

Аннотация цикла работ «Структура, термическая устойчивость и механизмы разложения соединений элементов главных подгрупп»

Тимошкин Алексей Юрьевич (к.х.н., профессор с возложением обязанностей заведующего Кафедрой общей и неорганической химии СПбГУ).

Представленный цикл работ за 2015-2019 гг. включает работы двух направлений, посвящённых экспериментальным и теоретическим исследованиям донорно-акцепторно стабилизированных соединений элементов 13-15 групп и амидоборанов металлов главных подгрупп.

Развитие новых технологий требует контролируемого создания материалов с заданным элементным составом и свойствами. Бинарные и композитные материалы элементов главных подгрупп находят широкое применение в качестве светодиодов, УФ фотодетекторов, транзисторов, солнечных батарей и керамических материалов с высокой химической и термической устойчивостью. Один из способов синтеза полупроводниковых материалов для микро- и оптоэлектроники – разложение соединений-предшественников (также называемых прекурсорами), содержащих в своём составе все необходимые элементы в заранее заданном соотношении. Часто в качестве прекурсоров используют элементарноорганические соединения, однако это приводит к загрязнению углеродом, что отрицательно сказывается на характеристиках полупроводниковых материалов. В этой связи использование водород-содержащих прекурсоров представляет большой интерес, поскольку позволяет избежать загрязнения материала углеродом. Однако водородные соединения элементов 13-15 групп нестабильны и легко полимеризуются.

На основании результатов квантово-химических расчётов нами была предложена концепция донорно-акцепторной стабилизации водородных соединений элементов 13-15 групп, оказавшаяся весьма плодотворной. Совместно с научной группой почётного профессора СПбГУ Манфреда Шеера разработаны методы синтеза; установлена структура, летучесть и термическая устойчивость новых смешанноэлементных водородных соединений элементов 13-15 групп. Показано, что после отрыва донорной молекулы при нагревании происходят процессы элиминирования водорода и полимеризации, что перспективно в плане создания полимерных неорганических материалов. Установлено, что действием сильных оснований Льюиса возможно частично перевести образовавшийся полимер в исходный мономерный комплекс.

Теоретически предсказана принципиальная возможность стабилизации водородных соединений элементов 13-15 групп сильными кислотами Льюиса. Разработаны принципы дизайна очень сильных кислот Льюиса (суперкислот Льюиса) на основе элементов 13 группы. Показано, что принципиальным моментом, позволяющим существенно увеличить силу кислоты Льюиса, является пирамидальное трехкоординационное окружение атома элемента 13 группы. Наши предсказания о сильной Льюисовской кислотности пирамидальных кислот Льюиса недавно подтверждены экспериментально (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 12402–12406). Подобные пирамидальные кислоты Льюиса являются перспективными компонентами

разделённых Льюисовых пар, позволяющих активировать малые молекулы без участия переходных металлов.

Другим важным направлением исследований является поиск твердых соединений, имеющих высокое содержание водорода и легко его выделяющих. Такие соединения могут служить хранителями водорода для водородной энергетики. Одним из наиболее изученных является донорно-акцепторный комплекс гидрида бора с аммиаком – амминборан H_3NBH_3 . Однако его термическое разложение протекает в две стадии, требует повышенных (108-154 °С) температур и сопровождается выделением нежелательных побочных продуктов (аммиак, боразин). По литературным данным, производные амминборана, амидобораны MNH_2BH_3 ($\text{M}=\text{Li}-\text{K}$) претерпевают термическое разложение в одну стадию при 84 °С; их разложение не сопровождается выделением нежелательных побочных продуктов - аммиака и боразина. Однако до наших работ систематическое исследование термической устойчивости амидоборанов металлов главных подгрупп не проводилось.

Нами разработан новый метод синтеза амидоборанов, позволивший впервые синтезировать амидобораны рубидия, цезия и бария.

Для систематического экспериментального изучения термической устойчивости амидоборанов нами был разработан автоматический тензиметр и созданы четыре автоматические тензиметрические установки, благодаря которым стало возможным проводить длительные (месяцы) тензиметрические эксперименты без участия оператора.

Нами впервые показано, что амидобораны щелочных и щелочноземельных металлов $\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_x$ ($x=1$, $\text{M}=\text{Li}-\text{Cs}$; $x=2$, $\text{M}=\text{Mg}-\text{Ba}$), а также комплексные амидобораны металлов 13 группы ($\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) термически неустойчивы уже при комнатной температуре. Термическое разложение сопровождается длительным (недели) индукционным периодом, что обусловлено медленной структурной перестройкой. При увеличении температуры индукционный период уменьшается. Выполненные нами квантово-химические расчёты показали, что ключевой стадией разложения амидоборанов щелочных и щелочноземельных металлов является образование фрагмента M_3N . Таким образом, при моделировании выделения водорода необходимо рассматривать не менее трёх молекул амидоборана. Предложенный механизм разложения амидоборанов находится в согласии с экспериментальными данными.

По материалам экспериментальных и теоретических работ в 2015-2019 гг. опубликованы 45 статей в высокорейтинговых рецензируемых журналах, индексируемых в Web Of Science (из них 26 в журналах первого квартиля Q1 по SJR) с суммарным импакт-фактором 205,168. Две статьи приняты на обложки журналов как лучшие публикации выпуска. Результаты работ были представлены на российских и международных конференциях (один пленарный, три приглашенных и шесть устных докладов). Работы поддержаны грантами РФФИ и совместным грантом СПбГУ-DFG.