

УДК 547.256.81:541.127.3

© 1993 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИЭТИЛГАЛЛИЯ

*А.Е.Соколовский, А.К.Баев*

Статическим методом изучен термораспад триэтилгаллия, установлены кинетические параметры этого процесса, механизм разложения триэтилгаллия и основные побочные реакции.

Алкильные производные галлия весьма перспективны для получения полупроводниковых соединений  $\text{A}_3\text{B}_5$  [1]. Триэтилгаллий менее пирофорен в сравнении с триметилгаллием и более летуч в сравнении с высшими алкильными производными, поэтому данные по кинетике и механизму его разложения представляют значительный интерес. В работах [2–5] изучен состав продуктов термораспада триэтилгаллия, при этом в работе [2] сделан вывод о радикальном механизме процесса, а в [3–5] — об олефино-гидридном. Кинетика термораспада триэтилгаллия изучена толуольным методом [6]. Полученное значение энергии активации отрыва первого этильного радикала составила 194.6 кДж/моль. Термораспад триэтилгаллия в токе водорода изучен в работах [7,8]. Полученные значения энергии активации составили соответственно 94.8 и 91.6 кДж·моль<sup>-1</sup>. Таким образом, приведенный анализ показывает, что термораспад триэтилгаллия изучен недостаточно. Кинетические параметры установлены только в присутствии добавок, которые существенно меняют механизм процесса. Поэтому целью данной работы было изучение кинетики разложения триэтилгаллия в вакууме и уточнение механизма этого процесса.

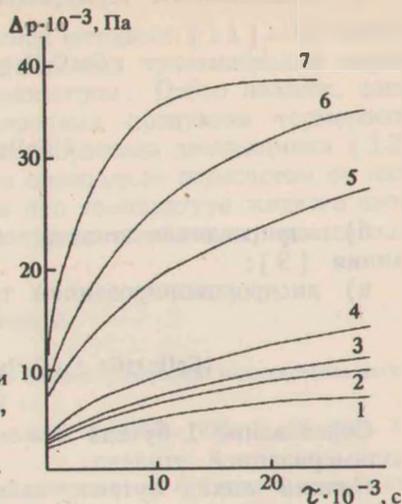
В предварительных опытах было изучено влияние исходной концентрации на термораспад триэтилгаллия. Установлено, что ее изменение в 2–3 раза практически не влияет на зависимость степени разложения от времени. Это указывает на первый порядок процесса. Было также установлено, что разложение сопровождается существенным увеличением давления в ~3.5 раза. Исходя из этого для проведения кинетических исследований была выбрана исходная концентрация 0.007 моль·л<sup>-1</sup>.

Исследование влияния температуры на скорость разложения проведено в интервале температур 475.1–524.4 К. В результате термораспада триэтилгаллия на стенках камеры происходило образование светло-серого осадка, который состоял из мелких кристаллов металлического галлия. На рисунке приведены кинетические кривые термораспада триэтилгаллия. Их обработка проводилась по уравнению первого порядка.

$$\Delta p_x = (p_k - p_0) - (1 - e^{kt})$$

Здесь  $\Delta p_x$  — прирост давления к моменту  $t$ ;  $p_0$  — начальное давление;  $p_k$  — давление после полного разложения навески;  $k$  — константа скорости реакции первого порядка. Зависимость константы скорости от температуры описывалась уравнением, приведенным ниже.

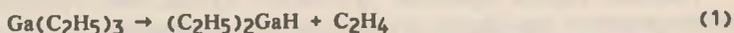
Кинетические кривые термораспада триэтилгаллия при температурах, К: 1 – 475.1, 2 – 480.1, 3 – 485.1, 4 – 491.2, 5 – 501.2, 6 – 510.2, 7 – 524.4.



$$\lg k = 9.5 \pm 0.2 - \frac{132\,000 \pm 4000}{2.3 RT}$$

В таблице приведен состав продуктов термораспада триэтилгаллия. Анализ данных показывает, что в исследуемом интервале температур образуются одни и те же продукты, однако соотношение между ними зависит от температуры. Выход этана с ростом температуры уменьшается, а этилена — увеличивается. Выход водорода и 1-бутена от температуры практически не зависит. Остальные продукты образуются в незначительных количествах.

Высокий выход водорода и этилена указывает на олефино-гидридный механизм процесса.

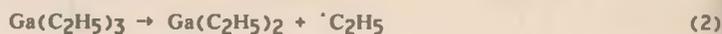


Состав газообразных продуктов термораспада триэтилгаллия, мол%

Соединение	Температура, К						
	475.1	480.1	485.1	491.2	501.2	510.2	524.4
H <sub>2</sub>	31.90	34.50	35.00	36.60	36.20	35.30	35.90
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	21.97	14.22	11.27	15.32	11.29	7.63	6.45
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	30.80	32.20	34.70	33.10	36.49	42.65	40.55
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.03	0.05	0.04	0.08	0.06	0.06	0.13
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.25	0.22	0.21	0.27	0.27	0.13	0.19
1-Бутен	11.25	13.95	14.61	12.32	12.36	12.22	13.62
Транс-2-бутен	0.53	0.55	0.59	0.72	0.43	0.33	0.35
Цис-2-бутен	0.37	0.51	0.49	0.38	0.32	0.21	0.33
ΣC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0.85	0.59	0.66	0.13	0.45	0.22	0.72
ΣC <sub>6</sub>	1.95	3.14	2.36	1.17	3.65	1.25	1.60

Вместе с тем наряду с водородом и этиленом образуются существенные количества этана и 1-бутена. Образование этана может объясняться различными причинами:

а) радикальным термораспадом



б) гидрированием этилена водородом, как при термораспаде триизобутилалюминия [9];

в) диспропорционированием триэтилгаллия и диэтилгаллийгидрида [9]

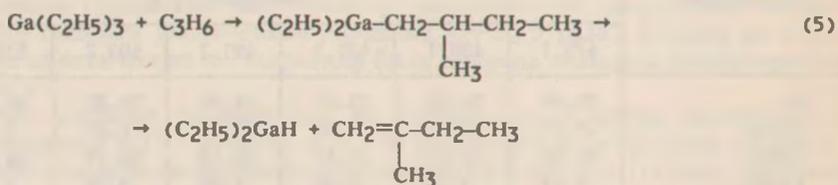


Образование 1-бутена может объясняться радикальной или каталитической полимеризацией этилена.

Низкий выход бутана, являющегося основным продуктом рекомбинации этильных радикалов, указывает на низкую концентрацию последних. Таким образом, радикальное разложение и гидрирование этилена молекулярным водородом, образующимся при разложении сесквиэтилгидридов галлия, ведущие к образованию этильных радикалов, маловероятны.

С целью дополнительного уточнения этих предположений и установления механизма образования 1-бутена было изучено разложение триэтилгаллия в присутствии пропилена. Исследование проводилось при температуре 500 К, концентрации триэтилгаллия  $0.011 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и пропилена  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . В этом случае термораспад также сопровождался увеличением давления и вид кинетической кривой не отличался от полученных в вакууме. Анализ продуктов термораспада дал следующие результаты, мол%: водород 27.30, этан 6.25, этилен 27.20, пропан 0.55, пропилен 27.23, бутан 0.05; 1-бутен 5.1, транс-2-бутен 0.17, цис-2-бутен-2 0.11, изопентан 0.32, 2-метил-1-бутен 5.22.

Низкий выход пропана указывает на то, что гидрирование непредельных углеводородов не имеет существенного значения. Это подтверждает предположение о том, что образование этана не связано с превращением этилена. Образование 2-метил-1-бутена несомненно доказывает каталитический характер олигомеризации непредельных углеводородов.



Таким образом, термораспад триэтилгаллия протекает преимущественно по олефино-гидридному механизму, что хорошо согласуется с результатами работы [5]. Образование этана происходит при превращении алкилгаллийгидридов или их взаимодействия с исходным триэтилгаллием. Образование 1-бутена и фракции  $\text{C}_6$  происходит при распаде соединений, образующихся при внедрении этилена в молекулу триэтилгаллия. В связи с тем что в этом случае возможно образование нелетучих олигомеров, был проведен расчет материального баланса процесса, который производился так же, как в работе [10]. Он показал, что при термораспаде триэтилгаллия продукты конденсации практически не образуются.

Триэтилгаллий был синтезирован по известной методике [11]. Его очистку проводили многократной дистилляцией. Термораспад триэтилгаллия изучали статическим методом с мембранным нуль-манометром. Отбор навесок, заполнение нуль-манометров и анализ углеводородных продуктов термораспада проводили так же, как ранее при изучении термораспада диэтилцинка [12]. Содержание водорода в продуктах разложения определяли пересчетом по линии газового расширения из остаточного давления при температуре жидкого азота.

Исследования финансировались Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

### Список литературы

- [1] Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1981. 322 с.
- [2] Травкин Н.Н., Грибов Б.Г., Топоян И.Г., Зорина Е.Н. // ЖОХ. 1975. Т. 45. Вып. 2. С. 316–319.
- [3] Петухов Г.Г., Шабанова Н.Н., Щербаков В.И., Фалинская А.А. // Труды по химии и химической технологии. Межвуз. сб. Горький: Изд. Горьков. гос. унив., 1973. Вып. 2(33). С. 115–116.
- [4] Александров Ю.А., Макин Г.И., Дружков О.Н., Барышников Ю.Ю., Постникова Т.К. // Тезисы докладов III Всесоюзного совещания «Применение металлоорганических соединений для получения металлических и окисных покрытий». Горький, 1980. С. 27–28.
- [5] Юденич С.Г., 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.
- [6] Raputa M.S., Price S.J.V. // Canad. J. Chem. 1979. Vol. 57. N 24. P. 3178–3181.
- [7] Бочкарев Э.П., Захаркин Л.И., Юшков Ю.В., Иванов Л.С., Фатюшина Н.П., Гавриленко В.В., Дементьев Ю.С., Петрин А.Г., Львова В.А. // Научные труды ГИРедМета. 1973. Т. 46. С. 6–12.
- [8] Motoyuki S., Michiosato S. // J. Electrochem. Soc. 1985. Vol. 132. N 7. P. 1684–1688.
- [9] Домрачев Г.А., Жук Б.В., Хабылев В.К., Каверин Б.С., Нестеров Б.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. Вып. 4. С. 839–842.
- [10] Соколовский А.Е., Баев А.К. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1985. Т. 28. № 2. С. 30–31.
- [11] Брегадзе В.И., Голубинская Л.М., Топоян А.Г. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. Вып. 4. С. 880–881.
- [12] Соколовский А.Е., Баев А.К. // ЖОХ. 1984. Т. 54. Вып. 11. С. 2559–2566.

Белорусский технологический институт имени С.М.Кирова

Поступило в Редакцию 18 января 1993 г.