

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ С ТРИМЕТИЛАМИНОМ И N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАРБЕНОМ

© 2021 г. Д. А. Дойников, А. С. Завгородний, И. В. Казаков, Д. В. Кравцов,  
А. М. Чернышева, Н. А. Щербина, А. Ю. Тимошкин\*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Поступило в Редакцию 27 июля 2021 г.  
После доработки 27 июля 2021 г.  
Принято к печати 9 августа 2021 г.

Статическим тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром изучено разложение комплексов гидрида алюминия с триметиламином и N-гетероциклическим карбеном – 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-илиденом. Комплекс  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  переходит в пар в виде мономерных молекул и при 70–80°C медленно разлагается в ненасыщенном паре на твердый алюминий, газообразные триметиламин и водород. Разложение сопровождается индукционным периодом, длительность которого уменьшается при повышении температуры. Термическое разложение комплекса  $\text{AlH}_3$  с карбеном медленно протекает при 170–200°C, скорость разложения практически не зависит от температуры.

**Ключевые слова:** молекулярные комплексы, гидрид алюминия, триметиламин, N-гетероциклический карбен, тензиметрия, термическое разложение

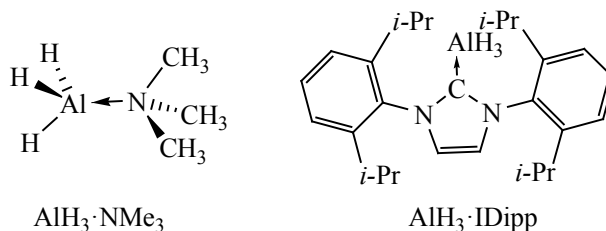
DOI: 10.31857/S0044460X21100073

Гидрид алюминия – перспективный источник водорода для водородной энергетики [1, 2]. Известны структуры полиморфных модификаций гидрида алюминия:  $\alpha\text{-AlH}_3$  и  $\alpha'\text{-AlH}_3$  [3],  $\beta\text{-AlH}_3$  [4] и  $\gamma\text{-AlH}_3$  [5], исследована кинетика их разложения волюметрическим методом [6] и методом твердотельной спектроскопии ЯМР [2, 7]. Кинетика разложения всех изученных полиморфов гидрида алюминия практически одинакова: наблюдается небольшой индукционный период (степень разложения  $\alpha < 0.04$ ), после которого разложение быстро ускоряется ( $0.04 < \alpha < 0.7$ ), а затем замедляется ( $\alpha > 0.7$ ) [6]. Модификация  $\gamma\text{-AlH}_3$  медленно разлагается уже при комнатной температуре с образованием примерно равных количеств металлического алюминия и более стабильной модификации  $\alpha\text{-AlH}_3$  [2]. Индукционный период умень-

шается при уменьшении размера частиц твердого  $\text{AlH}_3$  [7].

Практическое использование гидрида алюминия ограничено его малой растворимостью и малой термической стабильностью, однако его донорно-акцепторные комплексы с основаниями Льюиса [8] находят более широкое применение. С триметиламином гидрид алюминия образует комплексы 1:1 и 1:2. Комплекс  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  широко используется в реакциях гидроалюминирования [9], в качестве восстановителя [10–12], служит исходным соединением (прекурсором) для получения покрытий и пленок металлического алюминия методами химического парофазного осаждения из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition) [13, 14] и лазерно-индуцируемого парофазного осаждения [15]. В комплексе  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  атом

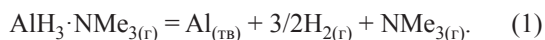
Схема 1.



алюминия имеет координационное число 5 (тригональная бипирамида) как в газовой [16], так и в твердой фазе [17]. Ниже 218.3 К  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  претерпевает обратимый фазовый переход, связанный с переходом от разупорядоченных конформеров к молекулам в заслоненной конформации [17].

Термическое разложение сорбированного при 150 К комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  на поверхности GaAs сопровождается выделением триметиламина [18], при повышенных температурах на поверхности арсенида галлия осаждается чистый алюминий.

Разложение комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  исследовалось в ряде работ [19–21]. Разложение газообразного комплекса может быть описано уравнением (1) [21].



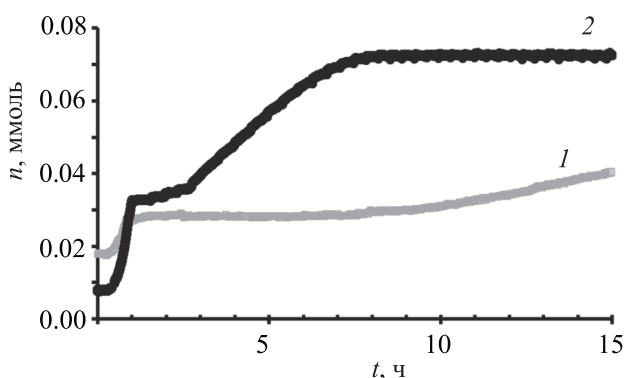
Термическое разложение  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  при 111°C в закрытой системе замедляется при увеличении массы навески [21], что связано с образованием полимерных соединений  $(\text{AlH}_3)_n \cdot \text{NMe}_3$  в конденсированной фазе.

Использование более сильных доноров (ННС) позволяет существенно повысить термическую устойчивость гидридов элементов 13 группы. В отличие от свободного  $\text{AlH}_3$ , комплекс  $\text{AlH}_3 \cdot \text{IMes}$  [IMes – 1,3-бис(мезитил)-1,3-дигидро-2*H*-имидазол-2-илиден], синтезированный в обменной реакции  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  с IMes, плавится при 246°C [22]. Структурно охарактеризованный [23] комплекс  $\text{AlH}_3 \cdot \text{IDipp}$  [IDipp – 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-дигидро-2*H*-имидазол-2-илиден] устойчив в дейтеротолуоле при 110°C [24], образует комплексы с  $\text{Cr}(\text{CO})_4$  и  $\text{Mo}(\text{CO})_4$  [25], однако его термические превращения при повышенных температурах не исследовались.

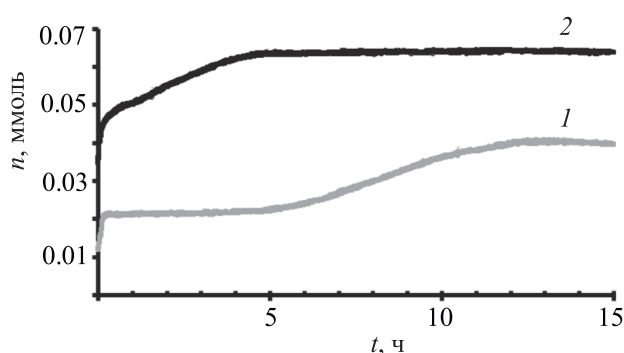
Статический тензиметрический метод [26] удобен для исследования разложения гидридных систем, поскольку позволяет обнаружить малые ( $10^{-6}$  г) количества молекулярного водорода [27]. С использованием автоматического тензиметра [28] нами исследовано термическое разложение комплексов гидрида алюминия с основаниями Льюиса различной силы и летучести: с триметиламином  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  и с 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-дигидро-2*H*-имидазол-2-илиденом  $\text{AlH}_3 \cdot \text{IDipp}$  (схема 1).

Термическое разложение комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  исследовали как в конденсированной фазе (в условиях насыщенного пара), так и после полного перехода комплекса в газовую фазу (ненасыщенный пар). В насыщенном паре необратимое разложение комплекса с заметной скоростью начинается при 61°C. Принимая за условную скорость разложения увеличение концентрации газообразных веществ в единицу времени, можно оценить энергию активации разложения  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  ( $E_a$  114±19 кДж/моль) в интервале температур 61–81°C. Полученная величина близка к значению 117 кДж/моль [21] и в пределах погрешности согласуется с энергией активации разложения модификации  $\alpha\text{-AlH}_3$  (102 кДж/моль) [6]. Энергия активации несколько ниже рассчитанного значения энтальпии диссоциации газообразного комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  на газообразные компоненты: 140.6 кДж/моль на G4 уровне теории [29] и 144.8 кДж/моль на CCSD/DZP//CISD/DZP уровне теории [30]. После опыта в реакционной камере был обнаружен порошкообразный алюминий.

При разложении комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  в ненасыщенном паре навеску вещества выбирали с таким расчетом, чтобы комплекс полностью перешел в пар до начала необратимого термического разложения (при температуре ~40°C). Низкая степень



**Рис. 1.** Начальный участок зависимости количества газа в системе от времени при разложении  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  при  $70^\circ\text{C}$  (оп. № 1, 1) и при  $80^\circ\text{C}$  (оп. № 2, 2).



**Рис. 2.** Начальный участок зависимости количества газа в системе от времени при разложении  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  при  $80^\circ\text{C}$  (дроп-тензиметрия), 1 – начальная навеска (оп. № 5), 2 – после введения второй навески в тензиметр (оп. № 6).

диссоциации ( $\sim 2 \times 10^{-6}$ ) газофазного  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  на газофазные компоненты при  $80^\circ\text{C}$  и общем давлении 20 мм рт. ст., рассчитанная с использованием рекомендованных термодинамических характеристик [29], позволяет пренебречь равновесной диссоциацией комплекса на газообразные компоненты в условиях проведения тензиметрических опытов. Предварительный эксперимент (оп. № 1) проводили при  $70^\circ\text{C}$  (ниже температуры плавления комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$   $76^\circ\text{C}$  [19]). Начальный участок кривой соответствует переходу комплекса в пар. В точке выхода в ненасыщенный пар средняя молекулярная масса пара  $82 \pm 12$  г/моль в пределах погрешности согласуется с молекулярной массой комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  (89.1 г/моль). Большая погрешность в определении молекулярной массы пара обусловлена неточностью при взятии малых навесок комплекса.

После выхода в ненасыщенный пар при  $70^\circ\text{C}$  наблюдается продолжительный (7 ч) индукционный период (рис. 1), после которого происходит необратимое разложение по уравнению (1). Разложение протекает медленно, кривая имеет *s*-образный вид, характерный для разложения гидрида алюминия [2, 6, 7]. Отношение количества выделившихся газов к количеству исходного комплекса 2.1 достигается только через 39 ч после начала эксперимента (степень разложения  $\alpha$  0.84).

Последующие серии измерений проводили при  $80^\circ\text{C}$ . Индукционный период существенно уменьшается по времени (1.5 ч), разложение про-

текает быстрее (рис. 1) и заканчивается через 8 ч после начала эксперимента (отношение количества выделившихся газов к количеству исходного комплекса 2.3,  $\alpha$  0.91). Так как при медленном нагревании системы до  $80^\circ\text{C}$  может протекать разложение в конденсированной фазе, в последующих экспериментах использовали метод друп-тензиметрии, заключающийся в том, что внутренний объем тензиметра быстро помещали в предварительно нагретый до  $80^\circ\text{C}$  термостат. Это позволяло существенно сократить время нагревания системы. Друп-тензиметрия успешно использована ранее для исследования термического разложения неустойчивого амидоборана кальция [27].

Для выяснения особенности разложения были проведены опыты с добавлением в реакционную систему новых навесок комплекса после окончания разложения. Эксперименты проводили как без удаления газообразных продуктов разложения, так и с их предварительным удалением с помощью форвакуумного насоса. При разложении второй навески комплекса в том же объеме без удаления газообразных продуктов индукционный период отсутствует (оп. № 6, рис. 2), что можно объяснить сохранением активных центров разложения на поверхности стеклянной системы [14, 31] в восстановительной атмосфере молекулярного водорода. Это согласуется с наблюдением: если при разложении  $\alpha\text{-AlH}_3$  при  $100^\circ\text{C}$  понизить температуру до  $23^\circ\text{C}$ , то реакция разложения полностью останавливается, а при последующем повышении темпе-

ратуры до 100°C сразу же возобновляется без индукционного периода [6].

Напротив, после предварительного удаления газообразных продуктов от первой навески разложение второй навески сопровождается индукционным периодом (оп. № 8, рис. 3). Это может быть связано с дезактивацией активных центров следами кислорода, попадающими в реакционную камеру при работе форвакуумного насоса. Активными центрами могут быть реакционноспособные частицы металлического алюминия, которые могут окисляться следами кислорода. При разложении гидрида алюминия в стеклянных ампулах в спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  зафиксирован сигнал при 30 м. д., отвечающий оксиду алюминия, который отсутствовал при разложении в тефлоновых кюветках [7]. Образование оксида алюминия связано с реакцией пирофорного алюминия со стеклом [7].

Таким образом, сформировавшиеся активные центры не дезактивируются в восстановительной атмосфере водорода, но теряют свои свойства за счет реакции со следами кислорода.

Для описания наблюдаемой S-образной зависимости предположили, что кинетика определяется разложением в твердой фазе на поверхности стеклянной системы, а индукционный период связан с образованием активных центров разложения на стенках сосуда. Подобное предположение основано на подобию кинетики разложения комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  в ненасыщенном паре и кинетики разложения твердого  $\text{AlH}_3$  [6, 7, 14, 21]. Эксперимен-

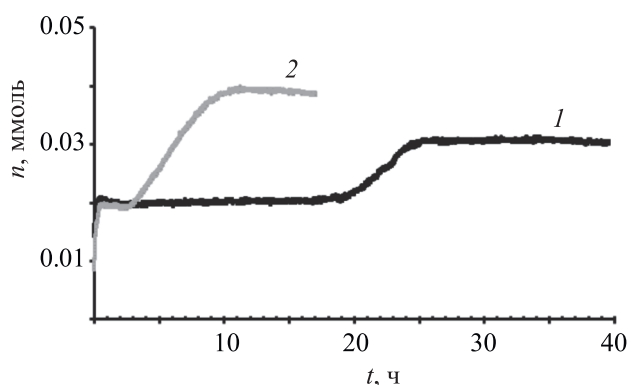


Рис. 3. Зависимость количества газа в системе от времени при разложении  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  при 80°C (дроп-тензиметрия). 1 – начальная навеска (оп. № 7, 1), 2 – после удаления летучих продуктов разложения и введения второй навески (оп. № 8, 2).

тально определенный первый порядок реакции [2] соответствует модели нуклеации и роста, в которой фаза  $\text{AlH}_3$  – ядро нуклеации. Индукционный период объясняется образованием кластеров, включающих до 9 молекул  $\text{AlH}_3$  [6].

Обзор современных кинетических моделей описания кинетики твердофазных процессов представлен в работе [32]. Обработку результатов экспериментов в области ненасыщенного пара проводили в рамках модели Авраами–Ерофеева [33–35], связывающей константу скорости  $k$  процесса и степень превращения  $\alpha$  (2). Степень превращения  $\alpha$  определяли по уравнению (3).

Таблица 1. Сводные данные экспериментов по термическому разложению  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  в ненасыщенном паре

№ опыта <sup>a</sup>	T, К	m, мг	V, мл	t <sub>инд.</sub> , ч	x	k, с <sup>-1</sup>	A, с <sup>-1</sup>	n <sub>газ</sub> /n <sub>0</sub>
1	343	2.3±0.3	40.35	7	3.96	1.7×10 <sup>-5</sup>	1.6×10 <sup>12</sup>	2.09
2	353	2.2±0.3	28.80	1.5	3.01	5.4×10 <sup>-5</sup>	5.2×10 <sup>12</sup>	2.27
3	353	1.5±0.2	29.64	–	3.31	6.8×10 <sup>-5</sup>	6.5×10 <sup>12</sup>	2.45
4 <sup>b</sup>	353	1.7±0.5	28.44	12	10	1.8×10 <sup>-5</sup>	1.7×10 <sup>12</sup>	2.06
5 (д)	353	0.7±0.4	48.72	5	3.76	3.1×10 <sup>-5</sup>	2.9×10 <sup>12</sup>	1.91
6 (д) <sup>b</sup>	353	0.9±0.5	50.36	–	2.40	9.4×10 <sup>-5</sup>	8.9×10 <sup>12</sup>	2.52
7 (д)	353	1.4±0.5	48.77	19	10	1.2×10 <sup>-5</sup>	1.2×10 <sup>12</sup>	1.58
8 (д) <sup>b</sup>	353	1.3±0.5	47.16	2	2.99	4.2×10 <sup>-5</sup>	3.9×10 <sup>12</sup>	2.00
9	353	2.0±0.3	43.68	4	5.19	3.4×10 <sup>-5</sup>	3.2×10 <sup>12</sup>	2.14
10 <sup>b</sup>	353	1.6±0.3	45.35	–	2.67	9.5×10 <sup>-5</sup>	9.1×10 <sup>12</sup>	1.55

<sup>a</sup> (д) – друп-тензиметрия.

<sup>b</sup> Добавка навески к предыдущему опыту с удалением летучих продуктов разложения.

<sup>в</sup> Добавка навески к предыдущему опыту без удаления летучих продуктов разложения.



$$kt = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{x}}, \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{n - n_0}{n_\infty - n_0}. \quad (3)$$

Здесь  $n$  – текущее,  $n_0$  – исходное (после выхода в ненасыщенный пар),  $n_\infty$  – конечное количество газа в системе.

Суть используемой модели Авраами–Ерофеева [6, 32–35] заключается в том, что на рост реакционных центров накладывается ограничение: реакционные центры мешают друг другу, когда они перекрываются. Для различной геометрии и различного расположения реакционных центров характерны различные значения  $x$  в уравнении (2). Для каждого опыта итеративной оптимизацией на основании минимизации среднеквадратичного отклонения выбиралось лучшее значение  $x$  из диапазона от 0 до 10. Для большей части проведенных опытов оптимизированные значения  $x$  лежат в диапазоне от 3 до 4. Для опытов № 5 и 8  $x = 10$ . Используя полученные значения  $x$ , для каждого опыта рассчитывали константы скорости; из энергии активации 114.8 кДж/моль по уравнению Аррениуса оценены значения предэкспоненциальных множителей  $A$ . Результаты обработки результатов представлены в табл. 1. Коэффициенты  $A$  при 80°C по порядку близки к величине  $k_B T/h = 7.36 \times 10^{12}$ , полученной по теории Поляни–Вигнера [36, 37].

Константа скорости разложения комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  при 80°C находится в интервале от  $1.2 \times 10^{-5}$  до  $9.5 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , что больше, чем скорость разложения  $\text{AlH}_3$  при 60°C ( $4 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ) [6].

При термостатировании комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{IDipp}$  при 323 К в течение 3 сут увеличения количества газообразных продуктов не наблюдалось, заметное увеличение давления в системе наблюдали при 373 К. Скорость реакции крайне низкая, так что даже при длительном термостатировании увеличение давления в системе, значительно превышающее погрешность измерения давления, наблюдается только при высоких температурах (выше 413 К).

В каждом отдельном опыте по термостатированию скорость увеличения давления не зависит от времени, что позволяет сделать вывод о том, что скорость разложения комплекса не зависит

от степени разложения вещества, и, следовательно, реакция разложения имеет нулевой порядок. Кроме того, скорость увеличения количества газообразных веществ в системе не зависит от температуры, средняя скорость  $5.3 \pm 2.2 \times 10^{-11}$  моль/с. При термостатировании при 453 К в первые 35 ч скорость разложения в 3 раза выше, однако в конце опыта она уменьшается до наблюдаемой в предыдущих и последующих экспериментах. По окончании опыта при 453 К при охлаждении до комнатной температуры наблюдали конденсацию летучих продуктов разложения в количестве  $0.017 \pm 0.001$  ммоль, что свидетельствует о протекании другого процесса, полностью завершающегося за 35 ч (помимо разложения комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{IDipp}$ ). Это (в пределах погрешности) согласуется с оценкой избыточного количества вещества ( $0.015 \pm 0.001$  ммоль) по отношению к предполагаемому при той же скорости разложения, что и в предыдущих опытах, и свидетельствует о независимости процессов разложения.

После завершения термостатирования при 453 К количество газа в системе составило 0.086 ммоль, из них 0.069 ммоль – водород. Таким образом, степень разложения  $\text{AlH}_3 \cdot \text{IDipp}$  43% в предположении, что в газовой фазе присутствуют соединения, конденсирующиеся при охлаждении до комнатной температуры. По окончании опыта в системе наблюдали металлическое зеркало алюминия на стеклянных стенках и желтый порошок, который, согласно данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в дейтеробензоле, представляет собой  $\text{IDipp}$  с примесью 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-4,5-дигидро-1H-имидазола ( $\text{IDippH}_2$ ). Сравнение интенсивности сигналов атомов водорода изопропильных групп  $\text{CH}$  (2.96 м. д. для  $\text{IDipp}$  [38] и 3.88 м. д. для  $\text{IDippH}_2$  [39]) показывает, что количество гидрированного карбена  $\text{IDippH}_2$  в смеси составляет 5.8%. Термическое разложение  $\text{AlH}_3 \cdot \text{IDipp}$  может быть описано уравнением (4), однако параллельно происходит частичное гидрирование N-гетероциклического карбена.



Таким образом, комплекс гидрида алюминия с более сильным донором – N-гетероциклическим карбеном, в отличие от комплекса с триметиламином, имеет большую температуру и меньшую скорость разложения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу соединений проводили в перчаточном боксе InertLab 2GB или с использованием линии Шленка в атмосфере высокочистого аргона или в стеклянных цельнопаянных вакуумированных системах. Хлорид триметиламмония (Ч) очищали двукратной сублимацией в вакууме, создаваемом форвакуумным насосом Vacuubrand RE 2.5 (остаточное давление  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  мм рт. ст.). Алюмогидрид лития (Sigma Aldrich, 95%) использовали без дополнительной очистки. Диэтиловый эфир (Вектон, Ч) осушали над натрием с бензофеноном, а дейтеробензол (Sigma Aldrich, 99.6%) – над сплавом Na/K, растворители перегоняли, дегазировали в вакууме и хранили над предварительно прогретыми в вакууме цеолитами (4 Å). Спектры ЯМР измеряли на приборе Bruker Avance 400 при комнатной температуре с использованием TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) и 1 М.  $\text{AlCl}_3$  ( $^{27}\text{Al}$ ) в качестве внешних стандартов.

**Комплекс  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$**  получали при взаимодействии хлорида триметиламмония с алюмогидридом лития по стандартной методике [40]. К смеси 2.18 г (22.8 ммоль) хлорида триметиламмония и 1.40 г (36.9 ммоль) алюмогидрида лития прибавляли 15 мл диэтилового эфира при охлаждении жидким азотом. Смесь выдерживали 2 ч при  $-60$ – $-70^\circ\text{C}$  и медленно нагревали до комнатной температуры для окончания реакции, затем охлаждали до  $-60$ – $-70^\circ\text{C}$  и отгоняли ~80% диэтилового эфира, откачивая форвакуумным насосом. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до  $40^\circ\text{C}$  и отгоняли при постоянной откачке продукт реакции и остатки эфира, пропуская газы через U-образную трубку, охлаждаемую до  $-60$ – $-70^\circ\text{C}$ . В U-образной трубке конденсировался белый порошок, легко сублимирующий при малейшем нагревании. Спустя 2 ч отгонку прекращали, U-образную трубку плотно закрывали, помещали в бокс, в атмосфере высокочистого аргона извлекали 0.48 г (5.4 ммоль) порошкообразного  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ . Выход 24%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (дейтеробензол- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.88 с (9H,  $\text{CH}_3$ ), 4.06 уш. с (3H,  $\text{AlH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (дейтеробензол- $d_6$ ):  $\delta_{\text{C}}$  47.56 м. д. Спектр ЯМР  $^{27}\text{Al}$  (дейтеробензол- $d_6$ ):  $\delta_{\text{Al}}$  137.3 м. д. Результаты ЯМР-исследования согласуются с литературными данными [17].

**Комплекс  $\text{AlH}_3 \cdot \text{IDipp}$ ,  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2 \cdot \text{N}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{AlH}_3$** , получали по методике [23]. 1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-илиден (IDipp) (0.8 г, 2.06 ммоль) растворили в 15 мл диэтилового эфира и добавили к раствору  $\text{LiAlH}_4$  (0.08 г, 2.06 ммоль) в 5 мл диэтилового эфира при  $-45^\circ\text{C}$ . Полученную смесь перемешивали 1 сут с самопроизвольным разогреванием до комнатной температуры. После удаления эфира продукт реакции трижды экстрагировали толуолом с последующим отфильтровыванием LiH. После удаления толуола получили 760 мг продукта реакции. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (дейтеробензол- $d_6$ )  $\delta$ , м. д.: 1.07 д (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J$  6.9 Гц), 1.42 д (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J$  6.9 Гц), 2.71 уш. с (4H, CH), 3.67 уш. с (3H,  $\text{AlH}_3$ ), 6.47 уш. с (2H,  $\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_2$ ), 7.12 д (4H,  $\text{H}^m$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7 Гц), 7.25 т (2H,  $\text{H}^n$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6 Гц). Результаты ЯМР-исследования согласуются с литературными данными [23].

В спектре наблюдались сигналы побочного соединения IDippH<sub>2</sub> [39] в количестве, определенном по соотношению интегральных интенсивностей, 8%. Уменьшение температуры синтеза до  $-80^\circ\text{C}$  позволило понизить долю IDippH<sub>2</sub>, однако полностью избавиться от его образования не удается.

**Тензиметрические измерения** проводили статическим тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром [26] с использованием автоматического тензиметра [27, 28]. Внутренний объем тензиметра промывали концентрированной азотной кислотой и тщательно отмывали дистиллированной водой для удаления возможных загрязнений. Все операции проводили в стеклянных вакуумированных цельнопаянных системах, тщательно высушенных при нагревании в вакууме. Глубокий вакуум (остаточное давление менее  $10^{-4}$  мм рт. ст.) создавали путем замораживания жидким азотом отсека с предварительно прогретыми цеолитами и последующим оттаиванием этого отсека.

Навески комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  в стеклянных ампулах с тонкостенной мембраной готовили сублимацией образца внутрь ампулы в вакууме, затем ампулы припаивали к внутреннему объему тензиметра, прибор вакуумировали. После достижения глубокого вакуума стеклянную ампулу механически разбивали и конденсировали  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  во внутренний объем тензиметра, за-

моразивая жидким азотом. Не прекращая замораживания, отпайвали внутренний объем тензиметра от стеклянной системы. Подобная схема введения вещества в тензиметр позволяла исключить термическое воздействие на исследуемое соединение до начала эксперимента.

Разложение  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  в насыщенном паре (масса навески  $53.3 \pm 0.5$  мг, объем системы 36.96 мл) проводили при ступенчатом нагревании системы от 23 до  $81^\circ\text{C}$  с шагом  $5^\circ$  и термостатированием при каждой температуре в течение 40 мин. По окончании эксперимента для определения объема газообразных продуктов проводили опыт по замораживанию системы жидким азотом.

При термическом разложении комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{IDipp}$  навеску 45.94 мг (0.1071 ммоль) с примесью ~3% дигидрокарбена  $\text{IDippH}_2$  помещали в тензиметр объемом 14.91 мл. Дальнейшие эксперименты проводили следующим образом: быстрый нагрев (за ~1–1.5 ч) установка до температуры термостатирования, термостатирование в течение 3 сут и медленное охлаждение до комнатной температуры. При переходе к следующему циклу температуру термостатирования увеличивали на  $10^\circ\text{C}$ , максимальная температура –  $200^\circ\text{C}$ . После некоторых циклов термостатирования проводили охлаждение установки жидким азотом для конденсации всех газообразных продуктов в системе, за исключением молекулярного водорода.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дойников Дмитрий Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9395-4326>

Завгородний Артем Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1729-184X>

Казаков Игорь Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1078-960X>

Кравцов Денис Вадимович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5288-4608>

Чернышева Анна Михайловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1894-4355>

Щербина Надежда Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1123-9717>

Тимошкин Алексей Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1932-6647>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность ресурсному центру Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитно-резонансные методы исследования» за проведенные измерения.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-43-04404).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Graetz J., Reilly J.J., Yartys V.A., Maehlen J.P., Bulychev B.M., Antonov V.E., Tarasov B.P., Gabis I.E.* // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509 P. 517. doi 10.1016/j.jallcom.2010.11.115
2. *Hwang S.-J., Bowman Jr. R.C., Graetz J., Reilly J.J., Langley W., Jensen C.M.* // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 446–447. P. 290. doi 10.1016/j.jallcom.2007.01.115
3. *Brinks H.W., Istad-Lem A., Hauback B.C.* // *J. Phys. Chem. (B).* 2006. Vol. 110. P. 25833. doi 10.1021/jp0630774
4. *Brinks H.W., Langley W., Jensen C.M., Graetz J., Reilly J.J., Hauback B.C.* // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 433. P. 180. doi 10.1016/j.jallcom.2006.06.072
5. *Yartys V.A., Denys R.V., Maehlen J.P., Frommen C., Fichtner M., Bulychev B.M., Emerich H.* // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. P. 1051. doi 10.1021/ic0617487
6. *Graetz J., Reilly J.J.* // *J. Phys. Chem. (B).* 2005. Vol. 109. P. 22181. doi 10.1021/jp0546960
7. *Tarasov B.P., Muravlev Ю.Б., Бакум С.И., Новиков А.В.* // Докл. АН. 2003. Т. 393. Вып. 6. С. 788; *Tarasov V.P., Muravlev Y.B., Bakum S.I., Novikov A.V.* // *Doklady. Phys. Chem.* 2003. Vol. 393. P. 353. doi 10.1023/B:DOPC.0000010342.35835.cc
8. *Jones C., Koutsantonis G.A., Raston C.L.* // *Polyhedron.* 1993. Vol. 12. N 12. P. 1829. doi 10.1016/S0277-5387(00)81421-7
9. *Roesky H.W.* // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43. N 23. P. 7284. doi 10.1021/ic0400641
10. *Phillips N.A., White A.J.P., Crimmin M.R.* // *Adv. Synth. Catal.* 2019. Vol. 361. N 14. P. 3351. doi 10.1002/adsc.201900234
11. *Pineda L.W., Jancik V., Starke K., Oswald R.B., Roesky H.W.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. N 16. P. 2602. doi 10.1002/ange.200504337

12. *Hensen K., Lemke A., Stumpf T., Bolte M., Fleischer H., Pulham C., Gould R.O., Harris S.* // *Inorg. Chem.* 1999. Vol. 38. N 21. P. 4700. doi 10.1021/ic9905695
13. *Blakeney K.J., Winter C.H.* // *Chem. Mater.* 2018. Vol. 30. N 6. P. 1844. doi 10.1021/acs.chemmater.8b00445
14. *Gladfelter W.L., Boyd D.C., Jensen K.F.* // *Chem. Mater.* 1989. Vol. 1. N 3. P. 339. doi 10.1021/cm00003a013
15. *Glass J.A., Hwang S.-D., Datta S., Robertson B., Spencer J.T.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1996. Vol. 57. N 5. P. 563. doi 10.1016/0022-3697(96)80011-4.
16. *Мастрюков В.С., Голубинский А.В., Вилков Л.В.* // *ЖСХ.* 1979. Т. 20. С. 921; *Mastryukov V.S., Golubinskii A.V., Vilkov L.V.* // *J. Struct. Chem.* 1979. Vol. 20. P. 788. doi 10.1007/bf00746779
17. *Humphries T.D., Sirsch P., Decken A., McGrady G.S.* // *J. Mol. Struct.* 2009. Vol. 923. P. 13. doi 10.1016/j.molstruc.2008.12.022
18. *Wee A.T.S., Murrell A.J., Singh N.K., O'Hare D., Foord J.S.* // *Chem. Commun.* 1990. Vol. 1. P. 11. doi 10.1039/C39900000011
19. *Duffy S., Nolan P.F., Rushworth S.A., Leese A.B., Jones A.C.* // *Adv. Mat. Optics Electronics.* 1997. Vol. 7. N 5. P. 233. doi 10.1002/(SICI)1099-0712(199709)7:5<233::AID-AMO311>3.0.CO;2-I.
20. *Heisch C.W.* // *Nature.* 1962. Vol. 195. N 4845. P. 995. doi 10.1038/195995b0
21. *Нечипоренко Г.Н., Петухова Л.Б., Розенберг А.С.* // *Вестн. АН СССР* 1975. Т. 24. № 8. С. 1761; *Nechiporenko G.N., Petukhova L.B., Rozenberg A.S.* // *Russ. Chem. Bull.* 1975. Vol. 24. N 8. P. 1584. doi 10.1007/BF01099999
22. *Arduengo III A.J., Rasika Dias H.V., Calabrese J.C., Davidson F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. P. 9724. doi 10.1021/ja00050a098
23. *Baker R.J., Davies A.J., Jones C., Kloth M.* // *J. Organomet. Chem.* 2002. Vol. 656. P. 203. doi 10.1016/S0022-328X(02)01592-9
24. *Schneider H., Hock A., Bertermann R., Radius U.* // *Chem. Eur. J.* 2017. Vol. 23. P. 12387. doi 10.1002/chem.201702166
25. *Abdalla J.A.B., Riddlestone I.M., Turner J., Kaufman P.A., Tirfoin R., Phillips N., Aldridge S.* // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20. P. 17624. doi 10.1002/chem.201405018
26. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
27. *Дойников Д.А., Казаков И.В., Краснова И.С., Тимошкин А.Ю.* // *ЖФХ.* 2017. Т. 91. № 8. С. 1429; *Doinikov D.A., Kazakov I.V., Krasnova I.S., Timoshkin A.Y.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2017. Vol. 91. N 8. P. 1603. doi 10.1134/S0036024417080088
28. *Давыдова Е.И., Дойников Д.А., Казаков И.В., Краснова И.С., Севастьянова Т.Н., Суворов А.В., Тимошкин А.Ю.* // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. Вып. 6. С. 843; *Davydova E.I., Doinikov D.A., Kazakov I.V., Krasnova I.S., Sevast'yanova T.N., Suvorov A.V., Timoshkin A.Y.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. P. 1069. doi 10.1134/S1070363219060021
29. *Wong B.M., Lacina D., Nielsen I.M.B., Graetz J., Allendorf M.D.* // *J. Phys. Chem. (C).* 2011. Vol. 115. P. 7778. doi 10.1021/jp112258s
30. *Marsh C.M.B., Schaefer III H.F.* // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. P. 195. doi 10.1021/j100001a033
31. *Bahlawane N., Kohse-Höinghaus K., Premkumar P.A., Lenoble D.* // *Chem. Sci.* 2012. Vol. 3. N 4. P. 929. doi 10.1039/C1SC00522G
32. *Khawam A., Flanagan D.R.* // *J. Phys. Chem. (B).* 2006. Vol. 110. N. 35. P. 17315. doi 10.1021/jp062746a
33. *Avrami M.* // *J. Chem. Phys.* 1939. Vol. 7. N. 12. P. 1103. doi 10.1063/1.1750380
34. *Avrami M.* // *J. Chem. Phys.* 1940. Vol. 8. N 2. P. 212. doi 10.1063/1.1750631
35. *Avrami M.* // *J. Chem. Phys.* 1941. Vol. 9. N 2. P. 177. doi 10.1063/1.1750872
36. *Polanyi M., Wigner E.* // *Z. Phys. Chem.* 1928. Vol. 139A. N. 1. P. 439. doi 10.1515/zpch-1928-13930
37. *Shannon R.D.* // *Trans. Faraday Soc.* 1964. Vol. 60. P. 190. doi 10.1039/tf9646001902
38. *Bantreil X., Nolan S.P.* // *Nature Protocols.* 2011. Vol. 6. P. 69. doi 10.1038/nprot.2010.177
39. *Al-Rafia S.M.I., Malcolm A.C., Liew S.K., Ferguson M.J., Rivard E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. P. 777. doi 10.1021/ja1106223
40. *Ruff J.K., Hawthorne M.F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82. P. 2141. doi 10.1021/ja01494a013



# Thermal Decomposition of Complexes of Aluminium Hydride With Trimethylamine and *N*-Heterocyclic Carbene

D. A. Doinikov, A. S. Zavgorodnii, I. V. Kazakov, D. V. Kravtsov, A. M. Chernysheva,  
N. A. Shcherbina, and A. Yu. Timoshkin\*

*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

*\*e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru*

Received July 27, 2021; revised July 27, 2021; accepted August 9, 2021

Thermal decomposition of aluminium hydride complexes with trimethylamine and *N*-heterocyclic carbene 1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazole-2-ylidene (IDipp) was studied using static tensimetry method with membrane null-manometer. Complex  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  vaporizes in monomeric form and slowly decomposes in unsaturated vapor at 70–80°C into solid aluminium and gaseous trimethylamine and hydrogen. Decomposition is accompanied by the induction period, which lowers upon temperature increase. Complex  $\text{AlH}_3 \cdot \text{IDipp}$  slowly decomposes at 170–200°C, the decomposition rate is independent from the temperature.

**Keywords:** molecular complexes, aluminium hydride, trimethylamine, *N*-heterocyclic carbene, tensimetry, thermal decomposition