

УДК 542.921.4:541.124:547.242

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМОРАСПАДА ДИЭТИЛАРСИНА

© 1996 г. А. Е. Соколовский, А. К. Баев

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 19.01.95 г.

В статических условиях в температурном интервале 309–378°C изучено термическое разложение диэтиларсина. Установлены кинетические параметры процесса и предложен его механизм.

Диэтиларсин в последние годы привлек внимание ряда исследователей в связи с возможностью его использования в качестве источника мышьяка при получении пленок полупроводников типа A_3B_5 . Вместе с тем его термическое разложение в настоящее время исследовано только в одной работе [1] в проточной системе в токе водорода при атмосферном давлении. Авторами было получено уравнение Аррениуса (энергия активации в кДж/моль):

$$\log k = 5.12 - 20.624/RT. \quad (1)$$

Механизм термораспада подробно не обсуждался, однако по аналогии с изученным авторами в тех же условиях триэтиларсином предполагается, что он является олефино-гидридным. Однако по нашим данным [2] термораспад триэтиларсина протекает по радикально-цепному механизму.

Поэтому целью настоящих исследований было изучение термического разложения диэтиларсина в статических условиях и установление механизма этого процесса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования были проведены с использованием статического метода, для регистрации использовали мембранный нуль-манометр. Отбор навесок для исследования, заполнение реактора, методика проведения кинетических экспериментов и анализ продуктов термораспада были такими же, как при изучении термораспада диметилцинка [3]. Содержание водорода в составе продуктов разложения оценивали по давлению в мембранной камере нуль-манометра при температуре жидкого азота.

Для исследования использовали диэтиларсин с содержанием основного вещества 99.9% (по данным хроматографического анализа).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предварительных экспериментах было установлено, что термораспад диэтиларсина сопровождается увеличением давления в системе и его

прирост при полном разложении навески составляет 80–90%. Исходя из этого для проведения кинетических экспериментов была выбрана исходная концентрация диэтиларсина 7.6×10^{-3} моль/л. Исследования проводили в температурном интервале 309–378°C.

Полученные кинетические кривые представлены на рис. 1. Их математическая обработка по уравнениям 0.5-, 1-, 1.5- и 2-го порядков показала, что данные не описываются ни одним из этих уравнений. Удовлетворительное описание кинетических кривых было получено только при их

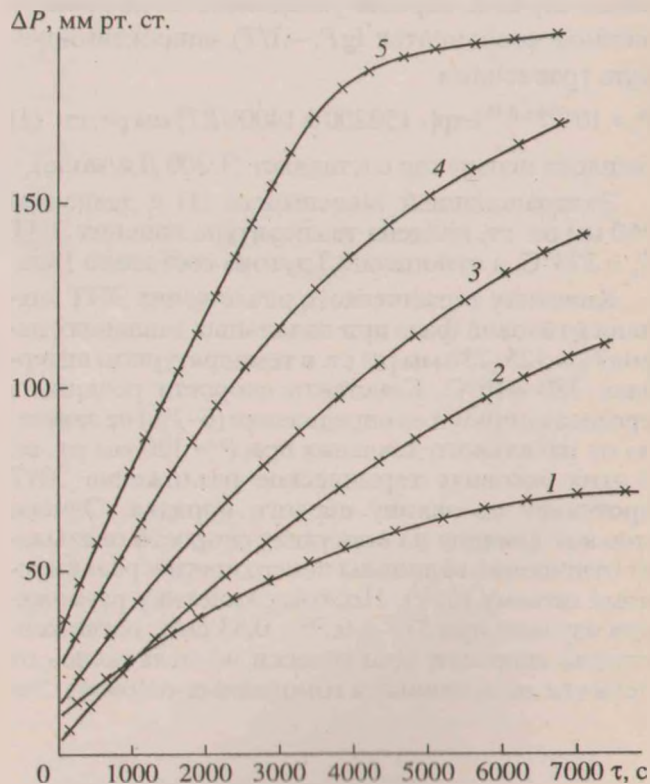


Рис. 1. Кинетические кривые термораспада диэтиларсина при $T^{\circ}\text{C}$: 309 (1), 316 (2), 340 (3), 361 (4), 378 (5).

обработке по уравнению Динцеса и Фроста [4, 5] для самотормозящейся реакции 1-го порядка

$$d\alpha/d\tau = k(1 - \alpha)[1 - \beta(1 - \alpha)]^{-1}. \quad (2)$$

Здесь α – распавшаяся часть диэтиларсина к моменту времени τ , вычислялась как $\Delta P\tau/\Delta P_{\text{общ}}$.

Расчеты показали, что кинетические кривые термораспада диэтиларсина описываются этим уравнением до глубины разложения 90–95%.

Константы скорости k и коэффициенты самоторможения β вычисляли как “ординату в начале” и угловой коэффициент, полученные в координатах $1/\tau \lg(1/(1 - \alpha)) - \alpha/\tau$ (рис. 2), соответствующих интегральной форме уравнения Динцеса и Фроста. Значения k и β приведены в табл. 1. Анализ полученных результатов показывает, что коэффициент β самоторможения зависит от температуры и с ее ростом уменьшается. Значения β однако близки к 1, что характерно для большинства реакций термораспада алканов [6].

Зависимость эффективной константы скорости от температуры описывается уравнением:

$$\log k = 11.9 \pm 0.4 - (2.28 \pm 0.04) \times 10^5/2.3RT. \quad (3)$$

Полученное значение энергии активации диэтиларсина несколько выше, чем значение энергии активации триэтиларсина, полученное в статических условиях [2], а предэкспоненциальные множители близки между собой. Полученные значения параметров уравнения Аррениуса существенно выше, чем приведенные в [1]. Это указывает на существенное различие механизмов термораспада диэтиларсина в статических условиях и в токе водорода.

С целью установления механизма процесса был исследован состав продуктов термораспада.

В связи с тем, что пламенно-ионизационный детектор хроматографа не чувствителен к водороду, для его определения были проведены дополнительные исследования давления продуктов термораспада при низких температурах. Охлаждение нуль-манометров до температуры жидкого азота показало, что при этой температуре давление соответствует давлению насыщенных паров метана. Это указывает на отсутствие водорода в составе продуктов термического разложения диэтиларсина.

Состав газообразных продуктов термораспада (по результатам хроматографического анализа) представлен в табл. 2. Анализ данных таблицы показывает, что при изменении температуры состав газообразных продуктов существенно не изменяется. Основным продуктом термораспада является этан. Выход бутана значительно меньше. Необходимо также отметить меньший выход непредельных углеводородов в сравнении с предельными и значительное содержание углеводородов с нечет-

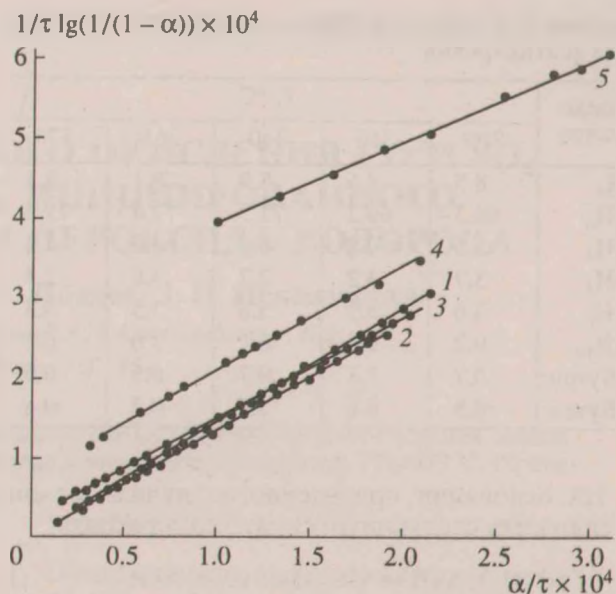


Рис. 2. Кинетические кривые в координатах, отвечающих интегральной форме уравнения Динцеса–Фроста при $T^{\circ}\text{C}$: 309 (1), 316 (2), 340 (3), 361 (4), 378 (5).

ным числом атомов углерода. Арсин в составе продуктов термораспада не обнаружен.

На основании этих результатов можно сделать вывод о радикальном механизме термораспада диэтиларсина. Низкий выход бутана, в сравнении с этаном и этиленом, указывает на то, что этан образуется в основном не за счет диспропорционирования этильных радикалов, а за счет реакции Н-перехода (отношение констант скорости диспропорционирования и рекомбинации $k_d/k_{\text{рек}}$ для этильных радикалов составляет 0.137 [7]). На основании этих аргументов можно сделать вывод о радикально-цепном механизме термораспада диэтиларсина, который подтверждается самоторможением процесса.

Обращает на себя внимание факт отсутствия в составе продуктов термораспада арсина и водорода, что однозначно указывает на то, что олефиногидридный механизм не имеет места при термическом разложении диэтиларсина.

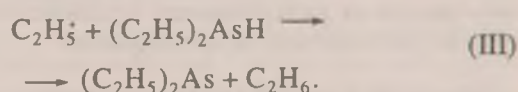
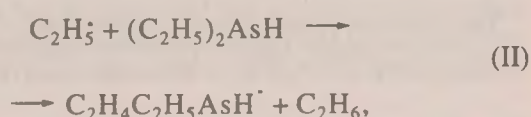
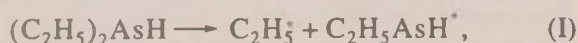
Таблица 1. Константы скорости и коэффициенты самоторможения термораспада диэтиларсина

$T, ^{\circ}\text{C}$	$k \times 10^5, \text{c}^{-1}$	β
309.0	0.187	1.35
316.0	0.326	1.28
340.0	2.28	1.21
361.0	7.52	1.1
378.0	30.3	0.91

Таблица 2. Состав газообразных продуктов термораспада диэтиларсина

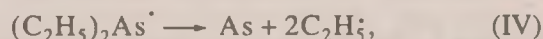
Соединение	T, °C				
	309	316	340	361	378
CH ₄	8.5	8.6	8.9	9.1	9.1
C ₂ H ₆	68.3	69.2	71.3	72.4	72.5
C ₂ H ₄	5.6	4.8	6.4	4.2	4.5
C ₃ H ₈	3.7	3.2	2.7	3.0	2.4
C ₃ H ₆	3.6	3.5	3.6	3.5	4.3
C ₄ H ₁₀	9.2	9.0	6.1	7.0	6.3
1-Бутен	0.7	1.1	0.7	0.5	0.5
2-Бутен	0.5	0.6	0.3	0.3	0.4

На основании приведенного анализа можно предложить следующую схему термораспада:



Реакции (II) и (III) являются наиболее вероятными реакциями развития цепи, однако точно сопоставить теоретически их скорости не представляется возможным из-за отсутствия данных о прочности связей в молекуле диэтиларсина. Вместе с тем связь As—H в молекуле диэтиларсина в определенной степени аналогична связи C—H при третичном атоме углерода, что предполагает более низкую ее прочность в сравнении со связями C—H в этильных группах. О низкой прочности связи As—H говорит то, что в отличие от триэтиларсина и арсина диэтиларсин не стабилен на воздухе. С другой стороны, на один атом водорода, связанный с мышьяком в модуле диэтиларсина, приходится 10 атомов водорода этильных групп.

Дальнейшее развитие цепи предполагает распад образовавшихся мышьякорганических радикалов:

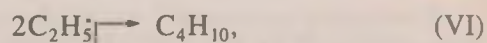


Реакция (IV) протекает значительно быстрее реакции (I), так как энергия связи As—C в металлоорганическом радикале ниже, чем в исходном элементоорганическом соединении.

Реакция (V) ведет к образованию радикала $C_2H_5AsH^{\cdot}$, распад которого наиболее вероятно должен приводить к образованию водорода или

арсина. В связи с тем, что эти компоненты не обнаружены, а реакция зарождения цепи (I) мало влияет на состав продуктов термораспада, есть основания считать, что основным направлением развития цепи термического разложения диэтиларсина являются реакции (III) и (IV).

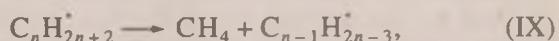
Очевидно также протекание в системе реакций рекомбинации и диспропорционирования радикалов:



полимеризации:

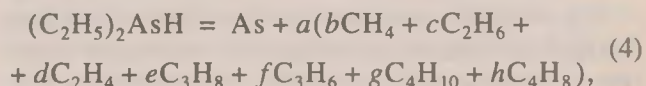


и распада радикалов:



которые объясняют наблюдаемый состав продуктов термораспада диэтиларсина.

С целью определения выхода нелетучих углеводородных продуктов был рассчитан материальный баланс процесса по формуле:



где a — коэффициент, равный отношению давлений продуктов термораспада и исходного диэтиларсина; b, c, d, e, f, g, h — мольные доли соответствующих углеводородов. Расчет баланса проводили отдельно для углерода и водорода. Он показал, что в пределах погрешности баланс сходится, т.е. в отличие от триэтиларсина углеводородные полимеры при термораспаде диэтиларсина практически не образуются. Это дает основания считать, что диэтиларсин является более предпочтительным источником мышьяка при получении пленок в сравнении с триэтиларсином.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DenBaars S.P., Maa B.Y., Dupcus P.D. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 7. P. 2067.
2. Соколовский А.Е., Баев А.К., Блудилина В.И., Губарь Ю.Л. // Металлоорганическая химия. 1988. Т. 1. № 6. С. 1323.
3. Соколовский А.Е., Баев А.К. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 11. С. 2559.
4. Динцес А.И., Фрост А.В. // Журн. общ. химии. 1933. Т. 3. № 5. С. 747.
5. Динцес А.И., Фрост А.В. // Докл. АН СССР. 1933. Т. 3. № 7. С. 510.
6. Степухович А.Д. Кинетика и механизм термического крекинга алканов. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1965. Ч. 1. С. 106.
7. Kerr J. // Ann. Reports. Progr. Chem. 1968. V. 64. № 1. P. 73.