

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. -Р. 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. -Р. 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 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

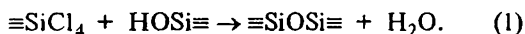
зародків твердої фази, подальше зростання мікрочастинок SiO_2 та агрегація утворених глобул [2]. Зазначені процеси відбуваються без різких коливань кислотності реакційного середовища. За суттєво інших умов формується кремній-кисневий каркас при гідролізі тетрахлориду кремнію, особливо при зростаючому дефіциті води [3]. Специфіка утворення частинок кремнезему за цих умов полягає не лише в швидкому зростанні

© І. Ф. Миролюк, 2000

кислотності і густоти реакційного середовища, а й у відчутному розширенні каналів хімічних перетворень, що супроводжуються утворенням силосанових зв'язків, ланцюгів, циклічних структур.

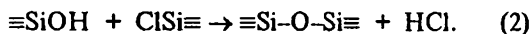
Особливості гідролізу SiCl_4 водою та розчиняючої соляної кислоти при стехіометричному співвідношенні реагентів (SiCl_4 і H_2O) розглянуто нами в роботі [4]. Було, зокрема, встановлено, що солянокислотний гідроліз тетрахлориду кремнію дає можливість отримати непоруваною аморфний кремнезем зі структурою кварцового скла. Оскільки в цій роботі хімічні перетворення в системі $\text{SiCl}_4\text{—H}_2\text{O}$ детально не аналізувалися, це створює певний дефіцит інформації про хімічну природу перетворень за таких специфічних умов. Тому зупинимося на цих питаннях більш докладно.

Загальна схема процесу гідролізу SiCl_4 за умов значного браку води запропонована К. А. Андріановим [3]. Вона передбачає поступове дехлорування тетрахлориду кремнію і хлорвіснічних продуктів його перетворень та участь усіх мономерних та олігомерних сполук, що містять силанольні групи, в конденсаційних процесах



Ефективний плин гідролізу при низькій температурі в твердій фазі (лід) свідчить про високу реакційну здатність зв'язків Si—Cl . Поєднання процесів гідролізу зв'язків Si—Cl і конденсації утворюваних силанольних груп реалізується у вигляді складної послідовності процесів, що призводять врешті решт до утворення лінійних і розгалужених полісилосанів.

Зазначимо, що схема (1), акцентуючи увагу на конденсації силанольних груп як основному шляху утворення силосанових зв'язків SiOSi не передбачає альтернативного напрямку їхньої генерації за рахунок взаємодії силанольних і хлорсилільних груп у мономерних та олігомерних структурах:

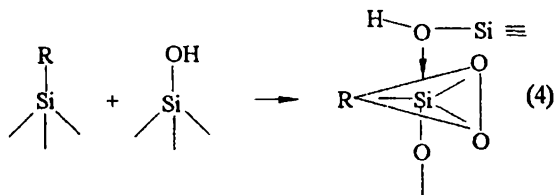


У той же час, враховуючи значну реакційну здатність зв'язків Si—Cl при взаємодії з H_2O , спиртами, NH_3 і первинними амінами, можна припустити, що і реакції типу (2) дають істотний внесок у формування силосанового скелету кремнеземних частинок.

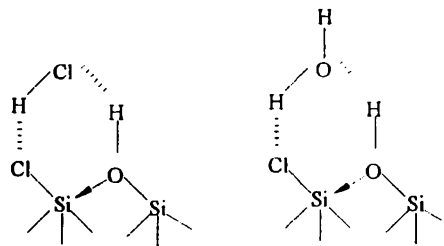
За класичними уявленнями Л. Соммера [5] реакцію



де $\text{R} = \text{OH}, \text{Cl}$, можна розглядати як процес нуклеофільного заміщення групи R , пов'язаної з атомом кремнію, на групу $\text{OSi}\equiv$ з проміжним утворенням перехідних тригонально-біпірамідальних структур за схемою:



Для порівняння реакційної здатності сполук $\equiv\text{SiR}$ з $\text{R} = \text{OH}$ і Cl доцільно скористатися загальними міркуваннями, а також результатами квантовохімічних розрахунків. Насамперед слід порівняти ефективність нуклеофільної атаки атома кремнію в хлорсилільній групі OH -групами молекул води і сполуки, що містить силанол. Оскільки електронегативність кремнію нижча від водню, електронна густина на атомі кисню силанольної групи вища, ніж в H_2O (про це свідчать і результати квантовохімічних розрахунків фрагментів поверхні кремнезему [6], згідно з якими негативний заряд на кисні в $\equiv\text{SiOH}$ на 70 % вищий, ніж у молекулі води). Отже, основність нуклеофільного центру силанольної групи істотно вища. З аналогічних міркувань у цій групі більша полярність зв'язку OH , що суттєво для гетеролітичних процесів, до яких належать перетворення, які супроводжуються формуванням кремнезему [7]. За цих умов енергетично вигідніше утворення шестицентрових перехідних комплексів*,



ніж аналогічних комплексів за участю H_2O замість $\equiv\text{SiOH}$. За цих підстав логічно вважати, що хлорсилільні групи в мономерних та олігомерних структурах вже на початкових стадіях гідролітично-конденсаційного процесу формуван-

* За допомогою таких комплексів можна врахувати каталітичну дію молекул електродонорів у реакціях нуклео- та електрофільного заміщення на поверхні частинок полікремнієвої кислоти та кремнезему [8].

ня силоксанового скелету відіграють істотну роль в утворенні зв'язків SiOSi, коли ще не відчувається дефіцит води.

Хоча й переважна більшість дослідників розглядає одержання SiO₂ через гідроліз гідролітично нестійких сполук кремнію виключно як результат поліконденсації ортокремнієвої кислоти та її олігомерів [1], ігнорування альтернативних каналів процесу не має, на наш погляд, скільки-небудь переконливого обґрунтування. Повернімося до схеми (4). Утворення зазначених проміжних комплексів, як можна очікувати, відбуватиметься тим легше, чим більша електроноакцепторна (ЕА) здатність атома кремнію в сполуці з групою ≡SiR. За даними квантовохімічних розрахунків [6] енергія нижчої вакантної орбіталі (НВМО)* для сполук, що містять хлорсилільну групу, значно нижча, ніж в споріднених сполуках з R = OH. Це дає підставу вважати, що комплексам (4) з R = OH відповідає нижча енергія комплексоутворення, ніж структурам з R = OH, а, отже, й нижчий активаційний бар'єр реакції (3) у випадку хлорсилільних груп. Ці аргументи потребують, звісно, більш прямих оцінок, на чому ми зупинимося нижче.

Зазначену оцінку відносних значень енергій активації перетворень, описаних рівнянням (3) при R = OH, Cl, доцільно зробити за допомогою деформаційної моделі [6] активаційних бар'єрів поверхневих реакцій, що акцентує увагу на стереохімії перехідних станів. Згідно з цією моделлю визначальний внесок в активаційний бар'єр реакції нуклеофільного заміщення груп R, пов'язаних з атомом кремнію поверхні SiO₂ (або ж кремнійвмісних сполук), належить деформації тетраедричної структури оточення атома Si у вузлі RSiO₃ з його тригональним викривленням. На основі цієї моделі порівняння реакційної здатності не обов'язково потребує квантовохімічних розрахунків енергії деформації відповідних систем, за допомогою якої апроксимується активаційний бар'єр реакції. У даному випадку зазначене порівняння можна зробити із загальних міркувань. Так, значно більша довжина і менший порядок зв'язку SiCl порівняно з Si-O(H) вказують на меншу величину похідної повної енергії за валентними кутами, утворюваними зв'язками між атомами вузла, що має дефор-

муватися. Оскільки ця похідна характеризує легкість деформації відповідного фрагмента досліджуваної системи, звідси впливає більш низьке значення енергії деформації структури порівняно з (-O)₃SiOH, а отже, й дещо нижчий активаційний бар'єр в реакціях нуклеофільного заміщення в хлорсилільних групах типу (2).

Слід відзначити, що проведені оцінки не суперечать експериментальним даним. Згідно з [1], енергія активації процесу поліконденсації ортокремнієвої кислоти при рН ≠ 2 (значення рН ~ 2 відповідає ізоелектричній точці) складає 42—46 кДж/моль. Для порівняння, хемосорбція SiCl₄ частково гідратованою поверхнею пірогенного кремнезему потребує подолання активаційного бар'єру висотою 42 кДж/моль [10] (в розрахунку на дихлорсилільні групи, що відповідає додатковому внеску в бар'єр реакції конденсації сусідніх груп SiOSiCl₂OH)**.

На підставі всіх наведених вище аргументів логічно доповнити схему гідролізу SiCl₄, запропоновану К. А. Адріановим, розмаїттям реакцій, що відповідають взаємодії груп ≡SiOH і ≡SiCl. Уточнена схема гідролізу тетрахлориду кремнію передбачає набагато ширший спектр реакцій генералізації силоксанових зв'язків, утворення лінійних, розгалужених і циклічних кремній-кисневих структур, зшивання силоксанових ланцюгів і багатомірних угруповань. Тому можна заздлагоді очікувати формування більш щільних первинних частинок кремнезему порівняно з одержуваних за традиційною золь-гель методикою з розчинних силікатів. Розміри утворюваних мікрочастинок та умови їхньої подальшої агрегації визначаються початковою кислотністю реакційного середовища. При гідролізі тетрахлориду кремнію концентрованою солянкою кислотою кінетика утворення зазначених частинок SiO₂ дуже уповільнена, розміри частинок незначні, оскільки внаслідок малої агрегативної стійкості вони швидко агрегуються з утворенням непоруваного кремнезему з щільною сітчастою структурою кварцового скла. У випадку гідролізу SiCl₄ чистою водою початкові процеси формування кремнезему каталізуються аніонами OH⁻, що присутні у воді, і до моменту різкого зниження рН внаслідок виділення HCl встигають сформуватися значно більші частинки SiO₂, агрегація яких призводить до формування поруваного кремнезему.

* Енергія НВМО є мірою ЕА — здатності молекули оскільки за теоремою Купменса вона безпосередньо характеризує спорідненість даної системи до електрону [9].

** Автори [10] вважали, що внаслідок часткового гідролізу груп ≡SiOSiCl₃ залишковою водою утворюються групи ≡SiOSiCl₂OH. Вторинні процеси їхньої конденсації дають в результаті дихлорсилільні структури ≡SiOSiCl₂OSiCl₂OSi≡.

Таким чином, у результаті розгляду особливостей перебігу реакцій в системі $\text{SiCl}_4\text{—H}_2\text{O}$ при стехіометричному співвідношенні компонентів запропоновано аргументовану схему хімічних перетворень у цій системі і на її основі дано пояснення закономірностей формування структури утворюваного кремнезему.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены особенности химических превращений в системе $\text{SiCl}_4\text{—H}_2\text{O}$ при стехиометрическом соотношении компонентов (по суммарному уравнению $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$). Показано, что наряду с конденсацией силанольных групп, образующихся в результате гидролиза связей Si—Cl, важным каналом генерации силоксановых структур SiOSi является взаимодействие групп $\equiv\text{SiOH}$ и $\equiv\text{SiCl}$. В условиях возрастающего дефицита воды этот процесс способствует формированию плотных кремнеземных частиц.

SUMMARY. The specific peculiarities for $\text{SiCl}_4\text{—H}_2\text{O}$ transformations under stoichiometric proportions (via reaction $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$) were discussed. It was shown that on the level with silanole groups condensation (which form under

Si—Cl bond hydrolysis), a formation of siloxane groups by $\equiv\text{SiOH}$ and $\equiv\text{SiCl}$ reactions is a significant reaction channel. The process favors the formation of dense silica particles the local shortfall of water increases.

1. Айлер Р. Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982. -Ч. 1,2.
2. Шабанова Н. А. // Коллоид. журн. -1996. -58, № 1. -С. 115—122.
3. Андрияков К. А. Кремнийорганические соединения. -М.: Госхимиздат, 1955.
4. Миронюк І. Ф. // Укр. хім журн. -2000. -66, № 3. -С. 19—22.
5. Соммер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнеорганических соединений. -М.: Мир, 1966.
6. Чуйко А. А., Горлов Ю. И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -Киев: Наук. думка, 1992.
7. Тертых В. А., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
8. Стрелко В. В. // Адсорбция и адсорбенты. -1974. -Вып. 2. -С. 65—76.
9. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. -М.: Мир, 1968.
10. Тертых В. А., Мащенко В. М., Павлов В. В. и др. // Физ.-хим. механика и люфилльность дисперсных систем. -1973. -Вып. 4. -С. 37—43.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшла 15.11.99

УДК 541.183

В. М. Богатырев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИХЛОРИДОВ ФОСФОРА С ПОВЕРХНОСТЬЮ КРЕМНЕЗЕМА В ПРИСУТСТВИИ ТРИЭТИЛАМИНА

Методом ИК-спектроскопии рассмотрено взаимодействие паров трихлорида и оксихлорида фосфора с поверхностью пирогенного кремнезема в присутствии триэтиламина. Показано, что предварительная адсорбция триэтиламина способствует хемосорбции хлоридов фосфора при комнатной температуре.

Реакции между силанольными группами поверхности SiO_2 и трихлоридом или оксихлоридом фосфора с образованием связей Si—O—P достаточно подробно описаны в литературе [1—4]. Такие процессы, соответственно классификации гетеролитических реакций с участием поверхности дисперсных кремнеземов, относятся к реакциям электрофильного замещения водорода в группах Si—OH [5]. На примере триметилхлорсилана и триэтиламина (ТЭА) было установлено и подробно изучено каталитическое влияние электронодонорных молекул на течение этих реакций [6, 7]. Хемосорбция хлорсилана в присутствии ТЭА эффективно протекает уже при комнатной температуре.

Представляло интерес рассмотреть влияние ТЭА на взаимодействие поверхностных силано-

лов с хлоридами других элементов, в частности с трихлоридами фосфора.

В работе использовали пирогенный кремнезем марки А-300, а также свежеперегранные триэтиламин, трихлорид и оксихлорид фосфора. ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрометре "UR-20" используя стандартное вакуумное оборудование, оснащенное спектральной ячейкой из оптического кварца. Реакции с PCl_3 и POCl_3 исследовали по единой схеме. Прессованные пластинки кремнезема массой $\approx 15 \text{ мг/см}^2$ подготавливали на воздухе 2 ч при 250°C . Высушенный кремнезем выдерживали в закрытом сосуде над триэтиламином в течение 15—20 мин. Затем помещали в спектральную кювету и вакуумировали для удаления избытка адсорбированного ТЭА. Последующую адсорбцию паров хлоридов фосфора осуществляли при относительном давле-

© В. М. Богатырев, 2000