

ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДА И КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

*О.Г. Рыжова, начальник сектора, *А.А. Григорьев, младший научный сотрудник, *П.А. Стороженко, генеральный директор,
*А.Н. Поливанов, заместитель директора, *С.В. Жукова, младший научный сотрудник, *Т.И. Шулятьева, старший научный сотрудник,
**И.А. Тимофеев, начальник сектора, **Е.А. Богачев, начальник отделения

*ФГУП ГНИИХТЭОС

**ОАО «Композит», г. Королев Московской обл.

e-mail: alex.grigorev@bk.ru

Три(*N*-метил)триметилциклотрисилазан (циклосилазан-1) и тетра(*N*-метил)тетраметилциклотетрасилазан (циклосилазан-2), являющиеся перспективными предкерамическими мономерами для получения окислительностойких материалов и формирования матриц композиционных материалов на основе нитрида, карбонитрида кремния методами химического осаждения из газовой фазы, были получены аминоллизом метилдихлорсилана, выделены и охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{29}Si и газофазной хроматографии. В результате проведенных исследований выявлены факторы, влияющие на направление реакции. В зависимости от природы растворителя реакция может быть направлена либо в сторону образования циклосилазана-1, либо циклосилазана-2. По своей эффективности, определенной как отношение циклосилазан-1/циклосилазан-2, растворители могут быть расположены в последовательности: бензин «Галоша» > бензин «Галоша» + диэтиловый эфир (ДЭ) > бензин «Нефрас» + ДЭ > метилхлорид + ДЭ > бензол.

Tris(N-methyl)trimethylcyclotrisilazane (cyclosilazane-1) and tetra(N-methyl)tetramethylcyclotetrasilazane (cyclosilazane-2), that are promising preceramic monomers for the production of oxygen-proof materials based on silicon carbonitride and nitride by CVD and CVI, were obtained through methylchlorosilane aminolysis, isolated and characterized by ^1H , ^{29}Si NMR and gas-liquid chromatography. The conducted research resulted in the identification of factors effecting the reaction direction. According to solvent nature the reaction may be directed either towards cyclosilazane-1 formation or cyclosilazane-2 formation. In terms of efficiency, that is defined as cyclosilazane-1 to cyclosilazane-2 ratio, the solvents may be arranged in the following sequence: rubber solvent > rubber solvent + DE (diethyl ether) > nefras + DE > dichloromethane + DE > benzene.

Ключевые слова: метилдихлорсилан, аминолиз, три(*N*-метил)триметилциклотрисилазан, тетра(*N*-метил)тетраметилциклотетрасилазан, нитрид кремния, карбонитрид кремния, CVD/CVI.

Key words: methylchlorosilane, aminolysis, tris(*N*-methyl)trimethylcyclotrisilazane, tetra(*N*-methyl)tetramethylcyclotetrasilazane, silicon nitride, silicon carbonitride, CVD/CVI.

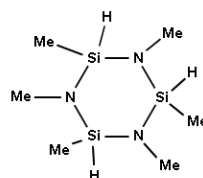
Повышенный интерес к нитридокремниевым материалам связан с их способностью лучше выдерживать термоциклические нагрузки и термоудар при сохранении равных механических свойств с карбидокремниевыми материалами.

Ранее нами было показано [1–3], что кремнийорганические соединения класса циклосилазанов, а именно три(*N*-метил)триметилциклотрисилазан (циклосилазан-1) и тетра(*N*-метил)тетраметилциклотетрасилазан (циклосилазан-2) являются перспективными предкерамическими мономерами для получения окислительностойких материалов и формирования матриц композиционных материалов на основе нитрида и карбонитрида кремния методами химического осаждения из газовой фазы (CVD/CVI).

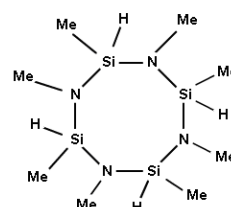
Выбранные соединения отвечают основным требованиям, предъявляемым к таким предкерамическим мономерам: соотношение азот–кремний 1 : 1, температура кипения не выше 100°C при 1 мм рт. ст., отсутствие примесей хлорид-ионов [4].

Несмотря на большое количество работ, посвященных синтезу органогидридциклосила-

занов, промышленного способа получения таких соединений до сих пор не существует. Поэтому исследование особенностей процесса и свойств полученных органогидридциклосилазанов представляет не только научный, но и практический интерес.



Циклосилазан 1

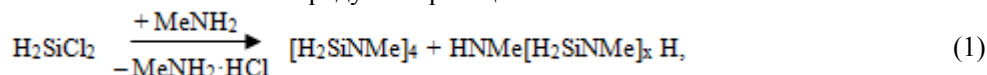


Циклосилазан 2

Циклосилазан-1 и циклосилазан-2 были получены по реакции аминолиза метилдихлорсилана (МДХС).

Проведенные ранее исследования показали, что единого мнения о механизме процесса до сих пор не существует. Так, в работе [5] было установлено, что при аминоллизе метилдихлорсилана в эфире в смеси присутствуют тример (28% мас.), тетрамер (54% мас.) и пентамер

(17% мас.), однако данных о выделении циклических соединений не приводится. В то же время авторы [6] считают, что при взаимодействии дихлорсилана с метиламином наряду с



где $x \sim 10$.

При изучении реакции МДХС с метиламином в бензоле авторами работы [7] были выделены среди продуктов реакции, наряду с $9\text{RHSiCl}_2 + 28\text{MeNH}_2 \rightarrow [\text{HMeNSiHR}]_2\text{NMe} + [\text{RHSiNMe}]_3 + [\text{RHSiNMe}]_4 + 18\text{MeNH}_2 \cdot \text{HCl}$ ↓
R = Me

Так как исследования этого процесса с целью уточнения его механизма и выявления факторов, влияющих на направление реакции, проводились достаточно давно, представляло интерес изучить этот процесс методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{29}Si , ИК-спектроскопии, газожидкостной хроматографии (ГЖХ), возможности которых за прошедшие годы существенно возросли.

Особенности процесса аминолита МДХС изучали в среде бензина «Галоша» при осуществлении контроля за составом реакционной смеси с помощью ГЖХ на основных стадиях процесса, а именно: стадия 1 – получение «фильтрата» после аминолита и стадия 2 – после отгонки растворителя от «фильтрата».

ГЖХ-анализ полученных реакционных смесей показал, что в хроматограммах наряду с пиками, соответствующими продуктам реакции, выделенными ранее [7], были зарегистрированы дополнительные пики, которые нами были отнесены к стереоизомерам [8] циклосилазан-1 и циклосилазан-2 (рис. 1).

В табл. 1 приведен состав реакционных смесей по данным ГЖХ на стадиях 1 и 2.

Приведенные в табл. 1 данные указывают на существование различий в составах реакционной смеси на стадиях 1 и 2. Так, после отгонки растворителя концентрация соединения (пик № 1) уменьшается в результате повышения сте-

циклосилазанами в результате раскрытия циклов образуются линейные органосилазаны в соответствии с ниже приведенной схемой реакции 1:

циклосилазаном-1 и циклосилазаном-2, бис(метиламинометилсилил)метиламин в соотношении 6 : 4 : 1 соответственно (реакция 2).

Характер изменений в составе реакционной смеси свидетельствует о преимущественном образовании на стадии 1 циклосилазан-2, которой при повышении температуры (стадия 2 – отгонка растворителя) превращается в циклосилазан-1. Циклотрисилазаны, по мнению авторов [9], термодинамически более устойчивы, в результате чего при повышении температуры высокомолекулярные циклосилазаны перегруппировываются в тримерные циклосилазаны.

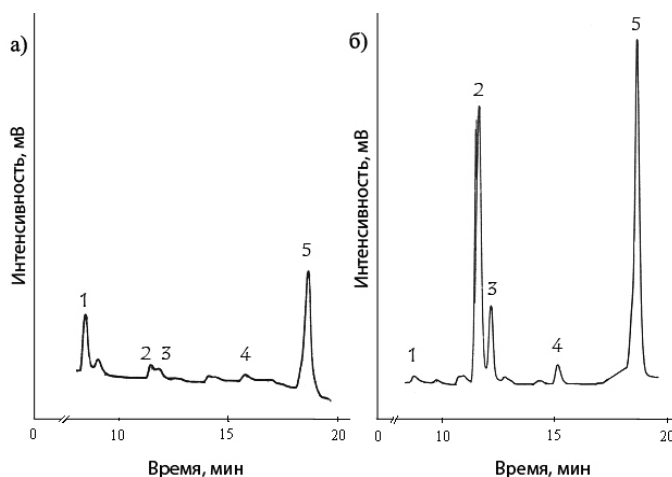


Рис. 1. ГЖХ-хроматограммы реакционных смесей: а – «фильтрат» после аминолита МДХС (стадия 1); б – после отгонки растворителя от «фильтрата» (стадия 2).

Таблица 1. Состав основных продуктов в реакционных смесях в бензине «Галоша» по данным ГЖХ (% мас.).

№ пика	Соединение	«Фильтрат» после аминолита МДХС (стадия 1)	После отгонки бензина «Галоша» (стадия 2)
1	$[\text{HMeNSiHMe}]_2\text{NMe}$	0.5	0.22
2	$[\text{HMeSiNMe}]_3$ <i>транс</i> -изомер	0.14	31.36
3	$[\text{HMeSiNMe}]_3$ <i>цис</i> -изомер	0.14	7.19
4	Побочный продукт	0.1	2.7
5	$[\text{HMeSiNMe}]_4$	1.26	18.79
Отношение циклосилазан-1/ циклосилазан-2		0.22	2.05

Таблица 2. Содержание циклосилазана-1 и циклосилазана-2 в реакционных смесях в различных растворителях по данным ГЖХ (% мас.).

	«Фильтрат» после аминол лиза МДХС (стадия 1)	После отгонки растворителя (стадия 2)
№ 1. Бензин «Нефрас» + ДЭ		
Циклосилазан-1	5.29	38.42
Циклосилазан-2	8.55	51.99
Отношение циклосилазан-1/ циклосилазан-2	0.62	0.738
№ 2. Метиленхлорид + ДЭ		
Циклосилазан-1	1.60	30.90
Циклосилазан-2	2.00	43.10
Отношение циклосилазан-1/ циклосилазан-2	0.80	0.717
№ 3. Бензин «Галоша» + ДЭ		
Циклосилазан-1	2.63	27.70
Циклосилазан-2	1.14	15.54
Отношение циклосилазан-1/ циклосилазан-2	2.3	1.78
№ 4. Бензол		
Циклосилазан-1	3.16	15.29
Циклосилазан-2	4.74	24.85
Отношение циклосилазан-1/ циклосилазан-2	0.67	0.615
№ 5. Бензин «Галоша»		
Циклосилазан-1	0.28	38.55
Циклосилазан-2	1.26	18.79
Отношение циклосилазан-1/ циклосилазан-2	0.22	2.05

Для выявления зависимости направления реакции аминоллиза МДХС, а, следовательно, и выхода циклосилазанов от природы растворителя были изучены методом ГЖХ реакционные смеси в следующих растворителях и их смесях с диэтиловым эфиром (ДЭ) (табл. 2):

- 1 – бензин «Нефрас» и ДЭ;
- 2 – метиленхлорид и ДЭ;
- 3 – бензин «Галоша» и ДЭ;
- 4 – бензол;
- 5 – бензин «Галоша».

Введение в реакционную смесь ДЭ связано с тем, что из-за плохой растворимости метиламина в метиленхлориде экзотермическая реакция аминоллиза МДХС проходила на поверхности, а не в объеме. Поэтому дальнейшие исследования проводили в смеси различных растворителей и ДЭ, в котором все реагенты и особенно метиламин хорошо растворяются. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что природа растворителя влияет на состав реакционной смеси на стадиях 1 и 2. Так, на стадии 1 реакция может быть направлена в зависимости от природы растворителя либо в сторону образования циклосилазана-1 (растворитель – бензин «Галоша» + ДЭ), либо в сторону обра-

зования циклосилазана-2 (растворитель – бензин «Галоша»). После отгонки растворителя (стадия 2) содержание циклосилазана-1 увеличивается в смеси растворителей № 1, № 3, № 5 и уменьшается в смеси № 2, № 4.

По своей эффективности, определенной как отношение циклосилазан-1/циклосилазан-2 (стадия 2), растворители могут быть расположены в последовательности: бензин «Галоша» > бензин «Галоша» + ДЭ > бензин «Нефрас» + ДЭ > метиленхлорид + ДЭ > бензол.

Полученные циклосилазаны-1 и -2 были выделены и охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{29}Si в дейтерохлороформе и дейтеробензоле. В спектрах ^1H -ЯМР как в дейтерохлороформе (рис. 2), так и в дейтеробензоле (рис. 3, 4) регистрируются сигналы всех групп протонов циклосилазана-1 и циклосилазана-2: CH_3HSi (δ 0.203–0.242 м.д.), HCH_3Si (δ 4.807–4.846 м.д.), CH_3N (δ 2.498–2.539 м.д.). На примере спектров ^1H -ЯМР циклосилазана-1 видно, что в отличие от дейтерохлороформа (рис. 2) дейтеробензол повышает информативность спектров, наложение сигналов фрагментов CH_3HSi и CH_3N *цис*- и *транс*-изомеров практически отсутствует (рис. 3).

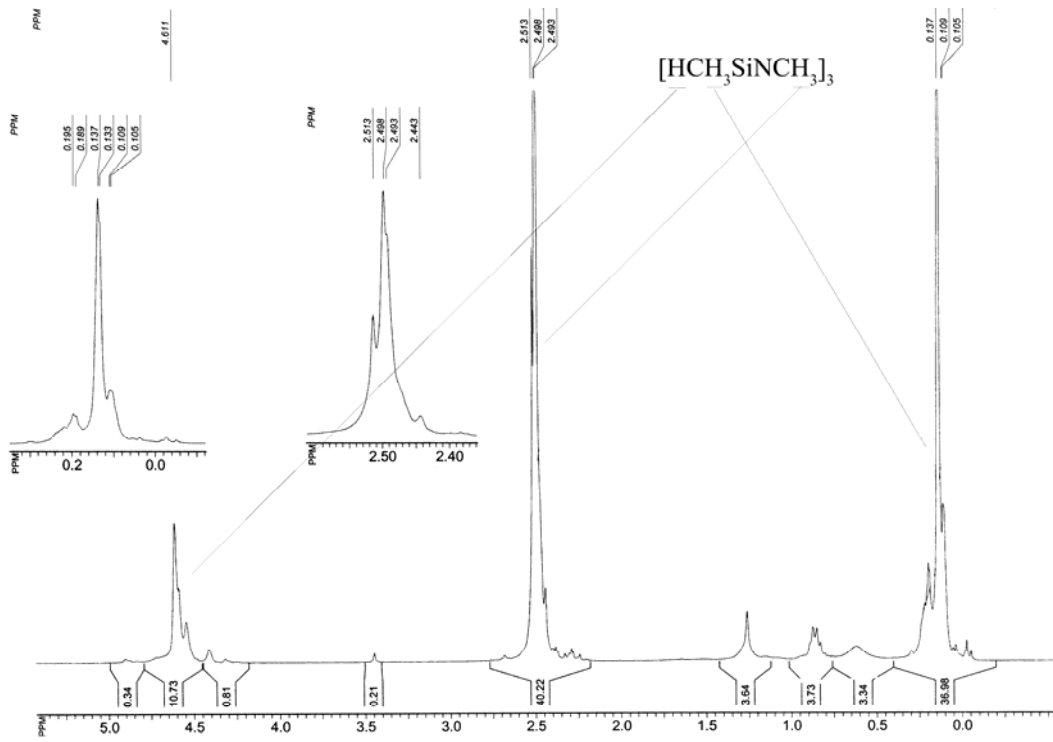


Рис. 2. Спектр ^1H -ЯМР циклосилазана-1 в дейтерохлороформе.

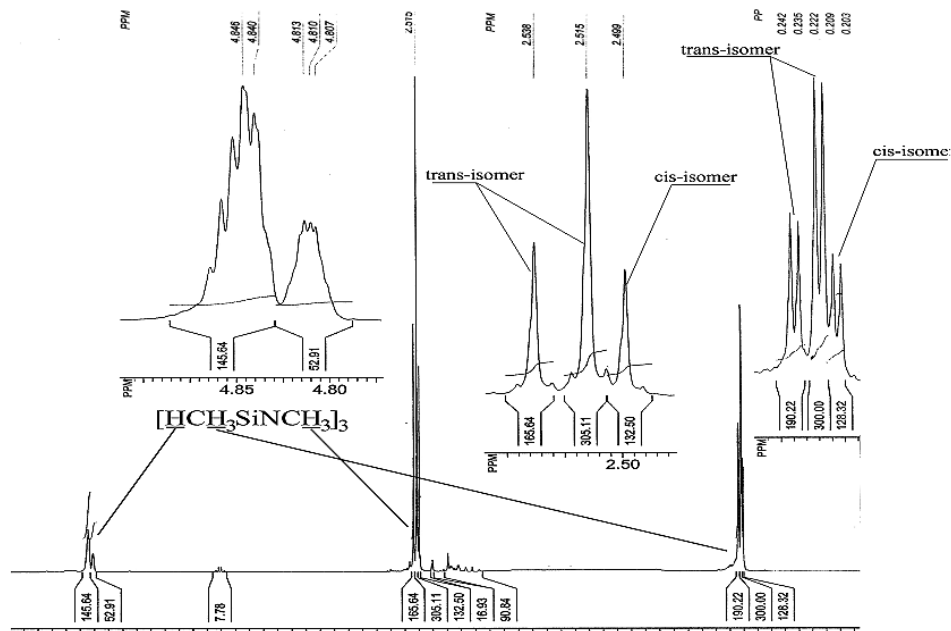
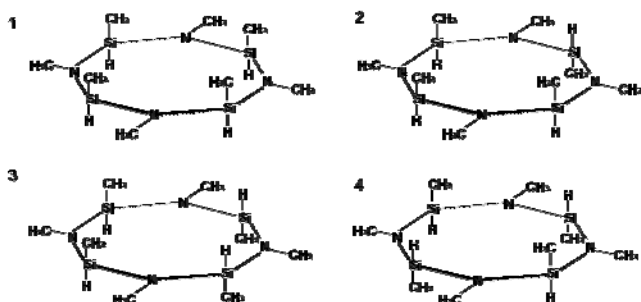
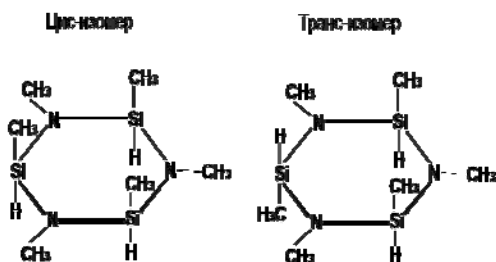


Рис. 3. Спектр ^1H -ЯМР циклосилазана-1 в дейтеробензоле.

По интегральным интенсивностям сигналов кремния в спектрах ^{29}Si -ЯМР циклосилазана-1 (рис. 5) было определено соотношение *транс*- и *цис*-стереоизомеров, равное 2.7 : 1. Для циклосилазана-2 в спектрах ^{29}Si -ЯМР (рис. 6)

зарегистрированы сигналы кремния 4-х стереоизомеров. Соотношения стереоизомеров 1:2:3:4, определенные по данным спектров ^{29}Si -ЯМР, составляют 1:2.34:2.55:1.95 соответственно:



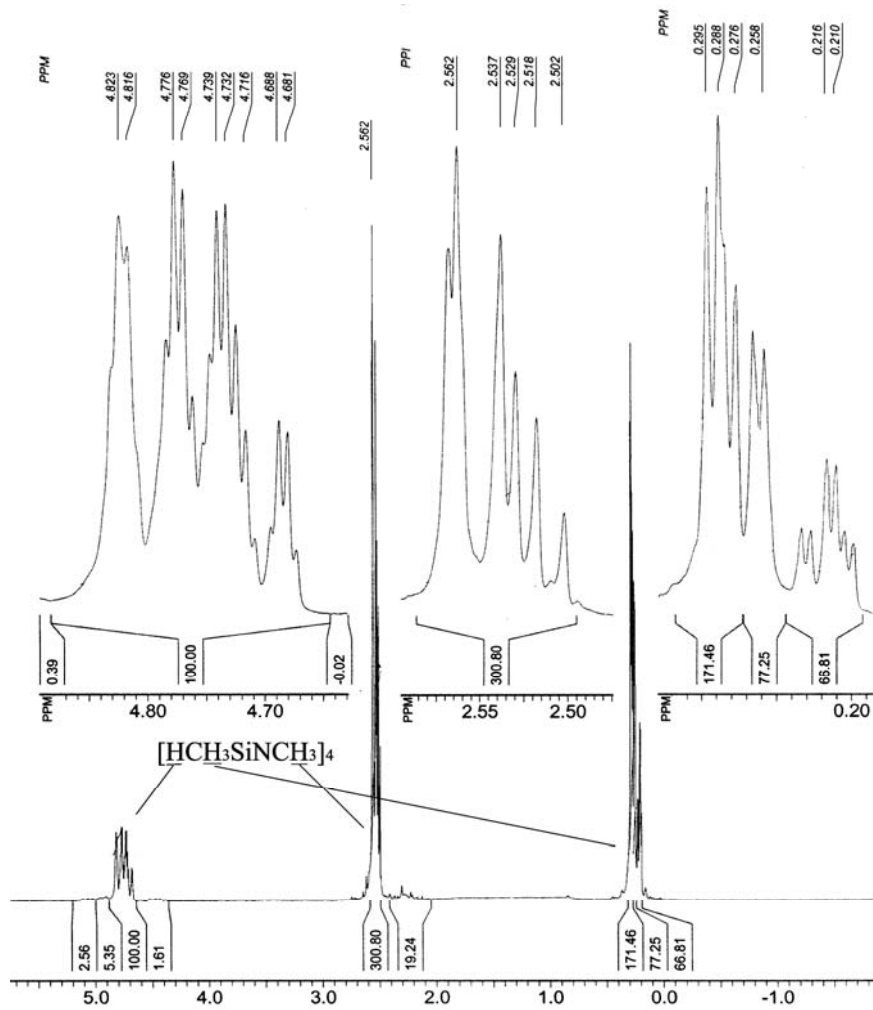


Рис. 4. Спектр ^1H -ЯМР циклосилазана-2 в дейтеробензоле.

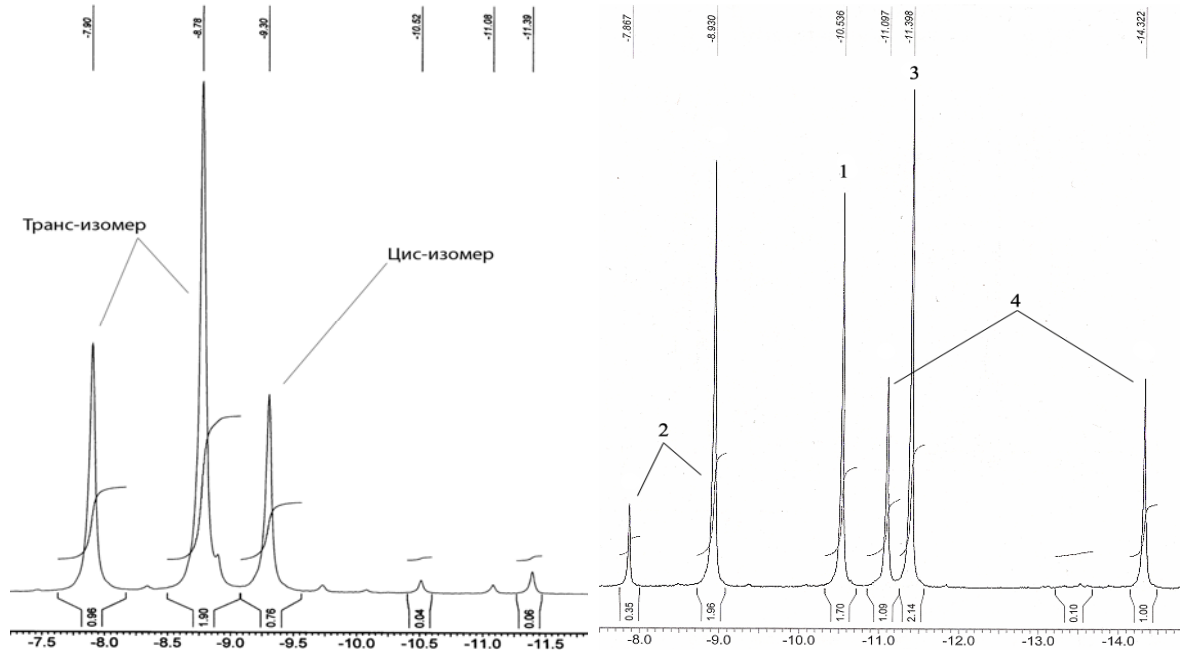


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{29}Si циклосилазана-1 в дейтеробензоле.

Рис. 6. Спектр ЯМР ^{29}Si циклосилазана-2 в дейтеробензоле.

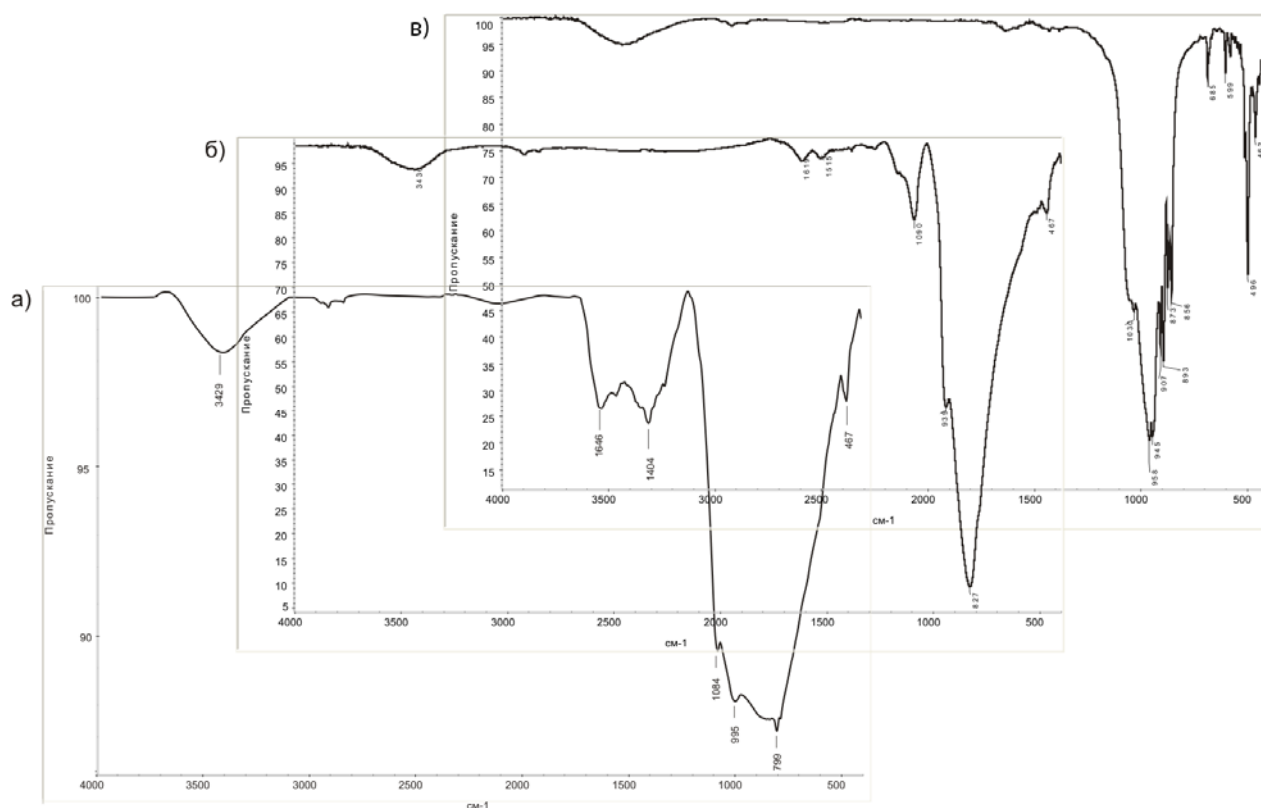


Рис. 7. ИК-спектры: порошок керамики, полученной пиролизом циклосилазана-1 в камере нанесения покрытия методом CVD/CVI (а); контрольный образец карбида кремния (б); контрольный образец нитрида кремния (в).

На примере циклосилазана-1 была показана возможность образования после пиролиза нитридокремниевой керамики методом химического осаждения из газовой фазы.

Для этого порошок керамики, полученный пиролизом циклосилазана-1 одновременно с нанесением покрытий методом CVD/CVI в вакууме при температуре 550–850°C, был исследован методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр порошка керамики (рис. 7а) был сопоставлен со спектрами контрольных образцов карбида (рис. 7б) и нитрида кремния (рис. 7в). Наличие в ИК-спектре (рис. 7а) интенсивной широкой полосы поглощения в области 700–1200 см⁻¹ позволяет сделать вывод о том, что состав керамического покрытия может включать как нитрид, так и карбид кремния, так как их области полос поглощения перекрываются.

Таким образом, исследование процесса аминолиза метилдихлорсилана показало, что в зависимости от природы растворителя реакция может быть направлена либо в сторону образования циклосилазана-1, либо циклосилазана-2, которые являются перспективными предкерамическими мономерами для получения нитридокремниевой керамики методами химического осаждения из газовой фазы (CVD/CVI).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР исследуемых образцов в дейтеробензоле регистрировали на приборе Bruker

AM-360 с рабочей частотой 360 МГц при T=303 К. Химические сдвиги приведены относительно сигнала остаточных протонов дейтеробензола в пересчете на тетраметилсилан.

ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре «Specord» M-80.

Хроматограммы получали на хроматографе «Цвет-500» (сорбент – жидкая фаза 15% ПМС-20000 + твердый носитель хроматон NAW-MCS). Газ-носитель гелий. Длина колонки 2 м диаметром 3 мм. Режим – программирование температуры термостата колонок T_{нач.} = 50°C, скорость нагрева 8°C/мин, T_{конеч.} = 280°C.

Три(N-метил)триметилциклотрисилазан и тетра(N-метил)тетраметилциклотетрасилазан получали по методике, приведенной в работе [7]:

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и барботажной трубкой для ввода амина, загружали 165 г метилдихлорсилана и 400 мл растворителя. Через полученный раствор пропускали газообразный метиламин со скоростью 1–1.5 л/мин. Температуру в колбе поддерживали в пределах 15–20°C охлаждением в бане со льдом. После введения расчетного количества метиламина реакционную массу отфильтровывали от осадка хлоргидрата метиламина (стадия 1). От полученного «фильтрата» отгоняли растворитель (стадия 2). Затем проводили выделение продуктов на ректификационной колонне.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ryzhova O.G., Polivanov A.N., Timofeev I.A. Process for new composite material based on silicon nitride with high resistance to thermal-cycle load and thermal shock // Abstr. of the 4th Eur. Organosilicon Days. – Bath, September 9–11, 2007. P-44. P. 204.
2. Ryzhova O.G., Polivanov A.N., Storozhenko P.A., Timofeev I.A. Precursors of silazanes class and methods of composites manufacture based on silicon nitride, silicon carbonitride // Abstr. of the 15th Int. Symp. on Organosilicon Chemistry. – Jeju, Korea, August 1–6, 2008. P159. P. 191.
3. Рыжова О.Г., Григорьев А.А., Стороженко П.А., Поливанов А.Н., Жукова С.В. Исследование метилциклосилазанов методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si , ^1H // Сб. тезисов докладов III молодежной научно-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии-2009». – Москва, 13–14 ноября 2009. С. 12.
4. Ryzhova O.G., Pankov K.A., Storozhenko P.A., Polivanov A.N., Timofeev I.A., Bogachev E.A. Pre-ceramic monomers for coating on the basis of silicon nitride, produced by CVD method // Abstr. of the 5th Eur. Organosilicon Days. – Vienna, September 2009. P. 184.
5. Yu Ga-Er., Parrick J., Edirisinghe M., Ralph B. Synthesis of silicon oxynitride from a polymeric precursor // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 1680–1685.
6. Seyferth D., Wiseman G. H. Polysilazane routes to silicon nitride // Polym. Prepr. 1984. V. 25. P. 10–12.
7. Семенова Е.А., Жинкин Д.Я., Андрианов К.А. Реакция диалкилдихлорсиланов и алкилдихлорсиланов с метиламином // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1962. № 10. С. 2036–2039.
8. Потапов В.М. Стереохимия: учебн. пособие для вузов / 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. 464 с.
9. Жинкин Д.Я., Семенова Е.А., Соболевский М.В., Андрианов К.А. Превращение алкилцикло-силазанов при повышенных температурах // Элементоорган. соед. 1963. № 12. С. 16–17.