

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТРИПРОПИЛАРСИНА

А. Е. Соколовский, А. К. Баев

УДК 547.242:547.1.13

Изучено термическое разложение трипропиларсина в статических условиях. Установлено, что зависимость скорости термораспада от температуры описывается уравнением $\lg k = 8.6 \pm 0.5 - (14700 \pm 4000)/2.3RT$.

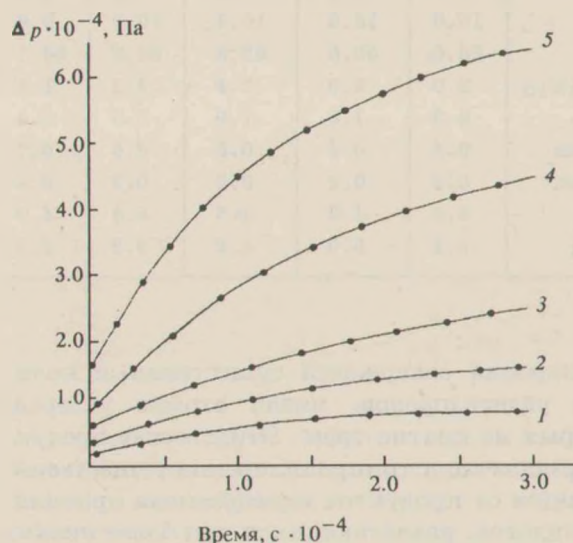
При получении структур на основе полупроводниковых соединений A_3B_5 наряду с арсином широко применяются алкильные производные мышьяка [1]. При этом наиболее часто используются метильные и этильные производные, термораспад которых изучен наиболее подробно [2–5].

Мы изучили кинетику термического разложения трипропиларсина и механизм этого процесса. В предварительных опытах было установлено, что термораспад трипропиларсина протекает с увеличением давления. Полученные зависимости степени разложения от времени при 580 К и исходных концентрациях $1.8 \cdot 10^{-3}$ и $3.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л практически совпадают, что указывает на первый порядок процесса.

При разложении трипропиларсина на стенках происходило образование серого осадка. При нагревании осколков мембранной камеры с осадком в вакууме осадок частично возгонялся, и в холодной зоне конденсировались мелкие кристаллы мышьяка. На осколках мембранной камеры при этом оставалась пленка углеводородного полимера.

Зависимость скорости термического разложения от температуры изучена в температурном интервале 550.8–610.6 К при исходной концентрации трипропиларсина $3.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кинетические кривые представлены на рисунке. Их математическая обработка по кинетическим уравнениям различных порядков показала, что наилучшим образом кинетические кривые описываются уравнением первого порядка. Ниже приведены значения констант скорости термического разложения, полученные при обработке кинетических кривых по уравнению первого порядка.

T, К	558.8	570.0	580.2	596.8	610.6
$k \cdot 10^6, c^{-1}$	5.54	9.45	17.08	37.02	84.60



Кинетические кривые термического разложения трипропиларсина при температурах: 1 – 558.8, 2 – 570.0, 3 – 580.2, 4 – 596.8, 5 – 610.6 К.

Анализ результатов показывает, что значения констант скоростей больше, чем полученные в аналогичных условиях константы скорости термораспада триэтилларсина [5].

Зависимость константы скорости термораспада от температуры описывается уравнением (1).

$$\lg k = 8.6 \pm 0.5 - (147800 \pm 5000)/2.3 RT \quad (1)$$

Значение энергии активации и предэкспоненциального множителя ниже, чем соответствующие параметры для триэтилларсина.

Состав газообразных продуктов термораспада, установленный методом газожидкостной хроматографии, представлен в таблице. Анализ данных таблицы показывает, что основным продуктом разложения является пропан — продукт превращения пропильных радикалов. Вместе с тем, в продуктах термораспада три-

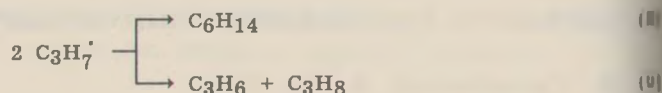
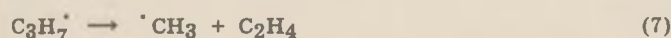
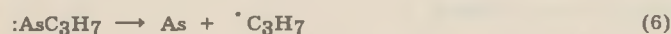
Состав газообразных продуктов термораспада трипропиларсина

Соединение	Температура, К				
	558.8	570.0	580.2	596.8	610.6
CH ₄	5.7	6.5	7.0	7.4	7.7
C ₂ H ₆	10.6	13.6	10.3	10.0	9.9
C ₃ H ₈	66.0	59.6	62.6	64.6	66.1
изо-C ₄ H ₁₀	2.0	2.0	2.1	2.2	1.5
C ₄ H ₁₀	6.2	7.8	7.9	8.0	6.4
1-Бутен	0.4	0.4	0.5	0.6	0.7
2-Бутен	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4
ΣC ₅	3.8	4.9	4.5	4.4	4.0
C ₆ H ₁₄	5.1	5.0	4.5	3.3	3.3

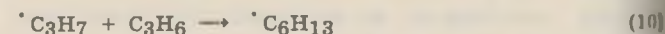
пропиларсина содержатся существенные количества углеводородов, число атомов углерода в которых не кратно трем. Этим состав продуктов термораспада трипропиларсина существенно отличается от продуктов термораспада пропиловых аналогов, разлагающихся при более низких температурах [6]. Обращает на себя внимание крайне низкий выход непредельных углеводородов и сравнительно низкий выход продукта рекомбинации пропиловых радикалов — гексана. Это дает основание считать, что основные количества предельных углеводородов образуются за счет реакции Н-перехода и, следовательно, термораспад трипропиларсина протекает по радикально-цепному механизму, который может быть представлен последовательностью реакций (2—4).



Очевидно, что наряду с основными реакциями протекают реакции распада, диспропорционирования и рекомбинации образующихся радикалов (5—9).



Низкий выход гексана и непредельных углеводородов указывает, что реакции (7—9) не являются основными. Ранее [7] нами было установлено, что непредельные углеводороды при радикальном термораспаде цинкорганических соединений вступают в реакцию радикальной полимеризации (10).



Эта реакция является основной реакцией обрыва цепи и объясняет образование на стенках реакционного сосуда полимерной пленки.

С целью определения выхода нелетучих продуктов полимеризации был рассчитан материальный баланс процесса, составленный на основании данных о составе продуктов термораспада, их давлении и давлении исходной навески трипропиларсина так же, как в работе [6]. Расчеты показали, что при разложении трипропиларсина 16.8% атомов углерода и 5.8% атомов водорода переходит в состав конденсированной фазы. Соотношение Н:С в полимере составляет 0.8, что указывает на то, что наряду с процессами полимеризации протекает распад полимерных радикалов, который приводит к образованию углеводородов с низким содержанием водорода.

Экспериментальная часть

Исследования проведены статическим методом с мембранным нуль-манометром. Подготовки образцов, заполнение нуль-манометров и кинетические исследования были такими же, как при исследованиях цинкорганических соединений [6]. Чистота исходного трипропиларсина, по данным хроматографического анализа, составляла 99.8 мас%.

Исследования финансировались Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] Грибов В.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1981. 321 с.
- [2] Anscoough P.B., Emeleus H.J. // J. Chem. Soc. 1954. P. 3381-3385.

- [5] Price S.J.W., Richard J.P. // Canad. J. Chem. 1954. Vol. 47. N 11. P. 3203-3209.
- [6] Дблонв В.А., Зелев И.А., Макаров Е.И. // ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 2. С. 365-370.
- [7] Соколовский А.Е., Баев А.К., Блудилина В.И., Губарь К.Л. // Металлоорг. хим. 1988. Т. 1. Вып. 6. С. 1323-1326.
- [8] Соколовский А.Е., Баев А.К. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1985. Т. 28. № 2. С. 30-33.
- [9] Соколовский А.Е. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1986. 21 с.