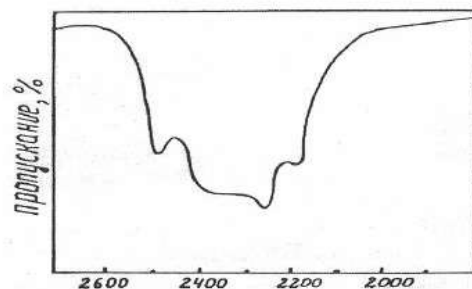


Рис.38. ИК-спектры комплекса

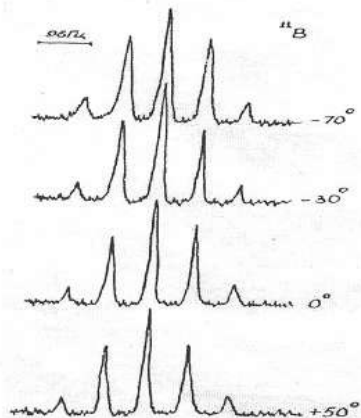


Рис.39. Спектры ЯМР ^{11}B LiBH_4 в ТГФ.

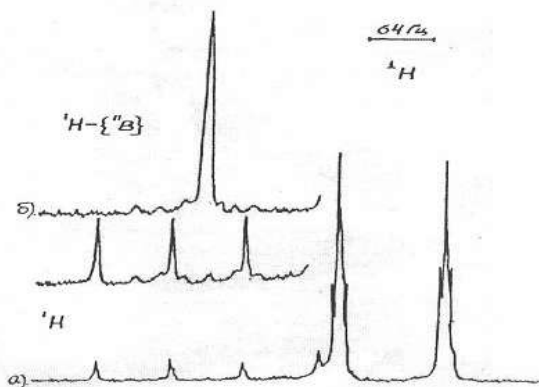


Рис.40. Спектры ЯМР ^1H LiBH_4 в ТГФ: а). исходный раствор, б). при облучении ядер бора.

$\text{La}(\text{BH}_4)_3$ и взаимодействии каждого из них с четырьмя эквивалентными атомами водорода: иными словами, в $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ все BH_4 -группы и все атомы водорода в каждой группе одинаковы. Этот вывод не согласуется с мостиковой моделью для аналогичного класса соединений и предполагает в $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ наличие быстрого (во временной шкале ЯМР) внутримолекулярного протонного обмена мостиковых и концевых атомов в пределах каждой BH_4 -группы. Это явление характерно для большинства известных борогидридных соединений.

Спектры ЯМР ^1H и ^{11}B в растворах $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ в ТГФ (8% растворов). В спектре ЯМР ^{11}B раствора $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ в ТГФ при 25°C наблюдается квинтет (1:4:6:4:1) с химическим сдвигом $\delta=26,7$ м.д. и константой взаимодействия 94 гц (рис.41). Такой вид спектра указывает на магнитную эквивалентность всех трех ядер бора в исследуемом соединении и взаимодействии каждого из них с четырьмя эквивалентными атомами водорода. Положение сигнала в более слабом поле, а также достаточно широкие линии квинтета по сравнению с параметрами для свободного иона согласуются с представлениями о донорно-акцепторном характере взаимодействия борогидридной группы с центральным атомом металла. Если по аналогии со строением известных ковалентных борогидридных соединений предположить, что и в $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{ТГФ}$ борогидридная группа связана с атомом лютеция мостиковой связью (двойной, тройной или одинарной), то наблюдаемый спектр ^{11}B не согласуется с ожидаемым для мостикового взаимодействием. Например, при бидентатном характере связи в $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{ТГФ}$ в спектре ЯМР ^{11}B должен наблюдаться триплет триплетов, от спин-спинового взаимодействия ядра бора с двумя концевыми и двумя мостиковыми протонами в каждой группе. При тридентатном характере связи в спектре должен наблюдаться дублет триплетов, от взаимодействия с одним концевым и тремя мостиковыми атомами водорода.

Практически же наблюдается квинтет, свидетельствующий об эквивалентности всех атомов водорода.

В спектре ЯМР ^1H раствора $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TGF}$ (рис.42) в ТГФ наблюдается два интенсивных мультиплета от резонанса протонов лиганда и растворителя ТГФ и в области резонанса борогидридных протонов две широкие линии, от ожидаемого квартета (1:1:1:1) для борогидридных групп с 84 гц. К сожалению, остальная часть спектров маскируется интенсивными линиями от растворителя, поэтому рассматривать весь спектр не представляется возможным. Необходимо либо использовать другой растворитель, либо получить спектры в дейтерированном ТГФ.

Замена ТГФ диэтиловым эфиром или несольватирующим растворителем не удастся, ввиду нерастворимости в них $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$. Можно отметить, что сигналы от BH_4 -группы находятся в более слабом поле по сравнению с ионом BH_4 , а также имеют место значительно уширенные линии. Это подтверждают данные ЯМР ^{11}B . Кроме того, на форму линий в данном случае влияет также квадрупольное ядро лутетия. Характер спектра ^1H свидетельствует об эквивалентности всех борогидридных протонов в $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ и взаимодействии каждого из них с одним ядром бора, что также не подтверждает мостикового строения. На основании полученных спектров ЯМР ^1H и ЯМР ^{11}B для $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ можно сделать вывод, что в данном соединении все борогидридные протоны эквивалентны и взаимодействуют каждый с ядром бора; все ядра бора также эквивалентны и каждое из них, в свою очередь, взаимодействует с четырьмя эквивалентными протонами.

Подобная ситуация характерна для большинства изученных ковалентных борогидридов. Для устранения противоречий между структурными данными, полученными из ИК-спектров, и результатами ЯМР-исследований вполне разумно предположить наличие в таких соединениях быстрого (по

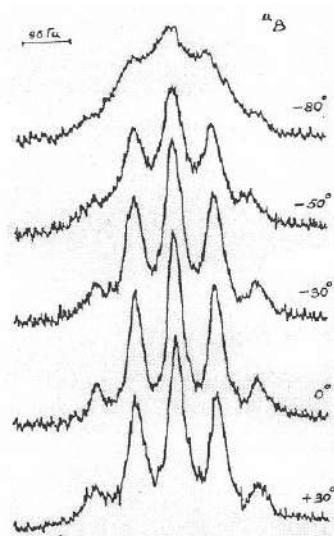


Рис.41. Зависимость спектров ЯМР ^{11}B в $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ от температуры.

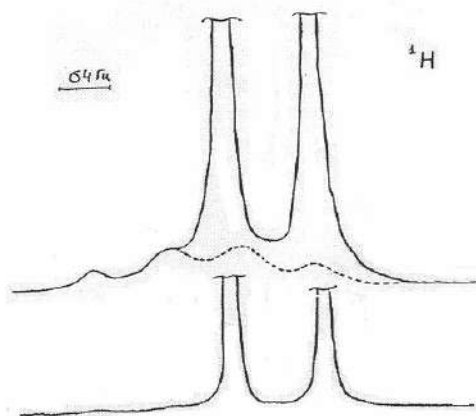


Рис.42. Спектры ЯМР ^1H $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ в ТГФ.

временной шкале ЯМР) внутримолекулярного протонного обмена между мостиковыми и концевыми положениями ядер водородов, приводящего к усреднению параметров спектров ЯМР.

Мы выполнили исследования ЯМР ^{11}B при низких температурах. Аналогичные исследования для спектров ЯМР ^1H оказались невозможными ввиду наложения линий растворителя. Предполагалось, что при понижении температуры внутримолекулярный протонный обмен в $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ будет замедлен и при достаточно низких температурах спектр ЯМР будет соответствовать его мостиковому строению для $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$. Как видно из рис. 41, охлаждение образца (раствора) приводит к уширению линий квинтета, их сближению и при -80°C в спектре наблюдается широкая линия практически без тонкой структуры. Экстраполируя мысленно эти изменения области более низких температур, можно ожидать полного исчезновения расщепления одиночной линии. Можно было бы отнести наблюдаемые изменения в спектрах ЯМР ^{11}B к замедлению внутримолекулярного протонного обмена. Однако уже качественное рассмотрение этих изменений показывает, что изменения формы спектральных линий не согласуется с этим предположением, так как появление спин-спиновых взаимодействий ядер бора с мостиковыми и концевыми протонами должно привести к расщеплению спектральной области.

Качественно наблюдаемые изменения в спектрах можно объяснить тем, что форма линий в спектре ЯМР в значительной степени зависит от динамического состояния спиновой системы и может сильно отличаться от ожидаемой, если в результате действия какого-либо процесса происходит хаотическое изменение состояния спиновой системы со скоростью, сравнимой с параметрами спектров (хим.сдвигом, константами спин-спиновых взаимодействий). Теоретически показано и практически подтверждено, что если исследуемые ядра имеют

спин, отличный от $\frac{1}{2}$, т.е. обладают квадрупольным моментом, то спиновые состояния таких ядер в растворе сильно зависят от взаимодействия квадрупольных моментов этих ядер с флуктуирующими градиентами электрических полей. В результате этого взаимодействия исследуемое ядро быстро меняет свои спиновые состояния, что приводит к усреднению его спин-спиновых взаимодействий с другими магнитными ядрами молекулы и, как следствие к исчезновению тонкой структуры в спектрах ЯМР. В данном случае ядро бора также имеет квадрупольный момент и также подвержено влиянию квадрупольной релаксации, что приводит к наблюдаемым изменениям в спектрах. Так как процесс квадрупольной релаксации более эффективен при понижении температуры, то наблюдается исчезновение тонкой структуры при охлаждении образца. В общем случае процесс квадрупольной релаксации можно записать так:

$$1/T = 3/40 \cdot \frac{2I + 3}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\zeta^2}{3}\right) \cdot \frac{e^2 \cdot q \cdot Q}{\hbar} \cdot \tau_c,$$

где τ_c - время корреляции молекулярного движения; характеризует скорость молекулярного вращения. Согласно гидродинамической теории $\tau \sim 1/\eta r$, где η -вязкость раствора, $1/T$ - скорость квадрупольной релаксации,

I - ядерный спин исследуемого ядра, для ^{11}B $I=3/2$, ^{10}B $I=3$,

Q – квадрупольный момент ядра,

q – градиенты электрического поля у ядра,

ζ - параметр асимметрии $0 \leq \zeta \leq 1$.

Для ядер бора ^{11}B $I = 3/2$, $Q=0,3555 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ и выражение имеет вид:

$$1/T = 1/20 \cdot \frac{e^2 \cdot q \cdot Q}{\hbar} \cdot \tau_c.$$

Из этого выражения следует, что релаксация ядер бора, определяющая вид спектров при разных температурах, зависит, главным образом, от двух параметров: времени корреляции молекулярного вращения и константы ядерной квадрупольной связи. Так как последняя величина является молекулярной характеристикой и слабо зависит от температуры, то все изменения в спектрах определяются зависимостью τ_c от температуры. Из выражения следует, что при понижении температуры величина τ_c увеличивается, что приводит к увеличению скорости релаксации ядер бора, и как следствие этого, к усреднению спин-спиновых взаимодействий В-Н и исчезновению структуры в спектрах ЯМР ^{11}B .

Теоретический расчет (рис. 43) наблюдаемых изменений с использованием указанных рассуждений может дать информацию о микродинамике исследуемого вещества в растворе, а также сведения о характере взаимодействия борогидридных групп с центральным атомом (если из расчета будет определена константа ядерной квадрупольной связи). Мы выполнили подобный расчет. В основу были взяты выводы теории, описывающей влияние движения спиновой системы на форму линий в спектрах ЯМР $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$. Была составлена программа и для каждой температуры рассчитан теоретический спектр. При наилучшем соответствии экспериментально наблюдаемого и расчетного спектра для каждой температуры определялась скорость квадрупольной релаксации ядер бора. Затем из зависимости $1/T=f(1/T)$ была определена энергия активации молекулярного движения. Как следует из рис.41, при понижении температуры наблюдается отклонение указанной зависимости от линейной, что можно объяснить образованием при этих условиях более сложных молекул сольватов с большими размерами, для которых скорость молекулярного движения естественно меньше.

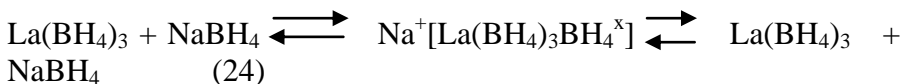
Система $\text{La}(\text{BH}_4)_3 : \text{NaBH}_4=1:1$ в ТГФ

В спектре ЯМР ^{11}B для раствора $\text{La}(\text{BH}_4)_3 : \text{NaBH}_4=1:1$ наблюдается единственный сигнал – квинтет с $\delta^{11}\text{B}=22,5$ м.д. и $I_{\text{B-H}}=86$ гц. Так как можно предположить, что в растворе могут существовать, по крайней мере, 2 частицы, имеющие различные химические сдвиги ядер бора.

$$\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot n \text{ ТГФ} - \delta^{11}\text{B} = 19,5 \text{ м.д.}$$

$$\text{NaBH}_4 - \delta^{11}\text{B} = 40,5 \text{ м.д.,}$$

то этот единственный квинтет можно отнести к усредненному сигналу от групп BH_4 , участвующих в межмолекулярном обмене типа:



Если скорость этого обмена больше разности химических сдвигов ядер бора в исходных компонентах, то в спектре будет один сигнал.

Для того чтобы выяснить этот вопрос, мы провели исследование спектров ЯМР ^{11}B при низких температурах. Ожидалось, что при понижении температуры скорость предполагаемого обмена будет уменьшаться, и при достаточно низких температурах спектры будут указывать на существование различных частиц в растворе.

Установлено, что при понижении температуры наблюдается уширение компонента мультиплета, их слияние, и при -80°C наблюдается широкая линия без видимой тонкой структуры. Никаких дополнительных (новых) сигналов при этом не появляется. При этом положение сигнала практически не зависит от температуры. Можно было предположить, что

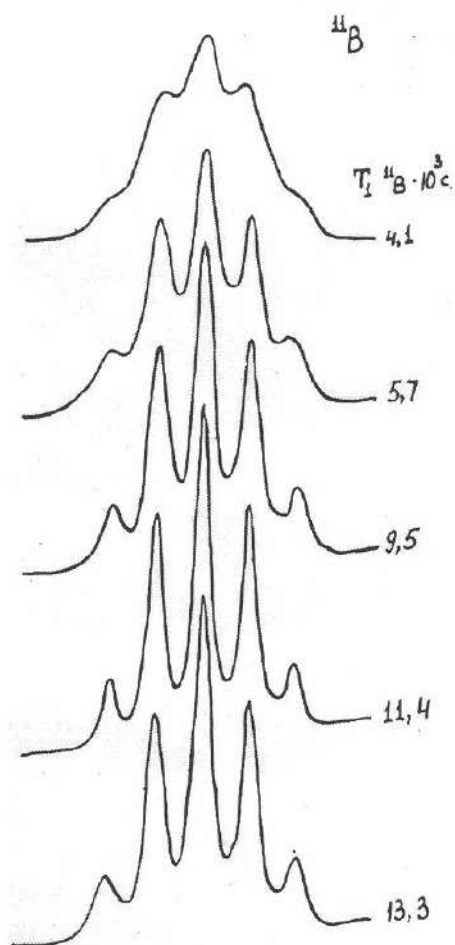


Рис.43. Теоретический расчет спектров ЯМР ^{11}B
для $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$

при понижении температуры скорость межмолекулярного обмена замедляется, равновесие смещается в сторону образования комплекса, а NaBH_4 , который может образовываться по равновесию, выпадает в осадок из-за плохой растворимости в ТГФ и не прописывается в спектрах ЯМР ^{11}B . Однако дополнительно было установлено, что охлаждение образца до -80°C не приводит к выпадению осадка, раствор остается прозрачным. Этот факт, а также количественное рассмотрение изменения формы линий в спектрах свидетельствует, по-видимому, о том, что в растворе существует один тип частиц.

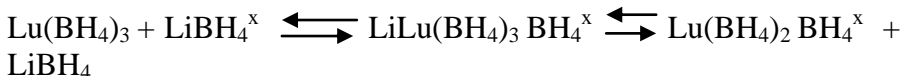
Анализ химического сдвига сигнала для $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NaBH}_4$ и его сопоставление со средним значением, вычисленным для $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ в ТГФ и NaBH_4 , показывает, что наблюдаемый химический сдвиг находится на 2,2 м.д. в более слабом поле, чем среднее для исходных компонентов, и поскольку он не изменяется от температуры, то можно предположить, что эта величина характеризует химический сдвиг ^{11}B в комплексе $\text{Na}^+ \text{La}(\text{BH}_4)_4^-$. Изменения в спектрах отражают влияние скорости квадрупольной релаксации ядер бора в комплексе и отражают замедление броуновского движения при понижении температуры. Это общее явление для спектров квадрупольных ядер.

Полученные для $\text{NaBH}_4 : \text{La}(\text{BH}_4)_3$ спектры ^{11}B также свидетельствуют об эквивалентности всех ядер бора в комплексе и ядер водорода в каждой группе BH_4 и предполагают наличие быстрого обмена в пределах каждой BH_4 группы (рис. 44) /102/.

ЯМР ^1H и ^{11}B исследование взаимодействия в системе $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ - LiBH_4 - ТГФ.

Для изучения взаимодействия в указанной системе были получены спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{11}B ТГФ-растворов следующих составов 2:1; 1:1,46; 1:2; 1:10,8. Для всех растворов изучена зависимость спектров от температуры (рис.45-48) /103/.

Спектры ЯМР ^{11}B для всех исследуемых растворов при $+25^\circ\text{C}$ представляют собой единственный квинтет (1:4:6:4:1), химический сдвиг которого зависит от соотношения борогидридов в системе (табл. 14). Значение константы спин-спинового взаимодействия для всех соотношений практически постоянно и равно 84 гц. Согласно приведенным спектрам, можно сделать вывод, что в растворах все борогидридные группы эквивалентны. Так как в данных системах присутствуют по крайней мере два вида частиц, содержащих группы с существенно различными химическими сдвигами (табл. 14), то единственный квинтет указывает на наличие быстрого межмолекулярного обмена группами BH_4 между этими частицами (молекулами). Это дает основание записать следующее равновесие:



При этом каждая группа BH_4 будет делить время своего пребывания между молекулами LiBH_4 и $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ и ионами $\text{Lu}(\text{BH}_4)_4^-$. Таким образом, из общих соображений следует, что частота обмена должна быть значительно больше, чем разность химических сдвигов ядер бора для молекул LiBH_4 и $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$, измеренная в гц, которая наблюдалась бы и при отсутствии обмена.

Используя измеренные значения химических сдвигов ^{11}B для LiBH_4 и $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ в ТГФ, можно определить нижний предел для скорости такого процесса:

$\Delta = \delta^{11}\text{B LiBH}_4 - \delta^{11}\text{B Lu}(\text{BH}_4)_3 = 41,7 - 26,7 = 15 (288 \text{ Гц})$. Время жизни группы BH_4 в определенной молекуле меньше $t < 1/\Delta = 3,5 \cdot 10^3 \text{ сек}$.

Следует отметить, что химический сдвиг наблюдаемого квинтета находится в более слабом поле, чем вычисленное по адаптивности среднее значение для указанных соотношений борогидридов в растворе (табл.14).

Эти данные указывают, что равновесие в растворе существует с образованием промежуточного комплекса. Мы предприняли попытку более детального исследования взаимодействия в этой системе, изучив спектры ЯМР ^{11}B при низких температурах. Для всех растворов при понижении температуры наблюдается уширение компонентов мультиплета, при более низких температурах исчезает тонкая структура и появляется новый сигнал, положение которого соответствует одному виду частиц системы.

Таким образом, в системе $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 - \text{LiBH}_4$ – ТГФ удалось замедлить межмолекулярный обмен группами LiBH_4 и наблюдать вместо одного – два типа сигналов.

Таблица 14
Значение параметров ЯМР ^{11}B

Соединения	$\delta^{11}\text{B}$ м.д.	$I_{\text{B-H}}$	^{11}B среднее	$\Delta = \delta_1^{11}\text{B} - \delta_2^{11}\text{B}$
LiBH_4	41,7	80	-	-
1:10,8	36,7	84	37,9	1,2
1:2	36,7	84	32,7	1,7
1:4,6	31,0	84	31,6	1,6
2:1	30,0	84	28,8	1,3
$\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{ТГФ}$	26,7	84	-	-

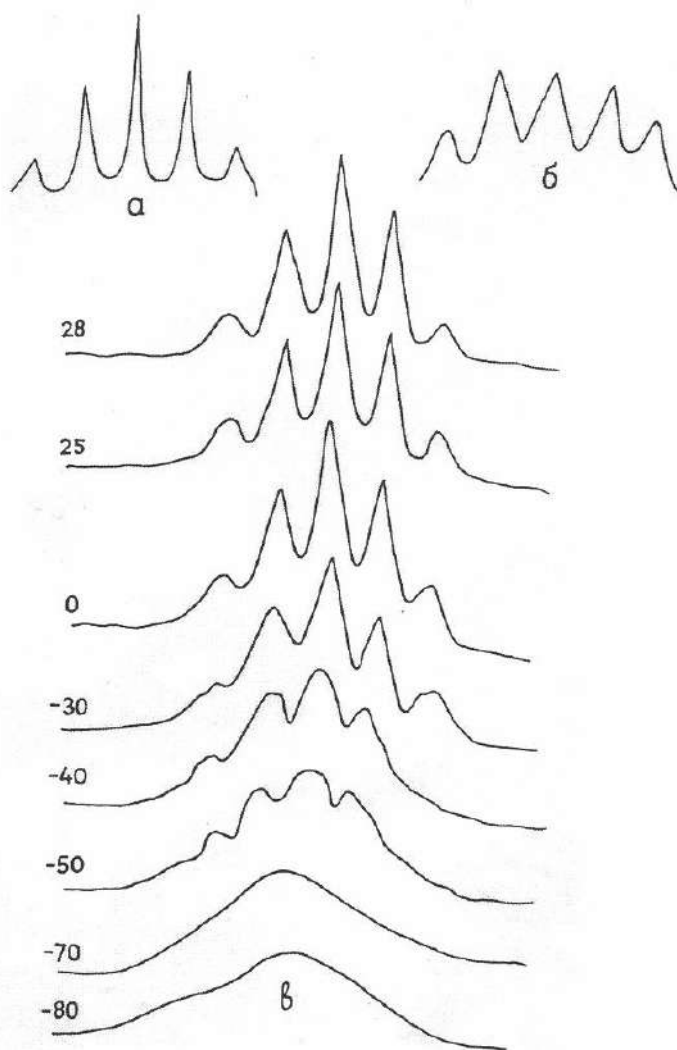


Рис.44. Спектры ЯМР "В" ТГФ-растворов
 $\text{La}(\text{BH}_4)_3 : \text{NaBH}_4 = 1:1$.

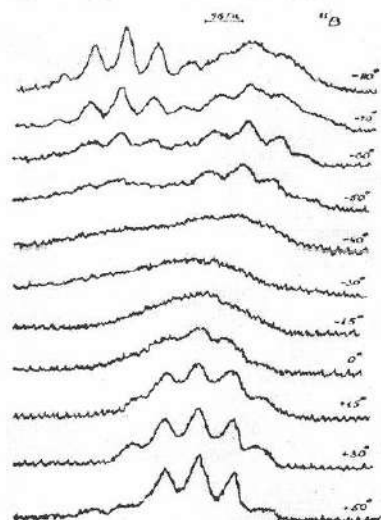


Рис.45. Спектры ЯМР "В" ТФ-растворов состава $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3:\text{LiBH}_4 = 1:2$.

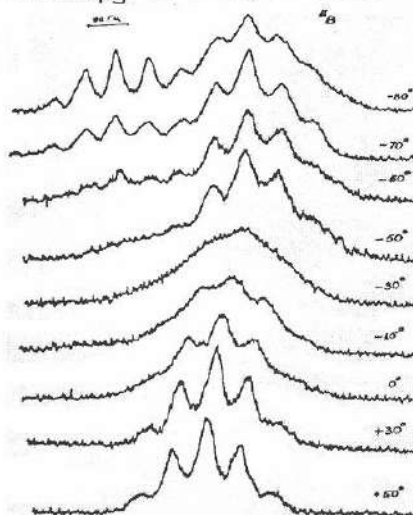


Рис.46 Спектры ЯМР "В" ТФ-растворов состава $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3:\text{LiBH}_4 = 1:1,46$.

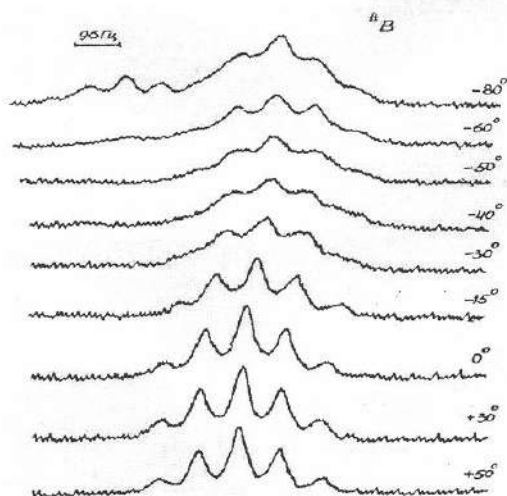


Рис.47. Спектры ЯМР "В" ТФ-растворов состава $\text{Li}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 2:1$.

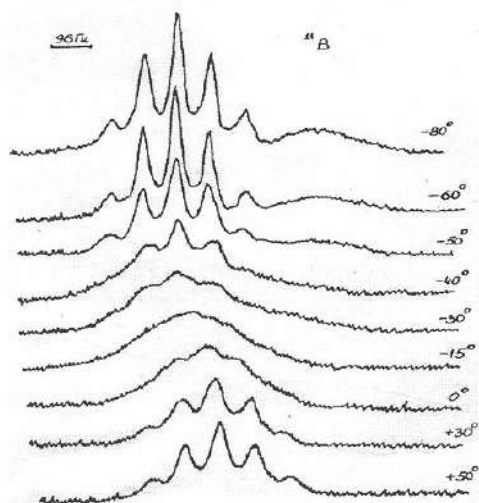


Рис.48. Спектры ЯМР "В" системы состава $\text{Li}(\text{BH}_4)_3 : \text{LiBH}_4 = 1:10,8$.

Принимая во внимание результаты исследования спектров ЯМР ^{11}B исходных веществ и их зависимость от температуры, можно отметить, что наблюдаемые изменения в форме линий спектров определяются не только химическим обменом, но и квадрупольной релаксацией ядер бора.

Полный количественный расчет спектров с учетом этих процессов может дать сведения о кинетических характеристиках, относительном содержании и стабильности промежуточного процесса.

ЯМР исследования борогидридов лантана.

Внутреннее вращение и фазовые переходы борогидридов лантана изучены с целью выяснения роли динамических эффектов разупорядочения атомов водорода в структуре этих комплексов. Наиболее важным результатом ЯМР-исследования является то, что в температурных зависимостях времен спин-решеточных релаксаций ядер ^1H и ^{11}B в борогидридах лантана (рис. 49) наблюдаются скачкообразные изменения, которые указывают на существование структурного фазового перехода. Однако минимальные значения времен релаксации $\tau_{\text{min}}^{\text{min}}(^1\text{H})$ и $\tau_{\text{min}}^{\text{min}}(^{11}\text{B})$ существенно отличаются от рассчитанных для ионов BH_4^- с внутримолекулярным расстоянием $\gamma(\text{B-H})=1,26\text{\AA}$. Из большого значения ширины релаксационных минимумов ($\sim 90\text{K}$) с учетом несовпадения экспериментальных и расчетных значений $\tau_{\text{min}}^{\text{min}}$ можно заключить, что в $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ существует несколько структурно различных положений анионов с различающимися частотами корреляции ν_c .

Для уточнения механизма релаксации ядер рассчитаны отношения минимальных значений $\tau_{\text{min}}^{\text{min}}(^{11}\text{B})/\tau_{\text{min}}^{\text{min}}(^1\text{H})$, которые в пределах экспериментальной точности согласуются с чисто диполь-дипольным механизмом взаимодействия ядер, а константа квадрупольной связи ядер ^{11}B в низкотемпературной фазе меньше 1кГц .

Ширина спектров ЯМР ^{11}B в $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ практически не изменяется при понижении температуры фазового перехода и

ниже (до 190 К), что указывает на сохранение изотропной реориентации анионов BH_4^- и в низкотемпературной фазе. Сказанное указывает на высокую симметрию окружения ядер бора, которая практически не меняется при фазовом переходе и является близкой к кубической. А мостиковые и концевые атомы водорода в данном соединении химически (зарядово) эквивалентны.

Сигнал ЯМР ^{139}La является очень слабым по интенсивности и был зарегистрирован при амплитуде модуляции 20 Гс, близкой к ширине сигнала (~ 12 Гс), что объясняется низкой симметрией окружения ядер лантана. При изучении аддукта борогидрида лантана с ТГФ было обнаружено, что отличие температурных зависимостей в $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ заключается прежде всего в понижении температуры фазового перехода до 110 К (рис. 50). В области 210 К, по данным $\tau_1(^1\text{H})$, наблюдается релаксационный минимум, который связан с активационным движением молекул ТГФ с $E_a = 3,6 \pm 0,5$ ккал/моль. Несовпадение экспериментального отношения $\tau_1^{\min}(^{11}\text{B}) / \tau_1^{\min}(^1\text{H})$ с расчетным объясняется вкладом в релаксацию ядер бора квадрупольных взаимодействий. Эти результаты подтверждаются результатами изучения спектров ЯМР при комнатной температуре. Форма резонансной линии сигнала ЯМР ^{139}La описывается квадрупольными эффектами второго порядка с константой квадрупольной связи, равной 2,8 МГц, что указывает на преимущественно ионный характер связи La-BH_4^- .

Полученные данные указывают, что фазовые переходы в изученных соединениях связаны с изменением характера распределения атомов водорода /106/.

Рентгенографическое исследование борогидридов РЗМ.

Рентгенографическое исследование образцов проводили на дифрактометре TUR-M62 с гониометрическим устройством HCG-3 (CuK_α -излучение). Образцы для рентгенографического

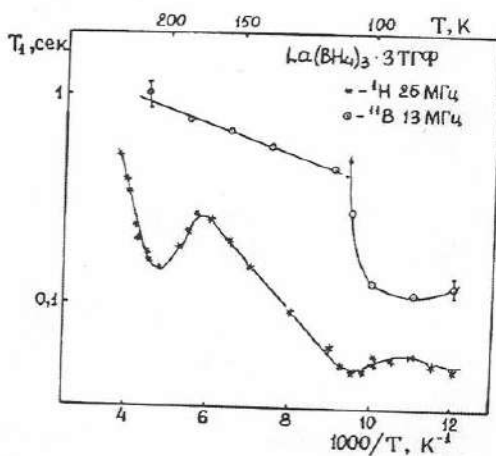


Рис.49. Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации ядер 1H и ^{11}B в $La(BH_4)_3 \cdot 3THF$

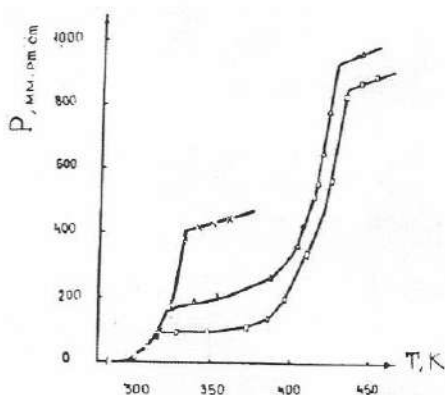


Рис.50. Температурная зависимость давления ТГФ при десольватации тетрагидрофураната ТТБ лантана в неравновесных условиях.

исследования готовили путем нанесения на подложку из кальки смеси исследуемого вещества, амилацетата и быстро засыхающего клея в вазелиновом масле и сверху заклеивали калькой (в боксе). Интенсивность рефлексов дифрактограммы определялась по величине площадей по 100-балльной шкале. Ошибка в определении параметров элементарных ячеек рассчитывалась методом наименьших квадратов и составила 0,1-0,3%.

Известно [73], что соединение $Y(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ имеет орторомбическую ячейку (пр.гр. $P_{всп}$; $d = 9,314 \text{ \AA}$; $C = 14,597 \text{ \AA}$; $a = 14,54 \text{ \AA}$) и является аналогом $Gd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$.

На основании этих данных, а также ввиду близости ионных радиусов Y^{3+} , Gd^{3+} и Nd^{3+} (0,92; 0,97 и 1,04 \AA соответственно), мы предположили, что $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ ($Ln - La^{3+}, Nd^{3+}, Lu^{3+}$) являются изоструктурными с борогидридами иттрия и гадолиния.

Индексирование рефлексов порошкограммы борогидридов лантана, неодима и лютеция проведено аналитическим методом. В табл. 15 приведены параметры элементарных ячеек некоторых борогидридов РЗМ.

Рентгеноструктурные исследования $La(BH_4)_3 \cdot 3,5TGF$.

Из результатов структурных исследований названного комплекса следует, что кристаллы имеют моноклинную структуру: $[a = 12,552 (2), b = 28,896 (6), c = 12,402 (2) \text{ \AA}, \gamma = 97,15 (2)^\circ, V = 4462 (1) \text{ \AA}^3, \text{ пр.гр. } B2/v, Z = 8]$ и кристаллизуются в виде ионной соли состава $[La(BH_4)_2 \cdot 5TGF]$ и $[La(BH_4)_4 \cdot 2TGF]$ с би- и тридентатными борогидридными группами. Эти данные радикально отличаются от данных, полученных методом ЯМР при исследовании раствора $La(BH_4)_3$ в ТГФ, согласно которым все протоны борогидридных групп в этом соединении эквивалентны и, следовательно, не различны. Впрочем, этот факт несколько не удивителен, поскольку отмечен практически для всех известных борогидридов металлов и, видимо, связан с

быстро протекающими (в шкале времени ЯМР) процессами внутримолекулярного обмена, которые усредняют параметры спектра ЯМР и делают невозможным точное определение природы связи $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ этим методом.

Полиэдр атома La (1) в катионе – практически правильная пентагональная бипирамида, в вершинах которой находятся атомы бора от тридентатно-связанных борогидридных групп, а в экваториальной плоскости атомы кислорода тетрагидрофурана (рис.51). Координационное число атома La (1) равно 11.

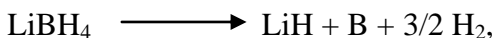
Полиэдр атома La (2) в анионе – практически правильный октаэдр с атомами бора от двух бидентатных борогидридных групп в экваториальной плоскости и двух атомов кислорода в апикальных позициях (рис. 52). Координационное число атома La (2) равно 12.

Структурное исследование $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TGF}$ позволяет сделать вывод о том, что в ряду ТГБ РЗМ вряд ли можно ожидать образования соединений с числом молекул ТГФ больше 3,5 на атом металла. Это следует как из изображений симметрии молекул, так и из расчетов загруженности координационной сферы в ряду соединений с минимальным (Sc) и максимальным (La) размером атома /107/.

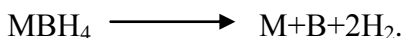
Термодинамические свойства борогидридов металлов

Стандартные термодинамические характеристики равновесных процессов термического разложения гидридных соединений, рассчитанные по данным тензиметрических экспериментов, позволили с привлечением справочных и оцененных данных рассчитать термодинамические константы индивидуальных борогидридов металлов.

Борогидриды щелочных металлов (ЩМ). Имеющиеся сведения по термодинамическим свойствам борогидридов приведены в табл. 16. Экспериментальные значения термодинамических величин для борогидрида лития определены по схеме:



для остальных твердых борогидридов ЩМ определены по схеме:



Экспериментальные данные (табл. 16) для $\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$ совпадают с литературными, полученными методом калориметрии, за исключением данных для $[\text{LiBH}_4]$. Особенно сильное расхождение наблюдается в значениях S^0_{298} , что связано со сложностью исследуемых систем в условиях тензиметрических опытов при высоких температурах, сильной агрессивностью соединений лития. Поэтому в расчетах термодинамических величин борогидридов более тяжелых ЩМ использованы только литературные данные (для S^0 и C^0_p), а для $\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$ - экспериментальные и литературные. Расчет проведен методом сравнительного расчета с использованием сравнительных соединений $\text{MBH}_4 - \text{MCl}$ и $\text{MBH}_4 - \text{MClO}_4$ /119-121/.

Полученные результаты позволили установить, что с увеличением порядкового номера ЩМ возрастает термодинамическая устойчивость борогидридов ЩМ. При этом пик термодинамической нестабильности приходится на соединения натрия.

Борогидриды элементов IIА группы. Немногие данные по термодинамике гидридных соединений элементов IIА группы сведены в табл. 17 /116/.

Борогидриды лантанидов. Проведенные тензиметрические исследования термического разложения борогидридов

некоторых лантанидов позволили определить термодинамические характеристики процесса и индивидуальных борогидридных соединений. На их основе по вышеупомянутому методу, примененному для оценки свойств соединений лантанидов, произведен расчет термодинамических констант (кроме C_p^0) борогидридов всего естественного ряда лантанидов, которые приведены в табл. 18. Значения C_p^0 найдены по методу сравнительно расчета /112-115, 117, 118, 121-123/.

Таблица 15

Параметры элементарных ячеек некоторых борогидридов состава $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$

Соединение	d	b	c	z	v	Данные работ
$\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$	9,284	14,57	14,49	4	1960	Наши данные
$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$	9,275	14,53	14,46	4	1949	Наши данные
$\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$	9,26	14,49	14,43	4	1936	/73/
$\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$	9,241	14,44	14,37	4	1917	Наши данные
$\text{Y}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$	9,314	14,597	14,54	4	1977	/73/

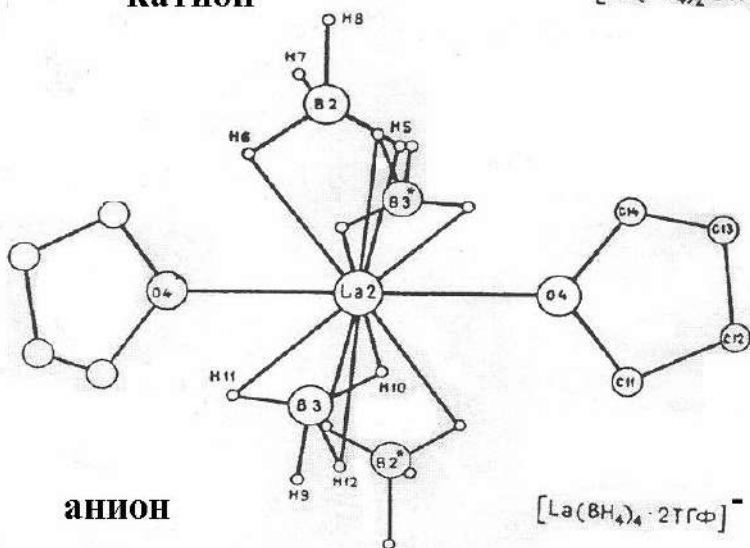
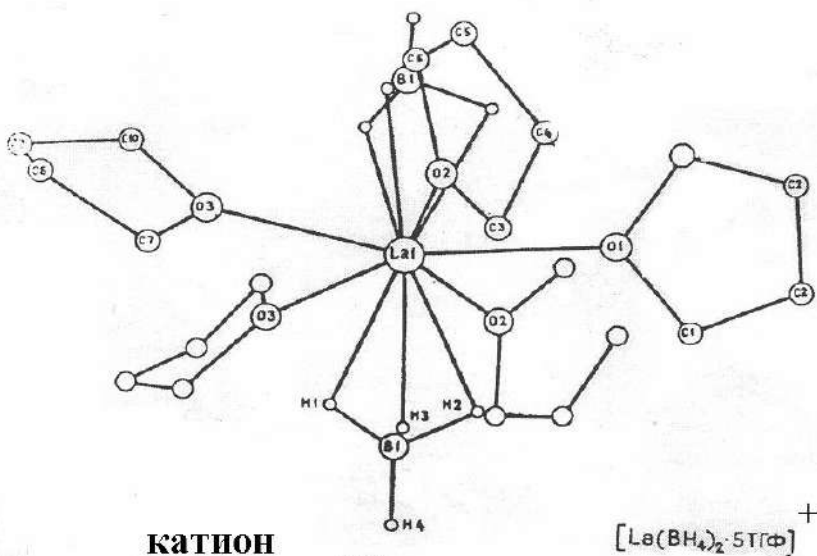


Рис.51. Структура $La(BH_4)_3 \cdot 3,5 THF$

Таблица 16
Термодинамическая характеристика борогидридов щелочных металлов

Соединение	$-\Delta fH^0_{298, \text{КДж/моль}^{-1}}$		Литерат. данные	$-\Delta fG^0_{298, \text{КДж/моль}^{-1}}$		Литерат. данные	$S^0_{298, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}}$		Литерат. данные	$C^0_{298, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}}$	
	Определено нами			Определено нами			Определено нами			Определено нами	
	Экспер.	Расч.		Экспер.	Расч.		Экспер.	Расч.			расчетные
[LiBH ₄]	234±10	187	194	141±10	121	125	17	82	76	84	82,5
[NaBH ₄]	186±5	189	190	106±5	122	120	57	99	102	87	86,7
[KBH ₄]	239±5	239	243	148±5	135	160	35	108	107	88	96,2
[RbBH ₄]	-	243	247	-	134	180	-	122	121	89	-
[CsBH ₄]	-	241	264	-	138	193	-	132	126	89	-
[FrBH ₄]	-	245	-	-	139	-	-	136	-	90	-

Таблица 17

**Термодинамические и энергетические свойства борогидридов ПА
группы**

M(BH ₄) ₂	Радиус ион, [Me ⁺] \AA	$-\Delta_f H_{298}^0$ кДж/моль ⁻¹			Энергия кристаллической решетки, кДж/моль ⁻¹			
		(Me ⁺)	MBH ₄		По Дымовой Т.Н.		Наши данные	
			Литературные данные	Наши данные	По уравнению Капустинского	По циклу	По уравнению Капустинского	По циклу
Mg(BH ₄) ₂	0,780	2329,2	211,7	229,8	2322,1	2351,4	2087,7	2366,5
Ca(BH ₄) ₂	1,051	1919,9	351,5	335,7	2125,5	2071,1	1930,1	2056,1
Sr(BH ₄) ₂	1,175	178884,4	364	369,4	1995,8	1945,6	1868,8	2056,2
Ba(BH ₄) ₂	1,395	1649,3	481,9	387,3	1886,9	1937,2	1769,1	1844,2

Таблица 18

Термодинамические характеристики борогидридов лантанидов

$\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$	$-\Delta_f H^0$, кДж/моль ⁻¹	S^0 Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	$-\Delta_f G^0$, кДж·моль ⁻¹	C^0 , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹
$\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$	643±30	32	365±30	369±4
$\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$	666	34	400	369±4
$\text{Pr}(\text{BH}_4)_3$	679	35	421	370±4
$\text{Ne}(\text{BH}_4)_3$	667±40	30	416±40	370±4
$\text{Pm}(\text{BH}_4)_3$	674	36	426	370±4
$\text{Sm}(\text{BH}_4)_3$	668±40	40	420±40	371±4
$\text{Eu}(\text{BH}_4)_3$	584	31	355	371±4
$\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$	587±30	32	368±40	371±4
$\text{Tb}(\text{BH}_4)_3$	607	34	373	371±4
$\text{Dy}(\text{BH}_4)_3$	623	36	384	372±5
$\text{Ho}(\text{BH}_4)_3$	635	36	393	372±5
$\text{Er}(\text{BH}_4)_3$	643±40	42	393±40	373±5
$\text{Tm}(\text{BH}_4)_3$	648	34	399	373±5
$\text{Yb}(\text{BH}_4)_3$	631±40	29	399±40	374±5
$\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$	646±40	29	401±40	374±5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сходство аналогов III группы Периодической системы бора и алюминия в значительной мере проявляется в их уникальной способности к образованию комплексов с водородными лигандами тетраэдрической конструкции $M^n (ЭН_4)_n$ ($Э = B, Al$; n – валентность металла).

В соответствии с рациональной номенклатурой – это тетрагидридобораты и тетрагидридоалюминаты. В нашей работе приняты в основном более краткие эмпирические, исторически сложившиеся наименования – боро- и алюмогидриды.

Систематическое развитие химии и интерес к боро- и алюмогидратам обусловлен богатством и разнообразием валентных возможностей образующих их металлов, различиями способов связи $ЭН_4$ -групп, а также перспективностью их практического использования. Многообразие природы связи, в свою очередь, определяет широкий спектр изменений молекулярной и кристаллической структуры и свойств борогидридов от типично ионных – до летучих соединений с ковалентными связями (борогидриды тяжелых металлов Zr, Hf, Th, U).

Ниже обсуждается проблематика развития химии борогидридов и полученные в настоящей работе результаты исследований в области этих классов соединений.

Для исследования выбран, кроме препаративного, метод физико-химического анализа, позволяющий с наибольшей полнотой определить не только фазовый состав, но и направления, стехиометрию, а также условия химического взаимодействия компонентов в изучаемой системе при изменении в широких пределах концентраций, температуры и других факторов.

Достигнутые успехи химии гидридов, многообразие уже известных соединений и используемых в работе с ними растворителей, а также совершенствование техники и методики

проведения экспериментов с участием гидридов открывают возможность исследования гидридных систем методами физико-химического анализа.

Изученные в настоящей работе процессы получения и превращений борогидридов рассматриваются с позиций теоретических положений физико-химического анализа, согласно экспериментальным данным по изучению фазовых равновесий, а также в соответствии с положениями донорно-акцепторной теории и представлениями Льюиса о кислотно-основном взаимодействии.

К настоящему времени имеются сведения о борогидридах большинства Периодической системы, однако многие борогидриды все еще мало доступны, вследствие несовершенства способов их синтеза; в индивидуальном состоянии получены борогидриды лишь немногих металлов. Подавляющее число соединений известно в сольватированном состоянии, а в случае тяжелых переходных металлов, как правило, синтезированы только борогидриды со смешанными лигандами (табл. 19).

Способы синтеза с участием диборана послужили ключом к открытию многих борогидридов, однако эти способы не обеспечивают получения достаточно чистых веществ. Из числа известных — наиболее приемлемым способом для получения борогидридов переходных металлов является обмен галогенидов этих металлов с борогидридами щелочных металлов в растворах или в твердой фазе.

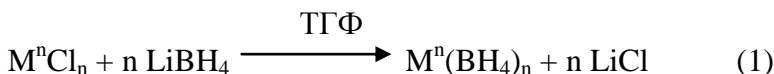
Огромное большинство борогидридов металлов синтезировано в виде сольватов в среде кислород- или азотсодержащих растворителей донорного типа (ТГФ, эфиры полигликолей, пиридин, ароматические и алифатические амины). Обменное взаимодействие MBH_4 с M^nCl_n в органической среде, в значительной мере, связано с природой растворителя и взаимодействием компонентов в растворе. Поэтому наши усилия в значительной мере были направлены на

Таблица 19

Индивидуальные борогидриды и соединения со смешанными лигандами d и f – переходных металлов

ряд	Элементы и типичные борогидриды									
3d			Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
			Sc(BH ₄) ₃ · 2ТГФ	Ti(BH ₄) ₃	V(BH ₄) ₃	Cr(BH ₄) ₂	Mn(BH ₄) ₂	Fe(BH ₄) ₃	Co(BH ₄) ₆ (BH ₄) ₃	[Ni(NH ₃) ₆] (BH ₄) ₂
4d		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
		Y(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	Zr(BH ₄) ₃	CpNb(BH ₄) ₂	CpMo (BH ₄) ₂		CpRu(PPh ₃) ₃ BH ₄	RhCo(BH ₄) L ₂	R ₃ PPdHNBH ₄	AgBH ₄ (Ph ₃ P) ₂
5				Известен в растворе ДМЭ	Известен в растворе ДМЭ	Известен в растворе ДМЭ	-			Существует при -120 ⁰ С
4f	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Lu
	Ce(BH ₄) ₃	Pr(BH ₄) ₃	Nd(BH ₄) ₃	Sm(BH ₄) ₃	Eu(BH ₄) ₃ · 3 ТГФ	Gd(BH ₄) ₃ · 3 ТГФ	Tb(BH ₄) ₃ · 3 ТГФ	Dy(BH ₄) ₃ · 3 ТГФ	Ho(BH ₄) ₃ · 3 ТГФ	(BH ₄) ₃ · 3 ТГФ
5f	Th	Pd	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
	Th(BH ₄) ₄	Pd(BH ₄) ₂	U(BH ₄) ₄	Np(BH ₄) ₄	Pu(BH ₄) ₄	-	-	-	-	-

изучение фазовых равновесий в системах с участием борогидридов. Первоначально для обменной реакции



использовали борогидрид лития, что позволило получить лишь продукты с примесью хлорида лития. Замена $LiBH_4$ борогидридом натрия сначала казалась неприемлемой по причине практической нерастворимости $NaBH_4$ в ТГФ. Однако установлено, что при избытке борогидрида натрия и увеличении времени контакта реагентов удается достигнуть завершения обмена с практически полной конверсией MCl_3 в $M(BH_4)_3$. Взаимодействие удается интенсифицировать при использовании специальных измельчающих устройств типа планетарной мельницы.

Использование борогидрида натрия в обменной реакции (I) обеспечивает получение чистого продукта, ведь в отличие от побочного хлорида лития, $NaCl$ практически не растворим в ТГФ. Кроме того, у $NaBH_4$, сравнительно с $LiBH_4$, тенденция к комплексообразованию с $M(BH_4)_3$ выражена слабо.

Используя $NaBH_4$, впервые удалось получить свободные от хлора ТГФ-сольваты борогидридов всего ряда редкоземельных металлов:



Проблема получения свободных от молекул растворителя несольватированных борогидридов для большинства переходных металлов весьма сложна и пока трудноразрешима. Путем термовакuumной сушки в большинстве случаев удастся лишь частичная

десольватация сольватов. Так бистетрагидрофуранат борогидрида скандия, превращаясь при сушке в моносольват $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{TGF}$, не теряет далее ТГФ вплоть до своей термодеструкции. Тристетрагидрофуранаты борогидридов лантаноидов иттриевой группы, по нашим данным, способны терять ТГФ только до состава $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{TGF}$. Аналогичный результат получен и при высаливании борогидридов из растворов донорных растворителей при нагревании.

Ключом к синтезу чистых несольватированных борогидридов могло бы послужить полное осуществление обменной реакции (2) в несольватированных средах, либо в растворителях с невысокой донорной силой.

Обнаружена невысокая, до 0,5%, растворимость борогидридов первых четырех членов ряда лантаноидов La, Ce, Pr, Nd в бензоле и толуоле. И даже столь невысокая растворимость позволила нам осуществить обменную реакцию (2) в среде этих растворителей при интенсивном перемешивании и впервые получить несольватированные борогидриды лантаноидов начала ряда. ТГФ-сольваты этих борогидридов оказались способными к десольватации и при высаливании. Таким образом также были получены несольватированные борогидриды La, Ce, Pr, Nd.

ДТА-диаграммы исключительно четко иллюстрируют способность ТГФ-сольватов борогидридов La, Ce, Pr, Nd к ступенчатой отдаче ТГФ при нагревании, а также значительную термическую устойчивость несольватированных соединений.

Растворимость борогидридов прямо коррелирует с характером связи в них (табл. 20). Наиболее ковалентные борогидриды циркония, гафния растворяются в неполярных растворителях. Менее

ковалентные, например борогидриды тория, гадолиния, – растворимы в сольватирующих средах. Некоторые борогидриды металлов со смешанными лигандами имеют ионный характер и хорошо растворяются в аммиаке.

Необходимость нахождения оптимальных условий синтеза борогидридов металлов, выявление направлений взаимодействия реагентов, возможности комплексообразования, а также изменения характера растворимости и сольватации компонентов образуемых соединений побудили нас к систематическому изучению фазовых равновесий в системах $M(BH_4)_3$ – растворитель, $M(BH_4)_3 - M' (BH_4)_m$ – растворитель ($M = RЗМ$, M' -щелочной или щелочноземельный металл) в широком интервале температур. В качестве растворителя выбран ТГФ как общий растворитель для всех борогидридов РЗМ. Установлены изменения растворимости и характера взаимодействия, сольватации и комплексообразования для всего ряда РЗМ от $Sc(BH_4)_3$ до $Lu(BH_4)_3$.

В соответствии с построенными нами политермами растворимости $M(BH_4)_3$ -ТГФ наибольшая химическая активность к ТГФ по разнообразию соединений проявляется у борогидрида скандия, образующего окта-, тетра- и дисольваты, а также у борогидридов неодима и европия, образующих окта-, гекса- и тетрасольваты [37]. По способности к сольватации выявлено различие борогидридов РЗМ цериевой и иттриевой групп. Соединения цериевой группы при обычной температуре образуют тетрасольваты, тогда как для борогидридов иттриевой группы характерно образование трисольватов (табл. 21). С повышением температуры растворимость борогидридов цериевой группы возрастает интенсивнее,

Таблица 20

Растворимость борогидридов переходных металлов

Растворитель	Борогидрид											
	Ti	Zr	Hf	Cu	Ag	Au	Sc	Y	La	Gd	Th	U
Бензол	P	P	P	H	H	H	M	M	M	H	H	M
Толуол	P	P	P	H	H	H	M	M	M	H	H	M
Циклогексан	P	P	-	H	H	H	-	-	-	-	-	-
Диэтиловый эфир	-	P	-	M	M	M	M	H	M	H	P	P
ТГФ	P	P	P	-	-	-	P	P	P	P	P	P
Диглим	-	P	P	-	-	-	M	H	H	-	P	P
Аммиак	-	-	-	P	P	-	-	H	H	H	-	-

P – растворимый;
 M – малорастворимый;
 H – нерастворимый.

чем это наблюдается для иттриевой группы (табл. 21). Для борогидридов легких лантаноидов в интервале 20-50⁰С растворимость увеличивается в три раза, тогда как для тяжелых – только в два раза. Это явление можно использовать при разделении борогидридов лантаноидов.

В тройных системах борогидрид РЗМ -борогидрид щелочного металла-ТГФ нами установлено химическое взаимодействие с образованием двойных борогидридных комплексов I : I - M'M(BH₄)₄ (M = РЗМ, M' = Li, Na) /37/. Способность к комплексообразованию борогидридов РЗМ цериевой и иттриевой групп оказалась существенно различной. В свою очередь, внутри каждой группы (Y, Ce) возможность комплексообразования определяется выбором внешнесферного катиона щелочного металла. Для борогидридов РЗМ всего ряда иттриевой группы получены и охарактеризованы двойные комплексы с борогидридом лития Li Lu(BH₄)₄. Эти соединения способны к равновесной кристаллизации из насыщенных растворов в виде ТГФ-сольватов, имеют характеристические области адсорбции в ИК- и ЯМР-спектрах и уже около 100⁰С подвержены термодеструкции. С борогидридом натрия борогидриды РЗМ образуют неустойчивые двойные комплексы, существующие только в растворе. Состав натриевых комплексов в растворе, определенный по изотермам графическим методом Н.Я.Туровой, аналогичен составу соединений лития. Сложные борогидриды лития и РЗМ являются концентрированными источниками BH₄-групп и могут представлять интерес как избирательные восстановители функциональных групп и эффективные агенты каталитических превращений в тонком органическом синтезе.

Таблица 21

Области существования сольватов борогидридов РЗМ, °С

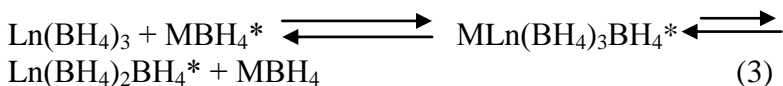
Сольват М(ВН ₄) ₃	Элемент										
	Скандий	Лантан	Перий	Празеодим	Неодим	Европий	Гадолиний	Тербий	Гольмий	Тулий	Лютений
Окта-	-118± 17,5	-110+5	-113± 8	-114±45	-116± 45	-117±9	-110+0	-115± 27,5	-118±31	-110± 44	-117± 18,6
Гекса-	-	-	-	-	-44±22	-9+10	-	-	-	-	-
Тетра-	-17,5+ 1,5	5+50	-8+50	-45+50	-22+50	10+50	-	-	-31+20	-44+ 20	-
Три-	-	-	-	-	-	-	0+50	-27,5+ 50	20+50	20+50	18,5+50
Ди-	1,5+40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Борогидриды РЗМ цериевой группы не обладают способностью к образованию достаточно устойчивых двойных борогидридов не только с борогидридом натрия, но и с борогидридом лития /79/.

Анализ полученных диаграмм растворимости не только позволил выявить существование и получить ранее неизвестные комплексные борогидриды РЗМ и щелочного металла, но и оказался особенно информативным для выбора реагентов при синтезе борогидридов РЗМ. Так, сравнение изотерм систем $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 - \text{MBH}_4 - \text{ТГФ}$ с участием борогидридов лития, натрия и калия однозначно указывает на целесообразность выбора в качестве реагента при синтезе борогидрида лантаноида обменом $\text{LnCl}_3 - \text{MBH}_4$ в ТГФ именно борогидрида натрия, а не лития, который образует прочные комплексы $\text{LiLn}(\text{BH}_4)_4$ и тем более не борогидрида калия, который не растворяется в присутствии $\text{Ln}(\text{BH}_4)_4$.

Препаративным путем нами подтверждена правильность выбора для обмена $\text{LnCl}_3 - \text{MBH}_4$ борогидрида натрия, позволяющего получить чистые борогидриды лантаноидов. С KBH_4 обмен хлора в LnCl_3 на BH_4 -группу вовсе не совершается.

Существование двойных комплексов $\text{MLn}(\text{BH}_4)_4$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) подтверждает наблюдение двух видов сигналов в спектрах ЯМР"В ТГФ-растворов $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ и MBH_4 при понижении температуры и свидетельствует об установлении в растворе равновесия:



В системе $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 - \text{LiBH}_4 - \text{ТГФ}$ обнаружено существование молекул LiBH_4 , $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$, $\text{LiLu}(\text{BH}_4)_4$.

Химсдвиг наблюдаемого квинтета находится в более слабом поле, чем вычисленное по аддитивности среднее значение для отношений $I : I$ борогидридов лития и лютеция в растворе /77, 79/. В случае натрия и РЗМ иттриевой группы (а также соединений лития, натрия и РЗМ цериевой группы) приведенное равновесие, по-видимому, сильно сдвинуто влево, так что имеет место лишь частичное образование двойного борогидрида в растворе. Поэтому в синтезах борогидридов лантаноидов путем обмена их галогенидов с борогидридом натрия выделенный из первичных ТГФ-растворов продукт содержит примеси натрия. Неустойчивость борогидридов натрия и РЗМ иллюстрирует значительное уменьшение акцепторной способности при переходе от иона лития к иону натрия, что обусловлено различиями их размеров и напряжения поля.

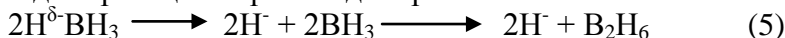
Борогидриды титана, циркония, гафния, всего ряда РЗМ и актиноидов способны к комплексообразованию с борогидридами тетраалкиламмония. Нами синтезированы и охарактеризованы двойные борогидриды РЗМ и тетрабутиламмония /84/. Борогидриды циркония, гафния способны к присоединению только одного моля R_4NBH_4 , тогда как борогидриды РЗМ и актиноиды присоединяют два моля Bu_4NBH_4 /79, 84/. Очевидно, повышенная тенденция к комплексообразованию борогидридов РЗМ и актиноидов, в отличие от d-элементов, основана на способности атомов f-элементов расширять свою координационную сферу за счет глубинных f-электронов.

Интересно проследить за изменением BH_4 -группы под воздействием акцепторов различной силы. BH_4 -группа имеет радиус $2,3\text{\AA}$. Протон, будучи

сильнейшим акцептором, вытесняет из борогидридов диборан:



По-видимому, первым актом является деформация $\text{BH}_4^- \dots \text{BH}_3$, за которой следует гетеролитический распад и димеризация бора в диборан:

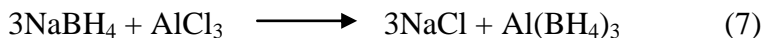


Аналогично протону действует трехфтористый бор – кислота Льюиса:

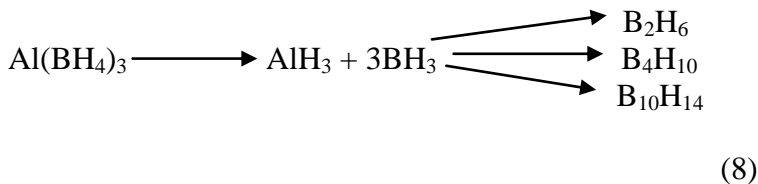


Превращения 4 и 6 энергетически весьма выгодны: высока энергия кристаллической решетки образующихся солей; в обоих случаях (особенно согласно уравнения (4) возрастает энтропия системы.

Хотя треххлористый алюминий электрофильный реагент, его акцепторная способность ниже, чем у BF_3 и под его воздействием вытеснение диборана из борогидрида первоначально не происходит:



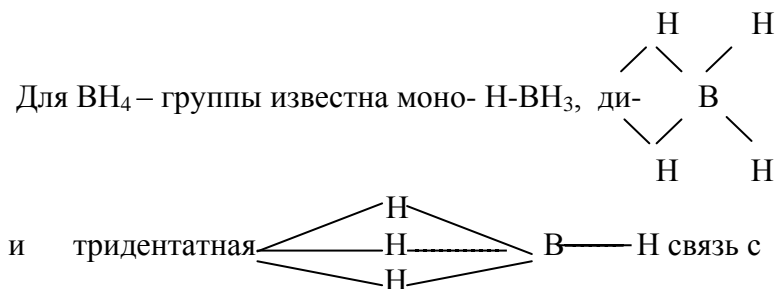
Однако борогидрид алюминия неустойчив и уже при стоянии при повышении температуры разлагается с образованием сложной смеси гидридов бора и алюминия:



Галогениды РЗМ, будучи лишь слабыми акцепторами, не повторяют свойств AlCl_3 . Они не промотируют гетеролитического разложения BH_4^- -группы (5) и их взаимодействие с NaBH_4 ограничивается обменной реакцией:



Увеличение заряда в ряду РЗМ $\text{La} \longrightarrow \text{Lu}$ увеличивает акцепторную способность их атомов. Однако это проявляется только в способности борогидридов РЗМ иттриевой группы к комплексообразованию с борогидридом лития, что не характерно для борогидридов РЗМ Се-группы, а также в существенно меньшей прочности ТГФ-сольватов борогидридов РЗМ Се-группы (получены несольватированные борогидриды La, Ce, Pr, Nd).



атомом металла - комплексообразователя. Однозначное заключение о геометрии связи BH_4^- -группы дает прямое структурное исследование на монокристаллах. Такие

исследования выполнены лишь для отдельных борогидридов переходных металлов. Молекулярные спектры не дают исчерпывающей информации и, имея спектральные данные, о дентатности связи судят, главным образом, по аналогии с хорошо изученными структурами.

Основываясь на совокупности имеющихся данных, интересно проследить за изменением дентатности ВН_4 -групп в рядах борогидридов (табл. 22, 23) в сопоставлении с изменением свойств этих соединений.

Для борогидридов первых членов рядов d-элементов характерна тридентатная связь с ВН_4 -группой. Эти соединения по своей природе наиболее ковалентны. Так, борогидриды циркония, гафния, урана подвержены сублимации, они растворимы в несольватирующих растворителях, их сольваты имеют тенденцию отщеплять акцептированные молекулы растворителя.

С металлами средних членов d-элементов у ВН_4 -группы преобладает бидентатная связь. Эти борогидриды, особенно в присутствии других лигандов, могут проявлять одновременно и черты ковалентных соединений и свойства, присущие ионной связи. Они обычно нерастворимы в углеводородах, их десольватация затруднена, у них выражена способность к комплексообразованию с борогидридами щелочных металлов.

Для последних членов рядов переходных элементов (медь, серебро) характерна монодентатная связь с ВН_4 -группой. Индивидуальные борогидриды металлов конца каждого из d-рядов, как правило, неустойчивы и известны лишь соединения со смешанными лигандами (табл. 19).

Таблица 22

**Характер связи ВН_4 -группы в борогидридах
3d – переходных металлов**

Характер связи	Борогидрид							
	титана	ванадия	хрома	марганца	железа	кобальта	никеля	меди
Монодентатный	-	-	-	-	-	-	-	+
Бидентатный	+	-	+	+	-	-	+	+
Тридентатный	+	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 23

**Характер связи ВН_4 -группы в борогидридах
4d – переходных металлов**

Характер связи	Борогидрид						
	циркония	ниобия	молибдена	рутения	родия	палладия	серебра
Монодентатный	-	-	-	-	-	-	+
Бидентатный	-	+	+	-	+	+	-
Тридентатный	+	-	-	-	-	-	-

Это молекулы, стабилизированные сильными донорами, такими, как аммиак, амины (например, в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BH}_4)_3]$), трифенилфосфин в $\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{BH}_4$, окись углерода в $\text{IrBH}_4\text{CoL}_2$ и т.д. Такие соединения обычно относятся к более ионному типу, что, в значительной мере, определяется замещающим лигандом; связь борогидридной группы в них бидентатна, а в борогидридах меди и серебра, стабилизированных трифенилфосфином, - даже моидентатна (табл.19, 22, 23).

Изменения дентатности и физико-химических свойств борогидридов металлов в f-рядах лантаноидов и актиноидов, в общих чертах, повторяют закономерности, описанные для борогидридов d-элементов, хотя сходство преобладает здесь над различиями (табл. 19). Как показано нами, по способности к растворению в ароматических растворителях и к десольватации, выделяются борогидриды начальных членов ряда лантаноидов. Это указывает на их отчетливо выраженный ковалентный характер. Образование двойных борогидридов в большей степени проявляется у борогидридных соединений лантаноидов иттриевой группы. Борогидриды тяжелых лантаноидов по своей природе, по-видимому, имеют более ионный характер. Это хорошо согласуется со значительным увеличением плотности зарядов атомных ядер в ряду лантаноидов.

В целом химия борогидридов металлов – раздел химии гидридов с обилием увлекательных задач как в сфере структуры и развития теории связи, так и в направлении изучения превращений этих интересных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Херд Д. Введение в химию гидридов. И.: ИЛ, 1955, с. 239.
2. Noth H. Anorganische Reactionen der Alkaliborane. - Angew. Chem. 1961, v.73, s. 371-381.
3. Woodward L.A., Roberts H.L. Raman Effect of the borohydride Ion in Liquid Ammonia. - J.Chem. Soc. 1956, p.1170-1172.
4. Coubeau J., Kollfoss H. Die Reaction Natriumborohydrid und Wasser. - Z. anorg.Chem. 1959, v.299, s.160-169.
5. Taylor R.C., Schults D.R., Emery A.R. Raman Spectroscopy in Liquid Ammonia Solutions. The Spectrum of the Borohydride Ion and Evidence for the Constitution of the Diammoniate of Diborane. - J.Am.Chem. Soc. 1958, v.10, № 1, p.27-30.
6. Soldate A.M. Crystal Structure of Sodium Borohydride. - J.Am.Chem. Soc. 1947, v.69, № 5, p.987-988.
7. Ford R.T., Richards R.E. Proton magnetic resonance spectra of crystalline borohydrides of sodium, potassium and rubidium. - Disc.Faraday.Soc., 1955, v.19, p.230-238.
8. Schutte C.J. the infra-red spectrum of thin films of sodium borohydride. - Spectrochim.Acta, 1960, v.16, p.1054-1059.
9. Ketelsar J.A.A., Schutte S.J.H. The Borohydride Ion a facecentred cubic alkalihalide Lattice. - Spectrochim.Acta, 1961, v.17, p.1240-1243.
10. Ogg R.A. Nuclear magnetic Resonance Spectra and Structure of Borohydride Ion and Diborane. - J.Chem.Phys., 1954, v.22, p.1933-1935.

11. Aubrey B., Altschuller P. Lattice Energies and Related Thermodynamic Properties of the alkali Metal Borohydrides and of the Borohydrides Ion. - J.Am.Chem. Soc. 1955, v.77, № 21, p.5455-5457.
12. Abrahams S.C., Kainajs J. The Lattice Constants of the Alkali Borohydrides and the Low-Temperature Phase of Sodium Borohydride. - J.Chem.Phys., 1954, p.434.
13. Stockmayer H., Rice W., Stephenson C. Thermodynamic Properties of Sodium Borohydrides and Aqueous Borohydride Ion. - J.Am.Chem. Soc. 1955, v.77, № 21, p.1980-1983.
14. Бокий Е.Б. Кристаллохимия. 2-е изд. М., 1960, с. 367.
15. Albasiny E.L., Cooper J.R.A. The calculation of Electronic properties of $Zr(BH_4)_4$ and $Hf(BH_4)_4$ using, One-centre Self-consistent Field wave Function. - Proc.Phys.Soc., 1963, v.82, p.289-303.
16. Wahl G.A. Probleme der Borchemie. - Z.anorg.Chem. 1925, v.146, p.230-238.
17. Marks T.J., Kolb J.R. Covalent transition metal, Lanthanide and Actinide tetrahydroborate Complexes. - Chem. Rev. 1977, v. 77, № 2, p. 263-293.
18. James B.B., Wallbridge M.C. Metall tetrahydroborates. - Progress in inorganic Chemistry 1970, v.11, p.99-231.
19. Жигач А.Ф., Станисевич Д.С. Химия гидридов. Л., «Химия». 1969.
20. Kadies V., Kadieva H., Mosek J. Tetrahydroborates of Transition Metals and Possibilities for their Use as homogeneous Catalysts. - Chem.Listy, v.70, s. 673-698.

21. Семененко К.Н., Кравченко О.В., Полякова В.Б. Ковалентные борогидриды. - Успехи химии, 1973, № 1. с. 3-26.
22. Brown D.A. Vibration Frequencies of some Tetrahedral Hydride Ions. -J.Chem.Phys. 1958, v.29, p.451-452.
23. Hornin B.F. Infrared Spectra of Crystal at low temperatures. - Disc.Faradey Soc. 1950, № 9, p. 115-124.
24. Krtelaar J.A., Elsken J.V. Frequency Shifts in the infrared absorbtion Spectrum of Complex Ions in Solution. - J.Chem.Phys. 1959, v.30, p.336-337.
25. Armer B., Schmidbaur h. Silokanverbindungen des Aluminium-borate. - Chem.Ber., 1968, p.2256-2267.
26. Armstrong D.R., Perkins P.G. A Theoretical Study of Berillium Borohydride $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$. - Chem.Comm. 1968, v.7, p. 352-354.
27. Bartell .S., Carroll D.I. Electron-Difraction Study of Diborane and Deuterodiborane. - J.Chem.Phys. 1965, v. 42, № 4, p. 1135-1139.
28. Smith H.W., Lipscomb W.N. Single-Crystal X-Ray Diffraction Stady of –Diborane. - J.Chem.Phys. 1965, v.43, p.1060-1064.
29. Gunn S.R., Green L.G. The Heats of Decomposition of some higher Boron Hydrides. – J. Phys. Chem. 1961 v.65, № 11, p.2173-2175.
30. Almeningen A., Gundresen G., Haaland A. On the Molecular Structure of Aluminum Borohydrides $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. - Acta Chem. Scand., 1968, v.22, p.328-334.
31. Лобковский Э.Б., Доросинский А.Л., Семененко Е.Н. Рентгеноструктурное исследование моноаммиаката борогидрида алюминия. - Ж.структур. химии, 1974, т. 88, № 1, ч. 70-73.

32. Титов Л.В., Еремин Е.Р., Дубихина Т.И., Росоловский В.Я. Комплексные соединения перхлоратов тетраалкиламмония с борогидридом алюминия. - Изв. АН СССР, сер. хим. 1975, № 2, с. 255-257.
33. Михеева В.И., Запольский С.В. Синтез $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ обменной реакцией AlCl_3 с гидридоборатами щелочных металлов. - Ж.неорганич. химии, 1970, т. 15, с. 635-637.
34. Коробов И.И., Кравченко О.В., Савченкова А.П. Термохимические исследования типа $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{L}$. - Коорд. химия, 1979, т. 5, в. 2, с. 171-174.
35. Marynic D.C., Lipscomb W.N. Crystal Structure of Beryllium Borohydride. - Inorg.Chem. 1972, v. 11, № 4, p.820-823.
36. Hoestra H.K., Katz J.J. The Preparation and properties of the Group IV-B Metal Borohydrides. - J.Am.Chem.Soc. 1949, 71, p.2488-2492.
37. Мирсаидов У.М., Дымова Т.Н. Борогидриды переходных металлов. Изд. Дониш, Душанбе. 1985.
38. Волков В.В., Мякишев К.Г. Синтез и исследование свойств тетрагидридобората $\text{Ti}(\text{III})$. - Изв. АН СССР, сер. хим. 1977, № 1, с. 77-82.
39. Perry R.W., Schults D.R., Guardot R.R. The preparation and properties of Hexaminecobalt (III) Borohydride, Hexaminechromium (III) borohydride and ammonium borohydride. - J.Am.Chem.Soc. 1958, v. 80, p.1-4.
40. Махаев В.Д., Борисов А.П., Мозгина Н.Г., Бойко Г.Н. Семененко К.Н. Борогидриды переходных металлов в синтезе комплексных соединений. - Изв. АН СССР, неорганич. материалы, 1978, т. 14, № 9, с. 1726-1731.

41. Stewart A.C., Sejaeff G.W. The Reaction of Cobalt (II) Bromide with Lithium Borohydride and Lithium Aluminohydride. - J.Inorg.Chem. 1956, v.3, p.194-197.
42. Семенов К.Н., Кравченко С.Е., Кравченко О.Б. Синтез и свойства гексааммиакатов борогидридов хрома (III) и кобальта (III). - Ж. неорган. химии, 1976, т. 21, 17, с. 1824-1828.
43. Махаев В.Д., Семенов К.Н. Синтез и свойства борогидридного комплекса ванадия $\text{NaV}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{DMЭ}$. - Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, № 12, с. 2827-2828.
44. Михеева В.И., Мальцева Н.Н., Стерлядкина З.К. Взаимодействие в водно-аммиачной среде борогидрида натрия с сульфатом никеля. - Ж.неорган. химии, 1965, т. 10, № 10, с. 2380-2382.
45. Lippard J., Ucko A. Transition Metal Borohydride Complexes II. The reaction of Copper (I) Compounds with Boron Hydride anions. - Inorg.Chem. 1968, v.7, p. 1051-1056.
46. Волков В.В., Мякишев К.Г., Югов С.И. Изучение синтеза тетрагидридобората циркония реакцией хлорида циркония с тетрагидридоборатом лития. - Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, № 9, с. 2109.
47. Волков В.В., Соболев Е.В., Гранкина З.Л., Калинина И.С. ИК-спектры борогидридов циркония, гафния и щелочных металлов. - Ж. неорган.химии, 1968, т. 13, № 3, с. 659-664.
48. Волков В.В., Мякишев К.Г., Гранкина З.Л. ИК-спектры и природа молекул тетрагидридоборатов металлов типа $\text{M}(\text{BH}_4)_4$. - Ж. неорган.химии, 1970, т. 15, с. 2861-2863.

49. Bird P.H., Cherrill M. Zirconium (IV) Borohydride crystal structure (-160°C). - Chem. Comm. 1967. p. 403-408.
50. Волков В.В., Мякишев К.Г., Багрянцев Г.И. Диаграмма состояния систем $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ -толуол, $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ -бензол, $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ -бензол. - Ж. неорганической химии, 1971, т. 16, № 1, с. 233-234.
51. Lucas C.R., Green M.L.H. A convenient Route to Three valent bis-cyclopentadienyl Niobium Hydrides and related Derivatives. - Chem. Comm. 1972, p. 1005.
52. Anand S.P., Niltani R.K., Jain B.J. Studies on Bis-Borohydride Derivatives of di-cyclopentadienylmolybdenum (VI) and Tungsten (VI). - J. Organometal. Chem. 1971, v. 26, p. 115-117.
53. Blackmere T., Bruel J., Stone F.G.A. Some New – cyclopentadienyl Ruthenium Complexes. - J. Chem. Soc. 1971, A, p. 2376-2382.
54. Vaska L., Miller W.V., Lynn B.K. Cyanotrihydroborato- and tetrahydroborato complexes of Rhodium and Iridium. - J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1971, v. 24, p. 1615-1616.
55. Green M.L.H., Nunakata H., Saito T. Studies on Tertiary Phosphine-Hydride and Hydridoborohydride Compounds of Nickel and Palladium. - J. Chem. Soc. 1971, A, p. 469-474.
56. Махаев В.Д., Борисов А.Н., Лобковский Э.Б., Семенов К.Н. Синтез и структура тетрагидроборатотрис (диметилдифенилфосфино)-серебра (I)-соединения с монодентатной тетрагидроборатной группой. - Изв. АН СССР, сер. хим. 1980, № 11, с. 2614-2617.
57. Zange E. Entwicklung eines Mikroverfahrens zur Darstellung von Boranaten der schweren Lanthaniden. - Chem. Ber., 1960, b. 93, s. 652-657.

58. Rossmanith K., Muckenhuder E. Über die Umsetzung von chloriden der seltenen Erden mit Lithiumborohydride, 2 Mitt. - Monatsh. Chem., 1961, b. 92, s. 600-604.
59. Rossmanith K. Herstellung von Euripium (II)-bromid-boranat. - Monatsh. Chem., 1966, b. 97, s. 863-865.
60. Brucl A., Rossnanith K. Über die Umsetzung von Choriden der seltenen Erden mit Lithiumborohydrid.
61. Rossnanith K. Destilierbaro Tris-boranate der Seltenerdmetalle. Monatsh. Chem., 1964, b. 95, s. 1424-1432.
62. Rossnanith K. Über der thermischen Abbau einiger chlorid-diborohydride von Seltenen Erden. - Monatsh. Chem., 1961, b. 92, s. 768-776.
63. Morris J.H. Smith E.E. Synthesis and Characterization of tetrahydrofuran Derivative of Scandium Tetrahydroboranate. - Chem. Comm. 1979, № 1, p. 245.
64. Семенов К.Н., Кравченко О.В., Кравченко С.Е., Полякова В.Б. Лобковский В.Б. Синтез и исследование дитетрагидрофураната борогидрида скандия. - Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1977, т. 13, № 12, с. 2276-2277.
65. Кравченко О.В., Кравченко С.Е., Полякова В.Б. Семенов К.Н. Синтез и ИК-спектры аммиакатов борогидридов скандия, иттрия, и лантана. - Коорд химия, 1980, т. 6, № 7, с. 1030-1033.
66. Кравченко С.Е., Полякова В.Б. Семенов К.Н. Синтез и строение терагидрофуранатов борогидридов лантана, иттрия и скандия. - Коорд химия, 1980, т. 6. № 1, с. 76-80.
67. Kapur S., Kalsitra B.L., Multani R.K. Jain B.D. Borohydride derivatives of tricyclopentadienylcerium

- (IV) and besindenel cerium (IV). - J.Inorg.Chem., 1973, v.35, p. 1689-1691.
68. Marks T.J., Grynkevich G.W. Organolanthanide tetrahydroborates ligation Geometry and Coordinative Saturation. - Inorg.Chem. 1976, v.15, p. 1302-1307.
69. Nimbler J.W., Cook T.H. Vibrational spectra of solid methylyzine Borohydride, $\text{CH}_3\text{Zn}^+ \dots \text{BH}_4^-$. - J.Chem.Phys. 1973, v.58, № 4, p. 1596-1602.
70. Bernstein E.R., Chrn K.M. Spectroscopic properties of rare earth Borohydrides $\text{Er}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{THF}$ in pure and mixed crystals. - Chem.Phys. 1975, v.10, p.215-228.
71. Бойко Г.Н., Семененко К.Н., Кравченко С.Е. Температурная зависимость спектров ПМР $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ и квадрупольная релаксация ядер бора и скандия. - Изв.АН СССР, сер. хим. 1977, № 7, с. 1474-1472.
72. Лобковский Э.Б., Кравченко С.Е., Семененко К.Н. Рентгеноструктурное исследование кристаллов тетрагидрофурана борогидрида скандия. - Ж.структурн. химии, 1977, Т. 18, № 2, С. 389-391.
73. Segal B.C., Lippard S.J. Transition Metal Hydroborate Complexes. Crystal and Molecular Structure of Tris(tetrahydroborato)tris(tetrahidrofuran)yttrium (III). - Inorg.Chem. 1978, v.17, № 4 p.844-850
74. Махаев В.Д., Борисов А.П., Тарасов Б.П., Семененко К.Н. Синтез и физико-химические свойства анионных боргидридных комплексов РЗЭ цериевой группы. – Ж.неорган.химии, 1981, т.26, № 10, с. 2645-2651.
75. Мирсаидов У.М., Ротенберг Т.Г., Дымова Т.Н. Взаимодействие хлоридов лантана, церия и неодима с борогидридом натрия в пиридине и тетерагидрофуране. – Докл. АН Тадж. ССР, 1976, т.19, с. 30-32.

76. Мирсаидов У.М. и др. Синтез и некоторые свойства борогидридов редкоземельных металлов цериевой подгруппы (Мирсаидов У., Курбонбеков А., Ротенберг Т.Г., Джураев Х.).- Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1978, 14 № 9, с. 1722-1724.
77. Мирсаидов У.М., Рахимова А., Дымова Т.Н. Синтез и некоторые свойства борогидридов редкоземельных элементов иттриевой группы. - Изв.АН СССР, Неорган. материалы, 1979, т.15 № 9, с. 1585-1588.
78. Мирсаидов У.М. Синтез борогидрида эрбия. – Журн.неорган. химии, 1977, т.22, № 10, с. 2862-2864.
79. Мирсаидов У.М. Синтез, свойства и химические превращения боро- и алюмогидридов элементов I-III-групп. Дисс. докт. хим. наук. М., 1985.
80. Курбонбеков А. Синтез, свойства тетрагидроборатов редкоземельных металлов и комплексов на их основе . Дисс. докт. хим. наук. Душанбе, 2000.
81. Титов Л.И., Еремин Е.Р., Гаврилова Л.А., Росоловский В.Я. Реакция борогидрида алюминия с борогидридами тетраэтиламмония. - Изв.АН СССР, сер. хим., 1970. № 1, с. 180.
82. Титов Л.И., Еремин Е.Р., Гаврилова Л.А., Машенчук С.С., Росоловский В.Я. Гидридоборат тетрабутиламмония и его комплексы с гидридоборатом алюминия. - Изв.АН СССР, сер. хим., 1971, № 6, с. 1354-1356.
83. Ehemer V.M., Noth H. Boranatocomplexe $M(BH_4)_n$ des Zirconiums Hafniums und Thoriume. - Z. Anorg.Allg.Chem., 1971, 386, s. 87.
84. Титов Л.В., Гаврилова Л.А., Мирсаидов У.М. и др. Синтез борогидридных комплексов лантана,

- празеодима и неодима состава $\text{BuN/Ln}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{ТГФ}$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2/\text{Ln}(\text{BH}_4)_5/$. - Ж. неорган. химии, 1082, т.27, № 8, с. 1953-1958.
85. А.С. 669661 (СССР). Способ получения двойных борогидридов лития и редкоземельных элементов или иттрия (Мирсаидов У.М., Курбонбеков А., Рахимова А., Джураев Х.Ш.). 1979.
 86. Мирсаидов У.М., Курбонбеков А. Диаграмма плавкости $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ - тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ - NaBH_4 - тетрагидрофуран при 25°C . - Ж.неорган. химии, 1980, т. 25, № 5, с. 1386-1389.
 87. Мирсаидов У.М., Рахимова А., Дымова Т.Н. ИК-спектры системы $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ - LiBH_4 - тетрагидрофуран и $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ - LiBH_4 - тетрагидрофуран. - Докл. АН Тадж. ССР, 1982, т. 25, № 7, с. 407-410.
 88. Мирсаидов У.М., Гатина Р.Ф., Ротенберг Т.Г. Системы борогидрид европия-тетрагидрофуран и борогидрид самария-тетрагидрофуран.- Ж.неорган. химии, 1980, т.25, № 6, с. 1620-1623.
 89. Мирсаидов У.М., Ротенберг Т.Г., Самиев Я. Диаграмма растворимости борогидрид неодима-тетрагидрофуран. - Ж.неорган. химии, 1978, т. 24, № 7, с. 1995-1996.
 90. Мирсаидов У.М., Рахимова А., Дымова Т.Н. Диаграмма растворимости $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ - тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ - LiBH_4 - тетрагидрофуран при 25°C . - Докл. АН СССР, 1977, т. 23, № 1, с. 120-123.
 91. Рахимова А., Мирсаидов У.М., Дымова Т.Н. ИК-спектроскопическое исследование редкоземельных металлов иттриевой группы. - Рукопись депон. В ВНИИТИ № 77881, 19 февраля 1982 г. Деп.Изв.АН

- Тадж.ССР, отд.физ.-мат. и геол.-хим. наук, 1982, № 3. 10 с.
92. Мирсаидов У.М., Рахимова А., Дымова Т.Н. Системы $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3$ –тетрагидрофуран и $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3$ – LiBH_4 – тетрагидрофуран. - Ж.неорган. химии, 1978, т. 23, № 12, с. 3326-3329.
 93. Мирсаидов У.М., Рахимова А. Диаграмма растворимости $\text{Ho}(\text{BH}_4)_3$ – тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $\text{Ho}(\text{BH}_4)_3$ - LiBH_4 –тетрагидрофуран при 25°C . - Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат.и геол.-хим. наук, 1979, № 2.
 94. Мирсаидов У.М., Рахимова А. Диаграмма растворимости системы $\text{Er}(\text{BH}_4)_3$ –тетрагидрофуран и $\text{Er}(\text{BH}_4)_3$ – LiBH_4 –тетрагидрофуран. - Ж. неорган. химии, 1978, т. 23, № 7, с. 1931-1934.
 95. Мирсаидов У.М., Рахимова А. Системы борогидрид иттербия-тетрагидрофуран и борогидрид лютеция-тетрагидрофуран. - Рукопись депон.в ВИНТИ 13.04.1978, № 1268-1273. Деп.Изв.АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат.и геол.-хим. наук, 1978, № 3.
 96. Мирсаидов У.М., Рахимова А., Дымова Т.Н. Диаграмма плавкости тетрагидрофуран – борогидрид туллия и взаимодействие в системе $\text{Tm}(\text{BH}_4)_3$ – LiBH_4 -тетрагидрофуран при 25°C . - Рукопись депон.в ВИНТИ 13.04.1978, № 1270-1273. Деп.Изв.АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат.и геол.-хим. наук, 1978, № 3.
 97. Мирсаидов У.М., Курбонбеков А., Хикматов М. Система $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ – NaBH_4 – тетрагидрофуран при 25°C . - Ж.неорган. химии, 1981, т. 26, № 10, с. 2875-2876.

98. Мирсаидов У.М., Рахимова А., Алиев Х. Растворимость в системе $\text{NaBH}_4 - \text{Ho}(\text{BH}_4)_3$ – тетрагидрофуран при 25°C . - Докл. АН Тадж. ССР. 1980, т. 23, № 3, с. 150-153.
99. Курбонбеков А., Мирсаидов У.М., Хикматов М. Изотерма растворимости $\text{La}(\text{BH}_4)_3 - \text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ – тетрагидрофуран при 25°C . - Ж. неорган. химии, 1981, т. 26, № 8, с. 2228-2230.
100. Мирсаидов У.М., Курбонбеков А., Хикматов М. Полученные и некоторые свойства борогидридов лантана и церия. - Ж.неорган. химии, 1982, т. 27, № 2, с. 2436-2439.
101. Мирсаидов У.М., Алиев Х., Рахимова А. Комплексообразование борогидридов щелочных металлов с борогидридами редкоземельных металлов. - Из.АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат.и геол.-хим. наук, - Душанбе 1982, ВИНТИ 19.02.1982 № 778-82 Деп. РЖХим., 1982, 106902. Деп.
102. Mirsaidov U., Boiko G.N., Kurbonbekov A., Rahimova A. NMR Investigation of Chemical Exchange in the Lithium Boron Hydride and Rare-earth Elements Boron Hydrides. Proceedinges of the I-st Soviet – Indian Symposium on Actual Problems of Magnetic Resonance Spectroscopy of Inorganic Materials, Dushanbe, 1982, p.113-114.
103. Mirsaidov U., Boiko G.N., Rahimova A., Kurbonbekov A. Nuclear Magnetic Resonance Study of Complexformation of Alkaline Metals Tetrahydroborates with Lanthanides Tetrahydroborates-Proceedinges of the I-st Soviet – Indian Symposium on Actual Problems of Magnetic Resonance Spectroscopy of Inorganic Materials, Dushanbe, 1982, p.115-116.

104. Хикматов М., Волков В.В., Мирсаидов У.М. Получение тетрагидрофураната и диглимата тетрагидробората марганца (II). - Ин-т химии АН Тадж. ССР – Душанбе, 1986, 10 с. Рукопись деп. В ВИНТИ 1 апреля 1986, № 2220.
105. Хикматов М., Волков В.В., Мирсаидов У.М. Система $Mn(BH_4)_2$ – тетрагидрофуран и $Mn(BH_4)_2$ – $La(BH_4)_3$ – ТГФ. - Ин-т химии АН Тадж. ССР – Душанбе, 1986, 8 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 1 апреля 1986, № 2219.
106. Волков В.В., Курбонбеков А., Хикматов М. Мирсаидов У.М. и др. Внутреннее вращение и фазовые переходы в тетрагидроборатах лантана - Ж.структурн. химии, 1988, т. 29, № 1, с. 69-72.
107. Бельский Б.К., Соболев Л.Н., Булычев Б.М. Алиханова Т.Х., Курбонбеков А., Мирсаидов У.М. - Коор.химия, 1990, т.16. № 12, с. 1693-1697.
108. Курбонбеков А., Алиханова Т.Х., Мирсаидов У.М. Получение и свойства гидразинатов тетрагидроборатов редкоземельных металлов. - Ж.неорган. химии, 1989, т. 34,- № 3, с. 623-627.
109. Курбонбеков А., Алиханова Т.Х., Мирсаидов У.М. Изучение взаимодействия тетрагидроборатов РЗМ с этилендиамином. - Ж. неорган. химии, 1989, т. 34,- № 5, с. 1111-1115.
110. Шаймурадов И.Б., Курбонбеков А., Алиханова Т.Х., Мирсаидов У.М. Рентгенографические исследования гидрозинатов тетрагидроборатов лантана, гадолия и лютеция. - Изв. АН Тадж. ССР. 1991, № 1, с. 32-36.
111. Курбонбеков А., Алиханова Т.Х., Мирсаидов У.М. Термическое разложение кислород- и азотсодержащих комплексов тетрагидроборатов РЗМ. - Докл. АН РТ, 2000, № 1, с. 32-35.

112. Бадалов А., Хикматов М., Мирсаидов У.М. Термическая десольватация и разложение тетрагидрофуранатов тетрагидроборатов лантана. - Ж. неорган. химии, 1987, т. 32, № 4, с. 880-882.
113. Шаймурадов И.Б., Мирсаидов У.М., Бадалов А., Маруфи В.К. О некоторых свойствах тетрагидрофуранатов тетрагидроборатов самария, гадолиния, эрбия и иттербия. - Ж. неорган. химии, 1991, т. 36, № 5, с. 1353.
114. Мирсаидов У.М., Бадалов А. И др. Система $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3 - \text{LiBH}_4$ – тетрагидрфуран при 25°C и некоторые термодинамические характеристики борогидрида самария. - Ж.неорган. химии, 1991, т. 36, № 1, с. 2010-2914.
115. Мирсаидов У.М., Бадалов А. И др. Термодинамическая характеристика борогидридов лантана и неодима. - Ж.физ.химии, 1991, т. 65, № 11, с. 2914-2919.
116. Исоев Д.Т. Термодинамические и энергетические характеристики комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA групп. Дисс. докт. хим. наук. Душанбе, 2000, 21 с.
117. Бадалов А., Мирсаидов У.М., Маруфи В.К. и др. Термическая устойчивость и термодинамические свойства тетрагидридоборатов гадолиния. - Коорд. Химия. 1992, т. 18, вып. 3, с. 337-341.
118. Бадалов А., Мирсаидов У.М., Маруфи В.К., Назаров К. Термодинамические характеристики процесса десольватации тетрагидрофурантов и тетрагидридоборатов лантана, неодима и самария. - Коорд.химия, 1992, т. 18, вып. 3, с. 333-337.
119. Икрамов М., Бадалов А., Мирсаидов У.М. Термическая устойчивость и термодинамические

свойства борогидридов лития. - Докл. АН Тадж. ССР, 1991, т. 34, № 12, с. 680.

120. Бадалов А., Икрамов М., Мирсаидов У.М., Шаймурадов И.Б. Термодинамическое разложение борогидридов натрия и лития. – Душанбе, 1991, 15 с., Деп. в ВИНТИ. Ред.ж. «Изв.АН Тадж. ССР. – сер.физ.-мат., хим. и геол. наук» 09.10.91. № 3880-3891.
121. Икрамов М., Бадалов А., Курбонбеков А. Термодинамические характеристики борогидрида калия. - Докл. АН Тадж. ССР, 1992, т. 35, № 1, с. 54-57.
122. Бадалов А., Икрамов М., Мирсаидов У.М. Термическое разложение и термодинамические характеристики борогидрида натрия. - Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе, Тадж.ГУ, 1991, с. 47-54.
123. Мирсаидов У.М., Икрамов М., Бадалов А. Термодинамические характеристики процесса разложения борогидрида натрия, лития и калия. - Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе, Тадж.ГУ, 1991, с. 42-47.

Дизайн и форматирование – Т. Хикматов
И. Мирсаидов
Компьютерная верстка - Е.Малышева

Сдано в набор 10.01.2005 г. Подписано в печать
17.01.2005 г. Гарнитура Times New Roman. Объем
Тираж 200 шт. Печать офсетная.

Отпечатано в типографии «Дониш», г.Душанбе,
Республика Таджикистан.

Мирсаидов Ульмас Мирсаидович



Академик Академии наук
Республики Таджикистан
(АН РТ), доктор
химических наук,
профессор. Директор
Агентства по ядерной и
радиационной
безопасности АН РТ.
Председатель

диссертационного совета по защите докторских
диссертаций.

Область научных интересов: химия энергоемких
веществ, водородное материаловедение, технология
переработки минерального сырья и промышленных
отходов, радиационная экология. Автор более 400
научных публикаций, 9 монографий и 70 авторских
свидетельств СССР и патентов. Результаты его
исследований внедрены на предприятиях России и
Таджикистана.

Под его руководством защищены 9 докторских и 30
кандидатских диссертаций.

Награжден орденом «Дусти», серебряной медалью
ВДНХ СССР, значком «Изобретатель СССР»,
лауреат премии Ленинского комсомола
Таджикистана.