

УДК 541.547.1'13

УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ ИХ СИНТЕЗА И РАСПАДА

Домрачев Г. А., Захаров Л. Н., Шевелев Ю. А.

Рассмотрены различные аспекты устойчивости металлоганических соединений, исходя из понятия устойчивости и структуры материальных систем. Обсуждены энергетические и пространственные факторы устойчивости. Библиография — 127 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1260
II. Квантовохимическая устойчивость	1262
III. Термодинамическая устойчивость	1270
IV. Кинетическая устойчивость	1276
V. Устойчивость металлоганических соединений в неравновесных условиях	1281

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема устойчивости металлоганических соединений (МОС) возникла на заре развития металлоганической химии как частная проблема в области синтеза МОС непереходных [1] и переходных [2] металлов. С непереходными металлами и неметаллами было получено большое число термически устойчивых элементоорганических соединений. Что касается переходных металлов, то лишь в работах по синтезу поликарильных производных хрома [3], а также Mo [4] и W [5] были получены устойчивые соединения. Однако, по-видимому, из-за трудоемкости синтеза, работ по дальнейшему изучению этих соединений не было до 1954—55 гг. В эти годы вновь были получены полифенилхромовые соединения и исследован их восстановительный распад, причем подтверждилась их сэндвич-структура [6].

В 40—50-х годах на основании обобщений Несмиянова [7], Коттона [2], Джонса [8] сложилось мнение о неустойчивости и нелетучести полных алкильных МОС элементов *d*- и *f*-рядов (правило Менделесева — Гроссе — Несмиянова). С момента открытия [9] бис-цикlopентадиениилжелеза Cr_2Fe , имеющего сэндвич-структуру и обладающего ароматическим характером и высокой устойчивостью (термической, окислительной и др.), проблема устойчивости МОС, особенно переходных металлов, получила новое развитие. Были синтезированы устойчивые и летучие МОС переходных металлов с многоцентровыми связями, так называемые полигалто-(η^n)-производные π-электронных лигантов и металлов.

Примерно в это же время появилась концепция Чатта [10] об устойчивости МОС переходных металлов, содержащих двухцентровую двухэлектронную σ-связь с алкильным или арильным лигандом и имеющих электронную оболочку следующего по таблице Менделеева инертного газа, достроенную за счет электронов донорных лигандов (фосфины и т. п.). Эти взгляды были подтверждены серией экспериментальных работ по получению σ-производных платины, палладия и других металлов [11]. Несколько позднее, после работ Циглера — Натта по катализу полимеризации олефинов [12], появились экспериментальные работы по синтезу алкильных (метильных, этильных и др.) соединений переходных металлов (титана, хрома, марганца и др. [11]). Низкую термическую устойчивость этих соединений разные исследователи объясняли либо термодинамической, либо кинетической неустойчивостью.

Исследуя проблему кинетической стабилизации σ -производных переходных металлов, Уилкинсон [13] и Лаплерт с сотр. [14] достигли значительных успехов в получении термически устойчивых МОС, используя объемистые пространственно затрудненные алкильные радикалы, не содержащие в β -положении С—Н-связей (для предотвращения олефиново-гидридного распада МОС).

Проблема устойчивости МОС непереходных металлов не вставала так остро, как для переходных металлов, за исключением вопроса об устойчивости экстравалентных соединений, таких как пентаковалентные производные элементов Va группы, и вопроса о возможности олефиново-гидридного распада МОС, например алюминия.

К одним из первых работ по определению устойчивости МОС непереходных металлов не по принципиальной возможности синтеза, а по направлениям и легкости распада МОС, можно отнести работы по радикальному распаду в вакууме алкилов свинца, олова и других металлов [15], по фотораспаду в газовой фазе алкилов свинца, ртути и других металлов [16], и исследования термических реакций алкильных и фенильных соединений ртути, свинца, олова в конденсированной фазе под давлением водорода, в присутствии и в отсутствие катализаторов, проведенные Разуваевым [17]. Впоследствии эти исследования были перенесены на термические и фотохимические реакции МОС непереходных металлов в растворе [18], причем целью работ стало доказать образование и участие в реакциях свободных радикалов [19].

В последние годы проблема устойчивости МОС по отношению к различным процессам распада вновь в связи с применением МОС на практике — для получения при их распаде неорганических покрытий и материалов [20, 21], для получения из МОС газообразных металлов в качестве активного вещества газовых лазеров [22, 23], а также в связи с широкими возможностями новых методов синтеза МОС (прямой синтез МОС соконденсацией паров металлов с органическими соединениями [24, 25], электрохимический синтез МОС [26], радиационнохимические синтезы МОС [27], плазмохимический синтез [28] и распад [29] МОС в газовой фазе). Применение этих методов часто осложняется неустойчивостью МОС в условиях синтеза или применения, в связи с чем возникает необходимость определения устойчивости МОС в различных процессах и условиях.

В химической литературе отсутствует единый комплексный подход к проблеме устойчивости МОС, а лишь частично обсуждаются термодинамический или кинетический аспекты, в отрыве от них рассматривается квантовохимический аспект устойчивости МОС и практически отсутствуют работы по устойчивости МОС в реальных неравновесных условиях, при наличии потоков массы и энергии. Цель настоящего обзора — с единных позиций критически рассмотреть понятие устойчивости изолированной молекулы МОС, а также систем, включающих МОС и продукты их распада в различных агрегатных состояниях, энергетический и пространственный факторы устойчивости МОС и проявления их в различных условиях. Рассматриваются различные аспекты устойчивости МОС в процессах синтеза-распада МОС, протекающих в условиях: термических реакций с участием незаряженных (нейтральных) частиц МОС и продуктов распада; электронного удара или действия электрического тока с участием заряженных (ионизированных) частиц; действия электромагнитного излучения различной энергии и интенсивности (в том числе лазерного излучения).

1. Понятие устойчивости МОС

Понятие устойчивости состояния материальной системы во времени и пространстве является фундаментальным. Сущность этого понятия для системы атомов или молекул, имеющих определенный порядок в пространстве, составляет способность системы находиться под действием внутренних и внешних сил в равновесии, соответствующем опреде-

ленному уровню энергии, и возвращаться в состояние равновесия после какого-либо возмущения. Устойчивость системы по отношению к различным возмущениям практически всегда различна и зависит от природы и характера возмущений. Когда последний не конкретизируется, подразумевается устойчивость системы по отношению к любым возмущениям.

Совокупность устойчивых связей системы атомов или молекул, обеспечивающих целостность и тождественность системы самой себе в пространстве и во времени, составляет понятие структуры системы. Отсюда устойчивость структуры системы является характеристикой устойчивости всей системы в целом.

Устойчивость структуры МОС определяется двумя факторами — энергетическим и пространственным. Состояние системы, например, молекулы МОС, описывается решением уравнения Шредингера, в котором равноправную роль играют собственные значения энергии (энергетический фактор) и координатно-временные собственные волновые функции (пространственный фактор). Собственные значения энергии и пространственная локализация-делокализация волновых функций молекулы могут помочь объяснить энергетическую и пространственную специфику устойчивости МОС (для стационарных, не зависящих от времени решений). В соответствии с этим при анализе устойчивости МОС целесообразно провести последовательное рассмотрение энергетического и пространственного факторов устойчивости МОС по отношению к различным типам возмущений системы, или к различным типам реакций синтеза и распада МОС, в частности, связь структуры МОС (строение молекул, структура конденсированного состояния) с устойчивостью, влияние ее на механизм реакций.

Можно выделить четыре общих аспекта рассмотрения устойчивости МОС, охватывающие молекулярное и электронное строение МОС, все возможные агрегатные состояния МОС, их динамику и взаимодействие с потоками (энергии, массы): 1) устойчивость изолированной молекулы МОС (квантовохимическая устойчивость); 2) устойчивость систем, включающих МОС и продукты распада в определенных агрегатных состояниях, в состоянии равновесия (термодинамическая устойчивость); 3) динамическая устойчивость термодинамически обратимых систем, включающих МОС и продукты их распада в определенных агрегатных состояниях в состоянии равновесия и вблизи от него, скорости приближения системы к равновесию (кинетическая устойчивость); 4) динамическая устойчивость термодинамически необратимых систем, состоящих из МОС и продуктов распада в определенных агрегатных состояниях при наличии потоков массы и энергии вблизи и вдали от термодинамического равновесия (образование и устойчивость диссипативных структур, макрокинетический аспект).

Первые два аспекта относятся к описанию систем, имеющих не зависящую от времени пространственную структуру, тогда как вторые два характеризуют устойчивость систем с зависящей от времени пространственно-временной структурой.

II. КВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Рассмотрим квантовохимическую устойчивость МОС, сосредоточив внимание вначале на энергетическом (устойчивость электронной структуры молекулы МОС), затем на пространственном (устойчивость молекулярной структуры МОС) факторах, а также на описании возможных состояний МОС с помощью поверхностей потенциальной энергии, включающем в себя оба фактора. В заключение обсудим основные типы возможных возмущений молекулы МОС, определяющих ее устойчивость.

Главным критерием возможности существования изолированной молекулы МОС (в вакууме) является квантовохимическая устойчивость. Квантовохимическая оценка устойчивости молекулы МОС предполагает рассмотрение устойчивости электронной оболочки (электронной кон-

фигурации, структуры) молекулы по сравнению с устойчивостью электронных оболочек изолированных молекул (частиц) продуктов распада, взятых в валентных состояниях. В целом квантовохимическая устойчивость МОС определяется [30], во-первых, электронной конфигурацией (структурой) молекулы МОС, т. е. распределением электронов по связывающим, несвязывающим и разрыхляющим МО; во-вторых, энергией связи электрона на каждой из МО, т. с. величиной понижения энергии связывающей МО по сравнению с энергией составляющих ее орбиталей изолированных фрагментов; в-третьих, невалентными взаимодействиями (обычно отталкиванием), которые характеризуют пространственные затруднения в молекуле и определяют пространственную структуру молекулы МОС.

Существует ряд теоретических и эмпирических критериев устойчивости электронных оболочек и молекул МОС, характеризующих их квантовохимическую устойчивость. Для большинства ионов элементов периодической системы, карбонилов металлов, МОС непереходных и переходных металлов существует правило устойчивости замкнутой электронной оболочки. Для соединений, имеющих центральный атом элемента, наиболее устойчивой (замкнутой) электронной оболочкой является оболочка, которая за счет электронов всех лигандов, участвующих в связях с элементом, достигает электронной структуры оболочки следующего по таблице Менделеева инертного газа (распространение правил Сиджвики [31] для ионов). Наиболее устойчивые соединения образуются именно в соответствии с «правилом инертного газа» (например, ферроцен, дibenзолхром, практически все карбонилиы переходных металлов, а особенно, смешанные циклопентадиенил- или арен-карбонилиы металлов и т. д.), хотя имеются многочисленные исключения из этого правила. Правило инертного газа является суммарным следствием правил Хунда [32] об устойчивости пустой, наполовину и целиком заполненных подоболочек (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-оболочки).

В органических комплексах металлов и в молекулах МОС этот критерий устойчивости приводит к стабилизации как низкоспиновых, так и высокоспиновых состояний, например, в $(C_5H_5)_2Mn$ энергетически выгоднее стабилизация с максимальным спином (пять неспаренных электронов), тогда как в ферроцене, так же как и в изоэлектронном манганоцену катионе феррицения, наблюдается стабилизация электронной конфигурации с минимально возможным спином.

Частным случаем проявления суммарного эффекта стабилизации электронной структуры производных непереходных элементов является правило октета (s^2p^6 -электронная конфигурация) [30].

К одной из первых формулировок правил устойчивости МОС относится указание Д. И. Менделеева, содержащееся в ранних изданиях «Основ химии» (до восьмого) [33], о том, что только элементы нечетных рядов способны давать металлогорганические соединения, причем если элемент образует водородное соединение EH_x , то он образует и металлогорганические соединения ER_x . Гроссе [34] считал, что только те элементы дают типичные алкильные соединения, у которых валентные электроны расположены на уровнях с одним и тем же главным квантовым числом, т. е. непереходные элементы.

На основании обобщения большого экспериментального материала Несмеянов [7] сформулировал следующее правило: «Алкильные группы сколько-нибудь прочно связываются с элементом лишь за счет *s*-валентных уровней. При этом наличие у атомов хотя бы и неиспользованных *d*- или *f*-валентных электронов резко ослабляет прочность получаемых алкильных производных, делает их нетипичными, нелетучими... или вовсе лишает их возможности существовать». В своих обобщениях [7, 35] Несмеянов обсуждал термическую неустойчивость и устойчивость МОС, которую оценивал либо по возможности существования соединений при комнатной температуре, либо по температуре разложения.

Правило Менделеева — Гроссе — Несмеянова нашло теоретическое квантовохимическое обоснование в работах Джраффе [8]. По мнению

Джаффе, σ -связи М—С в случае переходных металлов менее прочны, чем у всех основных элементов, причем прочность этих связей увеличивается с увеличением s -характера гибридных углеродных орбиталей связанных с металлом радикала: sp^3 (алкилы) $< sp^2$ (арилы) $< sp$ (ацетилениды). В случае связывания арил-радикалов с переходными металлами возможна дополнительная стабилизация связи за счет образования π -связей, как донорно-акцепторных $Ag \rightarrow M$ типа $2p_n \rightarrow np_\pi$ и $2p_n \rightarrow (n-1)d_\pi$ (для переходных металлов) или $2p_n \rightarrow nd_\pi$ (для неперходных элементов), так и дативных $M \rightarrow Ag$ (за счет пар электронов d_π -орбиталей металла).

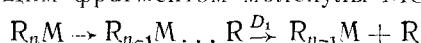
В экспериментальных работах Чатта и сотр. [10] по изучению устойчивости органических производных металлов VIII группы установлено, что МОС устойчиво по отношению к термической диссоциации, когда все связывающие MO заселены парами электронов, например, от фосфиновых, аминовых или карбонильных лигандов. В этом случае происходит стабилизация σ -связи углерод — переходный металл и возможно выделение устойчивых МОС, например $CH_3Mn(CO)_5$, $Alk_2Ni(PR_3)_2$ и т. п.

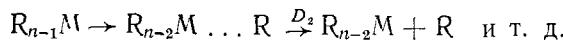
Приведенные правила устойчивости МОС касаются степени заселенности связывающих, несвязывающих и разрыхляющих MO. Если все связывающие MO заселены парами электронов, а несвязывающие MO, если такие имеются, не являются орбиталями π -системы, но представляют собой орбитали неподеленных электронных пар гетероатомов лигандов или орбитали несвязывающих по отношению к лигандам электронов атома металла, то такая электронная конфигурация (структура) МОС должна быть устойчива в квантовохимическом аспекте. (Аналогично правилу устойчивости ароматических систем Хюкеля.) Устойчивость электронной структуры МОС, выражаемая этими теоретическими и эмпирическими правилами, основана на том, что при образовании всей системы химических связей в молекуле между металлом и лигандами происходит суммарное понижение уровня энергии всех электронов в молекуле по сравнению с изолированными лигандами и атомом металла. Это понижение соответствует стабилизации электронной оболочки как за счет образования химических связей, так и за счет энергетической выгодности замкнутой электронной оболочки.

Методы ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) [36] позволяют экспериментально определять вертикальные и аднабатические потенциалы ионизации молекул и находить последовательность уровней энергии электронов, участвующих в связях M—C, C—C, C—H и др., а также несвязывающих электронов металлов, что дает полную информацию об энергетическом распределении электронов в МОС. На основании экспериментальных исследований моно- и полиядерных МОС неперходных и переходных металлов [37—39] установлен порядок энергетических уровней электронов в МОС, который в условиях применимости теоремы Купманса дает представление о последовательности расположения энергий одноподеленных молекулярных орбиталей [40], а когда теорема Купманса неприменима — последовательность энергий многоэлектронных уровней молекулы.

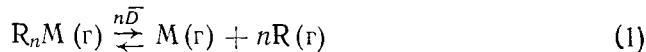
Обычно несвязывающие электроны металла занимают наиболее высоко расположенные из занятых MO, ниже располагаются MO, которые соответствуют электронам, участвующим в σ -связях металл — металл или в δ - и π -связях металл — лиганд, затем идут сильные связывающие MO, соответствующие σ -связям металл — лиганд (радикал), σ -связям в лигандах (C—C и C—H).

Если рассмотреть процесс ступенчатой диссоциации (распада) МОС, то каждую стадию реакции можно моделировать двухчастичным приближением, и аналогично двухатомным молекулам считать, что зависимость энергии от расстояния металл — лиганд описывается потенциальной кривой, подобной кривой Морзе. В этом случае можно говорить об энергии диссоциации определенных связей (D_1 , D_2 и т. д.), образованных металлом содержащим фрагментом молекулы МОС и лигандом:





Величины D_n определяются методами масс-спектрометрии или термохимии. Во многих случаях в качестве меры прочности связи металл — лиганд в МОС используют средние энергии диссоциации связей (\bar{D}), определяемые экспериментально для газофазного процесса полной диссоциации МОС [41—43]:



Для большинства исследованных металлов значения D_n или \bar{D} всегда значительно больше нуля и обычно составляют от 20 до 100 ккал/моль и выше [41—43]. Следовательно, процесс образования изолированных молекул МОС энергетически выгоден. Устойчивость же образующихся молекул зависит от устойчивости электронной структуры, приобретаемой металлом в МОС, и от устойчивости пространственной молекулярной структуры МОС.

Переходя к рассмотрению устойчивости молекулярной структуры МОС, отметим, что последняя зависит от пространственного распределения электронных плотностей химических связей, неподеленных электронных пар и невалентных взаимодействий между несвязанными друг с другом лигандами, т. е. от пространственного фактора. Когда невалентные взаимодействия не вызывают пространственных препятствий образованию молекулярной структуры, ее устойчивость определяется энергетической выгодностью соответствующего пространственного расположения электронной плотности и ядер атомов, обусловленной строением электронной оболочки МОС, атома металла и лигандов.

Если лиганды образуют химические связи с металлом за счет одной из своих sp^3 -, sp^2 - или sp -орбиталей, то электронная структура МОС не-переходных и переходных металлов представляет [44] совокупность двухэлектронных двухцентровых σ -связей, локализованных по одной на каждый лиганд. Число таких связей, их пространственное расположение и устойчивость МОС определяются строением электронной оболочки металла, числом валентных электронов и числом и типом вакантных атомных орбиталей (АО) металла. Для лигандов с sp^2 - и sp -валентными орбиталями дополнительно к σ -связям могут образовываться слабые или сильные π -связи [44], участвующие в $p_\pi-p_\pi$ - или $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействиях. Для нахождения наиболее устойчивых конфигураций молекул типа MR_n используется метод максимального перекрывания Полинга [45] и Маррела [46], успешно развитый авторами работ [47—49].

Органические лиганды, содержащие ненасыщенную π -электронную систему (η^n — лиганды: алкен, алкин, аллил, циклобутадиен, циклопентадиен и циклопентадиенил, бензол и др.), предоставляют широкие возможности для образования в молекулах МОС многоцентровых связей металл — лиганд. Многоцентровые двухэлектронные σ -, π - и δ -связи образуются обычно вдоль главной оси симметрии лиганда, и такие органические производные, в случае переходных металлов, имеют сэндвич-структуру [11].

Прочность связей полигапто-лигандов с атомами переходных металлов определяется общим числом образующихся двухэлектронных многоцентровых связей с данным лигандом и достигает максимального значения при образовании максимального числа возможных связей. При увеличении расстояния металл — лиганд прочность π - и, особенно, δ -связей быстро уменьшается, в отличие от более дальнодействующей σ -связи [50].

Связи полигапто-лигандов с такими непереходными металлами как кремний, германий, олово имеют природу, близкую к аналогичным связям с переходными металлами, т. е. также делокализованы по лиганду [51, 52], хотя в силу отсутствия в электронных оболочках этих металлов возможности образовывать многоцентровые π - и δ -связи они являются сравнительно слабыми σ -связями [51].

Устойчивость МОС, содержащих связи полигалто-лигандов с переходными металлами, часто поразительно высока. Особенно устойчивы соединения, в молекулах которых все связывающие MO заняты парами электронов (во многих случаях такое заполнение MO соответствует правилу инертного газа).

Пространственное распределение многоцентровых связей в молекуле МОС, аналогично двухцентровым σ -связям, зависит от электронной структуры металла, а также от наличия или отсутствия пространственных препятствий вследствие отталкивания несвязанных лигандов (результат действия последних — пространственная и энергетическая неэквивалентность лигандов и их связей с металлом, например, существование различного числа η^5 - и η^1 - C_5H_5 -лигандов в соединениях вида $(C_5H_5)_nM$ ($M=Ti, Zr, Hf$) [53] и др.).

В целом, делокализация электронов по многим центрам, приводящая к образованию многоцентровой связи переходный металл — лиганд, существенно увеличивает устойчивость МОС. К стабилизации лабильных связей металлов — углерод приводит также образование хелатного цикла за счет соседней (обычно в β -положении радикала или в орто-положении фенильного заместителя) донорной группы типа NR_2 , OR , PR_2 [54].

Следующий тип внутримолекулярных взаимодействий, влияющих на устойчивость молекул МОС — так называемые дополнительные взаимодействия, промежуточные между валентными (связывающими) и невалентными (отталкивающими) взаимодействиями [55]. Связывая атом металла с радикалом (лигандом) или лиганды друг с другом, эти взаимодействия повышают квантовохимическую устойчивость МОС, как, например, в случае $[(C_6F_5)_3Ge]_2Hg$ [56].

Как уже отмечалось, в образовании молекулярной структуры МОС и ее устойчивости важную роль играют невалентные взаимодействия — отталкивания между валентно несвязанными радикалами (лигандами), неподеленными парами электронов, ядрами атомов. Они могут значительно влиять на степень реализации связывающих и дополнительных взаимодействий вплоть до полного блокирования возможности образования связей. Невалентные взаимодействия в молекуле МОС приводят, с одной стороны, к пространственному экранированию атома металла (или группы атомов металлов в полиядерных МОС и кластерах металлов) радикалами (лигандами) (эта характеристика молекулы МОС будет использована в дальнейшем при рассмотрении устойчивости агрегатных состояний МОС), с другой стороны, такие взаимодействия могут привести к пространственным затруднениям образованию связей металл — лиганд. Первый эффект всегда увеличивает устойчивость агрегатных состояний МОС (см. ниже), второй понижает устойчивость молекулы МОС.

Влияние невалентных взаимодействий (стериических эффектов) на молекулярную структуру МОС и ее устойчивость отмечалось во многих работах (см., например, [13, 14]), однако систематических исследований этого вопроса мало (например, [57—60]).

Существует несколько способов количественных оценок объемности радикалов (лигандов), а тем самым и невалентных взаимодействий в молекулах МОС [58—60]. Один из них, описанный нами в [58], состоит в расчете телесных углов, образуемых радикалами (лигандами), с вершиной на атоме металла (рис. 1, a). В молекулах полиядерных МОС, содержащих цепочки из атомов металлов, для этих целей полезно использовать цилиндрические проекции молекулы [58]. Возможно использование предложенного метода и для кластеров переходных металлов. На рис. 1, б приведены зависимости телесных углов (q) от расстояния $M-X$, где X — атом радикала (лиганда), связанный с атомом металла (M), для некоторых лигандов. Сумму телесных углов всех радикалов

(лигандов) в молекуле $Q = \sum_{i=1}^n q_i$, где n — число радикалов (лигандов)

в молекуле, можно использовать для априорной оценки возможности

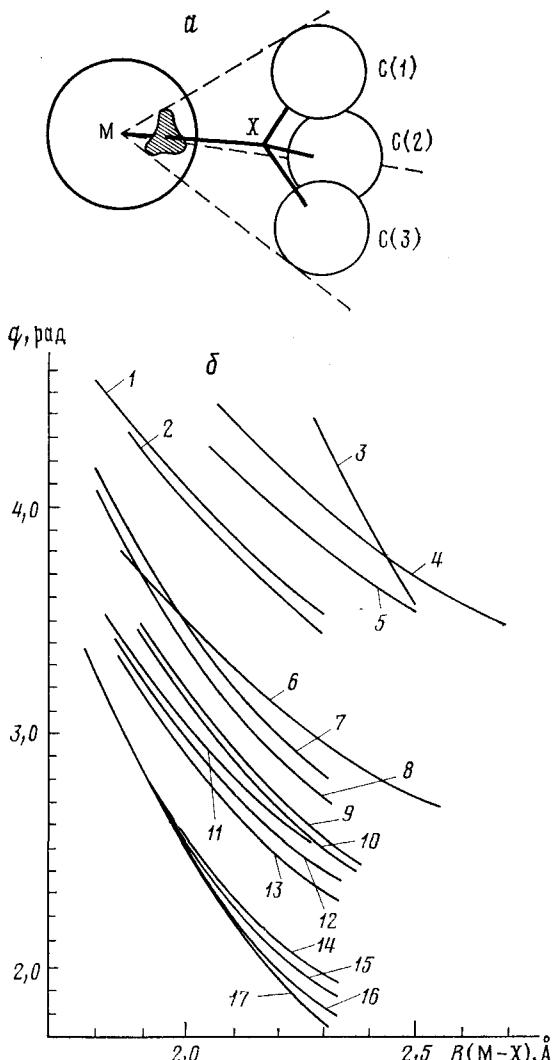


Рис. 1. а — Схема, иллюстрирующая построение телесного угла q заместителя; б — зависимость телесного угла q от расстояния R ($M-X$) для некоторых распространенных заместителей и лигандов (для атома X заместителя принималась идеальная тетраэдрическая или плоско-тригональная координация) [58]. Заместители: 1 — CPh_3 , 2 — $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, 3 — $\eta^5\text{-Cr}$, 4 — SiPh_3^F , 5 — $\text{Si}(\text{трет-Бу})_3$, 6 — PPh_3 , 7 — CH_2CMe_3 , 8 — $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, 9 — CH_2SiMe_3 , 10 — CF_2CF_3 , 11 — CCl_3 , 12 — CMe_3 , 13 — ферrocенил, 14 — $\eta^1\text{-Ph}$, 15 — CF_3 , 16 — $\eta^1\text{-Cr}$, 17 — Me , Et

существования молекул с точки зрения пространственных препятствий со стороны невалентных взаимодействий, поскольку эта сумма должна быть меньше или равна полному телесному углу 4π . Величина $Q > 4\pi$ указывает на возможность наличия пространственных препятствий и, вследствие этого, на малую вероятность образования или устойчивости предполагаемой молекулы МОС. Величина $Q < 4\pi$ свидетельствует, напротив, об отсутствии пространственных препятствий образование молекулы, и в то же время характеризует степень экранирования в ней атома металла радикалами (лигандами).

Энергетический и пространственный факторы вместе определяют электронную и пространственную молекулярную структуру МОС, и их разделение имеет скорее методологический характер. Действительно, совокупность решений уравнения Шредингера при вариации пространственных параметров (координат атомов или фрагментов молекулы МОС) определяет поверхность потенциальной энергии (ППЭ), описы-

вающую все состояния молекулы МОС в пространственных координатах. Минимуму на ППЭ (т. е. устойчивому состоянию МОС) соответствуют равновесные межатомные (межфрагментные) расстояния, которые отвечают равновесию сил притяжения и отталкивания между фрагментами молекулы. Учет невалентных взаимодействий несвязанных друг с другом фрагментов молекулы МОС при расчете ППЭ позволяет оценить наиболее выгодную пространственную молекулярную структуру МОС [61], и тем самым получить представление об устойчивости молекулы.

Устойчивость электронной структуры молекулы на ППЭ определяется тем, насколько затруднен переход электронной структуры МОС с поверхности, соответствующей основному электронному состоянию, на поверхность, соответствующую возбужденным электронным состояниям, в том числе и диссоциативным. По-видимому, молекулы, для которых пересечение ППЭ основного состояния с ППЭ возбужденных состояний требует значительных затрат энергии и деформации молекулы (что весьма вероятно при крутых стенах потенциальной ямы на ППЭ МОС), имеют устойчивую электронную и молекулярную структуру. В тех случаях, когда основному состоянию МОС соответствует потенциальная яма с пологими стенками и, в то же время, ППЭ основного состояния не имеет близких пересечений с ППЭ возбужденных электронных состояний, электронная структура МОС устойчива, а молекулярная структура лабильна относительно изменения расстояний между фрагментами.

Рассмотрим теперь восприимчивость молекулы МОС по отношению к возмущениям структуры, выводящим ее из положения устойчивого равновесия. Реакция молекулы МОС на возмущение зависит как от типа возмущения, так и от природы связей в молекуле. В качестве основных типов возмущений структуры молекулы МОС, характеризующих ее устойчивость, можно выделить следующее: 1) движение фрагмента и лиганда, составляющих молекулу МОС, приводящее к гомополярной диссоциации связи с образованием нейтральных частиц; 2) движение фрагмента и лиганда, составляющих молекулу МОС, приводящее к гетерополярной диссоциации связи с образованием заряженных частиц (ионов) с противоположными зарядами; 3) сдвиги электронной плотности и ядер молекулы МОС в противоположных направлениях, приводящие к ионизации молекулы МОС до катиона MOS^+ и электрона (характеризуемос потенциалом ионизации МОС и редокс-потенциалом в растворе).

Из общих соображений легко заключить, что полярность связей метал — лиганд в МОС, так же как и энергия связей, играет важную роль в определении легкости протекания каждого из трех процессов-возмущений. К ряду заключений о полярности связей и характере МО в МОС непереходных и переходных металлов можно прийти, приняв, согласно теореме Купманса [40], что одноэлектронные МО могут быть ответственными за величину потенциалов ионизации молекулы [21].

Для непереходных металлов, имеющих потенциал ионизации металла (ПИ_m) порядка 4—8 эВ, характерно образование с органическими радикалами, имеющими ПИ радикала (ПИ_r) около 8—10 эВ, таких МОС, которые будут иметь $\text{ПИ}_{\text{MOS}} > \text{ПИ}_m$ (при $\text{ПИ}_r > \text{ПИ}_m$) в отсутствие несвязывающих электронов металла и заселенной d^{10} -оболочки постпереходных металлов (рис. 2, а) [21]. При этом вследствие электроположительности металла вклад орбитали радикала в связывающую заселенную МО будет выше, что соответствует образованию полярной связи $M-R$ с отрицательным зарядом на радикале. При близких значениях $\text{ПИ}_m \approx \text{ПИ}_r$ связь $M-R$ будет существенно неполярной (ковалентной), хотя $\text{ПИ}_{\text{MOS}} > \text{ПИ}_m \approx \text{ПИ}_r$. Для металлов и радикалов с соотношением $\text{ПИ}_m > \text{ПИ}_r$ отрицательный заряд диполя полярной связи $M-R$ будет локализован на атоме металла, и связывающая МО будет иметь преимущественный вклад атомной орбитали металла.

Для переходных металлов, имеющих $\text{ПИ}_m \approx 7-8$ эВ, с органическими $\pi-\eta^n$ -лигандами, имеющими $\text{ПИ}_r 8-9$ эВ, ситуация несколько изменяется. Так как переходные металлы имеют d -электроны и незаполнен-

ные атомные орбитали, а π - η'' -лиганды — заполненные и незаполненные МО, то, наряду с ковалентными, возможно образование как донорно-акцепторных, так и дативных связей (рис. 2, б) [21]. При этом для образования донорно-акцепторных связей за счет электронных пар лигандов и АО металла необходима перестройка электронной оболочки металла с освобождением нижних АО соответствующей симметрии и заполнением, как правило, d_δ - и d_σ -орбиталей металла, из которых d_δ -орбитали участвуют в образовании дативных связей с разрыхляющими МО лигандов.

В большинстве случаев нижние связывающие МО молекулы МОС, соответствующие донорно-акцепторным связям, имеют большой вклад МО лигандов; средние по энергии, соответствующие ковалентным связям, — примерно равные вклады АО металла и МО лигандов, а верхние

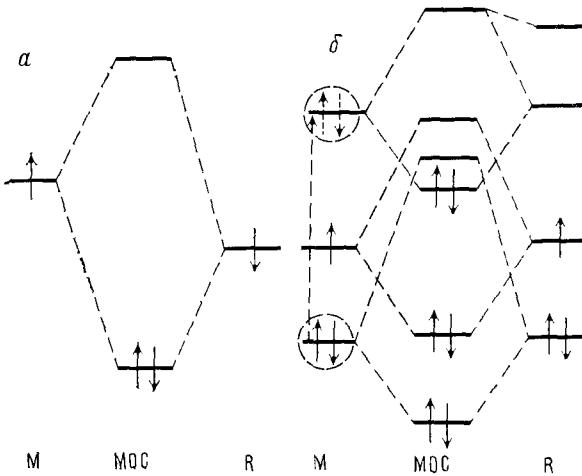


Рис. 2. Диаграммы молекулярных орбиталей МОС непереходных (а) и переходных (б) металлов [21]; М — металл; Р — радикал или лиганд; пунктирной стрелкой обозначена перестройка электронной оболочки

МО чаще имеют характер несвязывающих или слабосвязывающих МО, локализованных на металле, так как ПИ_М ≈ 7—8 эВ, а ПИ разрыхляющей МО лиганда обычно ~3—4 эВ. Отсюда можно сделать два вывода. Во-первых, так как для образования оптимального числа связей, обеспечивающего минимум энергии молекулы МОС, требуется перестройка основного электронного состояния переходного металла в возбужденное, то верхние электроны должны быть расположены на более высоких уровнях энергии, чем электроны свободного атома металла, и иметь несвязывающий или слабосвязывающий характер. Во-вторых, по значениям энергии этих несвязывающих электронов можно сделать оценки эффективного заряда на атоме металла. Обобщение данных по ПИ_{МОС} переходных металлов [21, 41] свидетельствует о том, что ПИ_{МОС} ≤ ПИ_М. Это говорит о незначительном отклонении величины заряда на металле от нуля, что и было подтверждено наиболее близкими к эксперименту расчетами, например, для ферроцена [62] и дибензольхрома [63—66]. Таким образом, во многих η'' -производных переходных металлов, за исключением ряда соединений типа манганоцена и циклопентадиенильных производных лантанидов, наблюдаются преимущественно неполярные (ковалентные) связи вследствие взаимной компенсации смещений электронной плотности за счет донорно-акцепторных и дативных взаимодействий.

Приняв полярность связей металл — лиганд (радикал) в качестве фактора, влияющего на легкость осуществления процессов как диссоциации (гомополярной (2) или гетерополярной (3)), так и ионизации, рассмотрим особенности энергетики этих процессов [66—73]. Если принять, что МОС содержит полярную связь $M^{\delta+}—R^{\delta-}$, то возможные про-

цессы ее диссоциации можно записать в виде:



Диссоциация по схеме (2) должна сопровождаться ликвидацией полярности связи в процессе ее разрыва [20, 21, 66, 73]. Оценка энергии смещения электронной пары в полярной связи (ионной составляющей, ΔE) по [20] показывает, что разные связи $M-R$ имеют различные величины ΔE . Для процесса (2) благоприятны малые, близкие к нулю значения ΔE , а большие ΔE затрудняют его [20]. Наоборот, большие значения ΔE благоприятствуют процессу (3), в то время как малые затрудняют его. Процессу ионизации благоприятствуют малые величины ПИ_{МОС}, а также большие энергии возбуждающих квантов. Первому типу возмущения, более мягкому и приводящему к гомополярной диссоциации, соответствуют условия термических реакций или многоквантового ИК-возбуждения. Вследствие большей прочности более выраженной ионной связи, процессу (3) будут способствовать возбуждения более жесткими квантами (электронный удар, УФ-, рентгеновские и γ -кванты) или делокализация разделяющихся зарядов при сольватации и действии электрического тока в растворе [67—71].

III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Рассмотренная выше квантовохимическая устойчивость МОС определяет принципиальную возможность образования и существования изолированной молекулы МОС. Если такая возможность имеется, то множество молекул, образующих определенное агрегатное состояние вещества, может быть при одних условиях устойчиво по отношению к какому-либо процессу распада, а при других неустойчиво. Состояние равновесия в термодинамически обратимой системе $MOC \rightleftharpoons$ продукты распада, взятых в различных комбинациях агрегатных состояний является мерой термодинамической устойчивости МОС в отношении какого-либо процесса распада и определяется знаком и величиной изменения энергии Гиббса ΔG в этом процессе.

Термодинамическая устойчивость координационных и металлоганических соединений по отношению к процессу гетерополярной диссоциации на газообразные или сольватированные незаряженные частицы — продукты распада:



существенно отличается от таковой для процесса гомополярной диссоциации на газообразные или сольватированные незаряженные частицы — продукты распада:

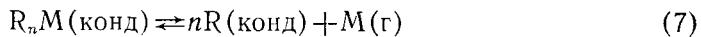
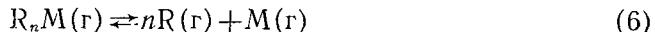


Вследствие того, что процесс (4) в газовой фазе связан с разделением зарядов, он чрезвычайно затруднен энергетически, т. е. имеет большие значения (ΔH), и облегчается при сольватации ионов в растворе. (Существует многочисленная литература по устойчивости координационных соединений в растворе по отношению к процессу (4) [67—71].) Поэтому в газовой фазе при температурах до $\sim 1000^\circ$ в связи со значительно меньшими значениями ΔH практически единственным процессом диссоциации является гомополярный (5).

В соответствии с этим термическая устойчивость, часто обсуждаемая как общая характеристика МОС [7, 35, 72], должна определяться как устойчивость МОС по отношению к процессу (5) во всех рассматриваемых в данном обзоре аспектах (квантовохимическом и др.). В качестве критерия термической устойчивости МОС в термодинамическом аспекте необходимо рассматривать наличие равновесия в процессе гомополярной диссоциации связей [20, 73] с образованием незаряженных частиц: металла и радикалов (для лигандов с нечетным числом участвующих в образовании связи электронов) или молекул (для лигандов с четным

числом электронов, участвующих в образовании связи). Обратной реакцией в этом случае является реакция синтеза МОС из продуктов распада.

Для общего рассмотрения термодинамической устойчивости МОС в термических процессах рассмотрим три основных случая:



где (г), (конд) и (тв) означают соответственно газовую, конденсированную и кристаллическую фазы.

Гомогенный газофазный процесс (6) в условиях, при которых состояния реагентов подчиняются закономерностям для идеальных газов, является аналогом процесса гомополярной диссоциации (2), рассматриваемого в квантовохимическом аспекте для изолированных состояний реагентов. Вследствие этого энергии диссоциации (D_n и \bar{D}) совпадают с энталпийей диссоциации ΔH_p^0 для (5). Для многоатомных молекул МОС при описании равновесия в процессе распада часто используют величину средней энталпии и энтропии диссоциации связей металла — лиганда. Результаты измерения энергий и энтропий диссоциации связей металла — органический лиганд или радикал обсуждены в [41—43, 74—76].

Сопоставление энталпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$) вкладов в энергию Гиббса (ΔG) диссоциации по реакции (6) практически для всех известных и исследованных МОС [74] показывает, что при стандартных условиях вклад энтропийного члена составляет лишь 5—30% от ΔH . Учитывая, что величины энергии диссоциации всех связей положительны [75] и изменение энтропии при диссоциации также положительно [74], можно сделать заключение, что для процессов диссоциации МОС в газообразном состоянии с образованием газообразных продуктов распада и паров металла величина ΔG всегда положительна в стандартных условиях. Следовательно, практически все исследованные к настоящему времени МОС термодинамически устойчивы по отношению к газофазному процессу диссоциации при температуре 298,15 К и давлении 1 атм. Эти заключения косвенно подтверждают результаты обширных синтетических работ [24, 25], выполненных в последние 10—15 лет, по реакциям атомарных (газообразных) металлов с органическими соединениями при соконденсации их при низких температурах.

С повышением температуры (при постоянном давлении $p=1$ атм) растет вклад энтропийного члена, и при определенной температуре $T_{p,\text{газ}}$ значение ΔG процесса диссоциации (6) обращается в нуль, а затем становится отрицательным. Начиная с этой температуры, процесс распада МОС становится термодинамически вероятным. Температуру $T_{p,\text{газ}}$ можно принять за температуру «начала» гомогенного газофазного процесса распада МОС, характеризующую термическую термодинамическую устойчивость МОС по отношению к процессу газофазного распада (6).

Оценка влияния давления на термическую устойчивость МОС, приведенная в [21], показывает, что: 1) при повышенном давлении термическая термодинамическая устойчивость МОС выше, чем при пониженном давлении; 2) процессы термораспада МОС при пониженном давлении должны проходить при более низких температурах, чем при повышенных давлениях. Эти заключения качественно демонстрируются известными фактами о том, что дibenзолвольфрам (0) и дibenзолмолибден (0) разлагаются в высоком вакууме при гораздо более низких температурах, чем в замкнутом объеме под давлением своих продуктов распада [77, 78].

Проведены систематические исследования зависимости энергии диссоциации [75] и энтропии диссоциации [74] химических связей от атомного номера элементов. Показано, что значения средней энергии диссоциации \bar{D} для соединений непереходных элементов одной группы периодической системы с углеродом уменьшаются с увеличением атомного

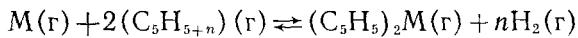
номера элемента, для соединений же переходных металлов наблюдается противоположная зависимость: средняя энергия диссоциации σ -связей увеличивается с увеличением атомного номера элемента вдоль по группе [75]. Это справедливо и для бис-цикlopенталиенильных соединений, карбонилов и других типов соединений переходных металлов. При переходе вдоль $3d$ -ряда переходных металлов \bar{D} уменьшается с увеличением атомного номера элемента [75, 76]. Для одного и того же непереходного элемента M в аналогичных соединениях значения \bar{D} при изменении R уменьшаются в ряду: $Ar > Alk > Ph > Me > Et \approx n-Pr \approx n-Bu$ [43].

Величины средних энергий диссоциации связей $M-C$ для непереходных элементов при переходе вдоль периода достигают максимального значения для элементов IV группы [43]. Интересно увеличение \bar{D} ($M-Alk$) при введении электроноакцепторных радикалов в молекулу МОС, типа $Alk_{n-m}MX_m$, где $X=Cl, Br, I, OH$ по сравнению с Alk_nM [43]. В биметаллорганических соединениях $Alk_3M-MAIk_3$ значения $\bar{D}(M-Alk)$ равны таковым в Alk_4M ; исследованные энергии диссоциации связей металл — металл в соединениях вида $Alk_3M-MAIk_3$ уменьшаются в ряду: $Si-Si > Ge-Ge > Sn-Sn$ [43, 76], а для связей $M_{\text{неперех}}-M_{\text{перех}}$ (в соединениях типа $CpM_{\text{перех}}(CO)_3-M_{\text{неперех}}Me_3$) значения \bar{D} располагаются в ряд: $Cr-Ge < Cr-Sn < Mo-Ge < W-Ge < < Mo-Sn < W-Sn$, т. е. с ростом атомного номера обоих металлов значение \bar{D} возрастает, что характерно для МОС переходных металлов и не характерно для МОС непереходных металлов.

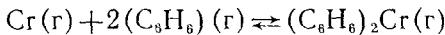
Анализ зависимости величины средней энтропии диссоциации связей от положения элемента в периодической системе показал [74, 75], что $\Delta\bar{S}$ ($M-C$) изменяется в гораздо меньших пределах, чем $\bar{D}(M-C)$, и лежит в области значений 15—45 кал/моль·град, причем наибольшее количество полученных значений ΔS находится в пределах 30—40 кал/моль·град. При этом $\Delta\bar{S}$ ($M-C$) в одной и той же группе периодической системы для однотипных соединений уменьшается с увеличением атомного номера, и этот эффект выражен слабее у более тяжелых и переходных металлов. Авторы [74, 75] связывают этот эффект с изменением атомного радиуса металлов по периодической системе.

Данные по $\Delta\bar{S}$ ($M-C$) и \bar{D} ($M-C$) могут быть использованы для расчета средней величины энергии Гиббса диссоциации связей $\Delta\bar{G}$ ($M-C$) [74], которая может служить критерием устойчивости МОС и связей $M-C$ в них для стандартных условий. Сопоставление ΔG ($M-C$) для МОС непереходных и переходных элементов проведено в [75, 76].

Оценки ΔG^0 [21, 76, 79], проведенные для реакций



$M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; n = 0, 1, 3, 5,$



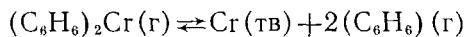
свидетельствуют о том, что равновесие в газофазных реакциях синтеза-распада с газообразным металлом практически всегда смешено в сторону синтеза, независимо от того, участвуют в реакции радикалы в газовой фазе или стабильные органические соединения типа бензола или цикlopентадиена. Хотя при повышенных температурах, когда существенный вклад в ΔG вносит энтропийный член, должно проявляться сильное влияние различия в величинах средних энергий диссоциации связей $M-C$ для различных элементов, закономерности изменения которых были указаны выше.

При переходе к гетерогенным процессам синтеза-распада МОС (7) и (8) необходимо отметить важность рассмотрения энергетики и структуры конденсированных фаз реагентов. Если конденсированная фаза (кристалл) имеет молекулярный тип упаковки, то вклад ΔH и ΔS конденсированной фазы МОС и органического соединения, стоящих в разных частях уравнения реакции, частично компенсируется, и положение

термодинамического равновесия в реакции синтеза-распада с участием газообразной фазы металла меняется не очень сильно [25, 79]. Специфику могут внести лишь дополнительные по сравнению с ван-дер-ваальсовыми межмолекулярные взаимодействия в конденсированной фазе МОС.

Если рассматривать реакцию синтеза-распада газообразного МОС с образованием газообразных органических продуктов распада и твердой фазы металла (8), то обнаруживается, что состояние термодинамического равновесия в реакции существенно отличается по сравнению с чисто газофазной реакцией. В случае реакции с образованием твердого металла, для которого это фазовое состояние является стандартным, энталпия атомизации твердого металла $\Delta H_f[M(g)]$, т. е. тот член, который вносил значительный положительный вклад в ΔG при рассмотрении реакции распада, обусловливая значение $\Delta G > 0$, практически исчезает, и состояние равновесия становится сильно зависящим от энталпии образования продуктов распада и от энтропийных членов. При этом для разных МОС, для которых состояние равновесия газофазной реакции смешено в сторону синтеза, в зависимости от величины $\Delta H_f[M(g)]$ и от других факторов могут наблюдаться случаи, когда $\Delta G > 0$ и когда $\Delta G < 0$ [21, 25, 79–81].

Классическим примером можно считать кардинальное изменение термодинамического равновесия, а следовательно, и термодинамической устойчивости МОС, в реакции синтеза-распада дibenзолхрома(0). В то время, как равновесие в газофазной реакции в стандартных условиях смешено в сторону синтеза (см. выше), равновесие в реакции с участием твердой фазы хрома практически всегда смешено в сторону распада [21] в тех же (стандартных) условиях:



Таким образом, дibenзолхром(0) термодинамически неустойчив по отношению к процессу распада в газовой фазе с образованием твердой фазы металлического хрома. Такая неустойчивость еще больше проявляется у бис-ареновых производных тугоплавких металлов, таких как ванадий [82], молибден [77], вольфрам [78], титан, ниобий, tantal [83], вследствие крайне высокой величины энталпии атомизации металлов $\Delta H_f[M(g)]$.

В общем случае для реакции с выделением твердой фазы металла равновесие должно достигаться при более низких температурах, чем для чисто газофазной реакции.

Для непереходных металлов, имеющих, как правило, значительно меньшие величины $\Delta H_f[M(g)]$, более вероятно смещение равновесия реакции синтеза-распада с участием твердой фазы металла в сторону синтеза [80], как, например, наблюдается часто для МОС алюминия и некоторых других [81], а также известно из классических работ Панетта по реакции свободных радикалов с зеркалами металлов [15].

Таким образом, термическая термодинамическая устойчивость МОС различна для различных процессов распада и определяется как термодинамикой самого МОС, так и фазовым состоянием и термодинамическими характеристиками продуктов распада.

В связи с изложенным выше можно констатировать, что термодинамическая устойчивость МОС по отношению к газофазному процессу распада характеризует как бы возможность существования МОС в газовой фазе (в молекулярной форме) и примыкает тем самым к определению квантовохимической устойчивости, но только относится к совокупности молекул МОС, находящихся в равновесии с их продуктами распада.

Термодинамическая устойчивость МОС по отношению к процессу распада с образованием твердой фазы металла относится более к определению термической устойчивости в реальном процессе термораспада, применяемом для осаждения покрытий из паровой фазы, и характеризует скорее реакционную способность МОС, чем возможность существ-

вования МОС данного типа. Термодинамическое равновесие между твердой фазой металла и газообразным МОС легче достигается при увеличении поверхности твердой фазы. Следует отметить, что для твердой фазы металла и конденсированных состояний МОС и органического соединения состояние равновесия также определяется в основном большой величиной $\Delta H_{\text{f}}[\text{M}(\text{г})]$ и характеризует устойчивость конденсированного состояния МОС в равновесии с твердой фазой металла. Большинство МОС тугоплавких переходных металлов термодинамически неустойчиво в таких процессах при стандартных условиях [21, 77–79, 82]. Термодинамическая неустойчивость МОС по отношению к определенному процессу распада может быть компенсирована кинетической устойчивостью; и наоборот, благодаря кинетической неустойчивости в определенных процессах термодинамическая устойчивость может не являться определяющей, и равновесие (обратимость) процесса может нарушаться вследствие действия кинетических факторов.

Переход от газообразного к конденсированному (жидкость, твердое тело) состоянию МОС характеризуется существенным изменением в структуре МОС. Последняя, кроме молекулярной структуры, включает в себя взаимное расположение молекул, отражающее межмолекулярные связи (их упаковку).

Аналогично тому, как молекулярная структура характеризует пространственный фактор электронно-ядерных взаимодействий в молекуле, структура конденсированного состояния МОС характеризует пространственный фактор электронно-ядерных взаимодействий образующего это состояние множества молекул.

Рассмотрим общие типы возможных взаимодействий между молекулами МОС в конденсированном состоянии: радикал (лиганд) — радикал (лиганд) ($R \dots R$), радикал (лиганд) — металл ($R \dots M$) и металл — металл ($M \dots M$). Взаимодействия $R \dots R$ характерны для органической химии, тогда как взаимодействия $R \dots M$ и $M \dots M$ составляют специфику МОС.

Взаимодействия $R \dots R$ являются ван-дер-ваальсовыми с энергией до 5 ккал/моль; их связывающая способность максимальна в области расстояний $\sim 2,5$ – $3,5$ Å [84]. Эти взаимодействия обусловливают структуру молекулярных кристаллов [84].

К взаимодействиям $R \dots M$ относятся межмолекулярные координационные связи с энергией ~ 3 – 10 ккал/моль [85], приводящие к образованию олигомерных и полимерных структур [85–87]. В пределе эти взаимодействия могут переходить в химические связи $R—M$. Подтверждением этому служат, например, олигомерные и полимерные структуры алкоголятов или β -дикетонатов металлов [86].

Взаимодействия металлов — металл также могут приводить к ассоциации молекул в агрегатном состоянии. Так, известно много примеров образования в кристаллах бесконечных цепочек молекул МОС со связями металл — металл (см., например, [88]). Энергия таких взаимодействий невелика по сравнению с химической связью $M—M$ (например, энергия связи Rh—Rh равна 18 ккал/моль [89]). Верхняя граница расстояний, соответствующих химическому связыванию $M—M$ (~ 3 – $3,5$ Å [88]), сравнима с величинами межмолекулярных контактов $R \dots R$.

Анализ интегралов перекрывания S_{ij} связей $M—M$ [90] показывает, что для тяжелых металлов взаимодействие $M—M$ на расстояниях ~ 3 – 4 Å имеет еще большое значение, а для r_o и др. проходит через максимум. На рис. 3 приведены S_{ij} по данным [90] и полуэмпирический потенциал Морзе [91] для взаимодействий $\text{Cr} \dots \text{Cr}$. В отличие от «короткодействующего» взаимодействия Cr—C , взаимодействия Cr—Cr характеризуются «далкодействием» и относительно пологой формой минимума, что обусловлено частично изменением вклада различных атомных орбиталей металла.

Все это подтверждает правомерность учета возможности образования связей $M—M$ при рассмотрении межмолекулярных взаимодействий в МОС. Взаимодействия $R \dots R$ имеют пограничный характер и, в отли-

чие от взаимодействий $R \dots M$ и $M-M$, представляют обязательный составляющий элемент межмолекулярных взаимодействий в конденсированном состоянии МОС.

Исходя из сказанного выше, можно проследить влияние структуры на устойчивость конденсированного состояния МОС по отношению к таким важным и характерным для МОС процессам синтеза-распада, как образование полиядерных МОС, кластеров металлов, твердой фазы металла из моноядерных МОС.

Оценка термодинамической устойчивости структуры конденсированного состояния МОС по отношению к образованию в нем (кроме межмолекулярных связей $R \dots R$) связей $M-M$ представляет, по существу, оценку устойчивости структуры моноядерных МОС по отношению к об-

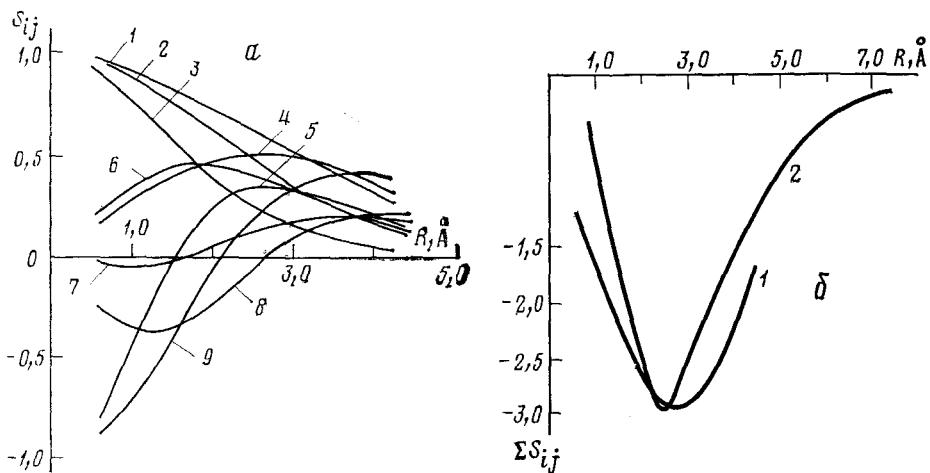


Рис. 3. а — Зависимость величин интегралов перекрывания S_{ij} от межатомного расстояния R в молекуле Cr_2 . Кривые соответствуют взаимодействиям: 1 — $(4s-4s)$, 2 — $(4p_x-4p_x)$, 3 — $(3d_o-3d_o)$, 4 — $(4s-4p)$, 5 — $(3d_\pi-3d_\pi)$, 6 — $(3d_\pi-4p_\pi)$, 7 — $(3d_o-4s)$, 8 — $(3d_o-4p_\sigma)$, 9 — $(4p_\sigma-4p_\sigma)$, б — зависимость суммы ΣS_{ij} (1) и потенциальной энергии молекулы Cr_2 (2), рассчитанной по экспериментальным данным в виде потенциала Морзе, от межатомного расстояния R в молекуле Cr_2 . Кривые 1 и 2 нормированы к значению минимума на кривой 1

разованию полиядерных МОС, содержащих связи металл — металл. Оценим вклад энталпийного и энтропийного членов в ΔG перехода от структуры МОС с межмолекулярными связями $R \dots R$ к структуре с межмолекулярными связями $R \dots R$ и $M-M$.

Изменение энталпии складывается из изменений ΔH , соответствующих образованию связей $M-M$ и видоизменению при этом межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий $R \dots R$. В целом межмолекулярные взаимодействия $M-M$ энергетически выгоднее взаимодействий $R \dots R$. Следовательно, при отсутствии препятствий их образованию со стороны взаимодействий $R \dots R$ термодинамическое равновесие смещается в сторону образования структуры МОС со связями $M-M$. Межмолекулярное (внутримолекулярное) отталкивание, быстро растущее с уменьшением расстояний $R \dots R$, оказывает обратное влияние и может сделать процесс образования связей $M-M$ термодинамически невозможным.

Энтропийный член препятствует образованию связей $M-M$, поскольку при их образовании энтропия системы понижается ($\Delta S < 0$). Величина ΔS непосредственно зависит от пространственных затруднений образованию связей $M-M$ со стороны как молекулярной структуры МОС, так и упаковки молекул: чем больше затруднения, тем больше ΔS .

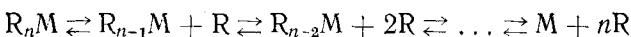
Таким образом, структура конденсированного состояния МОС с межмолекулярными связями $R \dots R$ тем устойчивее по отношению к структуре МОС с межмолекулярными связями $R \dots R$ и $M-M$, чем больше

имеется пространственных препятствий образованию этих связей со стороны межмолекулярных или внутримолекулярных взаимодействий $R \dots R$ (в частности, чем выше степень экранирования атома металла или активных центров в радикалах (лигандах)). Следовательно, путем создания препятствий со стороны внутри- и межмолекулярных невалентных взаимодействий можно добиться стабилизации структуры со связями $R \dots R$ относительной реализации в ней связей $M-M$.

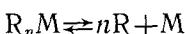
IV. КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Поскольку все реальные процессы проходят во времени, существенным фактором, определяющим устойчивость МОС, является кинетика реакций синтеза-распада, основные закономерности которой создают фундамент понятия кинетической устойчивости и неустойчивости МОС. Аналогично предыдущим двум аспектам рассмотрения устойчивости МОС, кинетическая устойчивость определяется для различных процессов возмущений состояния равновесия (синтеза-распада МОС). В условиях термических процессов (6)–(8) кинетическая устойчивость является одной из важных составляющих, определяющих термическую устойчивость МОС.

Для определения основных закономерностей термической кинетической устойчивости МОС рассмотрим особенности газофазной реакции синтеза-распада МОС:

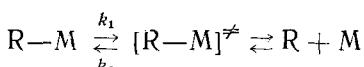


Считая, что каждая из приведенных выше последовательных стадий может определять общую скорость, не будет чрезмерным упрощением рассмотрение случая, когда $n=1$, или брутто-процесса:



Для $n=1$ процесс сводится к реакции диссоциации двухатомных молекул и рекомбинации двух атомов (или радикалов), хорошо освещенных в литературе [92–95].

Как известно из теории абсолютных скоростей реакций [96, 97] промежуточное активированное состояние в прямой реакции диссоциации и в обратной реакции рекомбинации одно и то же:



Однако скорости прямой и обратной реакций могут значительно различаться.

Прямая реакция диссоциации является мономолекулярным процессом [92], а обратная — бимолекулярным. Скорость мономолекулярной реакции диссоциации RM может определяться скоростями двух ее стадий: 1) процесса активации с образованием промежуточного активированного состояния $[R-M]^{\neq}$ и 2) перехода активированного состояния $[R-M]^{\neq}$ через барьер с образованием продуктов распада [96, 97].

При использовании равновесной термодинамики в теории активированного комплекса для определения константы скорости реакции распада последняя имеет вид (закон Аррениуса) [92, 93, 96, 97]:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{\neq}/RT} = \kappa \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\neq}/RT}$$

где ΔG^{\neq} , ΔS^{\neq} , ΔH^{\neq} — соответственно изменения свободной энергии Гиббса, энтропии и энтальпии активации.

Согласно [98], значение ΔH^{\neq} определяется как разность сумм энергий диссоциаций разрываемых связей, ΣD_p и энергий диссоциации активированных связей, ΣD^{\neq} :

$$\Delta H^{\neq} = \Sigma D_p - \Sigma D^{\neq}$$

Фактор kT/h характеризует частоту столкновений молекул при активации и увеличивается при повышении температуры и давления в газофазных реакциях.

Фактор $e^{\Delta S^*/R}$ характеризует эффективность столкновений молекул, приводящих к реакции (вероятностный фактор). При этом энтропия активации ΔS^* зависит от перераспределения энергии между различными степенями свободы в активированном состоянии и определяется симметрией, т. е. пространственным строением МОС.

Эти кинетические закономерности справедливы как для прямой реакции распада, так и для обратной реакции синтеза (рекомбинации). Отличие скоростей прямой и обратной реакций обусловлено различиями в величинах частотного и вероятностного факторов и в величине ΔH^* . В связи с этим для реакций термораспада МОС и обратных им реакций синтеза кинетические условия могут оказаться такими, что скорость одной из реакций будет на много порядков выше или ниже скорости другой.

Низкие общие давления МОС в вакууме или небольшие значения парциального давления МОС в газе-носителе, применяемые для осуществления процесса термораспада МОС, благоприятствуют протеканию процесса распада с большой скоростью и, напротив, затрудняют протекание обратной реакции синтеза, имеющей существенное значение лишь при высоких давлениях, когда вероятности двойных и тройных столкновений приобретают заметные значения.

Тем не менее рассмотренная кинетическая неустойчивость МОС в газовой фазе не является определяющей при обычных условиях и низких температурах, когда скорости распада МОС невелики. Поэтому даже в присутствии твердой фазы металла, когда МОС может быть термодинамически неустойчивым, как например, дибензолхром(0) [79], вследствие малых скоростей распада МОС обладает кинетической устойчивостью; иными словами, в этих условиях термодинамическое равновесие не может установиться вследствие кинетических ограничений. С другой стороны, при повышении температуры скорости реакций увеличиваются, что может приводить как к быстрому достижению состояния, термодинамически устойчивого в данных условиях, так и к проявлению кинетической неустойчивости МОС. На примере реакций синтеза-распада дибензолхрома(0) отчетливо видны эти особенности [21, 79].

Несмотря на термодинамическую устойчивость дибензолхрома(0) по отношению к газофазной реакции распада он кинетически неустойчив в газофазной реакции вследствие того, что прямая реакция распада — мономолекулярный процесс, а реакция синтеза — тримолекулярный, или два последовательных бимолекулярных процесса, вероятность которых в условиях пониженного давления мала по сравнению с вероятностью мономолекулярного процесса. Поскольку скорость прямой газофазной реакции распада дибензолхрома(0) должна быть много выше скорости обратной реакции синтеза, в системе образуется заметная концентрация атомов хрома. Ввиду большей вероятности двойного столкновения, чем тройного, атомарный хром при попарных столкновениях может рекомбинировать. Если есть возможность отвода энергии связи $\text{Cr}-\text{Cr}$ на третью частицу или на стенку (подложку), равновесие реакции рекомбинации будет сдвигаться в сторону образования металлических кластеров и, в конечном счете, твердой металлической фазы. Так кинетические условия прямой и обратной реакций могут повлиять на смещение равновесия реакции в неустойчивое термодинамически состояние — для газофазной реакции в сторону распада.

Появление в процессе зародышей металлических кластеров и твердой фазы модифицируют газофазную реакцию в реакцию с образованием твердой фазы металла, для которой термодинамически устойчивым состоянием является диссоциированное состояние (распад).

Анализ условий кинетической устойчивости газообразных веществ и, в частности, МОС показывает, что устойчивость повышается при пони-

жении температуры и повышении давления в системе МОС—продукты распада [21].

С точки зрения влияния структуры на кинетическую устойчивость МОС интересно рассмотреть влияние структуры на отдельные факторы, входящие в константу скорости реакции.

Множитель kT/h не зависит от природы реагентов и активированного состояния [97]; практически всю структурную «нагрузку» несет энтропийный (вероятностный) фактор $e^{\Delta S^*/R}$. Если структура промежуточного активированного состояния мало отличается от исходных молекул, то величина ΔS^* мала, и скорость реакции уменьшается. Когда структура промежуточного активированного состояния комплекса близка к структуре продуктов распада, значение ΔS^* практически равно изменению энтропии реакции ΔS и может быть большой положительной величиной. Если промежуточное активированное состояние или конечные продукты имеют большее число связей, чем исходные реагенты, то изменение ΔS^* может быть отрицательным, что уменьшает величину предэкспоненциального множителя, хотя образование новых связей приводит к уменьшению энергии активации реакции (изокинетический закон). В целом о влиянии структуры на энтропийный фактор константы скорости термораспада МОС можно сказать следующее: чем большая перестройка структуры исходного МОС происходит в промежуточном активированном состоянии и чем ближе она к структуре конечных продуктов, тем больше константа скорости реакции распада и тем меньше кинетическая устойчивость МОС.

Для процессов термораспада МОС пока практически отсутствуют систематические оценки ΔS^* ; можно указать лишь несколько работ [20, 21].

В проблеме кинетической устойчивости МОС есть еще один немаловажный вопрос об эффективности передачи энергии активации на разрываемые связи, зависящей от распределения и возможностей перераспределения энергии активации по электронным, колебательным и вращательным степеням свободы молекулы МОС. Строение МОС может играть двоякую роль в перераспределении энергии по степеням свободы и локализации ее на одном из валентных колебаний. Если МОС содержит группы и фрагменты, которые имеют колебания и вращения типа симметричных или несимметричных волчков, сильно взаимодействующие с другими колебаниями молекулы, в частности, с валентными колебаниями, ответственными за процесс диссоциации, то в этих молекулах энергия активации легко локализуется именно в таких крутильных колебаниях или вращениях фрагментов, и вероятность локализации ее на валентном колебании должна быть меньше, чем в молекулах, в которых отсутствуют подобные возможности.

Такого типа радикалами и лигандами являются, например, неопентильные CH_2CMe_3 , триметилсилильные SiMe_3 , триметилсилилметильные CH_2SiMe_3 , бензильные CH_2Ph , дифенилметильные CHPh_2 , трифенилметильные CPh_3 , адамантил, циклогексил, норборнил, цианметильные CH_2CN , полихлорметильные $\text{CH}_{3-n}\text{Cl}_n$, перфторалкильные, например CF_3 , и другие радикалы, а также лиганды: $:\text{C}\equiv\text{O}$, $:\text{PF}_3$, $:\text{P}(\text{OR})_3$, где R — метил, этил, фенил, о-дифенилил и др.

Кроме достаточно высокой эффективности в процессе делокализации энергии активации по молекуле, подобные радикалы и лиганды, благодаря своей пространственной структуре, обладают способностью экранировать реакционный центр — связь металл — радикал(лиганд) — от прямой активации. Передача активации через указанные выше группы на эту связь малоэффективна вследствие наличия большого числа высокоэнергетических колебаний у этих фрагментов, по сравнению с низкочастотными валентными колебаниями связи металл — радикал (лиганд), и из-за отсутствия возможности комплексообразования для радикала. Такое комплексообразование возможно для радикалов типа аллила, алкинила и других за счет «вязкого» соударения с кратной связью или для

замещенных радикалов с окси-, амино- и другими группами, активными в процессах образования водородных связей.

Пространственное экранирование указанными радикалами (лигандами) центрального атома металла таково, что молекула МОС представляет собой как бы упругий шар, трудно деформируемый на сжатие и растяжение. Учитывая химическую инертность таких радикалов (лигандов) по отношению как к себе подобным, так и к функциональным реагентам, можно объяснить значительную кинетическую устойчивость подобных МОС. Большое число кинетически устойчивых МОС с такими радикалами и лигандами получено Уилкинсоном и другими авторами [13, 14].

Совокупность энергетического и пространственного факторов, отражающих кинетическую устойчивость или неустойчивость МОС в газо-

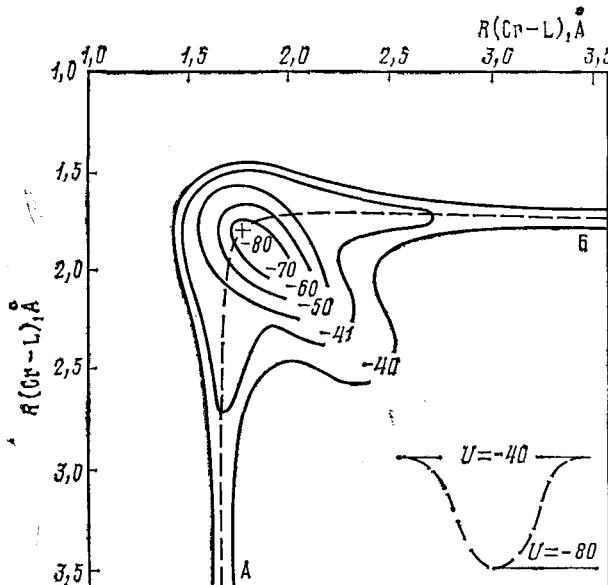


Рис. 4. Поверхность потенциальной энергии для линейных молекул $(\eta^6-L)_2Cr$, где $L = C_6R_6$; $R = H, Me$ [61]. Точки А и Б соответствуют состояниям молекулярных фрагментов $(L^{(2)}-Cr \dots L^{(1)})$ и $(L^{(2)} \dots Cr-L^{(1)})$, знаком \pm отмечен минимум потенциальной ямы

фазном процессе, находит отражение в многомерной ППЭ молекулы МОС. На рис. 4 изображена ППЭ для дифензолхрома(0) [61], характерная и для других молекул типа L_2M (L — лиганд). Минимум потенциальной ямы соответствует термодинамически и кинетически устойчивому состоянию. Приобретение молекулами дифензолхрома энергии активации $E_a \geq D_1$ (D_1 — энергия отрыва первой группы L от атома Cr) вызывает движение вдоль координаты реакции $Cr-L^{(1)}$, соответствующее ступенчатой диссоциации $L^{(2)}-Cr-L^{(1)} \rightarrow L^{(2)}-Cr+L^{(1)}$. При этом энергия активации в мономолекулярном процессе практически близка к энергии диссоциации первой связи D_1 . Аналогично возникает движение по координате реакции $Cr-L^{(2)}$. После этого происходит термическая активация и распад фрагмента $L-Cr$. При высоких уровнях термического возбуждения, при поглощении квантов света или электронном ударе возможна передача молекуле энергии $E_a \geq D_1 + D_2 = 2D$. В этом случае возможен согласованный распад с диссоциацией сразу двух лигандов (движение по диагонали ППЭ). Такой распад МОС практически всегда наблюдается при $D_2 < D_1$, и при $E_a \geq D_1$. Процесс отщепления второго лиганда сильно ускоряется и проходит практически одновременно с первым (вследствие того, что $E_a \gg D_2$). Такого типа распад наблюдается в случае R_2Hg [99] и некоторых других МОС.

Как и при рассмотрении термодинамической устойчивости МОС, оценим роль внутри- и межмолекулярных невалентных взаимодействий в обеспечении кинетической устойчивости конденсированного состояния МОС относительно образования в нем связей $M-M$.

Величина и знак ΔH^\ddagger , а тем самым и скорость процесса определяются соотношением противоположных тенденций: стремления МОС реализовать состояние со связями $M-M$ (поскольку это термодинамически выгодно) и препятствий этому со стороны связей $M-R$ и невалентных взаимодействий $R \dots R$ в молекуле и упаковке МОС.

Наличие вклада энтропийного члена замедляет образование связей $M-M$, поскольку соответствующее этому изменение энтропии отрицательно. С другой стороны, любое изменение структуры МОС в сторону ослабления и разрыва связей $M-R$ находит отражение в положительном вкладе в ΔS^\ddagger (так как при этом энтропия увеличивается), что ускоряет процесс. Такие изменения структуры непосредственно связаны с «жесткостью» или «рыхлостью» как молекулярной структуры, так и упаковки молекул МОС. Более «жесткие» молекулы и упаковки молекул кинетически более устойчивы по отношению к образованию связей $M-M$ в конденсированном состоянии.

Препятствия образованию связей $M-M$ в конденсированном состоянии МОС со стороны невалентных взаимодействий $R \dots R$, «жесткость» или «рыхлость» структуры непосредственно связаны со степенью пространственного экранирования атомов металла друг от друга радикалами (лигандами), обусловленного как молекулярной структурой, так и упаковкой молекул.

Важную роль в отмеченном экранировании играет симметрия (иначе, степень упорядочения) структуры конденсированного состояния МОС. Исходя из того, что характер соударений молекул в жидкости (частичное упорядочение) таков, что их числа достаточно для реализации взаимных ориентаций молекул, способствующих образованию связей $M-M$ в активированном комплексе, можно заключить, что в этом случае пространственные препятствия образованию этих связей создаются главным образом за счет экранирования атома металла в молекулярной структуре МОС. В кристаллическом состоянии (полное упорядочение) на возможность реализации $M-M$ связей влияет и кристаллическая упаковка. Например, соединение $(Ph_3Ge)_2Hg$ разлагается с выделением металлической ртути в растворе, при плавлении, а также в аморфном твердом состоянии, но устойчиво в кристаллическом состоянии, поскольку кристаллическая упаковка молекул обеспечивает полное экранирование атомов Hg друг от друга [100].

Таким образом, можно сделать следующий вывод: чем более пространственно экранированы атомы металла друг от друга в структуре конденсированного состояния МОС (за счет молекулярной структуры или за счет упаковки молекул), тем более устойчиво это состояние МОС в термодинамическом и кинетическом аспектах по отношению к образованию полиядерных МОС, кластеров металлов, твердой фазы металла, т. е. продуктов, содержащих связи металла — металл.

Описанная особенность связи структуры конденсированного состояния МОС с его устойчивостью относительно образования связей $M-M$ справедлива не только для моноядерных МОС типа MR_n , но и для полиядерных МОС, кластеров металлов состава M_nR_m , поскольку их молекулы имеют в принципе строение, аналогичное строению моноядерных МОС, с той лишь разницей, что в них не один, а группа атомов металлов окружена радикалами (лигандами). Справедлива она и для характеристики устойчивости конденсированного состояния МОС относительно образования в нем межмолекулярных связей $M \dots R$, т. е. получения олигомерных и полимерных структур.

V. УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Металлорганические соединения в процессах их синтеза и распада в большинстве случаев находятся в условиях нескомпенсированных потоков энергии (тепла, излучений) и массы (изменения соотношений МОС и органических соединений — продуктов распада, выделения твердой фазы металла). Наличие этих потоков нарушает адиабатические условия, приводит к неравновесному состоянию системы и к необратимым процессам. К числу типичных примеров таких необратимых процессов в неравновесных условиях относятся: 1) криосинтез МОС с атомарными (газообразными) металлами [24, 25]; 2) осаждение металла из паровой фазы МОС при термическом распаде [20, 21]; 3) фотораспад МОС в конденсированной или газовой фазе [16, 18]; 4) распад и синтез МОС под действием электронного удара в вакууме или газе [28, 29] и ряд других.

Криосинтез МОС с газообразными металлами по самой постановке эксперимента является необратимым процессом, так как в нем используются чрезвычайно высокие пересыщения паровой фазы по металлу. Пар металла, полученный при высоких температурах ($\sim 2000\text{--}2500\text{ K}$) в виде равновесного с конденсированной фазой, транспортируется в вакууме в виде потока атомов, реагирующих при низких температурах с конденсированной фазой органического соединения. При этом при низкой температуре пар металла находится вдалеком от равновесия состоянии; следовательно, процесс криосинтеза МОС существенно необратим.

Осаждение металла из паровой фазы МОС при термическом распаде [20, 21] проводится в условиях потока энергии (тепла) через подложку к МОС и потоков массы (МОС к подложке, органические соединения — продукты распада от подложки, конденсированная фаза металла осаждается на подложке). При этом наилучшими условиями для протекания процесса осаждения считаются неограниченный по времени поток МОС и «неограниченный по мощности» и времени поток энергии со стороны подложки [20]. Такие условия делают процесс осаждения необратимым.

В процессах распада МОС под действием электромагнитных излучений (фотораспад) или электронного удара распределение молекул по энергии отличается от равновесного и продукты распада часто образуются в электронно-возбужденных состояниях [16, 23, 29], вследствие чего эти процессы также являются неравновесными.

Кинетика необратимых процессов в неравновесных условиях зависит от удаленности состояния системы от равновесия. Вблизи от равновесия скорость процесса обычно связана линейными закономерностями с параметрами процесса, и для ее описания можно использовать метод стационарных концентраций. Вдали от термодинамического равновесия наблюдаются нелинейные закономерности, обусловливающие наличие многих различных стационарных состояний системы, возникновение автоволновых процессов, затухающих колебаний в гомогенных газофазных и жидкофазных реакциях, в гетерогенных реакциях газ — твердое тело, жидкий раствор — твердое тело [101—106].

Неравновесная кинетика необратимых процессов [107], кроме химических кинетических факторов, включает рассмотрение факторов массопереноса (диффузия, турбулентность) и теплопередачи (теплопроводность, конвекция), малых и больших флуктуаций состояния системы, а также неравновесных состояний и необратимых процессов при взаимодействии молекул с электромагнитным излучением. Устойчивость или неустойчивость системы, в частности МОС + продукты распада, в таких приближающихся к реальным условиях определяется методами теории нелинейных колебаний [108], неравновесной термодинамики необратимых процессов [101—104], синергетики [109] или теории катастроф [106, 110].

Процессы синтеза-распада МОС, проходящие в условиях, близких к равновесию, вообще говоря, должны приводить к разрушению структуры [101], а в условиях, далеких от равновесия, может наблюдаться образование диссипативных структур. Известно [101], что химические неустойчивости, нарушающие симметрию системы, приводят к спонтанной самоорганизации пространственного порядка системы с образованием диссипативных структур [101—105].

Неустойчивость, приводящая к нарушению симметрии расположения атомов или электронов, наблюдается как в изолированных молекулах МОС и координационных соединений — эффект Яна — Теллера [30], так и в твердых телах — зарядово-орбитальное упорядочение в структуре твердого тела [111], неустойчивость Пайерлса цепочек M_n [112] и др.

Свидетельством термодинамической неравновесности состояния системы МОС+продукты распада являются образование метастабильных и высокотемпературных фаз металла при термическом распаде МОС [21], образование электронно-возбужденных состояний атомов металла и однозарядных ионов металла при распаде под действием электронного удара (по спектрам испускания [29]), фотораспаде или распаде, индуцированном лазером (по спектрам поглощения [16] и испускания [23]), выделение металла в условиях низкотемпературного распада МОС, в частности, бис-трифенилгермилртути, при замораживании раствора до 77 К [113].

Если состояние МОС устойчиво термодинамически (или химически, согласно [114]) и диффузионно [114], то можно считать, что такое состояние устойчиво во всех аспектах (квантовохимическом, термодинамическом, кинетическом и макрокинетическом) и является равновесным. Химическая неустойчивость никогда не может наблюдаться в равновесной системе, однако она может играть непосредственную роль в условиях, далеких от равновесия. При этом область фазового пространства, в которой могут наблюдаться химические неустойчивости, всегда содержитя внутри области, в которой имеют место диффузионные неустойчивости [114]. Диффузионная устойчивость системы атомарный металл+органическое комплексообразующее соединение создает при матричном синтезе возможность перехода системы за счет флуктуаций в кинетически и термодинамически устойчивое состояние МОС. Напротив, диффузионная неустойчивость такой системы приводит, вследствие кинетической неустойчивости МОС, к появлению термодинамической неустойчивости МОС из-за возможности агрегации атомов металла и установления равновесия между МОС и твердым металлом или кластерами металла, имеющими большую эффективную поверхность [25, 80]. Поэтому для синтеза МОС с атомарными металлами используют жесткие или имеющие высокую вязкость матрицы. Нарушение условий матричной изоляции атомов металла друг от друга и диффузионная неустойчивость матрицы [24, 115] приводят к большой вероятности образования полиядерных МОС и кластеров металлов как продуктов конденсации промежуточных соединений с недостаточным для кинетической стабилизации МОС числом лигантов у металла: $M+L\rightarrow ML\rightarrow ML_2$ и $M+ML_2\rightarrow M_2L_2$ и т. п. Подобного типа реакции бис-толуолхрома(0) и ванадия с атомами хрома и ванадия обнаружены недавно [116].

Хорошим примером образования диссипативных структур являются необратимые гетерогенные реакции газ—твердое тело, используемые для осаждения неорганических покрытий из паровой фазы при термораспаде МОС [20, 21]. Растущая поверхность твердой фазы может рассматриваться как открытая термодинамическая система в процессах осаждения [117]. Особенности образования диссипативных структур в этих процессах достаточно подробно исследованы в ряде работ [20, 21, 117—123]. Показано, что важную роль в их образовании играют процессы формирования твердой фазы (достижение стационарных значений величины поверхности растущей твердой фазы, многофазность осадка, аг-

регация частиц и их динамические характеристики, слоистость структуры частиц, образующихся в кинетической области реакции) [117], процессы адсорбции МОС и десорбции продуктов распада [21], возможные автокаталитические процессы [118], конечная скорость удаления продуктов распада [120], ограниченная теплопроводность подложки и недостаточная мощность потока тепла через подложку [121]. Экспериментально обнаружены колебательные и монотонные процессы достижения стационарных состояний [119], ограничения скорости процесса осаждения по давлению и ее пиковый характер [119], температурный гистерезис и возбуждение автоколебаний скорости осаждения [121], фиксация временных колебаний концентрации и температуры в виде пространственных слоистых структур покрытий [119, 122, 123], а также пространственных флуктуаций скорости роста в виде столбчатых структур [21, 123, 124] и нитевидных кристаллов [21, 125]. Проведенные исследования теоретических моделей процесса осаждения показали хорошее соответствие их эксперименту [21].

Образование диссилативных структур в растворе МОС обнаружено на примере аллилпалладиевых соединений [126] в условиях затрудненной диффузии по кольцам Лизеганга, а также на системе ферроцен — феррицений при облучении видимым светом их растворов в спиртах [127].

В условиях нелинейных кинетических закономерностей возможны такие состояния системы, когда процесс распада МОС сильно тормозится, несмотря на условия, при которых МОС должно быть неустойчиво как термодинамически (согласно равновесной термодинамике), так и кинетически. В таких случаях возникает неравновесная термодинамическая устойчивость МОС по отношению к процессу распада, однако эта устойчивость соответствует достижению системой стационарного состояния, которое в общем случае может быть неустойчивым во времени (относительно локальных флуктуаций структуры). Это состояние можно назвать динамически устойчивым неравновесным состоянием, которое соответствует определенной степени протекания процесса термораспада.

* *
*

Таким образом, можно заключить, что такую сложную и многообразную проблему как устойчивость МОС в процессах их синтеза и распада следует решать лишь комплексно, опираясь на общие понятия устойчивости и структуры материальных систем, учитывая все ее аспекты, энергетический и пространственный факторы. Такой подход позволяет исследовать устойчивость различных типов МОС по отношению к возмущениям любого типа, сводить в единое целое полученные в этой области результаты, выявлять различные стороны проблемы, их взаимосвязь. Он может также помочь ликвидировать существующую среди исследователей путаницу, когда смешиваются различные аспекты устойчивости МОС. С другой стороны, комплексный подход очень плодотворен, поскольку дает возможность использовать для решения проблемы достижения различных наук — химии, физики, математики. Необходимо подчеркнуть, что изложенный подход позволяет исследовать процессы синтеза-распада МОС, начиная с идеализированных процессов в изолированной молекуле МОС и кончая реальными процессами, лежащими в основе ряда новых перспективных технологий использования МОС в промышленности [20, 21, 24, 25].

ЛИТЕРАТУРА

1. Jones R. G., Gilman H. Chem. Rev., 1954, v. 54, p. 835.
2. Cotton F. A. Ibid., 1955, v. 55, p. 551.
3. Hein F. Ber., 1919, B. 52, S. 195.
4. Hein F. Z. angew. Chem., 1937, B. 51, S. 503.
5. Hein F., Nebe E. Naturwissenschaften, 1940, B. 28, S. 93.

6. Цейсс Г. В кн.: Химия металлоорганических соединений/Под ред. Цейсса Г. М.: Мир, 1964, с. 447.
7. Несмеянов А. Н. Успехи химии, 1945, т. 14, с. 261.
8. Jaffe H. H., Doak G. O. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 196.
9. Kealy T. J., Pauson P. L. Nature, 1951, v. 168, p. 1039.
10. Chatell J., Shaw B. L. J. Chem. Soc., 1959, p. 705.
11. Губин С. П., Шульгин Г. Б. Химия комплексов со связями металл—углерод. Новосибирск: Наука, 1984.
12. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982.
13. Wilkinson G. Pure Appl. Chem., 1972, v. 30, p. 627.
14. Davidson P. J., Lappert M. F., Pearce R. Chem. Rev., 1976, v. 76, p. 219.
15. Paneth F., Hofeditz N. Ber., 1931, B. 64, S. 2708.
16. Теренин А. Н. Избранные труды. т. 1. Л.: Наука, 1972, с. 187.
17. Разуваев Г. А., Котон М. М. Ber., 1933, B. 66, S. 854.
18. Разуваев Г. А. В кн.: Проблемы механизма органических реакций. Киев: Изд-во АН УССР, 1953, с. 78.
19. Разуваев Г. А. В кн.: Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 790.
20. Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саламатин Б. А. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972.
21. Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Жук Б. В., Каверин Б. С., Козыркин Б. И., Мельников В. В., Суворова О. Н. Осаджение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1981, 322 с.
22. Chou M. S., Cool T. A. J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 1551.
23. Индуцируемые лазером химические процессы/Под ред. Стейнфелда Дж. М.: Мир, 1984.
24. Криохимия/Под ред. Московица М., Озина Г. М.: Мир, 1979.
25. Домрачев Г. А., Зиновьев В. Д. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 677.
26. Ольдекоп Ю. А., Майдер Н. А., Широкий В. Л., Чернышев Е. А. Изв. АН БССР. Сер. хим., 1981, с. 89.
27. Кочешков К. А., Землянский Н. Н., Шевердина Н. И., Панов Е. М. Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968, с. 182.
28. Morrison J. H., Lagow R. J. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 1823.
29. Жук Б. В., Домрачев Г. А., Объедков А. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 1147.
30. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. Л.: Химия, 1979, с. 301.
31. Сиджвик И. В. Природа связей в химических соединениях. Л.: ОНТИ, 1936, с. 152.
32. Зоммерфельд А. Строение атома и спектры, т. I. М.: Гос. изд-во техн.-теорет. литературы, 1956, с. 391.
33. Менделеев Д. И. Собрание сочинений, т. 2. Л.—М.: Изд-во АН СССР, 1954, с. 206.
34. Grosse A. Z. anorg. allgem. Chem., 1926, B. 152, S. 133.
35. Несмеянов А. Н. Избранные труды, т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 740.
36. Вояна В. И., Вилесов Ф. И. В кн.: Успехи фотоники. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975, вып. 5, с. 3.
37. Lappert M. F. J. Organometal. Chem., 1974, v. 66, p. 271.
38. Evans S., Green J. C., Jackson S. E. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1972, p. 249.
39. Evans S., Green J. C., Jackson S. E. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 304.
40. Koortmans T. A. Physica, 1933, p. 104.
41. Гурвич Л. В., Карапченцев Г. А., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974.
42. Тельной В. И., Рабинович И. Б. Успехи химии, 1977, т. 56, с. 1337.
43. Тельной В. И., Рабинович И. Б. Успехи химии, 1980, т. 59, с. 1137.
44. Kimball G. J. Chem. Phys., 1940, v. 8, p. 188.
45. Pauling L. J. Amer. Chem. Soc., 1931, v. 53, p. 1367.
46. Murrell J. N. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 767.
47. Волжов В. М., Дяткина М. Е. Журн. структ. химии, 1963, т. 4, с. 610.
48. Левин А. А. Там же, 1964, т. 5, с. 116.
49. Левин А. А. Там же, 1964, т. 5, с. 329.
50. Домрачев Г. А., Сорокин Ю. А. Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1958, № 1, с. 168.
51. Материкова Р. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1970.
52. Устинюк Ю. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1974.
53. Kulishov V. I., Brainina E. M., Bokiy N. G., Struchkov Yu. T. J. Organometal. Chem., 1972, v. 36, p. 333.
54. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. М.: Мир, 1972.
55. Furmanova N. G., Kuz'mina L. G., Struchkov Yu. T. Organomet. Chem. Rev., 1980, v. 9, p. 153.
56. Кузьмина Л. Г., Тимофеева Т. В., Стручков Ю. Т., Бочкарев М. Н. Журн. структ. химии, 1981, т. 22, с. 60.
57. Benfield R. E., Johnson B. F. G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1980, p. 1743.

58. Захаров Л. Н., Домрачев Г. А., Стручков Ю. Т. Журн. структ. химии, 1983, т. 24, с. 75.
59. Tolman C. A. Chem. Rev., 1977, v. 77, p. 313.
60. Alyea E. C., Dias S. A., Ferguson G., Restivo R. J. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 2329.
61. Домрачев Г. А., Шевелев Ю. А., Захаров Л. Н. Тезисы докл. II Всесоюзн. конф. по металлоорганической химии. Горький, 1982 г., с. 163.
62. Лопатко О. Я., Клименко Н. М., Дяткина М. Е. Докл. АН СССР, 1970, т. 192, с. 1083.
63. Домрачев Г. А., Суворова О. Н., Шевелев Ю. А. В кн.: Применение новейших физических методов к исследованию координационных соединений. Кишинев: Штиинца, 1971, с. 74.
64. Домрачев Г. А., Вышинский Н. Н. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 583.
65. Домрачев Г. А., Шевелев Ю. А., Зиновьев В. Д., Кузнецов В. А. В кн.: Физические и математические методы в координационной химии. Кишинев: Штиинца, 1977, с. 128.
66. Домрачев Г. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Горький: ГГУ, 1972.
67. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
68. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. М.—Л.: Химия, 1964.
69. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part I (Organic Ligands). London: Chem. Soc., 1957.
70. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part II (Inorganic Ligands and Solubility Products). London: Chem. Soc., 1958.
71. Координационная химия редкоземельных элементов/Под ред. Спицына В. И., Мартыненко Л. И. М.: Изд-во МГУ, 1979. 253 с.
72. Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р. Химия металлоорганических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
73. Щупак Е. А., Домрачев Г. А., Фукин К. К., Глухова А. М. Труды по химии и хим. технологиям (Горький), 1969, № 3, с. 175.
74. Рабинович И. Б., Нистратов В. П. Там же, 1974, № 1, с. 16.
75. Рабинович И. Б., Тельной В. И., Нистратов В. П. Там же, 1974, № 1, с. 30.
76. Тельной В. И. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1982.
77. Fischer E. O., Scherer F., Stahl H. O. Chem. Ber., 1960, B. 93, S. 2065.
78. Fischer E. O., Stahl H. O. Ibid., 1956, B. 89, S. 1805.
79. Domrachev G. A., Zinov'ev V. D. J. Organometal. Chem., 1976, v. 117, p. 241.
80. Domrachev G. A., Zinov'ev V. D. In: Abstracts I. Europ. Conf. on Organometallic Chemistry. Jabłonna — Warsaw (Poland), 1976, p. 21.
81. Домрачев Г. А., Жук Б. В., Хамылов В. К., Каверин Б. С., Нестеров Б. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 839.
82. Шейман М. С., Тельной В. И., Зорин А. Д., Карапаев Е. Н. Термодинамика органических соединений. Межвузовский сборник. Горький, 1979, вып. 8, с. 42.
83. Green M. L. N. J. Organometal. Chem., 1980, v. 200, p. 119.
84. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971, с. 195.
85. Бредли Д. В. кн.: Неорганические полимеры/Под ред. Стоуна Ф., Грэхема В. М.: Мир, 1965, с. 328.
86. Школьникова Л. М., Порай-Кошиц М. А. Итоги науки и техники. Кристаллохимия, т. 16. М.: ВИНИТИ, 1982, с. 199.
87. Wong C., Lee T., Lee Y. Acta Crystallogr., 1969, v. B25, p. 2580.
88. Ibers J. A., Pace L. J., Martinsen J., Hoffman B. M. Structure and Bonds, 1982, v. 50, p. 1.
89. Rice S. F., Gray H. B. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1593.
90. Бацанов С. С., Звягина Р. А. Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов. Новосибирск: Наука, 1966.
91. Домрачев Г. А., Шевелев Ю. А., Захаров Л. Н. Тезисы докл. II Всесоюзн. совещ. по химии низких температур. М.: МГУ, 1982, с. 124.
92. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975, с. 264.
93. Никитин Е. Е. Теория элементарных процессов в газах. М.: Химия, 1970.
94. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. И., Уманский С. Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976, с. 162.
95. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
96. Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.
97. Глесстон С., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948, с. 277.
98. Моин Ф. Б. Успехи химии, 1976, т. 36, с. 1223.
99. Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н. Методы элементоорганической химии. Ртуть. М.: Наука, 1965, с. 323.
100. Titova S. N., Bychkov V. T., Domrachev G. A., Razuvaeu G. A., Zakharov L. N., Alexandrov G. G., Struchkov Yu. T. Inorg. Chim. Acta, 1981, v. 50, p. 71.
101. Глендорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости флуктуаций. М.: Мир, 1973.
102. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979.
103. Полак Л. С., Михайлов А. С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983.
104. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979.

105. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974.
106. Gea J. R., Ibanez J. L. J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 1539.
107. Полак Л. С. Неравновесная химическая кинетика и ее применения. М.: Наука, 1979.
108. Бойко Е. С. Школа академика А. А. Андронова. М.: Наука, 1983.
109. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980.
110. Гилмор Р. Прикладная теория катастроф. М.: Мир, 1984.
111. Ionov S. P., Ionova G. V., Lubimov V. S., Makarov E. F. Phys. Stat. Sol., 1975, v. 71(б), p. 11.
112. Металлоорганические полимеры/Под ред. Карраера Ч., Шитса Дж., Питтмена Ч. М.: Мир, 1981, с. 184.
113. Razumov G. A., Domrachev G. A., Titova S. N., Matichina N. M. FECHEN Conference on Organometallic Chemistry, Liblice (Czechoslovakia), 1982, p. A-41.
114. Gray P. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 81, p. 457.
115. Domrachev G. A., Zakharov L. N., Shevelev Yu. A. Abstracts II IUPAC Symp. on Organometallic Chemistry. Directed toward Organic Synthesis. Dijon (France), 1983, p. 102.
116. Ozin G. A., Andrews M. A. Angew. Chem. Suppl., 1982, S. 371.
117. Алмазов Г. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Горький: ГГУ, 1980.
118. Домрачев Г. А., Мельников В. В. V Междунар. конгресс по металлоорганической химии. Тезисы докл. т. 1. Москва, 1971, с. 153.
119. Домрачев Г. А., Мельников В. В., Фукин К. К., Разуваев Г. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, с. 395.
120. Домрачев Г. А., Мельников В. В., Фукин К. К. Труды по химии и хим. технологиям (Горький), 1969, № 3, с. 183.
121. Мельников В. В., Фукин К. К. Домрачев Г. А. Там же, с. 186.
122. Домрачев Г. А., Мельников В. В., Фукин К. К. Там же, с. 190.
123. Мельников В. В., Максимов Г. А., Каверин Б. С., Домрачев Г. А., Ларин Н. В., Девятых Г. Г. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, с. 929.
124. Лузин А. С., Чужко Р. К., Чичеткин В. И., Васильев А. Г., Переображенова Т. А. В кн.: II Всесоюзн. совещ. по металлоорганическим соединениям для получения металлических и окисных покрытий. Тезисы докл. М.: Наука, 1977, с. 75.
125. Разуваев Г. А., Домрачев Г. А., Каверин Б. С., Кочетихина К. Г., Нестеров Б. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 188, с. 607.
126. Алмазов Г. В., Домрачев Г. А., Варюхин В. А. I Всесоюзни. конф. по металлоорганической химии. Тезисы докл. М.: Наука, 1979, с. 130.
127. Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Материкова Р. Б., Лятифов И. Р., Фок Н. В., Бурова Т. В., Яворский Б. М., Трембовлер В. Н. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 624.

Институт химии АН СССР,
Горький