

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.122:3:547.256.81

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМЫ $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3\text{-Ga}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$

© 1995 г. А. К. Баев, А. Е. Соколовский

Белорусский технологический институт, Минск

Поступила в редакцию 27.12.93 г.

Давление пара над растворами системы $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3\text{-Ga}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ измерено в статических условиях. Определены теплоты и энтропии испарения. По двухпараметрическому уравнению Вильсона рассчитаны изотермы давления, состава пара, коэффициенты активностей компонентов и свободная энергия Гиббса растворения. На основании анализа физико-химических свойств показано, что в растворах реализуются донорно-акцепторные взаимодействия и образуются сольваты с тремя четко различающимися структурами.

Среди летучих органических соединений галлия, используемых в процессах газофазного формирования пленок, наибольшее внимание привлекают низшие алкильные соединения вследствие нестабильности веществ с большим числом атомов углерода в лиганде. Установленный в литературе факт [1], что смесь метильных и этильных соединений галлия наименее летуча и наиболее стабильна, а поэтому более удобна для получения полупроводниковых материалов, заслуживает также внимания с целью выяснения особенностей взаимодействия в подобных системах.

Относительно других систем из алкильных соединений галлия в литературе вообще отсутствуют какие-либо сведения. Для правильного понимания условий выбора алкильных соединений и растворов необходимо знание физико-химических свойств, способности образовывать сложные ассоциированные формы. В теоретическом отношении важно выяснить причины, обуславливающие повышение или понижение летучести соединений из их растворов. Правда, согласно существующим представлениям, соединения одного гомологического ряда относятся к идеальным, поэтому и в этом отношении система из двух алкильных соединений представляет особый интерес. Рассмотрение подобных систем требует выполнения разносторонних физико-химических исследований, проведение которых значительно осложняется высокой реакционной способностью алкилов галлия к кислороду и влаге. Поэтому их исследования имеют разрозненный характер.

Соединения галлия обладают меньшей склонностью к димеризации по сравнению с соответствующими соединениями алюминия, поскольку электроакцепторные свойства вакантной орбитали атома галлия меньше, чем у алюминия [2]. Для триалкильных производных галлия наблюдается примерно линейная зависимость частоты

ЯКР от длины алкильного заместителя. Однако в случае алкилов галлия не представляется возможность установить координацию методом ЯКР вследствие отсутствия сведений о параметрах асимметрии градиента электрического поля [3]. Алкилы индия обладают значительными параметрами асимметрии, что свидетельствует о координации этих соединений в твердом состоянии. Наиболее определенные сведения имеются для алкилов следующего представителя элементов подгруппы таллия. Триметилталлий в твердом состоянии имеет структуру искаженной тригональной бипирамиды с межатомным расстоянием Tl-Tl , равным 5.46 ± 0.01 и 5.63 ± 0.01 Å. Расстояния Tl-C собственных алкильных групп составляют 2.22; 2.30 и 2.34 Å [4]. Метильные группы координирующихся молекул расположены почти перпендикулярно к искаженной плоскостной структуре TlMe_3 с расстояниями 3.16 и 3.31 Å. Результаты исследования методами электронной дифракции [5, 6] и колебательной спектроскопии [7, 8] показали, что метильные соединения элементов третьей группы мономерны в парах. Это подтверждается нашими исследованиями [9, 10]. Изучение алкильных соединений элементов разных групп показало, что отсутствие полимеризации у метильных соединений исключает ассоциацию в парах у соединений с большим числом атомов углерода в лиганде [10].

Приведенные сведения позволяют принять для алкилов галлия при координации в конденсированном состоянии структуру тригональной бипирамиды. Это создает определенные возможности пониманию особенностей реализующихся специфических взаимодействий в растворах алкильных соединений галлия. Для этого требуется проведение информативного термодинамического изучения двойных систем, лиганды компонентов которых различаются числом атомов углерода.

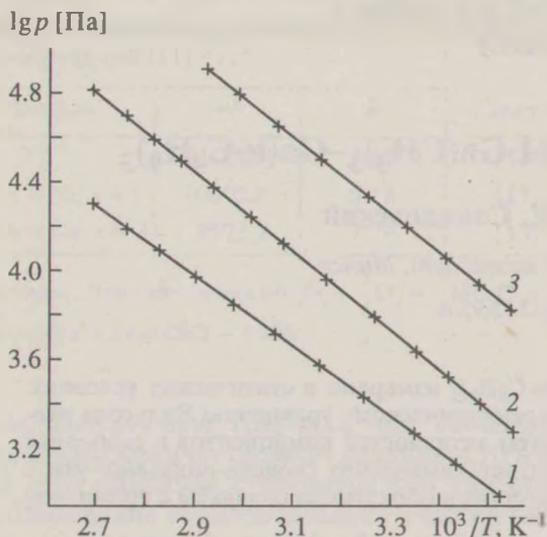


Рис. 1. Зависимость $\lg p = (1/T)$ для растворов системы I: 1 – 0.3000, 2 – 0.5257, 3 – 0.7621 мол. доли $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$.

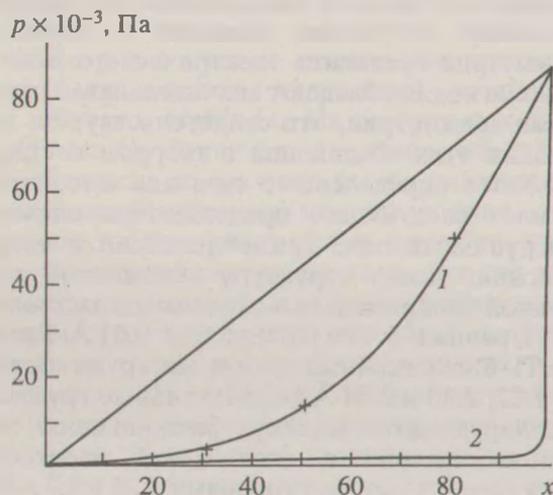


Рис. 2. Изотермы давления пара (1) и зависимость состава пара (2) системы I от состава конденсированной фазы при 323 К (x – мол. % $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$).

В этой связи целью данной работы является установление p - T -зависимости растворов системы триметил- и три-*n*-бутилгаллия и получения теплот и энтропий испарения растворов различного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение давления пара над растворами системы $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ - $\text{Ga}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ (в дальнейшем – система I) выполняли статическим методом с мембранным нуль-манометром, используя цельнопаянную стеклянную систему, исключившую контакт исходных соединений с кислородом и влагой воздуха. Исходные соединения содержали 99.9 мол. %

основного продукта по данным хроматографического метода. Тем не менее, их дополнительно очищали дистилляцией в вакууме. Перед заполнением ампулы с $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{Ga}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ вводили в стеклянную систему, которую затем прогревали под вакуумом для удаления следовых количеств влаги с использованием цеолитового насоса. Затем систему герметизировали, ампулы вскрывали и вещества перегоняли охлаждением мембранной камеры жидким азотом. Давление измеряли на подъеме и спуске при фиксированных температурах манометром марки МЧР-3 с ценой деления 13.3 Па. Температуру выравнивали по всей длине мембранной камеры и измеряли с точностью 0.1 К. Результаты проведенных исследований обрабатывали по методу наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95. Данные по давлению пара обрабатывали по уравнениям, которые наилучшим образом описывают их в изученном интервале давления пара.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные давления пара над тремя составами раствора системы I приведены в табл. 1. Они хорошо описываются зависимостью $\lg p = f(1/T)$, соответствующие прямые имеют различный наклон, обусловленный взаимодействием в растворе (рис. 1). Коэффициенты полулогарифмической зависимости и рассчитанные величины теплот и энтропий испарения приведены в табл. 2. Рассчитанные изотермы давления (рис. 2) указывают на отрицательное отклонение от закона Рауля, что является дополнительным подтверждением значительного взаимодействия в растворе. Расчеты, проведенные методом оптимизации по уравнению Вильсона, позволили установить составы паровой фазы, коэффициенты активности компонентов и величины свободной энергии Гиббса (табл. 3).

На рис. 2 представлена зависимость состава пара от состава конденсированной фазы. Вследствие малого различия в составах пара при разных температурах на рисунке представлена лишь одна из имеющихся серий зависимости. Она указывает на значительное обогащение состава пара триметилгаллием. Однако примерно равные активности исходных веществ достигаются при содержании $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, близком к 53 мол. % (рис. 3). Повышение температуры на 60 К мало изменяет значения коэффициентов активности, а состав с их разными величинами смещается до 56 мол. % $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$. Если учесть, что исходные алкилы галлия имеют одинаковую структуру в твердом и жидком состояниях, то их взаимное растворение не нарушает координацию тригональной бипира-

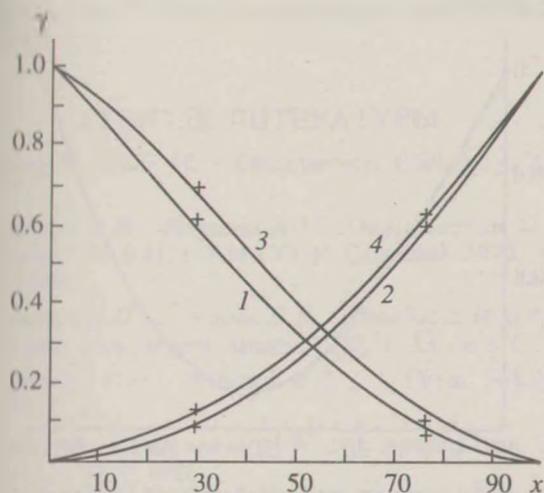


Рис. 3. Коэффициенты активности компонентов системы I (x – мол. % Ga(CH₃)₃) при 293 (1, 2) и 353 К (3, 4).

миды и приводит к образованию новых донорно-акцепторных взаимодействий.

В исходных соединениях в структуре тригональной бипирамиды реализуются по пять связей (n-CH₃ → Ga(CH₃)₃ и Ga-C₄H₉ → Ga(n-C₄H₉)₃ соответственно [10, 11]. Растворение, например, три-*n*-бутилгаллия в Ga(CH₃)₃ способствует тому, что в качестве координационного центра выступает молекула Ga(n-C₄H₉)₃, а триметилгаллий выполняет роль координирующихся или сольватирующихся молекул. При этом происходит донорно-акцепторное взаимодействие Ga-C₄H₉ → Ga(CH₃)₃. Растворение Ga(CH₃)₃ в Ga(n-C₄H₉)₃ способствует появлению связей Ga-CH₃ → Ga(C₄H₉)₃.

Теперь важно обратить внимание на зависимость теплоты испарения от состава раствора. Как следует из рис. 4, растворение три-*n*-бутилгаллия в Ga(CH₃)₃ сопровождается постепенным увеличением теплоты испарения до состава 60 мол. %. Это означает, что появление сольватных структур с донорно-акцепторными связями Ga-C₄H₉ → Ga(CH₃)₃ ведет к увеличению теплот испарения. Образующиеся сольватные структуры отличаются тем, что вблизи чистых исходных соединений координирующими молекулами выступает Ga(n-C₄H₉)₃ или Ga(CH₃)₃ соответственно. Поэтому в растворах данной системы можно избрать составы, в которых могут образовываться сольваты с легко определяемым числом сольватирующихся молекул. К ним могут относиться растворы с содержанием 16.4, 40, 60 и 83 мол. % Ga(CH₃)₃. При этом сольваты будут иметь три связи Ga-CH₃ → Ga(C₄H₉)₃ и две Ga-C₄H₉ → Ga(C₄H₉)₃ (16.4), две связи Ga-CH₃ → Ga(CH₃)₃ и две Ga-CH₃ →

ΔH_T° , кДж / моль

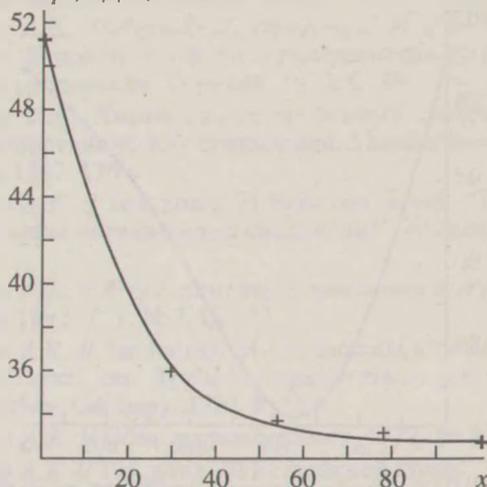


Рис. 4. Зависимость теплоты испарения от состава системы I (x – мол. % Ga(CH₃)₃).

→ Ga(C₄H₉)₃ (60.0), три связи Ga-CH₃ → Ga(C₄H₉)₃ (83.6%).

Сохранение во всех структурах одинакового числа координирующихся молекул при условии присутствия в парах мономерных молекул алкильных соединений позволяет оценить из теплот

Таблица 1. Давление пара над растворами системы I (x – мол. доли Ga(CH₃)₃)

T , К	p , Па	T , К	p , Па	T , К	p , Па
$x = 0.3000$		$x = 0.5256$		$x = 0.7622$	
323.95	3412	309.35	6865	241.65	613
329.05	4212	313.75	8371	261.15	2106
334.75	5445	318.75	10464	275.15	4492
339.25	6398	324.25	12916	286.15	7971
343.75	7544	328.75	15302	289.80	10367
349.45	9291	334.05	18595	297.25	13569
353.55	10664	338.65	21567	300.75	14809
359.65	13143	343.75	25527	308.25	21514
363.95	14996				

Таблица 2. Значения коэффициентов уравнения $\lg p = -A/T + B$, энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль К)) испарения растворов системы I (x – мол. доли Ga(CH₃)₃)

x	A	B	ΔH_T°	ΔS_T°
0.3000	1876.9 ± 13	9.33 ± 0.09	35.9 ± 0.3	82.9 ± 0.7
0.5257	1758 ± 21	9.52 ± 0.06	33.7 ± 0.4	86.6 ± 1.2
0.7621	1728.6 ± 17	9.92 ± 0.05	33.1 ± 0.3	94.5 ± 0.9

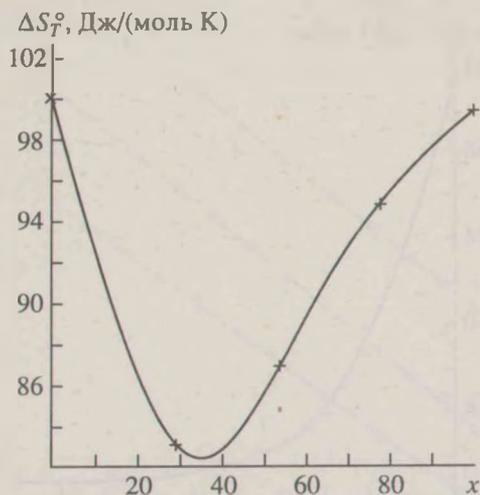


Рис. 5. Зависимость энтропии испарения от состава системы I (x – мол. % $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$).

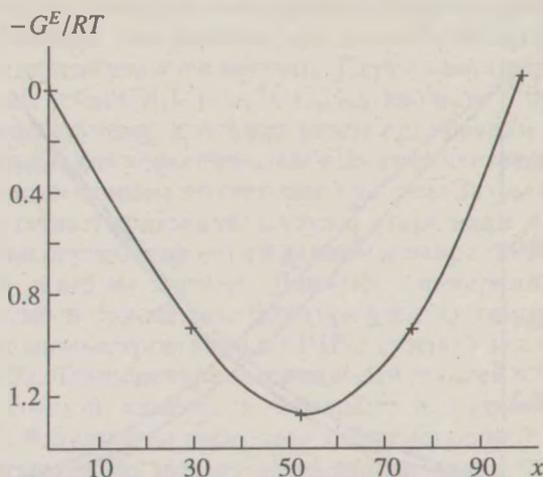


Рис. 6. Зависимость свободной энергии Гиббса от состава системы I (x – мол. % $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) при 293 К.

испарения растворов среднюю величину энергии диссоциации реализующихся связей:

$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$	16.4	40	60	83.6	100	0
ΔH_T^0 , кДж/моль	39.5	34.7	33.4	33.0	32.6	51.6
ΔH_T^0 , U/5	7.40	6.94	6.62	6.60	6.41	10.3

Разумеется, эти величины выступают предельными, поскольку не учитываются дисперсионные взаимодействия. Из этих данных следует, что энергия диссоциации донорно-акцепторного взаимодействия в чистом три-*n*-бутилгаллии значительно превышает энергию диссоциации специфического взаимодействия в триметилгаллии.

Таблица 3. Результаты расчета состава газовой фазы системы I (x – мол. % $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$; x' и x'' – содержание в газовой фазе $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{Ga}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, мол. %)

x	p , Па		x'	x''	γ_1	γ_2
	опыт	расчет				
293 К						
30.00	853	720	99.35	0.65	0.0992	0.6042
52.57	3400	3546	99.46	0.04	0.2826	0.2911
76.21	11024	10971	100.0		0.6033	0.0701
323 К						
30.00	3346	2826	99.71	1.29	0.1109	0.6621
52.57	12237	12797	99.90	0.10	0.2899	0.3571
76.21	38897	38684	100		0.6051	0.0844
353 К						
30.00	10438	8744	97.77	2.23	0.1222	0.6898
52.57	35484	37337	99.81	0.19	0.3043	0.3631
76.21	110772	110026	99.99	0.01	0.6196	0.0953

Средняя энергия диссоциации связей, реализующихся в структуре растворов, содержащих 16.4 и 83.6 мол. % $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ (составы 1 : 5), на 1.3 кДж/моль превышает аналогичную величину во втором растворе. Это означает, что при условии образования в структуре с координацией тригональной бипирамиды большого числа донорно-акцепторных связей $\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ средняя энергия диссоциации растет.

Таким образом, энергия взаимодействия в системе I зависит от выполняемой молекулой компонента роли координирующей или сольватирующей молекулы. Это свидетельствует в пользу того, что метильный лиганд способен образовывать более прочные межмолекулярные взаимодействия с соединениями гомологического ряда, что согласуется с результатами работы [12]. Вычисленные значения энергии диссоциации указывают на выполнение следующего неравенства:

$$\begin{aligned}
 &D(\text{Ga}-\text{C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_4\text{H}_9)_3) > \\
 &> D(\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3) > \\
 &> D(\text{Ga}-\text{C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3) > \\
 &> D(\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3).
 \end{aligned}$$

Зависимость от состава конденсированной фазы величины энтропии как характеристики структурных изменений, взаимосвязанной с числом и энергией разрывающихся связей [13] (рис. 5), имеет минимум на составах с содержанием 33 мол. % $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$. В связи с этим можно полагать, что при соотношении компонентов в растворе $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 : 2\text{Ga}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ минимум на рис. 5 отражает превалирование менее прочных донорно-акцепторных связей в координации. На основании этого минимум на зависимости $G^E/RT = f(x)$ (рис. 6) выступает своеобразной точкой инверсии, за которой растворитель выполняет роль

растворенного вещества, а сольватирующаяся молекула выступает координирующимся центром [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang V., Stuke M. // Chemtronics. 1989. V. 4. № 2. P. 71.
2. Снергун В.И., Беднова Л.М., Охлобыстин О.Ю., Семин Г.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 6. С. 1449.
3. Казаков В.П., Брюхова Е.В., Брегадзе В.И. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1977. Т. 13. № 1. С. 55.
4. Scheldrick G.M., Sheldrick W.S. // J. Chem. Soc. (A). 1970. P. 28.
5. Pauling L., Laubengauer A.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 480.
6. Bartell L.S., Carroll B.L. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 3076.
7. Hall J.R., Woodward L.A., Ebsworth E.A. // Spectrochem. Acta. 1964. V. 20. P. 1249.
8. Баев А.К., Губарь Ю.Л., Орехова С.И. и др. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Горький, 1973. С. 98.
9. Баев А.К. Химия газогетерогенных систем элементорганических соединений. Минск: Вышэйш. шк., 1987. 176 с.
10. Баев А.К. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. "Термодинамика органических соединений". Минск, 1990. С. 3.
11. Баев А.К. // Журн. хим. термодинамики и термохимии. 1992. Т. 1. № 2. С. 143.
12. Baev A.K. // 1st Journal of Organometallic Chemistry Conference on Applied Organometallic chemistry. Munchen. Germany, 1993. P. 153.
13. Баев А.К. // Общ. и прикл. химия. 1972. № 5. С. 35.
14. Баев А.К. // Тез. докл. III Российской конф. "Химия и применение неводных растворов". Иваново, 1993. Т. 1. С. 22.