

Е. А. Мазуренко, Л. И. Цымбал, Л. И. Железнова

## СИНТЕЗ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНАТОВ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ

Проведены исследования по синтезу координационных соединений алюминия, галлия, индия с гексаметиладисилазаном. Кристаллические образцы комплексов охарактеризованы по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии. Рассмотрена возможность применения полученных соединений в качестве прекурсоров в CVD-процессах.

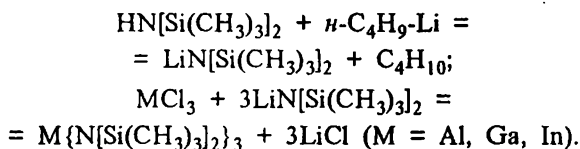
Широкие возможности для получения перспективных неорганических материалов с заданными свойствами дает метод химического осаждения из газовой фазы (CVD), в котором используются такие свойства соединений металлов, как летучесть и термостойкость. На данный момент достаточно хорошо изучены свойства  $\beta$ -дикарбонильных хелатных соединений металлов, влияние их электронного и геометрического строения на летучесть и термическую стабильность. Дальнейшее развитие метода химического осаждения из газовой фазы связано с поиском новых прекурсоров для использования их в CVD-процессах, для получения функциональных материалов [1]. Сейчас можно отметить, что максимальной летучестью обладают соединения, имеющие молекулярное строение с отчетливо выраженным ковалентным характером химической связи, с формально нулевой степенью окисления металла или соединения многовалентных металлов в высших степенях окисления, в которых происходит полная экранировка центрального иона. С целью расширения круга летучих координационных соединений, изучения взаимосвязи между их строением и свойствами предпринята данная работа.

Проведены исследования по синтезу координационных соединений Al, Ga, In с гексаметиладисилазаном. Этот монодентатный лиганд максимально экранирует ион металла, что связано с наличием в лиганде двух объемных триметилсилильных групп, а также с тем, что разветвление осуществляется непосредственно на донорном атоме. От комплексов с таким лигандом следует ожидать значительной летучести.

В настоящей работе даны методы синтеза гексаметиладисилазанатов алюминия, галлия, индия и их аддуктов, известные к настоящему времени и предложенные авторами. Проведен сравнительный анализ этих методов с точки зрения доступности исполнения синтеза, их экономичности.

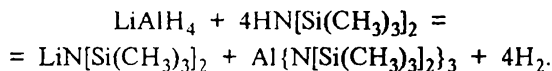
Синтез  $M\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$  из галогенидов металлов и гексаметиладисилазаната лития [2] осу-

ществляли в закрытой системе в токе азота. В реакциях, описанных ниже, использовались реактивы (марки "ч.д.а."): хлориды Al, Ga, In, гексаметиладисилазан, бутиллитий, алюмогидрид лития. Процесс описывается уравнениями [2, 3]:



Выход продукта  $M\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$  составлял 80%. Недостатком метода является не безопасная технология проведения синтеза.

Синтез на основе реакции алюмогидрида лития с гексаметиладисилазаном [4] протекает бурно:



Недостатком метода является образование двух трудноразделимых продуктов реакции —  $LiN[Si(CH_3)_3]_2$  и  $Al\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$ , а также достаточно сложная технология проведения синтеза (вакуумная система, инертная атмосфера) [5]. Поэтому мы, несмотря на значительный выход продукта, искали другие, более простые и безопасные методы синтеза.

При прямом взаимодействии хлоридов металлов с гексаметиладисилазаном [6], в зависимости от условий проведения синтеза (соотношения реагентов и температуры), получены разные продукты реакции (схема 1). Синтез осуществляли в колбе объемом 100 мл, снабженной обратным холодильником, при постоянном перемешивании. Количество соли  $MCl_3$  составляло 0.02 моль, количество лиганда — 0.09 моль. Смесь нагревали до 40—45 или 75—80 °С и выдерживали при этой температуре 3 ч. После охлаждения выпавший белый мелкодисперсный осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из гексана.

При комнатной температуре образуются аддукты  $MCl_3 \cdot HN[Si(CH_3)_3]_2$  ( $M = Ga, In$ ) с выходом около 45%. Хлорид алюминия в такую реакцию не вступал. При незначительном нагреве

© Е. А. Мазуренко, Л. И. Цымбал, Л. И. Железнова, 2000

Соединение	M, %		N, %		Si, %		Cl, %		C, %	
	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено
InCl <sub>3</sub> ·HN[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	30.16	28.95	3.66	3.07	14.64	13.98	27.84	27.15	18.82	18.27
GaCl <sub>3</sub> ·HN[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	20.74	20.43	4.14	3.73	16.59	16.02	31.55	31.12	21.33	20.96
AlN[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10.46	10.40	5.43	5.02	21.70	21.20	27.52	27.05	27.90	27.61
GaN[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23.25	22.83	4.65	4.07	18.60	17.81	23.58	22.94	23.92	23.17
InN[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	33.24	33.03	4.05	4.37	16.18	15.83	20.52	20.31	20.81	20.17
NHAlCl	34.84	34.62	18.06	17.82			45.80	45.13		
NHGaCl	58.09	57.77	11.62	11.10			58.92	58.17		
NHInCl	69.48	69.08	8.46	8.15			21.45	22.01		
GaCl{N[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> } <sub>2</sub>	16.45	15.98	6.58	6.04	26.32	27.25	8.34	8.05	33.84	33.23
InCl{N[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> } <sub>2</sub>	24.44	24.07	15.95	14.36	23.80	24.10	7.54	7.02	30.60	29.91

реакционной смеси до 50 °С протекает реакция замещения одного хлора в хлориде металла на гексаметилдисилазан. Выход продукта 30–40 %. Если реакционную смесь нагреть до температуры выше 50 °С, то в этом случае можно получить производные гексаметилдисилазанатов Ga и In, в которых один хлор остается незамещенным, с незначительным выходом — 7–10 %. Аналогичного комплекса с Al таким методом получить не удалось. Лиганд претерпевает изменения — происходит расщепление силазановой связи. Результаты элементного анализа синтезированных комплексов приведены в табл. 1.

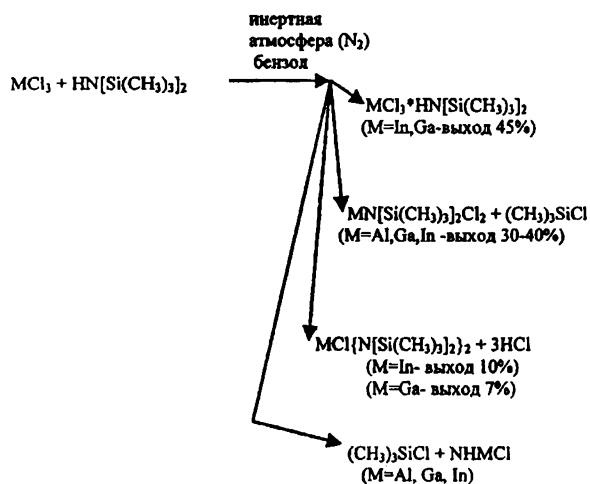


Схема 1

Синтез гексаметилдисилазанатов металлов методом окислительного растворения основан на растворении металлов в присутствии окислителей в координирующих растворителях или донорно-акцепторных системах, содержащих различные основания [7]. В качестве окислителей применяются кислород воздуха, галогены, галоидоводородные соединения, галогенопроизводные предельных углеводородов. Растворителями, как и основаниями, в указанных синтезах являются O-, N-, S-доноры, часто входящие в состав образующихся комплексов в качестве лигандов.

Мы осуществляли синтез в среде неводных донорных растворителей. Растворители диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), ацетонитрил (АН) высушивали с помощью молекулярных сит и перегоняли [8].

Таблица 2

Выход продукта реакции (метод окислительного растворения)

Растворитель	Al	Выход, %	Ga	Выход, %	In	Выход, %
ДМФА			NH <sub>4</sub> GaCl <sub>2</sub>	73	NH <sub>4</sub> InCl <sub>2</sub>	70
			(ГМДС) <sub>2</sub> ДМФА		(ГМДС) <sub>2</sub> ДМФА	
ДМСО			NH <sub>4</sub> GaCl <sub>2</sub>	77	NH <sub>4</sub> InCl <sub>2</sub>	72
			(ГМДС) <sub>2</sub> ДМСО		(ГМДС) <sub>2</sub> ДМСО	
АН	NH <sub>4</sub> AlCl <sub>2</sub>	50	NH <sub>4</sub> GaCl <sub>2</sub>	80	NH <sub>4</sub> InCl <sub>2</sub>	79
	(ГМДС) <sub>2</sub> АН		(ГМДС) <sub>2</sub> АН		(ГМДС) <sub>2</sub> АН	

Т а б л и ц а 3

Элементный состав координационных соединений (метод окислительного растворения)

Соединение	M, %		N, %		Si, %		Cl, %		C, %	
	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено
$\text{NH}_4\text{AlCl}_2(\text{ГМДС})_2 \cdot \text{АН}$	5.66	4.93	11.74	11.07	23.48	23.15	14.88	14.23	35.22	34.92
$\text{NH}_4\text{GaCl}_2(\text{ГМДС})_2 \cdot \text{АН}$	13.46	13.01	10.07	10.52	21.54	21.13	13.65	14.01	32.31	31.98
$\text{NH}_4\text{InCl}_2(\text{ГМДС})_2 \cdot \text{АН}$	20.35	20.03	9.91	9.27	19.82	19.43	12.56	12.16	29.73	29.83
$\text{NH}_4\text{GaCl}_2(\text{ГМДС})_2 \cdot \text{ДМФА}$	12.68	12.23	10.14	9.87	20.29	20.04	12.86	12.31	32.61	32.07
$\text{NH}_4\text{InCl}_2(\text{ГМДС})_2 \cdot \text{ДМФА}$	19.26	18.83	9.38	8.75	18.76	18.45	11.89	11.13	30.15	29.84
$\text{NH}_4\text{GaCl}_2(\text{ГМДС})_2 \cdot \text{ДМСО}$	12.56	12.05	10.05	9.75	20.10	19.81	12.75	12.33	32.32	32.11
$\text{NH}_4\text{InCl}_2(\text{ГМДС})_2 \cdot \text{ДМСО}$	19.01	18.75	9.30	8.84	18.60	18.20	11.79	11.23	29.90	29.25

Т а б л и ц а 4

Элементный состав координационных соединений (механохимический метод)

Соединение	M, %		N, %		Si, %		C, %	
	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено
$\text{Al}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_3$	5.32	5.21	8.28	8.03	33.14	33.93	42.60	42.35
$\text{Ga}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_3$	12.73	11.53	7.64	7.31	30.54	29.92	39.27	39.61
$\text{In}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_3$	19.33	19.38	7.06	7.49	28.23	27.91	36.30	35.68

Соли аммония являются удобными и эффективными реагентами для синтеза комплексов методом окислительного растворения. Они имеют ряд преимуществ перед другими протонодонорными реагентами: доступность, сравнительно низкая токсичность, возможность использования в прямом синтезе не только металлических порошков, но и оксидов металлов [9]. Мы использовали хлорид аммония марки "ч. д. а.". Синтез осуществлялся в колбе емкостью 100 мл, снабженной обратным холодильником, при постоянном перемешивании. Нагрев варьировался в пределах 40—80 °С.

Исходными реагентами синтеза служили металлический измельченный порошок (размер частичек не больше 0.05 мм), лиганд-гексаметилдисулазан (ГМДС), хлорид аммония и донорные

растворители — ДМФА, ДМСО, АН [9]. На схеме 2 приведены возможные соединения, образующиеся в результате взаимодействия в системе  $\text{M}-\text{ГМДС}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{Solv}$ .

При соблюдении соотношения  $\text{M} : \text{ГМДС} : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 4 : 4$  в среде АН, ДМФА или ДМСО, температур 70—80 °С и времени взаимодействия 48, 36, 30 ч для комплексов Al, Ga, In соответственно основным продуктом реакции являлся  $\text{NH}_4\text{MCl}_2\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2 \cdot \text{Solv}$ . Выход продуктов реакции составлял 70—80 % (табл. 2).

Результаты элементного анализа полученных комплексов представлены в табл. 3.

Состав продуктов реакции зависит от природы металла, растворителя, количества лиганда и их соотношения в реакционной смеси. В системе  $\text{Al}-\text{ГМДС}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{АН}$  происходит взаимодействие с 50 %-м выходом  $\text{NH}_4\text{AlCl}_2\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2 \cdot \text{АН}$ . Процесс образования комплексов алюминия в других изученных системах (время синтеза — 50 ч) не идет. Этот факт может быть объяснен тем, что металлы, для которых энергия разрыва связи  $\text{M}-\text{O}$  больше 110 ккал/моль, не подвергаются окислительному растворению. Образование прочной оксидной пленки происходит в случае с алюминием, так как энергия разрыва связи  $\text{Al}-\text{O}$

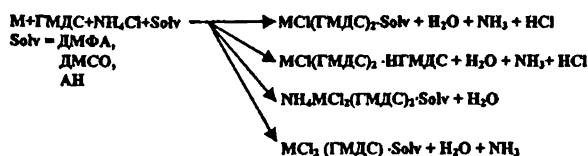


Схема 2

Отнесение частот ИК-спектров гексаметилдисилазанатов алюминия, галлия, индия

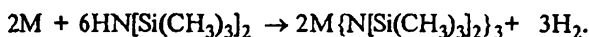
$\nu, \text{см}^{-1}$			Отнесение
Al{N[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	Ga{N[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	In{N[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	
392	375	360	$\nu_{\text{ас}}\text{MN}_3$
620	622	620	$\nu_{\text{с}}\text{SiC}_3$
679	678	635 678	$\nu_{\text{ас}}\text{SiC}_3$
760	760	755 795	$\rho_{\text{с}}\text{CH}_3$
842	825 842	825 840	$\nu_{\text{с}}\text{MNSi}_2$
864	874	866	$\rho_{\text{ас}}\text{CH}_3$
906	913	942	$\nu_{\text{ас}}\text{MNSi}_2$
1255	1252	1253	$\delta_{\text{с}}\text{CH}_3$
1260	1260	1265	$\delta_{\text{с}}\text{CH}_3$

$\Delta H_{298}^0 (\text{Al—O}) = 115.8$  ккал/моль [10]. Для Ga—O и In—O энергии разрыва связей равны 91.1 и 76.5 ккал/моль соответственно, поэтому реализуется реакция окислительного растворения. Механизм окислительного растворения металлов весьма сложен и до конца не ясен, для его выяснения необходимы дополнительные исследования.

Синтез механохимическим методом основан на получении комплексных соединений в условиях соударения (трения) в реакторе [11]. Этот метод имеет определенные преимущества перед традиционными методами синтеза комплексов, так как позволяет получать комплексы в любых средах, в широком интервале температур и без создания специальных окислительно-восстановительных сред [12]. Существенным его преимуществом является то, что можно получать комплексные соединения, трудно синтезируемые в обычных условиях. Исходным соединением был измельченный металл (размер частичек меньше 0.1 мм), количество металла — 0.5 моль, объем лиганда — 50 мл (0.3 моль). Анализ продуктов, образующихся в процессе трибохимической реакции, проводился методом ИК-спектроскопии и элементного анализа. Холостые опыты (без механического воздействия) проводились в идентичных условиях. Были изучены зависимости концентрации образующихся комплексов от времени контакта реагентов и от скорости вращения мельницы. В результате реакции между металлом и лигандом в условиях механического воздействия образова-

лись комплексы, которые находились в растворе лиганда и затем были выделены и проанализированы. Данные элементного анализа полученных комплексных соединений типа  $M\{N[Si(CH_3)_2]_2\}_3$ , где  $M = \text{Al, Ga, In}$ , приведены в табл. 4.

Результаты анализа свидетельствуют о том, что при проведении синтеза в условиях механического воздействия прошла реакция:



Для подтверждения индивидуальности всех полученных комплексов была проведена их ИК-спектроскопия. ИК-спектры были сняты на спектрофотометре "Specord M-80". Полученные данные согласуются с приведенными в литературе [2]. Анализ спектров показал, что полученные соединения являются индивидуальными (табл. 5).

При проведении этой реакции в статических условиях комплекс не был зафиксирован. Вероятно, скорость протекания такой реакции очень мала. При изучении оптимальных параметров проведения синтеза были установлены для данного реактора (реактор 450 см<sup>3</sup>, объем шаров 60 см<sup>3</sup>, количество шаров 40) такие условия: скорость вращения мельницы — 80 об/мин; время контакта — 18 ч. На рисунке приведены зависимости выхода комплексов от условий проведения синтеза.

Из анализа данных следует, что при проведении механохимического синтеза для достижения максимальных выходов необходимо учитывать скорость вращения мельницы и время проведения реакции. Таким образом, описанный метод синтеза является мягким способом растворения металлов без применения агрессивных сред. Показано, что такой метод можно использовать для получения трудно синтезируемых или нереализующихся в обычных условиях комплексов металлов.

Подводя итоги выполненных синтезов, можно сделать вывод, что выбор метода получения гексаметилдисилазанатов зависит от целей, которые предъявляются к синтезируемым комплексам. Для получения летучих комплексов

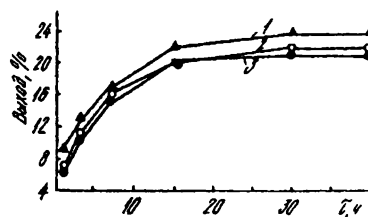


График зависимости выхода продукта реакции (%) от времени синтеза (механохимический метод): 1 — In; 2 — Ga; 3 — Al.

Al, Ga, In с целью использования их в качестве прекурсоров можно рекомендовать метод окислительного растворения, в результате которого получают летучие комплексы типа  $\text{NH}_4\text{MCl}_2(\text{ГМДС})_2 \cdot \text{Solv}$ . Метод доступен, экономичен и проходит с высоким выходом продукта. Механохимический способ можно рекомендовать, если требуются небольшие количества комплекса, так как в этом случае реализуется синтез чистого  $\text{M}(\text{ГМДС})_3$ , хотя с небольшим выходом (~20%). Использование первого и второго методов с применением литийорганических соединений нецелесообразно с точки зрения безопасности методов и малой экономичности. Метод синтеза из хлоридов металлов и гексаметилдисилазана может быть использован для получения комплексов Ga и In в небольших количествах, так как имеет малый выход продукта. Комплексы типа  $\text{M}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\}_3$  и  $\text{NH}_4\text{MCl}_2(\text{ГМДС})_2 \cdot \text{АН}$  ( $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$ ) сублимируются в области температур 150—200 °С и термически устойчивы до 250—350 °С, поэтому могут быть использованы в качестве прекурсоров в CVD-процессах.

**РЕЗЮМЕ.** Здійснено дослідження по синтезу координаційних сполук алюмінію, галію, індію з гексаметилдисилазаном. Кристалічні зразки комплексів охарактеризовано за даними елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії. Розглянуто

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

можливість застосування одержаних сполук в якості прекурсору в CVD-процесах.

**SUMMARY.** The researches on synthesis of coordination compounds of aluminium, gallium and indium with hexamethyldisylasane are conducted. Crystal specimens of compounds are characterized by the date of the elementary analysis and IR-spectroscopy. The possibility of application of obtained complexes is considered as the precursors in CVD-processes.

1. Мазуренко Е. А., Герасимчук А. И. // Укр. хим. журн. -1993. -59. -№ 5. -С. 526—536.
2. Burger H., Cichon J., Goetze U. et al. // J. Organometal. Chem. -1971. -33. -P. 1—12.
3. Брауэр Г., Вайгель Ф., Кюньл Х. и др. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти томах. Перев. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. -М: Мир, 1985. -Т. 3. -С. 776.
4. Pimp J., Rochow E. G., Wannagat U. // Angew. Chem. -1963. -75. -P. 374—375.
5. Михеева В. И., Феднева Е. М., Шниткова З. Л. // Журн. неорганич. химии. -1956. -1. -Вып. 11. -С. 2440—2450.
6. Андрианов К. А., Астахин В. В., Кочкин Д. А. и др. // Журн. общ. химии. -1961. -31. -Вып. 10. -С. 3410—3411.
7. Гарновский А. Д., Рябухин Ю. И., Кужаров А. С. // Координац. химия. -1984. -10. -№ 8. -С. 1011—1033.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
9. Прямой синтез координационных соединений / Под ред. В. В. Скопенко. -Киев, 1997.
10. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону / Под ред. Л. В. Гурвич. -М.: Наука, 1974.
11. Хайнике Г. Трибохимия. -М.: Мир, 1987.
12. Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. научн. тр. -Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1991.

Поступила 29.07.99

УДК 541.183

І. Ф. Миролюк

## ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ $\text{SiCl}_4\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ СТЕХІОМЕТРИЧНОМУ СПІВВІДНОШЕННІ КОМПОНЕНТІВ

Розглянуто особливості хімічних перетворень у системі  $\text{SiCl}_4\text{—H}_2\text{O}$  при стехіометричному співвідношенні компонентів (за сумарним рівнянням  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ ). Показано, що поряд з конденсацією силанольних груп, які утворюються внаслідок гідролізу зв'язків Si—Cl, важливим каналом генерації силоксанових структур  $\text{SiOSi}$  є взаємодія груп  $\equiv\text{SiOH}$  і  $\equiv\text{SiCl}$ . За умов зростаючого дефіциту води цей процес сприяє формуванню щільних кремнеземних частинок.

Один з найпоширеніших методів одержання дисперсних кремнеземів пов'язаний з хімічними перетвореннями розчинних силікатів у підкислених водних розчинах [1]. Основними процесами, що призводять до формування конденсованих кремнеземних структур, є первинне утворення ортокремневої кислоти, її гомогенна поліконденсація, поступовий перехід конденсаційних реакцій в гетерогенну область з виникненням численних

зародків твердої фази, подальше зростання мікрочастинок  $\text{SiO}_2$  та агрегація утворених глобул [2]. Зазначені процеси відбуваються без різких коливань кислотності реакційного середовища. За суттєво інших умов формується кремній-кисневий каркас при гідролізі тетрахлориду кремнію, особливо при зростаючому дефіциті води [3]. Специфіка утворення частинок кремнезему за цих умов полягає не лише в швидкому зростанні

© І. Ф. Миролюк, 2000