

И.З.Хакёров, О.А.Азизов

**СВОЙСТВА БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*Агентство по ядерной и радиационной безопасности АН РТ,
E-mail: ibodullo@list.ru*

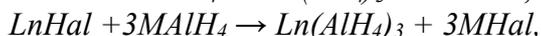
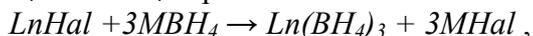
Начало интенсивного развития химии комплексных лантаноидов положено во второй половине XX в. В 2007 году исполнилось 60 лет со дня публикации первой работы, описывающей синтез алюмогидрида лития. Это было начало развития комплексных гидридов металлов. В последующие годы было синтезировано большое количество боро- и алюмогидридов металлов. Некоторые комплексные гидриды выпускаются в промышленном масштабе.

В химии боро- и алюмогидридов непереходных металлов и ониевых катионов реализуется только один – ионный тип связи между атомами металлов и большая полнота исследований этого класса соединений не дает оснований надеяться на открытие иного типа связывания.

На фоне успешных исследований химии боро- и алюмогидридов непереходных металлов развитие химии комплексных гидридов переходных элементов в эти годы носило чисто поисковый характер и не отмечено какими-либо заметными успехами. Публикации по этому типу соединений, появившиеся в 50-70-х годах XX в., немногочисленны и имеют в основном описательный характер с предположительными выводами. Такое «пренебрежение» к этому разделу химии вполне объяснимо туманными перспективами их использования, их

неустойчивостью и отсутствием набора физико-химических методов, позволяющих детально и надежно исследовать строение получаемых веществ.

Галогениды редкоземельных металлов (РЗМ), будучи слабыми акцепторами, не промотируют гетероциклического разложения BH_4^- - и AlH_4^- -группы, и их взаимодействие с MBH_4 и $MAIH_4$ ограничивается обменной реакцией.



где: Ln - РЗМ, Hal - галогенид, M - щелочной металл.

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

Для алюмогидридов РЗМ акцепторную способность в ряду $La \rightarrow Lu$ оценить трудно, так как синтезированы отдельные представители $Ln(AlH_4)_3$.

Сведения об алюмогидридах лантаноидов очень ограничены. Имеются несколько работ, где описаны условия синтеза $Ln(AlH_4)_3 \cdot nL$.

Нами и синтезированы алюмогидриды эрбия и гадолиния в среде диметилового эфира диэтиленгликоля (диглим, ДГ). Условия и результаты опытов аналогичны, как в литературе, то есть температура синтеза до $+15^\circ C$. Полученные образцы сольватированных алюмогидридов эрбия и гадолиния состава: $Er(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$ и $Gd(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$. В ИК-спектрах выделенных продуктов проявлены характеристические частоты поглощения, подтверждающие наличие AlH_4^- -аниона.

Как видно из таблицы 1, многие алюмогидриды РЗМ все еще малодоступны, а способы их синтеза несовершенны. В индивидуальном состоянии получены алюмогидриды лишь немногих лантаноидов.

Таблица 1

Борогидриды и алюмогидриды лантаноидов

Борогидриды	Термическая устойчивость, °C	Алюмогидриды	Термическая устойчивость, °C
$La(BH_4)_3$	253	$Y(AlH_4)_3 \cdot Et_2O$	135
$Ce(BH_4)_3$	261	$Ce(AlH_4)_3$	-40
$Pr(BH_4)_3$	-	-	-
$Nd(BH_4)_3$	-	$Nd(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$	-
$Sm(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	-	-	-
$Eu(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	171	-	-
$Gd(BH_4)_3$	164	$Gd(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$	-
$Dy(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	180	$Dy(AlH_4)_3 \cdot 5 ТГФ$	95
$Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	137	-	-
$Lu(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	200	$Er(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$	-

Основываясь на совокупности имеющихся данных, интересно проследить за изменением дентатности MBH_4 -групп в рядах борогидридов в сопоставлении с изменением свойств этих соединений.

Для борогидридов первых членов рядов d-элементов характерна тридентатная связь с BH_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 VH_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 MBH_4 -группой. Индивидуальные борогидриды металлов конца каждого из d-рядов, как правило, неустойчивы и известны лишь соединения со смешанными лигандами.

Изменение дентатности и физико-химических свойств боро-, алюмогидридо металлов в f-рядах лантаноидов в общих чертах повторяют закономерности, описанные для борогидридов d-элементов, хотя сходство преобладает здесь над различиями (таблица 1). Как показано, по способности к растворению в ароматических растворителях и к десольватации, выделяются борогидриды начальных членов ряда РЗМ. Это указывает на их отчетливо выраженный ковалентный характер. Образование двойных борогидридов в большей степени проявляется у борогидридных соединений РЗМ иттриевой группы. Борогидриды тяжелых лантаноидов по своей природе, по-видимому, имеют ионный характер. Это хорошо согласуется со значительным увеличением плотности зарядов атомных ядер в ряду РЗМ.

В большинстве случаев обменное взаимодействие $LnCl_3$ с MBH_4 осуществлено в среде органического растворителя. Протекание процесса в значительной мере связано с природой растворителя и отношениями растворимости.

Другое направление развития химии боро- и алюмогидридов РЗМ связано с поиском практического использования этих соединений. Эти вещества не могут составить разумную конкуренцию боро- и алюмогидридам щелочных металлов в качестве реагентов. Наиболее реальна только одна область их использования – каталитическая химия. И в этом отношении детальные структурные исследования боро- и алюмогидридов РЗМ становятся совершенно необходимыми, поскольку только они дают возможность связать строение вещества с его каталитическими свойствами, и на этом основании создать модель каталитического действия комплексных лантаноидов.

Методом ионообменной хроматографии можно разделить на катионите близкие по свойствам редкоземельные элементы, используя различия констант нестойкости их комплексных соединений при разных значениях рН. В основе разделения их с помощью ионообменной хроматографии лежит различие в свойствах их комплексных соединений, поскольку именно в комплексных соединениях наиболее полно проявляются и находят отражение тонкие различия в величинах ионных радиусов и строении электронных оболочек.