Симоненко Елизавета Петровна. Синтез и строение координационно насыщенных алкоксоацетилацетонатов циркония и титана-прекурсоров для CVD и золь-гель техники : Дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01, 02.00.04 : Москва, 2004 188 c. РГБ ОД, 61:04-2/753

Московская Государственная Академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова

На правах рукописи

Симоненко Елизавета Петровна

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННО НАСЫЩЕННЫХ

АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА -

ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ CVD И ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНИКИ

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия 02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., проф. В.Г. Севастьянов д.х.н. Ю.С. Ежов

Москва - 2004

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание 2

Список сокращений 4

Введение 5

1. Литературный обзор 12

1.1. Прекурсоры для получения материалов методом золь-гель и

С VD-техники 12

1.1.1. Статистический анализ литературы по типам

прекурсоров для золь-гель и С VD-техники 14

1.1.2. Соединения, являющиеся перспективными

прекурсорами для золь-гель техники 21

1.1.3. Соединения, являющиеся перспективными

прекурсорами для MOCVD-процесса 24

1.2. Методы исследования строения веществ, используемые в

представленной работе 26

1.2.1. Метод газовой электронографии 26

1.2.2. Рентгеноструктурный анализ 32

1.2.3. Исследование строения молекул методами

компьютерной химии 33

1.3. Термохимические данные о титан- и цирконийсодержащих

металлоорганических прекурсорах 34

1.4. Использование структурно-термохимического подхода в

рамках направленного синтеза прекурсоров для CVD- и золь- гель техники — постановка задачи 35

1.4.1. Структурно-термохимический подход 35

1.4.2. Постановка задачи 40

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 42

2.1. Получение высокотемпературных композиционных

материалов с использованием золь-гель техники 42

2.1.1. Получение композитов, допированных

высокодисперсными частицами диборида титана, методом золь-гель техники и высокотемпературного синтеза 43

2.1.2. Получение карбидокремниевой матрицы для

композиционного материала C/SiC с использованием методов золь-гель техники и высокотемпературного синтеза 52

2.2. Синтез, исследование строения и парообразования координационных соединений - перспективных прекурсоров

для CVD 61

2.2.1. Синтез и исследование строения перспективных

прекурсоров для CVD-техники 61

з

с

w-lr

і •

j. 2.2.1.1. Направленный синтез и исследование строения

' смешаннолигандного координационного соединения

бис( 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропоксо)-бис((2,4-пентан-

дионато)циркония(ІУ) [^(СзНуОгМССРзХСНОХ] 62

2.2.1.2. Синтез и исследование особенностей строения смешаннолигандных краунсодержащих р-дикетонатов стронция [Sr(15C5)(C5H02F6)2] и бария

[Ba(18C6XC5H02F6)2] 98

2.2.2. Анализ процесса парообразования прекурсоров для

CVD 108

2.2.2.1. Анализ парообразования модельных

титансодержащих соединений

[ТІ((0СН2СН2^СНз)(0С(СНз)2С(СНз)20)]2 и

[Ti((0CH2CH2)2NCH3)(0C(C2H5)2C(C2H5)20)]2 110

2.2.2.2. Анализ процесса парообразования соединения [Zr(C5H702)2((CF3)2CH0)2], термодинамический анализ возможности протекания реакций гидролиза соединения

в газовой фазе 123

2.2.2.3. Анализ процесса парообразования соединений

[Sr( 15C5)(C5H02F6)2] и [Ba(18C6XC5H02F6)2] 140

vv Выводы 146

Список литературы 148

Приложения 170

Приложение А. Кривые пространственного экранирования атомов... 170

Приложение Б. ИК-спектры соединений 179

Приложение В. Термограммы соединений 183

Приложение Г. Элементный анализ остатка после прокаливания

[Zr(C5H702)2((CF3)2CH0)2] 185

Приложение Д. Основная структурная информация по соединению cis-[Ba(18-crown-6XC5H02F6)] 186

**ВЫВОДЫ**

1. **Осуществлен направленный выбор и синтез комплексных соединений, имеющих молекулярное строение, заданную степень координационного насыщения и прогнозируемые свойства (гидролитическую активность или летучесть) элементов IV группы (кремний, титан, цирконий) и НА группы (стронций, барий) - перспективных прекурсоров для получения простых и сложных оксидов металлов методами CVD и золь-гель техники. Изучено строение синтезированных соединений в связи с практически важными свойствами.**
2. **Выбраны исходные реагенты для получения допированных диборидом титана или карбидом кремния материалов с использованием золь-гель техники; проведено также совместное осаждение гидроксоформ титана и бора. Осуществлен высокотемпературный синтез композиционных материалов в условиях, определенных на основании термодинамического анализа систем с использованием ресурсов комплекса ИВТАНТЕРМО.**
3. **Синтезировано соединение [Zr(C5H702)2((CF3)2CH0)2] из [Zr(CsH702)4] по**

**\**

**разработанной оригинальной методике направленного синтеза смешаннолигандных соединений типа алкоксо-р-дикетонатов; предварительно обоснован выбор алкоксо-группы для замещения 0- дикетонатной группы. Усовершенствованы известные методики синтеза гомолигандных 2,4-пентандионатов и алкоксидов.**

1. **Исследовано строение молекулы лигандообразующего соединения 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанола, а также синтезированных веществ [Zr(C5H702)2((CF3)2CHO)2] и [Zr(OCH(CF3)2)4] методом газовой электронографии с привлечением данных расчетных методов и ИК- спектроскопии. Рассчитаны термодинамические функции соединений в интервале 300-1000 К. Оценены значения их энтальпий образования AfH°(298.15) методом аддитивных вкладов и изодесмических реакций.**
2. **Синтезированы летучие координационные соединения [Bal8C6(C5H02F6)2] и [Sr 15C5(C5H02F6)2] по новой методике из водно-спиртовых растворов неорганических солей (нитратов, хлоридов).**
3. **Проанализирован процесс парообразования синтезированных**

**[Zr(C5H702)2((CF3)2CH0)2], [Bal8C6(C5H02F6)2], [Srl5C5(C5H02F6)2] и**

**модельных соединений [Ті(((Х'1І2СН2^СІІзХ0ЦСНз)2С(СНз)>0)]2 и [Ti((0CH2CH2)2NCH3)(0C(C2H5)2C(C2H5)20)]2 с использованием методов структурно-термохимического подхода.**