

ТЕРМОРАСПАД ТРИПРОПИЛ- И ТРИБУТИЛГАЛЛИЯ

© А. Е. Соколовский, И. Н. Черняк

УДК 547.256.81:541.127.3

В статических условиях изучено термическое разложение трипропил- и трибутилгаллия. Установлены кинетические параметры и механизм этих процессов.

Низшие алкильные производные галлия являются объектами изучения в связи с их использованием при производстве пленок полупроводников A_3B_5 . Большинство исследований посвящено изучению низших гомологов — триметил- и триэтилгаллия [1–4].

Целью работы было кинетическое изучение трипропил- и трибутилгаллия. Данное сообщение является продолжением выполненных ранее в рамках одной методики исследований термораспада триметил- [5] и триэтилгаллия [6].

По данным предварительных опытов установлено, что термораспад обоих соединений протекает с увеличением давления в 4.3 раза для трипропилгаллия и в 4.5 раза для трибутилгаллия. Поэтому исходя из оптимальных пределов измерений кинетические исследования трипропилгаллия проводили при исходной концентрации $4.2 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ в температурном интервале 175–203°C, а трибутилгаллия — при $4.5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ в интервале 171–210°C.

В результате разложения обоих соединений на стенках происходило образование светло-серого осадка металлического галлия. Образование аналогичных продуктов на стенках наблюдалось нами ранее при термораспаде триэтилгаллия [6].

Кинетические кривые термического разложения трипропилгаллия приведены на рис. 1, а трибутилгаллия — на рис. 2. Они хорошо описываются кинетическим уравнением первого порядка. Ниже приведены константы скоростей, полученные при их математической обработке.

	GaPr ₃			
$t, ^\circ\text{C}$	175.4	186.0	193.0	203.0
$k \cdot 10^{-5}, \text{c}^{-1}$	2.7	4.8	7.0	11.3
	GaBu ₃			
$t, ^\circ\text{C}$	171.6	185.7	199.6	210.5
$k \cdot 10^{-5}, \text{c}^{-1}$	1.9	3.9	7.3	12.1

Зависимости полученных значений констант скоростей от температуры описываются следующими уравнениями.

$$\lg k = (6.11 \pm 0.5) - (91600 \pm 5000)/2.3RT \quad \text{GaPr}_3$$

$$\lg k = (5.21 \pm 0.4) - (84500 \pm 3000)/2.3RT \quad \text{GaBu}_3$$

Таким образом, кинетические параметры обоих соединений близки между собой, что указывает на близость механизмов их термораспада. Напротив, кинетические параметры термораспада

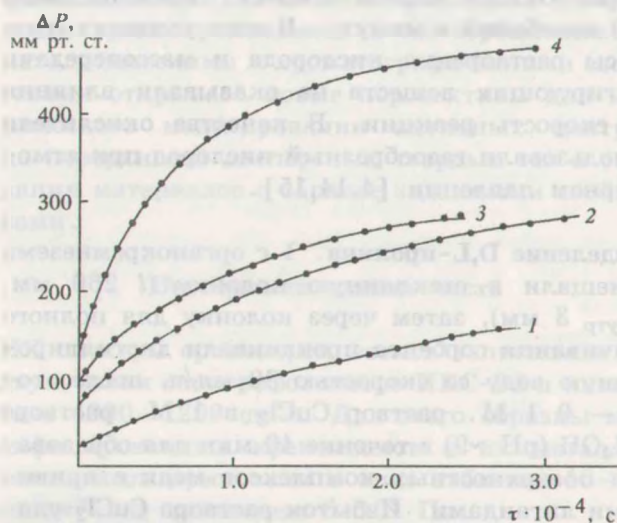


Рис. 1. Кинетические кривые термораспада GaPr₃ при температурах, °C: 175.4 (1), 186 (2), 193 (3), 203 (4).

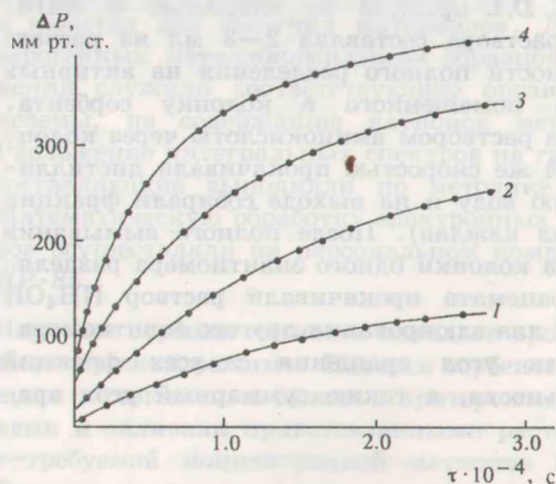


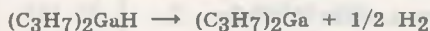
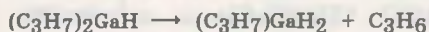
Рис. 2. Кинетические кривые термораспада GaBu₃ при температурах, °C: 171.6 (1), 185.7 (2), 199.6 (3), 210.5 (4).

триметилгаллия (E 191 кДж·моль⁻¹) [5] и триэтилгаллия (E 132 кДж·моль⁻¹) [6] существенно выше.

Результаты анализа продуктов термораспада представлены ниже (мол%).

		GaPr ₃			
t , °C		175.4	186.0	193.0	203.0
H ₂		31.5	32.5	33.7	34.8
C ₃ H ₆		68.5	67.5	66.3	65.2
		GaBu ₃			
t , °C		171.6	185.7	199.6	210.5
H ₂		33.4	34.2	34.0	36.3
1-Бутен		66.6	65.8	66.0	63.7

Анализ этих данных показывает, что состав продуктов реакции обоих соединений существенно проще, чем при разложении триметил- и триэтилгаллия. В обоих случаях при увеличении чувствительности хроматографа в 100 раз не удалось зарегистрировать даже следов продуктов димеризации или распада пропильного и бутильного радикалов. Основными продуктами в обоих случаях являлись водород и соответствующий олефин. Это позволяет предположить олефино-гидридный механизм термораспада обоих соединений, например по следующим схемам.



На рис. 3 приведена зависимость энергии активации от количества атомов углерода в алкильном заместителе производных галлия, из которой можно проследить влияние строения радикала на кинетику и механизм термораспада.

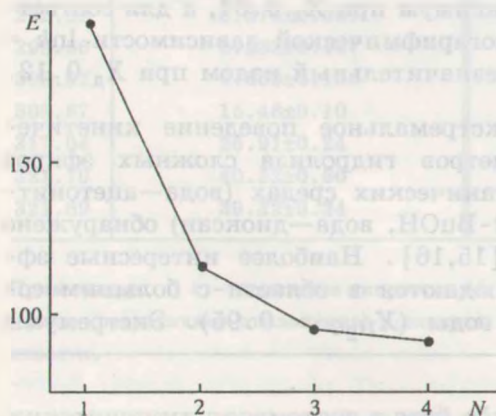


Рис. 3. Зависимость энергии активации (кДж/моль) GaR₃ от количества атомов углерода в алкильном радикале (N).

Наиболее высокая энергия активации наблюдается для триметилгаллия, для которого предполагается радикально-цепной механизм разложения [5]. При увеличении длины алкильного радикала энергия активации быстро уменьшается в ряду C₂—C₃ и медленно — в ряду C₃—C₄. Для триэтил- [6], трипропил- и трибутилгаллия возможен олефино-гидридный механизм разложения. При этом механизме в случае триэтилгаллия происходит переход атома водорода метильной группы к атому галлия. В случае трипропил- и трибутилгаллия аналогичная миграция происходит от вторичного атома углерода. Таким образом, приведенная на рис. 3 зависимость объясняется более высокой подвижностью вторичного атома водорода метиленовых групп пропильного и бутильного заместителей по сравнению с первичными атомами водорода метильной группы этильного заместителя.

Расчеты материальных балансов показали, что для обоих соединений не наблюдается образования высокомолекулярных продуктов конденсации. Это указывает на перспективность трипропил- и трибутилгаллия для использования при производстве полупроводниковых материалов.

Для исследований использовали трипропилгаллий с чистотой 99.8 мол% и трибутилгаллий с чистотой 99.7 мол%. Исследования проводили статическим методом с мембранным нуль-манометром. Отбор навесок, заполнение нуль-манометра, анализ углеродных продуктов и содержания водорода проводили так же, как в работе [7].

Исследования термораспада трипропилгаллия финансировались Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь, а трибутилгаллия — ректоратом Белорусского государственного технологического университета.

Список литературы

- [1] Stringfellow G.B. // Prog. Cryst. Growth and Charact. 1989. Vol. 19. P. 115-123.
- [2] Larsen C.A., Buchan N.I., Stringfellow G.B. // J. Cryst. Growth. 1990. Vol. 102. N 112. P. 103-116.
- [3] Юденич С.А., Дружков О.Н., Марьин В.П., Додонов В.А. // Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания «Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов». Горький, 1983. С. 42-43.
- [4] Motoyuki S., Michiosato S. // J. Electrochem. Soc. 1985. Vol. 132. N 7. P. 1684-1688.
- [5] Соколовский А.Е., Баев А.К. // ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 8. С. 1270-1272.
- [6] Соколовский А.Е., Баев А.К. // ЖОХ. 1993. Т. 63. Вып. 6. С. 1210-1213.
- [7] Соколовский А.Е., Баев А.К. // ЖОХ. 1984. Т. 54. Вып. 11. С. 2559-2566.