

УДК 661.718.4

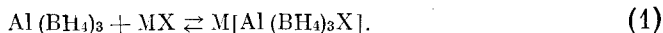
ХИМИЯ

К. Н. СЕМЕНЕНКО, О. В. КРАВЧЕНКО, С. П. ШИЛКИН,
В. Б. ПОЛЯКОВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРОГИДРИДА АЛЮМИНИЯ С БОРОГИДРИДАМИ И ГАЛОГЕНИДАМИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ

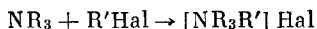
(Представлено академиком А. В. Новоселовой 8 VI 1971)

Атом алюминия в молекуле борогидрида алюминия использует три своих а.о. на образование «нормальных» двухцентровых связей с атомами бора и три — на образование четырехцентровых мостиковых BH_2Al -связей. Дополнительные валентные и стереохимические возможности алюминия в молекуле $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ реализуются при взаимодействии с веществами-донорами анионов X^- . Впервые на возможность существования соединений типа $\text{M}[\text{Al}(\text{BH}_4)_3\text{X}]$ указывалось в работах ^(1, 2).



Равновесие (1) практически полностью сдвигается вправо, если катион обладает малым значением приведенного момента.

В связи с этим удобными объектами для проведения реакции (1) являются соли тетраалкиламмония, катионы которых удовлетворяют этому условию. Галогениды тетраалкиламмония были получены взаимодействием третичных аминов и галогидных алкилов, согласно реакции



в среде ацетона в интервале температур 20—70° С.

Борогидриды тетраалкиламмония получены взаимодействием галогенидов тетраалкиламмония и борогидридов натрия или калия в водно-спиртовых растворах в интервале температур 0—20° С. Борогидрид алюминия приготовлен взаимодействием борогидрида лития и хлорида алюминия. Чистота полученных препаратов контролировалась спектроскопически и химическим анализом и составляла не ниже 99%.

Реакция (1) между борогидридом алюминия и солями тетраалкиламмония экзотермична. Борогидриды и галогениды тетраалкиламмония взаимодействуют с газообразным и жидким борогидридом алюминия, однако в первом случае в силу гетерогенности процесса скорость реакции (1) мала. При взаимодействии с жидким борогидридом алюминия после удаления избытка последнего в вакууме были получены соединения состава $\text{M}[\text{Al}(\text{BH}_4)_3\text{X}]$, где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{BH}_4^-$; $\text{M} = \text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4, \text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3, \text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{C}_2\text{H}_5$.

Несмотря на высокую летучесть борогидрида алюминия, отгонка его из реакционной смеси, полученной по реакции (1), происходит очень медленно. В вакууме 10^{-2} мм рт. ст. при комнатной температуре получается густая вязкая жидкость, состав которой приблизительно соответствует формуле $\text{M}[\text{Al}(\text{BH}_4)_3\text{X}] \cdot \text{Al}(\text{BH}_4)_3$. Давление пара над этой жидкостью составляет 2—5 мм рт. ст.

Для окончательного удаления борогидрида алюминия требуется длительное, в течение нескольких суток вакуумирование.

Если реакцию (1) проводить с эквимольными количествами исходных реагентов в среде ароматических углеводородов, то состав полученных соединений не отличается от состава препаратов, приготовленных с использо-

Соединение	Найдено, %				Вычислено, %			
	H _{акт}	Al	B	Hal	H _{акт}	Al	B	Hal
[N(C ₆ H ₁₃) ₃ C ₂ H ₅][Al(BH ₄) ₄]	4,15	6,90	11,20	—	4,16	7,00	11,20	—
[N(C ₄ H ₉) ₃ CH ₃][Al(BH ₄) ₄]	5,65	9,43	15,39	—	5,62	9,41	15,43	—
[N(C ₄ H ₉) ₄][Al(BH ₄) ₄]	4,90	8,18	13,50	—	4,91	8,21	13,46	—
[N(C ₄ H ₉) ₄][Al(BH ₄) ₃ Cl]	3,42	7,65	9,35	10,18	3,46	7,72	9,29	10,15
[N(C ₄ H ₉) ₄][Al(BH ₄) ₃ Br]	3,06	6,70	8,37	20,35	3,04	6,85	8,24	20,39
[N(C ₄ H ₉) ₄][Al(BH ₄) ₃ J]	2,71	6,10	7,40	28,80	2,74	6,12	7,36	28,78

ванием избытка борогидрида алюминия в качестве растворителя, однако удаление последнего в этом случае происходит легче. В табл. 1 приводятся результаты химического анализа соединений типа $M[Al(BH_4)_3X]$.

Полученные комплексы — белые кристаллические вещества, плавящиеся в интервале 50—75°. Соединение $[N(C_6H_{13})_3C_2H_5][Al(BH_4)_4]$ было выделено в виде тяжелого вязкого масла. В отличие от исходного борогидрида алюминия, комплексы состава $M[Al(BH_4)_3X]$ не самовоспламеняются на воздухе, с водой, спиртом и разбавленными кислотами реагируют бурно, но без взрыва.

На рис. 1 сопоставляются и.-к. спектры растворов комплексных соединений борогидрида алюминия в бензоле в области 200—2700 cm^{-1} , снятые на приборах ИКС-22В и UR-10. Для сравнения приводится также и.-к. спектр газообразного борогидрида алюминия, отнесения в котором сделаны на основе работы (3).

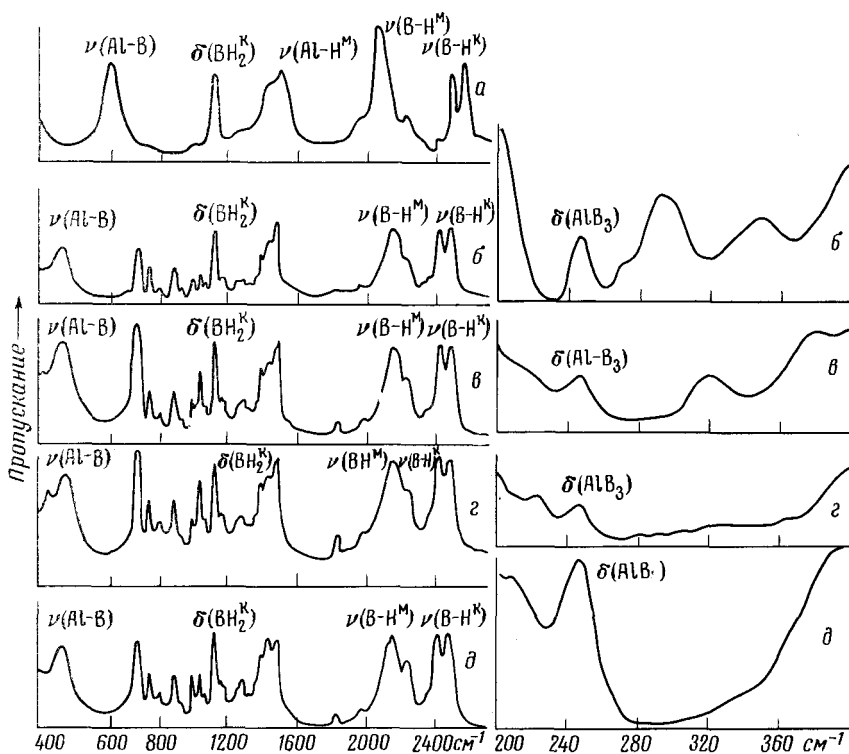


Рис. 1. И.-к. спектры поглощения борогидрида алюминия (а); соединения $[N(C_4H_9)_3][Al(BH_4)_3J]$ (б); $[N(C_4H_9)_3][Al(BH_4)_3Br]$ (в); $[N(C_4H_9)_4][Al(BH_4)_3Cl]$ (г); $[N(C_4H_9)_4][Al(BH_4)_3J]$ (д); $[N(C_4H_9)_4][Al(BH_4)_3Br]$ (е); $[N(C_4H_9)_4][Al(BH_4)_3Cl]$ (ж); $[N(C_4H_9)_4][Al(BH_4)_3J]$ (з).

Предварительное рассмотрение этих спектров позволяет сделать следующие выводы:

1. Отсутствие расщепления колебаний в области $2300\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ (BH_2 — концевых) и $1400\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ (AlH_2B — мостиковых) свидетельствует об эквивалентности всех BH_4 -групп в структурном фрагменте $[\text{Al}(\text{BH}_4)_3\text{X}]$.

2. Поскольку положения полос поглощения, соответствующих колебаниям AlH_2B — мостиковым и BH_2 — концевым, в спектрах $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{M}[\text{Al}(\text{BH}_4)_3\text{X}]$ не отличаются друг от друга, структура фрагмента H_2BNH_2 , по-видимому, существенно не изменяется при переходе от молекулы $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ к комплексному соединению $\text{M}[\text{Al}(\text{BH}_4)_3\text{X}]$.

3. Полосы поглощения в области $450\text{--}500\text{ см}^{-1}$ ($\nu\text{Al} - \text{B}$) и в области $240\text{--}260\text{ см}^{-1}$ ($\delta\text{Al} - \text{B}$) в спектрах комплексных соединений заметно смещены в длинноволновую область по сравнению со спектром $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, что, по-видимому, свидетельствует об ослаблении силовых постоянных соответствующих связей при увеличении координационного числа алюминия и расширения его координационной сферы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Wiberg, U. Neumeier, Pat. Germ. West 1080527, 1961. ² U. Nöth, E. Ehemann, Chem. Commun., 14, 685 (1967). ³ A. R. Emery, R. C. Taulor, Spectrochim. acta, 16, 1455 (1960).