

УДК 541.11:547.258.2

И.Л. Гайдым

### ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОРАСПАДА ДИАЛКИЛАМИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Применение диалкиламидов переходных металлов представляет большой практический интерес, поскольку они имеют прямую металл-азот  $\sigma$  - связь и в результате их направленного термического разложения образуются соответствующие нитриды металлов, характеризующиеся сверхпроводимостью. Обычно нитриды металлов получают реакцией галида или гидрида металла с азотом при температуре выше  $1000^{\circ}\text{C}$ . Получение же нитридов методом термического разложения соответствующих аминосодержащих соединений требует температуры не выше  $500^{\circ}\text{C}$  и происходит в более мягких условиях. Кроме того, знание механизма термораспада и состава газовой и жидкой фазы в процессе термораспада может позволить осуществлять процесс целенаправленно. Изучению этих вопросов посвящена данная работа.

Диалкиламиды соответствующих металлов были синтезированы согласно модифицированному методу из бутилита и тетрахлорида металла [1]. Ввиду исключительно высокой чувствительности начальных и конечных продуктов реакции к влаге и кислороду воздуха опыты проводились в атмосфере инертного газа — газообразного азота. Методом дистилляции дополнительно очищены диметил- и диэтиламиды титана и циркония, которые идентифицированы методом ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Процесс термораспада диалкиламидов осуществлен в стеклянной аппаратуре (колба 200 мл, воздушный и водяной холодильники, две ловушки для жидкой фазы и одна — для газовой). В колбу, которая затем присоединялась к системе, вводилось исходное соединение. Стеклянная установка помещалась в песчаный термостат, и создавалась постоянная температура. Одна из ловушек опускалась в охлаждающую жидкость ( $-76^{\circ}\text{C}$ ), а вторая оставалась при температуре окружающей среды. Тем самым создавались условия для разделения жидкой фазы на фракции. Газообразная фаза собиралась в специальный коллектор (1 л). Во время эксперимента нагрев термостата осуществлялся со скоростью 2 град/мин и постоянство температуры контролировалось в пределах  $+5^{\circ}\text{C}$ .

Для выяснения условий термического разложения диалкиламидов детально изучен термораспад диэтиламида титана. Результаты представлены в табл. 1.

Первоначальное жидкое оранжевое соединение при нагревании чернеет. Одновременно изменяется агрегатное состояние соединения: оно твердеет, появляется характерный металлический блеск. При низких температурах термораспад не идет до конца, и в колбе присутствует исходное соединение в смеси с продуктами термораспада. При температуре  $225^{\circ}\text{C}$  в течение 14 ч осуществляется термораспад с образованием твердого остатка на дне колбы и бесцветной жидкости в ловушке с сухим льдом. Для выяснения механизма термораспада результаты анализа жидкой фазы изучены с помощью газожидкостного хроматографа марки А90-РЗ. Хроматограмма показывает как минимум три пика, расположенных очень близко друг к другу, один из которых охарактеризован как диэтиламин. Газовая фаза исследована масс-спект-

Табл. 1. Термическое разложение диэтиламида титана

$T^{\circ}\text{C}$	Время нагрева	Цвет	Наличие жидкой фазы
150	4	Коричневый	—
190	4	Темно-коричневый	—
225	4	—”—	Следы
225	10	—”—	+
225	14	Черный	+

рометрически. Основными продуктами (наряду с азотом) являются незначительные количества  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ . При повышенных температурах  $400^\circ\text{C}$  в газовой фазе присутствуют следы  $\text{H}_2$ , которые указывают на полное разрушение комплекса.

Анализ твердой фазы проведен химическим методом. Результаты показывают следующее соотношение компонентов, входящих в молекулу диэтиламида титана (в %):

Ti	C	H	N
40,35	36,11	6,46	17,08

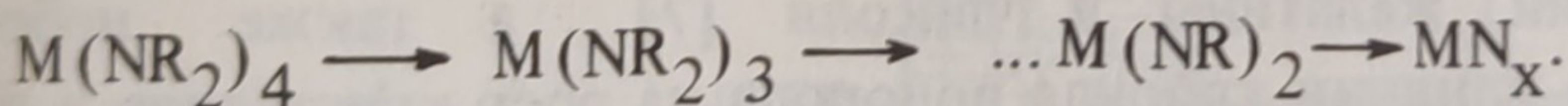
Это позволяет предположить, что конечным продуктом термораспада является соединение  $\text{Ti}(\text{NC}_2\text{H}_5)_2$ . Масс-спектрометрический анализ твердого продукта указал на его нелетучесть, поскольку в спектре не содержится линий, характерных для соединения титана. Термическое разложение остальных диалкиламидов титана и циркония, а также анализ продуктов термораспада проведены аналогично анализу диэтиламида титана. Температура термораспада определялась по заметному появлению жидкости в ловушке и поддерживалась постоянной в течение всего эксперимента (табл. 2).

Расчет процентного содержания элементов в конечном продукте приводит к следующим предполагаемым формулам:

для метильных соединений —  $\text{M}(\text{NCH}_3)_2$ ;

для этильных —  $\text{M}(\text{NC}_2\text{H}_5)_2$ .

Результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что конечными продуктами термораспада диалкиламидов титана и циркония при температурах эксперимента являются низковалентные металлические амиды, образующиеся в результате последовательного выделения амина по схеме



Дальнейшее повышение температуры приводит к разрушению алкильной группировки, давая в конечном итоге нитрид соответствующего металла [2].

Табл. 2. Термораспад диалкиламидов титана и циркония

Соединения	Условия термораспада		Данные анализа, %			
	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	Металл	C	H	N
$\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	225	24	47,27	26,61	4,72	21,30
$\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	230	20	64,00	19,93	4,28	11,70
$\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$	220	14	40,35	35,11	6,46	17,08
$\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$	225	10	52,50	28,54	5,74	13,14

Метильные соединения титана и циркония термически устойчивее, чем этильные. Термораспад диалкиламидных соединений циркония осуществляется при более высоких температурах и более коротком интервале температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B r a d i e y D.C., T h o m a s M. Metalloorganic compounds containing metal–nitrogen bonds. Part 1. Some dialkylamino–derivatives of titanium and zirconium. – J.Chem. Soc. 1960, p. 3857. 2. Low temperature deposition of metal nitrides by thermal decomposition of organometallic compounds / K. S u g i y a m a, S. P o c, Y. T a k a h a s h i, M o t o j i m a S. – J. Electrochem. Soc., 1975, v. 122, N 11, p. 1545.