

УДК 542.941.4:541.124.2:546.419.2

ТЕРМОРАСПАД ТРИМЕТИЛАРСИНА

© 2001 г. А. Е. Соколовский

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 08.05.98 г.

В статических условиях в температурном интервале 352–409°C при концентрации 8.7×10^{-3} моль/л изучен термораспад триметиларсина. Установлено, что зависимость константы скорости термораспада от температуры описывается уравнением $\lg k = 13.6 \pm 0.7 - (224 \pm 4) \times 10^3 / 2.3RT$.

Алкильные производные мышьяка находят применение в производстве полупроводниковых соединений A_3B_5 . Важным аспектом в этой области являются исследования кинетики и механизма термического разложения индивидуальных соединений.

Термораспад триметиларсина изучался рядом авторов [1–4]. В работах [1–3] исследования проводились в проточном реакторе в присутствии толуола [1], гелия или дейтерия [2], т.е. веществ, существенно влияющих на механизм термораспада. В [2] подробно изучен механизм термического разложения и влияние на него водорода. В работе [3] исследования проводились в кварцевом реакторе. Установлено, что разложение ведет к образованию полимерного материала, по мере испарения мышьяка из которого остается пленка углерода.

Исследования в статических условиях проведены в работе [4]. В ней использовался мембранный нуль-манометр. Изучен состав газообразных продуктов разложения и рассчитана энергия активации процесса 240 кДж/моль, которая совпадает с величиной энергии связи As–C. Однако расчет по приведенным в данной работе константам скорости показал, что их зависимость в координатах $\ln k - T^{-1}$ существенно нелинейна и энергия активации, рассчитанная из начального и конечного участков зависимости, изменяется от 173 до 263 кДж/моль. Поэтому в настоящей работе с целью уточнения кинетических параметров и механизма процесса изучали термораспад триметиларсина в статических условиях.

В работе использовали триметиларсин с чистотой 99.9 мол. %. Исследования проводили в статическом реакторе с мембранным нуль-манометром. Отбор навесок, заполнение нуль-манометров, анализ углеводородных продуктов и содержания водорода проводили так же, как в [5].

Причиной погрешностей в [4] могло быть непостоянство концентрации триметиларсина в мембранной камере, так как одинаковому начальному

давлению при изменении температуры отвечают различные ее значения. Поэтому нами были проведены исследования влияния концентрации триметиларсина на скорость его термораспада. Проведено три опыта при температуре 386°C и исходных концентрациях 4.3×10^{-3} , 6.7×10^{-3} и 8.7×10^{-3} моль/л.

Полученные кинетические кривые в координатах $\alpha - f(t)$ практически совпали (α – степень разложения, вычислялась как отношение прироста давления к моменту времени t к общему приросту давления). Таким образом, в данном интервале концентрация не влияла на зависимость степени разложения от времени, что указывает на первый порядок процесса.

Исследования влияния температуры на скорость термораспада проведены при исходной концентрации триметиларсина 8.7×10^{-3} моль/л в температурном интервале 352–409°C. Полученные кинетические кривые приведены на рис. 1.

Кривые описывались уравнением первого порядка до степени разложения 70–80% (рис. 2). Они были обработаны по этому уравнению методом наименьших квадратов. Рассчитанные значения констант скорости приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	352.0	368.0	386.0	409.0
$k \times 10^5, \text{c}^{-1}$	0.82	3.01	6.88	33.4

Обработка полученной зависимости констант скорости по уравнению Аррениуса дала следующее уравнение:

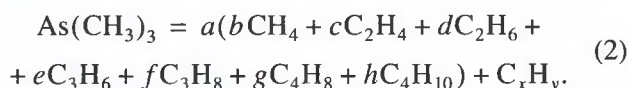
$$\lg k = 13.6 \pm 0.7 - (224 \pm 4) \times 10^3 / 2.3RT. \quad (1)$$

Охлаждение нуль-манометров до температуры жидкого азота показало, что водород в составе продуктов термораспада практически отсутствует. В табл. 1 приведен состав углеводородных продуктов термораспада по данным газожидкостной хроматографии.

Результаты анализа хорошо согласуются с результатами работы [4]. Вместе с тем необходимо отметить, что основным продуктом термического

го разложения является метан. В случае свободно-радикального разложения [4] в результате рекомбинации метильных радикалов должен был бы образоваться этан, однако выход его незначителен. Еще ниже выход пропана и непредельных углеводородов. Необходимо отметить также, что полученные кинетические параметры ниже, чем полученные в работе [1] толуольным методом и, вероятно, имеют комплексный характер.

При разложении триметиларсина на стенках происходило образование серого осадка, состоящего из мышьяка и углеводородного полимера, что согласуется с результатами работы [3]. С целью уточнения состава полимерного осадка был рассчитан материальный баланс процесса из данных об исходном давлении триметиларсина, давлении конечных продуктов и составе газовой фазы. Схема материального баланса имеет следующий вид:



Здесь a – отношение давления продуктов термораспада к исходному давлению триметиларсина; b, c, d, e, f, g, h – состав газовой фазы в мольных долях.

Отдельно рассчитывался материальный баланс по углероду и водороду. В результате было получено, что 22% атомов углерода и 1.4% атомов водорода переходят в состав конденсированной фазы. Соотношение углерод/водород в углеводородной пленке составляет 5 : 1.

Таким образом, в настоящее время в рамках одной методики проведены исследования термораспада ряда мышьякорганических соединений: триметиларсина, триэтилларсина [6], трипропилларсина [7], диэтилларсина [8] и триизопропилларсина, что позволяет сделать определенные сопоставления.

В табл. 2 приведены кинетические параметры термораспада и состав продуктов конденсации. Если рассматривать гомологический ряд триалкиларсинов с радикалами нормального строения, то в нем наблюдается уменьшение величин энергий активации и предэкспоненциальных множителей при переходе от триметил- к трипропилларсину, что можно было бы объяснить снижением энергии связи As–C. Вместе с тем энергия активации термораспада триизопропилларсина выше, чем энергия активации триэтилларсина, а предэкспоненциальный множитель выше, чем у триметилларсина. Термораспад диэтилларсина, в отличие от трехзамещенных аналогов, протекает с существенным самоторможением. Кинетические параметры его существенно выше, чем у триэтилларсина.

Из этого следует, что объяснение полученных кинетических параметров с позиций энергии свя-

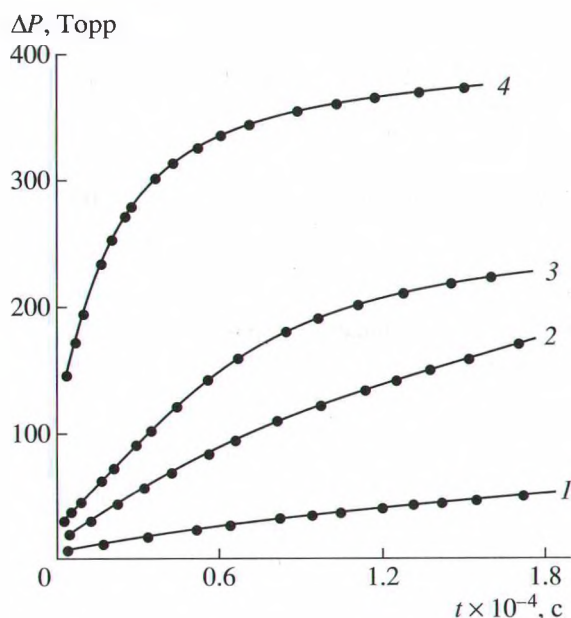


Рис. 1. Кинетические кривые термораспада AsMe_3 при температурах, °C: 352.0(1), 368.0(2), 386.0(3), 409.0(4).

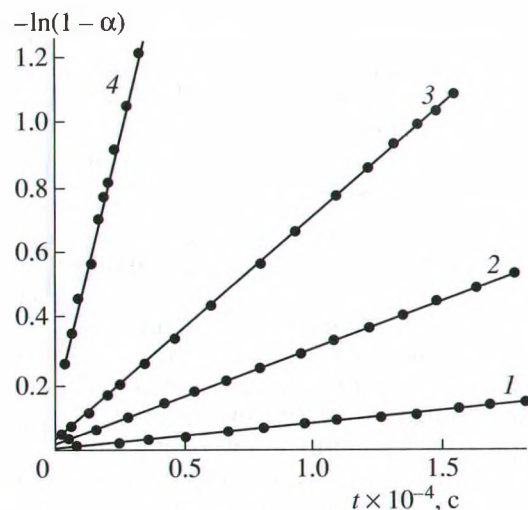


Рис. 2. Кинетические кривые термораспада AsMe_3 в координатах $-\ln(1 - \alpha)-t$ при температурах, °C: 352.0(1), 368.0(2), 386.0(3), 409.0(4).

зей As–C не дает существенных результатов. Это связано с радикально-цепным механизмом термораспада алкиларсинов и, следовательно, комплексным характером полученных кинетических параметров.

Важную роль в развитии цепного процесса играют реакции Н-перехода. Необходимо отметить, что одновременно с уменьшением прочности связи As–C при увеличении длины и разветвленности ал-

Таблица 1. Зависимость состава (мол. %) продуктов термораспада AsMe_3 от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	$\Sigma\text{C}_4\text{H}_8$	изо- C_4H_{10}	C_4H_{10}
352.0	93.02	0.56	4.11	0.15	1.80	0.05	0.06	0.36
368.0	93.34	0.69	3.69	0.19	1.70	0.04	0.06	0.31
386.0	93.56	0.68	3.02	0.19	1.50	0.05	0.04	0.32
409.0	94.15	0.88	2.86	0.34	1.40	0.04	0.04	0.31

Таблица 2. Кинетические параметры и выход продуктов конденсации при термораспаде алкильных производных мышьяка

Соединение	$E, \text{Дж/моль}$	$A, \text{с}^{-1}$	$C, \%$	Атомарное соотношение Н/С
AsMe_3	223 500	13.6	22.0	5/1
AsEt_3	167 300	13.0	14.4	3.1/1
AsHEt_2	228 000	11.9	—	—
$\text{As}(n\text{-Pr})_3$	147 800	8.6	16.8	2.6/1
$\text{As}(\text{изо-Pr})_3$	186 900	13.8	18.8	1.4/1

кильного радикала происходит уменьшение активности его в реакции Н-перехода, так как она пропорциональна прочности образующихся связей R-H. Таким образом, при увеличении длины и разветвленности алкильного радикала растет вклад нецепного механизма распада алкиларсинов, что особенно существенно сказывается в случае триизопропиларсина. Для диэтиларсина особенности кинетических параметров, наиболее вероятно, связаны с отличной от триалкиларсинов стехиометрией процесса.

С реакциями Н-перехода наряду с процессами радикальной полимеризации связаны выход и состав образующихся нелетучих углеродсодержащих продуктов. Относительный выход углерода в их составе наибольший для триметиларсина, с увеличением длины цепи триалкиларсинов он вначале снижается, а затем несколько возрастает. При этом увеличивается содержание водорода в продуктах конденсации. В случае диэтиларсина нелетучие полимерные продукты практически не образуются.

Получение полупроводниковых пленок обычно проводится в динамических условиях в токе водорода при пониженных давлениях, что способствует снижению выхода углерода, однако полностью исключить его образование достаточно сложно. Результаты изучения термораспада в статических условиях не позволяют точно предсказать содержа-

ние углерода в пленке, однако они показывают, что наибольшей склонностью к образованию нелетучих углеродсодержащих продуктов отличаются первичные триалкиларсины, а при уменьшении количества алкильных групп и при увеличении их разветвленности выход углерода снижается.

Исследования финансировались Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Price S.J.W., Richard J.P. // *Canad. J. Chem.* 1970. V. 48. № 15. P. 3209.
2. Li S.H., Larsen C.A., Stringfellow G.B. // *J. Cryst. Growth.* 1990. V. 102. № 1/2. P. 117.
3. Anscough P.B., Emeleus H.A. // *J. Chem. Soc.* 1954. P. 3381.
4. Яблоков В.А., Зеляев И.А., Макаров Е.И., Гатилов Ю.Ф., Ганина В.А., Зорин В.А. // *Журн. общ. химии.* 1986. Т. 56. № 2. С. 365.
5. Соколовский А.Е., Баев А.К. // *Журн. общ. химии.* 1984. Т. 54. № 11. С. 1798.
6. Соколовский А.Е., Баев А.К., Блудилина В.И., Губарь Ю.Л. // *Металлоорганическая химия.* 1988. Т. 1. № 6. С. 1323.
7. Соколовский А.Е., Баев А.К. // *Журн. общ. химии.* 1994. Т. 64. № 7. С. 1117.
8. Соколовский А.Е., Баев А.К. // *Кинетика и катализ.* 1996. Т. 37. № 3. С. 340.