

Авт.  
К-33

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ

ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Н.С. Курнакова

---

На правах рукописи

Н.С. КЕДРОВА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БОРОГИДРИДА ЦИНКА  
И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ.

( 02.00.01 - неорганическая химия )

Автореферат  
диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Москва 1981

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМЕНИ Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

КЕДРОВА Нина Сергеевна

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БОРОГИДРИДА ЦИНКА И НЕКОТОРЫХ  
ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ  
(02.00.01 - неорганическая химия)

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 1981

Работа выполнена в лаборатории актинидов и энергоемких веществ Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор В. И. Михеева  
кандидат химических наук  
Н. Н. Мальцева

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Н. Н. Желиговская,  
доктор химических наук В. В. Волков

Ведущая организация:

Институт неорганической химии АН Латвийской ССР

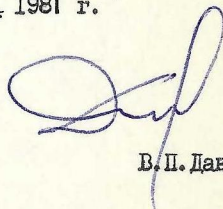
Защита состоялась "12" ноября 1981 г. в 10 часов на заседании специализированного совета К 002.37.02 по химии и технологии неорганических веществ при Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 117071, Москва В-71, Ленинский проспект, 31, ИОНХ, ученому секретарю Совета.

Автореферат разослан "9" октября 1981 г.

Ученый секретарь Совета  
кандидат химических наук



В. П. Данилов

Актуальность проблемы. До настоящего времени борогидриды переходных металлов остаются мало исследованными соединениями, вместе с тем они используются в качестве селективных восстановителей и для приготовления катализаторов гидрирования и полимеризации.

О борогидриде цинка в литературе имеются немногочисленные и противоречивые данные. Известные методы получения борогидрида цинка основаны на использовании огнеопасных динорганических соединений и токсичного дибора. Разработка доступного способа синтеза борогидрида цинка, а также его устойчивых производных расширяет возможность использования этого соединения, богатого активным водородом, являющегося хорошим стереоселективным восстановителем.

Стабилизация борогидрида цинка достигалась путем получения солятов, производных с комплексным катионом или анионом.

Цель работы: 1) разработка простого и удобного способа синтеза борогидрида цинка с использованием неорганических солей; 2) разработка методов получения комплексов борогидрида цинка с борогидридами металлов IA и IIA групп; 3) изучение физико-химических свойств полученных соединений.

Научная новизна. Проведено систематическое изучение реакций хлорида цинка с борогидридами металлов IA и IIA групп в среде диэтилового эфира ( $Et_2O$ ), тетрагидрофурана (ТГФ) и диглима (ДГ). Впервые предложен способ получения борогидрида цинка, основанный на взаимодействии борогидридов магния, кальция и стронция с хлоридом цинка в среде органического растворителя.

Получены и изучены производные борогидрида цинка - моноэфират и аммиакат, а также ряд его комплексных соединений с борогидридами металлов IA и IIA групп, содержащих анион  $[Zn(BH_4)_{2+n}]^{-n}$ :  $Li_2Zn(BH_4)_4 \cdot 3Et_2O$ ,  $Li_2Zn(BH_4)_3 \cdot 3,5Et_2O$ ,  $Na_2Zn(BH_4)_3 \cdot Et_2O$ ,  $Na_2Zn(BH_4)_3 \cdot 2TGF$ ,  $K_2Zn(BH_4)_3$ ,  $Rb_2Zn(BH_4)_3 \cdot 2ДГ$ ,  $Cs_2Zn(BH_4)_3 \cdot Et_2O$ ,  $Mg_2Zn(BH_4)_3Cl \cdot 4ДГ$ ,  $Ca_2Zn(BH_4)_4 \cdot 3Et_2O$ ,  $Ca_2Zn(BH_4)_4 \cdot 3ДГ$ ,  $Ba_2Zn(BH_4)_4 \cdot 3Et_2O$ . Последние семь соединений получены впервые.

Проведены рентгенофазовое, термографическое и ИК спектроскопическое исследования ряда полученных комплексов.

Впервые показано влияние соединений борогидрида цинка на светочувствительность термопроявляемого фотоматериала.

Практическая ценность. Разработан способ получения борогидрида цинка взаимодействием борогидридов металлов IIA группы с хлоридом цинка, исключающий использование токсичного дибора и труд-

недоступных циклоорганических производных.

Найдены условия проведения реакции, исключающие комплексообразование в растворе.

Впервые синтезированы комплексные борогидридоцикаты  $MZn(BH_4)_{2+n}$ , где  $M = K, Rb, Cs, Ca, Mg, Ba$ , содержащие значительное количество  $BH_4^-$  групп. Разработаны рекомендации по использованию полученных соединений в качестве восстановителей, катализаторов разложения гидридов металлов и водородоносителей ( $[Zn(NH_3)_4](BH_4)_2$ ).

Результаты исследований использованы при приготовлении перспективных термосветочувствительных веществ и при получении селективных катализаторов.

Апробация. Результаты работы доложены на научных конференциях ИОНХ АН СССР (1970 и 1973 гг.), на XV Международной конференции по координационной химии (1973 г.), на II и III Всесоюзных конференциях по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах (1971, 1976 гг.), на Всесоюзной конференции по химии и технологии редких щелочных элементов (1977 г.), на II Всесоюзном совещании по химии и технологии редких и рассеянных элементов (1981 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано шесть статей, тезисы 5 докладов и получено авторское свидетельство.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, пяти глав экспериментальной части, выводов и списка литературы.

Работа изложена на 122 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок и 32 таблиц, библиографию из 153 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В I главе описаны способы получения исходных веществ, методы химического анализа, а также методика синтеза. В работе использованы следующие методы исследования: химический анализ, физико-химический анализ (растворимость, электропроводность, термография, наблюдение под микроскопом, рентгенофазовый анализ), спектроскопия (ИК спектры поглощения рентгено-электронные спектры, спектры поглощения в УФ и видимой области).

I. Взаимодействие хлорида цинка с борогидридами металлов IA и IIA групп в среде органических растворителей.

В работе проведено систематическое исследование взаимодействия хлорида цинка с борогидридами металлов IA и ПА групп в эфире, тетрагидрофуране и диглиме при комнатной температуре и изменяющемся соотношении исходных веществ.

Реакция хлорида цинка с растворимым в эфире борогидридом лития сопровождается выделением в осадок хлорида лития. При соотношениях исходных веществ  $[LiBH_4] : [ZnCl_2] = 2-3$  в растворе содержится значительное количество хлора. Практически полное его отсутствие в растворе достигается только при соотношении реагентов  $[LiBH_4] : [ZnCl_2] = 4$  (Таблица 1). При этом в ИК спектре раствора исчезают полосы, наблюдаемые для растворов борогидрида лития в эфире, и появляются характеристические полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям  $\nu(B-H)$  двух типов – концевых и мостиковых, свойственных ковалентным борогидридам (Таблица 2).

Кривые кондуктометрического титрования (прямого и обратного) эфирных растворов хлорида цинка и борогидрида лития, полученные при различных концентрациях реагирующих веществ, характеризуются воспроизводимыми перегибами при соотношениях  $[LiBH_4] : [ZnCl_2] = 1, 2, 4$ .

На кривой электропроводности изомолярной серии смеси растворов борогидридов цинка и лития наблюдается максимум при соотношении реагентов равной единице (рис. 1).

Данные ИК спектроскопии и электропроводности свидетельствуют о комплексобразовании в растворе.

Образование комплексных соединений затрудняет стадию выделения борогидрида цинка.

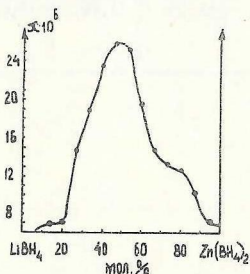


Рис. 1. Электропроводность изомолярной серии (0,0635 N) эфирных растворов борогидридов лития и цинка

Таблица I

Результаты исследования реакций  $ZnCl_2$  и  $M(BH_4)_n$   
( $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr$ ) в органических растворителях при комнатной температуре

M	Растворитель	Взято			Сред- да, мл	В/ Zn	Получено в растворе, масс %				B/ Zn
		$M(BH_4)_n$ , г	$ZnCl_2$ , г				Zn	B	Cl	M	
Li	Et <sub>2</sub> O	0,19	0,39	15	3	1,95	0,90	0,60	0,33	2,8	
Li	Et <sub>2</sub> O	0,23	0,35	20	4	1,32	0,88	<0,01	0,29	4	
Na	Et <sub>2</sub> O	5,48	4,93	300	4	1,04	0,53	<0,01		3	
Na	THF	3,62	3,26	100	4	1,73	0,88	<0,01		3	
K	Et <sub>2</sub> O	4,80	3,00	100	4	0,96	0,47	<0,01		3	
Rb	Et <sub>2</sub> O	3,82	1,30	700	4	<0,01	<0,01	<0,01			
Rb	THF	1,18	0,40	100	4	<0,01	<0,01	<0,01			
Rb	ДФ	7,17	2,44	150	4	0,48	0,23	<0,01		3	
Cs	Et <sub>2</sub> O	1,73	0,40	70	4	<0,01	<0,01	<0,01			
Cs	THF	1,96	0,45	100	4	<0,01	<0,01	<0,01			
Cs	ДФ	3,25	0,73	90	4	<0,01	<0,01	<0,01			
Mg	Et <sub>2</sub> O	3,30	8,40	150	2	1,64	0,56	<0,01	<0,01	2	
Mg	ДФ	1,11	1,37	450	4	0,65	0,30	0,24	0,24	3,3	
Ca	Et <sub>2</sub> O	1,13	1,05	50	4	0,92	0,30	<0,01	<0,01	2	
Ca	THF	1,70	1,60	50	4	2,29	1,29	0,86	1,40	3,4	
Ca	ДФ	0,56	0,50	75	4	0,45	0,31	<0,01	0,28	4	
Sr	ДФ	4,00	1,10	100	4	0,26	0,08	<0,01	<0,01	2	

Колебательные частоты в ИК спектрах смесей  
 $M\text{BH}_4 : \text{ZnCl}_2 = 4$  и  $M\text{BH}_4$

Система	$\nu$ (B-H), $\text{cm}^{-1}$	Отнесение
$4\text{LiBH}_4 + \text{ZnCl}_2$ раствор	2058; 2145 2405; 2460	мост конец
$4\text{NaBH}_4 + \text{ZnCl}_2$ раствор	2052; 2125 2410; 2460	мост конец
$\text{LiBH}_4$ раствор	2271, 2349, 2373	$\text{BH}_4^-$
$4\text{RbBH}_4 + \text{ZnCl}_2$ осадок	2062 2270 2408, 2430	мост $\text{BH}_4^-$ конец
$4\text{CsBH}_4 + \text{ZnCl}_2$ осадок	2080 2254 2408	мост $\text{BH}_4^-$ конец
$\text{Rb BH}_4 \text{ TB}$	2207, 2276, 2387	$\text{BH}_4^-$
$\text{Cs BH}_4 \text{ TB}$	2224, 2293, 2388	$\text{BH}_4^-$

При использовании нерастворимого в эфире борогидрида натрия раствор, не содержащий хлора, получается только при соотношении  $[\text{NaBH}_4] : [\text{ZnCl}_2] = 3$ , причем ИК спектр аналогичен ИК спектру раствора, полученного в случае взаимодействия  $\text{LiBH}_4$  с  $\text{ZnCl}_2$  (Таблицы 1, 2).

С образованием в растворе комплексного соединения борогидридов цинка и соответствующего металла протекают реакции хлоридов цинка с борогидридами натрия в тетрагидрофуране, калия в эфире, рубидия и кальция в диглиме (Таблица 1).

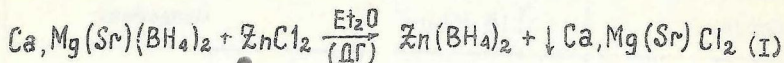
При взаимодействии борогидридов рубидия в эфире и тетрагидрофуране и цезия в эфире, тетрагидрофуране и диглиме с хлоридом цинка получают нерастворимые комплексные соединения (Таблицы 1, 2).

Реакция хлорида цинка с борогидридами магния в тетрагидрофуране и диглиме и кальция в тетрагидрофуране протекает с неполным



замещением хлора на  $\text{BH}_4^-$  - группу.

Образование борогидрида цинка в растворе наблюдается при взаимодействии хлорида цинка с борогидридами магния и кальция в эфире и стронция в диглиме (Таблица I).



Таким образом, изучение реакций хлорида цинка с борогидридами металлов IA и IIA групп показало, что в зависимости от соотношения компонентов, времени реакции, природы борогидрида и растворителя могут быть получены борогидрид цинка или его комплексные соединения с исходными борогидридами или хлоридами.

## 2. Получение и свойства борогидрида цинка.

Разработан способ получения борогидрида цинка, защищенный авторским свидетельством, основанный на реакции хлорида цинка с борогидридами магния и кальция в эфире и стронция в диглиме.

При использовании в качестве реагента борогидрида магния необходимо строго эквимолярное соотношение компонентов, в соответствии с уравнением 1, поскольку и борогидрид магния, и борогидрид цинка хорошо растворимы в эфире.

Реакция хлорида цинка с борогидридом кальция протекает в зависимости от условий опыта с образованием борогидрида цинка или его комплекса с  $\text{Ca} (\text{BH}_4)_2$ .

Предложенный нами 2-х стадийный способ синтеза борогидрида цинка с использованием легко доступного борогидрида кальция включает: перемешивание в течение 10 часов  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{Ca} (\text{BH}_4)_2$  в эфире в мольном отношении 1:1 при комнатной температуре, отделение осадка, содержащего непрореагировавший  $\text{Ca} (\text{BH}_4)_2$  и образовавшийся  $\text{CaCl}_2$ , прибавление на второй стадии к жидкой фазе  $\text{Ca} (\text{BH}_4)_2$  в количестве 20% от стехиометрии с последующим перемешиванием в течение 2-3 часов. Таким образом удалось получить эфирный раствор борогидрида цинка со следовыми количествами хлора. Выход целевого продукта составлял 75% по отношению к  $\text{ZnCl}_2$ .

Из эфирного раствора путем испарения растворителя при комнатной температуре выделен маслообразный моноэфират борогидрида цинка

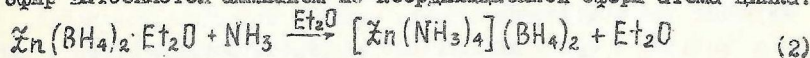
$\text{Zn} (\text{BH}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , который при дальнейшем удалении эфира разлагается. Обработка соединения неполярными растворителями с целью десольватации не дала положительных результатов. Эфират борогидрида цинка

ка бурно реагирует с водой. При нагревании со скоростью 5-7 град/мин. около 80° происходит быстрое разложение соединения с выделением водорода (с примесью следов диборана) и образованием элементарных цинка и бора.

ИК спектр поглощения эфирного раствора борогидрида цинка, в отличие от ИК спектров борогидридов щелочных металлов, характеризуется полосами поглощения 2048, 2093, 2425, 2466 см<sup>-1</sup>, относящимися к валентным колебаниям связей В-Н (мостиковых и концевых).

Такие же полосы содержит и ИК спектр соединения борогидрида цинка с дидиплоцентаденил-гидрид-карбонилем ниобия, структура которого расшифрована. При этом доказана связь цинка с бором посредством двух мостиковых атомов водорода и показана непрочность мостиковых  $Zn-H_2-B$  связей.

При взаимодействии эфирата борогидрида цинка с аммиаком мостиковые связи  $Zn-H-B$  расщепляются и образуется борогидридный ион, а эфир вытесняется аммиаком из координационной сферы атома цинка:



Кристаллы борогидрида тетрааммиаката цинка устойчивы на воздухе при комнатной температуре. Соединение плавится при температуре 135°, разлагается при нагревании в аргоне около 150°C. Продуктами разложения являются цинк, бор, аммиак и водород.

ИК спектр борогидрида аммиаката цинка помимо полос поглощения, относящихся к колебаниям молекулы NH<sub>3</sub>, содержит интенсивные полосы поглощения при 1090 см<sup>-1</sup>, отвечающие деформационным колебаниям связей В-Н и полосы при 2182, 2254, 2340 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям В-Н, характерным для изомированного тетраэдрического  $BH_4^-$  - иона (рис. 2).

Действие трифенилфосфина в отличие от аммиака приводит к расщеплению мостиковых групп в борогидриде цинка с выделением трифенилфосфин-борана, что подтверждается сравнением ИК спектров эфирных растворов борогидрида цинка, трифенилфосфин-борана и раствора, полученного совмещением борогидрида цинка и трифенилфосфина. В ИК спектре смеси появляются полосы 2270 и 2370 см<sup>-1</sup>, характерные для  $BH_3 \cdot P(C_6H_5)_3$  ( $\nu_s$  и  $\nu_{as}$ ), и полоса 1260 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к колебаниям  $Zn-H$ .

Расщепление такого вида характерно только для ковалентных борогидридов и неизвестно для ионных борогидридов.

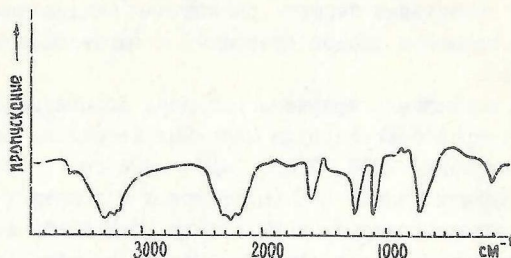
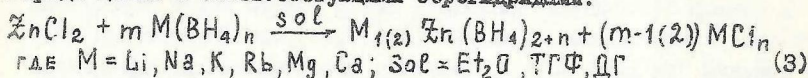


Рис. 2. ИК спектр борогидрида тетрааммиаката цинка

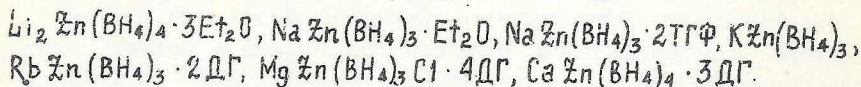
### 3. Синтез борогидридоцинкатов металлов

#### IA и IIA групп

Изучение взаимодействия хлорида цинка с борогидридами металлов IA и IIA групп в среде диэтилового эфира, тетрагидрофурана и диглима показало, что в определенных условиях получают комплексные соединения борогидрида цинка с исходными борогидридами. Было разработано два способа получения борогидридоцинкатов. Первый способ основан на выделении комплексов из растворов, полученных по реакции хлорида цинка с соответствующими борогидридами:



После отделения раствора от осадка образовавшегося хлорида и избытка борогидрида применяли многократно повторяющееся вакуумирование с последующим охлаждением растворов, а также обработку нейтральными растворителями. Из полученных по реакции 3 растворов были выделены борогидридоцинкаты состава:



(ТАБЛИЦА 3)

Второй способ получения борогидридоцинкатов основан на взаимодействии избытка  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$  с нерастворимым  $\text{M}(\text{BH}_4)_n$  в среде растворителя. Борогидрид цинка совмещают с соответствующим борогидридом, после перемешивания выделившийся в осадок комплекс отделяют

Таблица 3  
 Результаты анализа борогидридокомплектов металлов IA и IIA группы

Соединение	Найдено, масс %			Вычислено, масс %		
	H	Zn	B	H	Zn	B
$Li_2 Zn (BH_4)_4 \cdot 3Et_2O$	4,38	17,76	11,88	4,47	18,10	11,98
$Li_2 Zn (BH_4)_3 \cdot 3,5Et_2O$	3,17	17,48	8,68	3,21	17,37	8,62
$Na Zn (BH_4)_3 \cdot Et_2O$	5,75	31,60	15,34	5,84	31,58	15,67
$Na Zn (BH_4)_3 \cdot 2THF$	4,12	23,62	12,02	4,37	23,59	11,70
$K Zn (BH_4)_3$	8,10	43,88	21,90	8,12	43,88	21,77
$Rb Zn (BH_4)_3 \cdot 2ДГ$	2,48	13,68	6,95	2,61	14,10	6,99
$Cs Zn (BH_4)_3 \cdot Et_2O$	3,76	20,74	10,18	3,82	20,63	10,23
$Mg Zn (BH_4)_3 \cdot 4ДГ$	1,66	9,10	4,48	1,71	9,25	4,59
$Ca Zn (BH_4)_4 \cdot 3Et_2O$	4,12	16,70	11,03	4,17	16,88	11,17
$Ca Zn (BH_4)_4 \cdot 3ДГ$	2,80	11,46	7,98	2,84	11,52	7,62
$Ba Zn (BH_4)_4 \cdot 3Et_2O$	3,29	13,44	8,78	3,33	13,48	8,91

от раствора, промывают растворителем и сушат при вакуумировании. Этот метод применен и для получения триборгидридоцинка лития. В этом случае в реакции применяют исходные боргидриды в строго стехиометрическом соотношении компонентов  $\text{Li}:\text{BH}_4 : \text{Zn}(\text{BH}_4)_2 = 1:1$

Таким методом были синтезированы  $\text{Li} \cdot \text{Zn}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3,5 \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs} \cdot \text{Zn}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Ca} \cdot \text{Zn}(\text{BH}_4)_4 \cdot 3 \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba} \cdot \text{Zn}(\text{BH}_4)_4 \cdot 3 \text{Et}_2\text{O}$  (Таблица 3).

Известные из литературы соединения  $\text{Li} \cdot \text{Zn}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4 \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2 \cdot \text{Zn}(\text{BH}_4)_4 \cdot 6 \text{Et}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Na} \cdot \text{Zn}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3 \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Na} \cdot \text{Zn}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4 \text{TГФ}$ ,  $\text{K}_2 \cdot \text{Zn}_3(\text{BH}_4)_8$ ,  $\text{Ba} \cdot \text{Zn}(\text{BH}_4)_8 \cdot 12 \text{TГФ}$  отличаются от синтезированных нами по числу координированных  $\text{BH}_4^-$  групп и молекул растворителя.

Для боргидридоцинка щелочных металлов характерно координирование 3 групп  $\text{BH}_4^-$ , а для щелочно-земельных металлов - 4. Исключение составляет боргидрид лития, для которого наряду с триборгидридоцинкатом получен и тетраборгидридоцинкат.

В боргидридоцинкае калия, как и во всех боргидридоцинкатах щелочных металлов цинк координирует три  $\text{BH}_4^-$  - группы.

С этим согласуются и данные рентгеноэлектронной спектроскопии, показавшие, что энергия связи и ширина линий  $\text{Zn } 2p_{3/2}$  в спектрах соединений имеют близкие значения (таблица 4). Это свидетельствует об одинаковом распределении электронной плотности атома цинка в названных веществах.

Из полученных комплексов боргидридоцинкат калия является единственным несольватированным соединением. При десольватации других боргидридоцинкатов термовакuumной сушкой или обработкой неполярными растворителями при нагревании происходит разложение веществ.

#### 4. Свойства двойных боргидридов цинка и металлов IA и IIA групп

Боргидридоцинкаты металлов IA и IIA групп в основном представляют собой твердые, кристаллические вещества, за исключением масляобразных  $\text{Na} \cdot \text{Zn}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2 \text{TГФ}$  и  $\text{Rb} \cdot \text{Zn}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2 \text{ДГ}$ . Соединения сохраняются без заметного разложения в инертной атмосфере при температуре ниже  $0^\circ$ , при контакте с водой бурно гидролизуются.

Индивидуальность боргидридоцинкатов натрия, кальция, бария подтверждена рентгенофазовым анализом.

ИК спектры поглощения всех изученных боргидридоцинкатов как в растворе, так и в твердом состоянии характеризуются полосами погло-

II

щения при  $400 \text{ см}^{-1}$ , обуславливающимися колебанием связи  $\text{Zn} - [\text{BH}_4]_2$   $1100 \text{ см}^{-1}$ , относящимся к деформационным колебаниям В-Н связи, и двумя группами полос в области  $2050-2150$  и  $2400-2460 \text{ см}^{-1}$ . ( $\nu_{\text{В-Н}}$ ,  $\nu_{\text{В-Нк}}$ ) (рис.3).

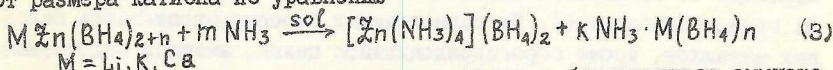
Энергия связи и ширина ( $\Delta E$ ) линий  $\text{Zn } 2p^{3/2}$  Таблица 4 (эв)

Соединение	Линия $\text{Zn } 2p^{3/2}$	$\text{Zn } 2p^{3/2}$ $\Delta E$
$\text{K Zn}(\text{BH}_4)_3$	1022,7	2,4
$\text{Rb Zn}(\text{BH}_4)_3 \cdot n \text{Et}_2\text{O}$	1022,8	2,4
$\text{Cs Zn}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	1022,4	2,6

Характер полос в области  $2050-2500 \text{ см}^{-1}$  идентичен для всех борогидридоцинкатов. Все группы  $\text{BH}_4^-$  в борогидридоцинкатах эквивалентны и являются, по-видимому, бидентатными лигандами, поскольку расщепление  $\nu_{\text{В-Нк}} - \nu_{\text{В-Нм}}$  равно  $\sim 300-350 \text{ см}^{-1}$ , а полосы поглощения, относящиеся к  $\nu_{\text{В-Нк}}$  появляются в виде четко выраженного дублета с расщеплением  $\sim 30-50 \text{ см}^{-1}$  (таблица 5).

В полученных соединениях  $\text{BH}_4^-$  группа входит во внутреннюю сферу комплексного аниона  $[\text{Zn}(\text{BH}_4)_{2+n}]^{-n}$ , борогидридная группа обладает большей донорной способностью по отношению к  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ , чем кислород эфира, тетрагидрофурана и диглима. Более сильные доноры электронов (аммиак, трифенилфосфин) по данным ИК спектроскопии, термографии и рентгенофазового анализа вытесняют борогидридную группу из комплексного аниона. Например, действие трифенилфосфина на раствор борогидридоцинката калия в эфире приводит к разложению комплекса с осаждением борогидрида калия, при этом ИК спектр раствора подобен ИК спектру смеси  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$  и  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .

Аммиак взаимодействует с комплексами  $\text{M Zn}(\text{BH}_4)_{2+n}$  независимо от размера катиона по уравнению



$\text{M} = \text{Li, K, Ca}$   
с образованием борогидрида аммиака цинка и борогидридов аммиакатов соответствующих металлов (рис.4).

ИК спектры поглощения комплексов  $Zn(BH_4)_2$   
и  $M(BH_4)_n$  (волновые числа,  $cm^{-1}$ )

Соединение	$\nu_{B-H_k}$	$\nu_{B-H_M}$	$\nu_{Zn-(BH_4)}$
$Li_2 Zn(BH_4)_3 \cdot 3,5 Et_2O$	2460 2415	2110 2067	
$Li_2 Zn(BH_4)_4 \cdot 3 Et_2O$	2460 2410	2085	401
$Na_2 Zn(BH_4)_3 \cdot Et_2O$	2450 2404	2092	334
$K Zn(BH_4)_3$	2453 2403	2090	386
$Rb Zn(BH_4)_3 \cdot n Et_2O$	2430 2408	2062	
$Cs Zn(BH_4)_3 \cdot Et_2O$	2460 2422	2090	
$Mg Zn(BH_4)_3 Cl \cdot 4 ДГ$	2453 2400	2068	
$Ca Zn(BH_4)_4 \cdot 3 Et_2O$	2453 2407	2072	
$Ca Zn(BH_4)_4 \cdot 3 ДГ$	2455 2408	2070	
$Ba Zn(BH_4)_4 \cdot 3 Et_2O$	2380 2355	2100	

Растворимость борогидридоцинкатов в эфирах падает от соединений лития к цезию и от магния к барию, а устойчивость комплексов в этих рядах повышается.

Термическая устойчивость борогидридоцинкатов возрастает при переходе от соединений щелочных металлов к соединениям металлов IIА группы (таблица 6). На термограммах борогидридоцинкатов щелочных металлов, кроме борогидридоцинката цезия, имеются эндотермические эффекты в области комнатной температуры, соответствующие разложению комплексов на составляющие борогидриды. При  $80^\circ$  происходит экзотермическое разложение борогидрида цинка на цинк, бор и водород:

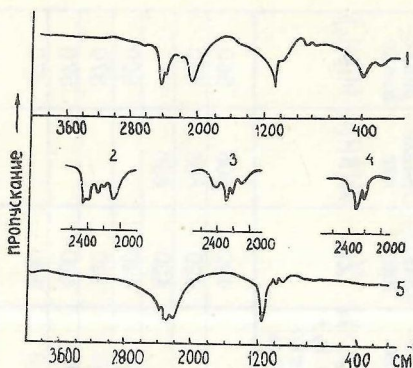


Рис. 3. ИК спектры

1)  $KZn(BH_4)_3$ ; 2, 3, 4) I, II, III стадии разложения  $KZn(BH_4)_3$ ; 5)  $KBH_4$ .

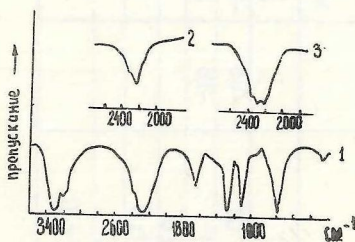


Рис. 4. ИК спектры

1)  $KZn(BH_4)_3 + NH_3 \xrightarrow{Et_2O}$  осадок  
 2)  $CaZn(BH_4)_4 + NH_3 \xrightarrow{\Omega, \Gamma}$  осадок  
 3)  $Li_2Zn(BH_4)_4 + NH_3 \xrightarrow{Et_2O}$  осадок

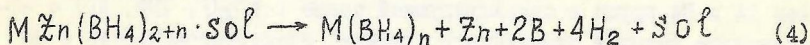


Таблица 6

Данные термического анализа борогидридоцианкватов металлов IA и ПА группы

СОЕДИНЕНИЕ	Температурные эффекты, °С							
	темпе- ратура плавления	разло- жение на $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ и $\text{MBH}_4$	разло- жение $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$	удале- ние раст- воре- ния тела	разло- жение на $\text{M}(\text{BH}_4)_n + \text{Zn} + \text{H}_2 +$ раство- ритель	плавле- ние $\text{Zn}$	плавле- ние $\text{M}(\text{BH}_4)_n$	разло- жение $\text{M}(\text{BH}_4)_n$
$\text{Na Zn}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$		25	80			420	505	560
$\text{Na Zn}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{TГФ}$	-85	-25	80			420	505	560
$\text{Rb Zn}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{ДГ}$	-18	37	0	163		420	650	
$\text{Cs Zn}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$					140	420		600
$\text{Ca Zn}(\text{BH}_4)_4 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$					160	420		370
$\text{Ca Zn}(\text{BH}_4)_4 \cdot 3\text{ДГ}$					180	420		370
$\text{Ba Zn}(\text{BH}_4)_4 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$					160	420		470

Борогидридоцинкаты цезия и металлов ПА группы разлагаются при более высокой температуре (140–180°) с образованием цинка, бора, водорода и борогидрида соответствующего металла:



Предлагаемую схему разложения комплексов с образованием борогидридов металлов IA и ПА групп подтверждает также наблюдение за борогидридоцинкатами при нагревании в поле зрения микроскопа и изменения ИК спектров веществ в процессе их распада (рис.5).

Способность разлагаться с выделением цинка при нагревании до 100° позволила применить полученные борогидридоцинкаты при изготовлении термофоточувствительных материалов.

В качестве светочувствительного компонента фотоматериала с сухим способом проявления предложен гидрид алюминия. (В.В. Болдырев и др. 1971 г.). Введение цинка в гидрид алюминия проводили двумя способами – поверхностной обработкой готовых препаратов  $AlH_3$  и используя борогидридоцинкаты в его синтезе.

Обработка борогидридоцинкатами оказывает существенное воздействие на фотохимическую и фотографическую чувствительности, которые повышаются сильнее при использовании борогидридоцинкатов при получении гидрида алюминия.

Борогидридоцинкаты использовали при приготовлении катализаторов на основе металлов УШ группы. Соли малладия на носителе восстанавливали борогидридоцинкатами при нагревании или в водной среде (при изменении pH растворов). В результате такой обработки были получены активные каталитические смеси, оказавшиеся селективными при гидрировании олефинов.

Получение устойчивых производных борогидрида цинка открывает возможность практического использования этих богатых водородом веществ. Следует отметить, что для самого устойчивого из полученных соединений – тетрааммиаката борогидрида цинка – расчетное значение атомной концентрации водорода  $N_H[Zn(NH_3)_4](BH_4)_2 = 8,7 \cdot 10^{22}$  превышает соответствующую величину для воды ( $N_H H_2O = 6,69 \cdot 10^{22}$ ) и полиэтилена ( $N_H(-CH_2-)_n = 8,07 \cdot 10^{22}$ ).

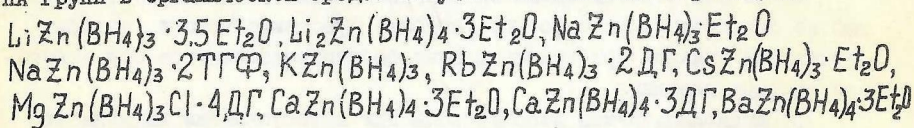
## В В О Д Ы

1. Изучено взаимодействие хлорида цинка с борогидридами металлов IA и ПА групп в сольватирующей среде ( $\text{Et}_2\text{O}$ , ТГФ, ДГ) с использованием методов химического анализа, электропроводности и ИК спектроскопии. Установлено протекание реакций обмена и комплекссообразования и показано, что в зависимости от условий (соотношения реагентов, природы  $\text{M}(\text{BH}_4)_n$  и растворителя) могут быть получены борогидрид цинка или его комплексы с исходными борогидридами.

2. Разработан новый способ получения борогидрида цинка  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$  по реакции хлорида цинка и борогидридов кальция или магния в эфире; способ исключает комплекссообразование в растворе, а также применение токсичного диборана и трудоемкий, многостадийный синтез пинкорганических соединений.

Получены и изучены моноэфират и аммиакат борогидрида цинка.

3. Предложены два способа получения борогидридоцинкатов реакциями хлорида и борогидрида цинка с борогидридами металлов IA и ПА групп в органической среде. Получены комплексные борогидриды



Последние семь соединений калия, рубидия, цезия, магния, кальция и бария выделены впервые.

4. Методом ИК спектроскопии показано, что во внутренней сфере комплексного аниона  $[\text{Zn}(\text{BH}_4)_{2+n}]^{-n}$  все борогидридные группы эквивалентны и являются бидентатными лигандами.

5. ИК спектроскопическим, термографическим и рентгенофазовым методами показано, что аммиак и трифенилфосфин являются более сильными донорами электронов по отношению к борогидриду цинка чем

$\text{BH}_4^-$  - группа. Борогидридная группа обладает большей донорной способностью к  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ , чем кислород эфиров.

6. Растворимость борогидридоцинкатов падает от  $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$  и от  $\text{Mg} \rightarrow \text{Ba}$ , а термическая устойчивость соответственно повышается. Методом термографии и ИК спектроскопии установлено, что при разложении производных борогидрида цинка выделяются цинк, бор, водород и борогидрид соответствующего металла.

7. Установлено, что борогидрид цинка и комплексы на его осно-

ве могут быть использованы при получении светочувствительных материалов и для приготовления катализаторов гидрирования олефинов.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Мальцева Н.Н., Кедрова Н.С., Михеева В.И. Взаимодействие хлористого цинка с борогидридами лития и натрия в диэтиловом эфире. *Ж. неорганической химии*, 18, в. 7, с. 1989-1991, 1973.
2. Михеева В.И., Кедрова Н.С., Мальцева Н.Н. Реакция хлорида цинка с борогидридами щелочных металлов в органических растворителях. *Изв. АН СССР, сер. хим.* № 3, с. 512-515, 1974.
3. Мальцева Н.Н., Кедрова Н.С., Клиникова В.В., Чумаевский Н.А. Инфракрасные спектры поглощения борогидридоцинкатов щелочных металлов. *Ж. неорганической химии*, 20, в 3, с. 608-611, 1975.
4. Кедрова Н.С., Коноплев В.Н., Мальцева Н.Н. Синтез афирата и аммиаката борогидрида цинка. *Ж. неорганической химии*, 21, в 8, с. 2270-2272, 1976.
5. Кедрова Н.С., Мальцева Н.Н. Синтез и свойства борогидридоцинкатов металлов II группы. *Ж. неорганической химии*, 22, в 7, с. 1791-1794, 1977.
6. Михеева В.И., Мальцева Н.Н., Кедрова Н.С. Синтез и свойства борогидрида цинка и некоторых его производных. *Ж. неорганической химии*, 24, в 2, с. 408-413, 1979.
7. Кедрова Н.С., Коноплев В.Н., Мальцева Н.Н., Толмачева Л.Н. Способ получения борогидрида цинка. Авторское свидетельство № 497219.
8. Мальцева Н.Н., Кедрова Н.С., Махова Е.Т. Взаимодействие галогенидов некоторых металлов с борогидридами щелочных металлов в среде диэтилового эфира. Тезисы II Всесоюзной конференции по синтезу неорганических соединений в неводных средах. Том II, с. 83, М., 1971.
9. V.I. Mikheeva, N.N. Maltseva, N.S. Kedrova.  
Synthesis of borohydrideincates of alkali metals  
Proceedings of the XV International Conference  
on Coordination Chemistry, 337, Moscow, 1973r.
10. Мальцева Н.Н., Кедрова Н.С. Синтез борогидридоцинкатов щелочных и щелочноземельных металлов в эфире, тетрагидрофуране и диглиме. Тезисы III Всесоюзной конференции "Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах", ч. II, с. 6, Ростов на Дону,

1976.

11. Мальцева Н.Н., Кедрова Н.С., Шейко О.В., Михеева В.И. Новые гидридные соединения рубидия и цезия. Тезисы У Всесоюзной конференции по химии и технологии редких щелочных элементов, 10, М., 1977.

12. Михеева В.И., Мальцева И.Н., Кедрова Н.С. Реакции борогидридов щелочных металлов с соединениями некоторых переходных металлов. Тезисы докладов II совещания "Химия и технология редких и рассеянных элементов", с.116, Ереван, 1981.

Кедров -

Подписано к печати 25/IX-1981 Т-22365  
Ф 60x90 I/16 Зак.426 тир.100

---

Институт Мосгражданпроект