

УДК 547.1'13

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИНК- И КАДМИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ РАЗЛОЖЕНИЯ

Дягилева Л. М., Александрова Ю. А.

Систематизированы и обсуждены литературные данные по термо- и фоторазложению цинк- и кадмийорганических соединений, по зависимости механизма термораспада и кинетической устойчивости металлалкилов в этой реакции от условий разложения, а также по связи реакционной способности металлорганических соединений с их строением.

Библиография — 63 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1854
II. Кинетические закономерности и механизм разложения цинк- и кадмийорганических соединений	1854
III. Реакционная способность и строение	1862

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции термического разложения цинк- и кадмийорганических соединений представляют интерес в связи с задачами получения цинковых и кадмиевых покрытий химическим осаждением из газовой фазы [1]. Между тем систематический анализ соответствующих литературных данных не сделан [1, 2].

Низшие алкильные производные металлов IIб группы крайне неустойчивы [3] и использование их до недавнего времени было ограничено [4]. Однако в последнее десятилетие диалкильные соединения цинка и кадмия нашли применение для получения металлалкилов в полупроводниковых покрытиях [5—14]. Использование металлалкилов в полупроводниковой технике стимулировало дальнейшие исследования кинетической и термодинамической устойчивости этих металлорганических соединений (МОС), усовершенствование методов их синтеза [15, 16] и анализа [17, 18] с целью получения особо чистых соединений, а также отработку режимов осаждения и выделения конденсированной фазы металла при термораспаде МОС [19].

Существующие обзоры по реакциям гомолитического расщепления металлорганических соединений [20—24] в основном касаются МОС, о разложении которых имеются более обстоятельные данные (ртуть, свинец, олово, висмут, сурьма, галлий, мышьяк, титан). Представляется целесообразным отдельно обсудить результаты экспериментальных исследований гомолитического разложения цинк- и кадмийорганических соединений. В настоящем обзоре систематизированы и обобщены данные по кинетической устойчивости МОС цинка и кадмия в реакциях фото- и терморазложения.

II. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ ЦИНК- И КАДМИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

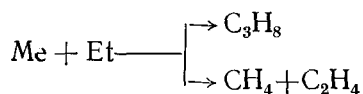
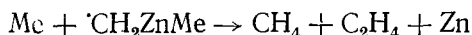
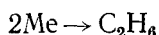
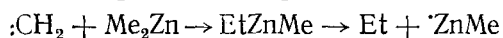
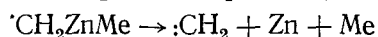
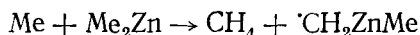
1. Распад цинкорганических соединений

Хотя пиролиз металлалкилов с образованием соответствующего металла и радикалов известен еще с классических работ Панета, кинетические исследования этих процессов начались лишь два десятилетия назад и не носят систематического характера [1].

Кинетика газофазного пиролиза диметилцинка в статической системе изучена в широкой области изменения начального давления реагента от 13 до 580 мм рт. ст. при температурах 280—340° [25, 26]. Обнаружено [25], что скорость распада уменьшается с увеличением начального давления диметилцинка, одновременно с этим увеличивается выход главного газообразного продукта — метана. При одном фиксированном начальном давлении скорость распада и выход метана возрастают по мере увеличения отношения поверхности реактора S к его объему V (так называемый гетерогенный фактор S/V). В высокотемпературной области найден узкий интервал давлений (27—55 мм рт. ст.), в котором константа скорости разложения постоянна и соответствует кинетическому закону первого порядка. Предполагается, что часть метана продуцируется гетерогенным путем, хотя вклад гетерогенной составляющей реакции не установлен, а кинетические параметры суммарной реакции не рассчитаны. Предполагается, что образование метана и этана происходит в стадиях индуцированного метильным радикалом распада диметилцинка и димеризации метильных радикалов соответственно. Кроме газообразных продуктов обнаружены металлический цинк и полиметилен.

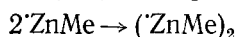
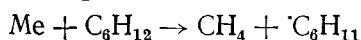
В более поздней работе [26] обнаружено самоторможение реакции. Природа самоторможения не выяснена, но по аналогии с крекингом углеводородов сделано предположение, что его причиной является присоединение метильного радикала по кратной связи образующегося этилена с образованием менее активного радикала. Коэффициент самоторможения не зависит от давления и температуры.

Эффективная константа скорости разложения зависит от начальной концентрации МОС, но определенной закономерности не наблюдается. Эффективная энергия активации уменьшается с увеличением концентрации диметилцинка. Предложен радикально-цепной механизм термораспада диметилцинка в вакууме в статических условиях:



Среди газообразных продуктов пиролиза найдены (в мол. %): метан 88,0, этан 4,2—5,5, пропан 4,0—5,9, бутан 1,2—1,4, этилен 0,2—0,6 и пропилен 0,5—1,5 [26].

Метан являлся единственным газообразным продуктом разложения диметилцинка в запаянной ампуле в присутствии циклогексана (250—400°, давление близко к атмосферному) [27]. При уменьшении доли циклогексана в смеси среди продуктов разложения появлялись этан и пропан. Предложена следующая схема процесса в избытке циклогексана:

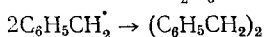


Для первой из этих реакций определена энергия активации, оказавшаяся равной $45,5 \pm 3,3$ ккал/моль.

Использование циклогексана в форме полностью дейтерированного соединения позволило заключить, что в данных экспериментальных ус-

ловиях роль реакции индуцированного разложения $\text{Me} + \text{Me}_2\text{Zn} \rightarrow \text{CH}_4 + \cdot\text{CH}_2\text{ZnMe}$ невелика даже при полном отсутствии циклогексана. Оценка энергии активации этой реакции дала величину ≥ 15 ккал/моль [27].

Индукированный распад диметилцинка полностью исключался при проведении реакций в проточных условиях в избытке толуола [28]. Для разложения диметилцинка в этих условиях предложен следующий механизм, аналогичный механизмам распада диметилкадмия и диметилртути [29]:



Реакция (2) не имеет места при температурах до 670° . Она начинает играть заметную роль выше 730° , но осложняется распадом толуола. Поэтому в области температур $573\text{--}700^\circ$ оказалось возможным изучить кинетику реакции зарождения радикалов (1). Кинетические параметры реакции (2) получены после введения поправки, которая учитывает выход метана, полученного разложением толуола. Обе константы скорости k_1 и k_2 заметно зависят от давления в системе. При фиксированном давлении 16 мм рт. ст. получены следующие выражения для констант скоростей элементарных реакций (1)—(4) [28]:

$$\lg k_1, [\text{с}^{-1}] = 11,25 - (47\,200 \pm 1000)/4,58 T$$

$$\lg k_2, [\text{с}^{-1}] = 6,8 - 35\,000/4,58 T$$

$$\lg (k_3/k_4), [\text{моль}^{-1/2} \cdot \text{см}^3/2 \cdot \text{с}^{-1/2}] = 6,3 - 13\,000/4,58 T$$

При общем давлении 5 мм рт. ст. выражение для k_1 имеет вид [28]:

$$\lg k_1, [\text{с}^{-1}] = 11,03 - 47\,300/4,58 T$$

Если обратные реакции рекомбинации радикалов не требуют энергии активации, полученные значения энергий активации прямых реакций (1) и (2) можно считать равными D_1 и D_2 энергиям разрыва связей $\text{MeZn} - \text{Me}$ и $\text{Zn} - \text{Me}$ соответственно. В [28] показано, что результат термохимической оценки $D_1 + D_2 = 82,9$ ккал/моль согласуется с кинетическими данными.

Газофазный распад диэтилцинка не имеет тех отличительных особенностей, которые характеризуют пиролиз метильного производного (зависимость константы скорости и активационных параметров от начальной концентрации реагента и самоторможение реакции).

В ранней работе по фотолизу диэтилцинка [30] была изучена реакционная способность этильных радикалов, образующихся в первичном акте распада. При давлении 25 мм рт. ст. в интервале температур $45\text{--}250^\circ$ среди продуктов реакции были обнаружены этан, этилен, бутан, следы водорода, бутилена и высших углеводородов. Зеркальная пленка цинка осаждалась на стенках кварцевого сосуда. Исследование влияния изменения концентрации диэтилцинка, интенсивности излучения, набивки реакционного сосуда инертной фазой и давления инертного газа на состав продуктов привело к заключению, что бутан является продуктом рекомбинации двух этильных радикалов, а этан и этилен образуются в результате взаимодействия этильных радикалов с молекулой металлалкила. Скорость реакции этильных радикалов с водородом становится существенной при температуре выше 160° , ее энергия активации оценена в 9 ± 2 ккал/моль. Состав продуктов фотолиза при высоких температурах аналогичен составу продуктов термического разложения.

Кинетические исследования пиролиза диэтилцинка проведены в потоке толуола [31] и инертного газа [32], в статической системе [32, 33] и в молекулярном пучке [33, 34].

Предложен свободнорадикальный механизм распада диэтилцинка в потоке толуола, аналогичный приведенному выше для диметилцинка, но

Таблица 1

Активационные параметры стадий газофазного пиролиза диалкилов цинка

Условия	Стадия	E , ккал/моль	$\lg A$	Ссылки
Диметилцинк				
16 мм рт. ст., 573—700°, поток толуола	$\text{Me}_2\text{Zn} \rightarrow \text{Me} + \text{ZnMe}$	$47,2 \pm 1,0$	11,25	[28]
5 мм рт. ст., 573—700°, поток толуола	$\text{Me}_2\text{Zn} \rightarrow \text{Me} + \text{ZnMe}$	47,3	11,03	[28]
16 мм рт. ст., 730—825°, поток толуола	$\text{Me} \rightarrow \text{Me} + \text{Zn}$	35,0	6,8	[28]
1 атм, 250—400°, в присутствии циклогексана, статическая система	$\text{Me}_2\text{Zn} \rightarrow \text{Me} + \text{ZnMe}$	$45,5 \pm 3,3$	—	[27]
580 мм рт. ст., 280—338°, статическая система	брутто-процесс	$35,0 \pm 1,5$	$9,63 \pm 0,02$	[26]
10^{-4} мм рт. ст., 170—230°, молекулярный пучок	брутто-процесс	$7,7 \pm 1,5$	—	[34]
Диэтилцинк				
15 мм рт. ст., 440—473°, поток толуола	$\text{Et}_2\text{Zn} \rightarrow \text{Et} + \text{ZnEt}$	$49,0 \pm 2,0$	$14,3 \pm 0,6$	[31]
То же	$\text{Et}_2\text{Zn} \rightarrow \text{Et} + \text{ZnEt}^*$	$24,0 \pm 5,0$	$7,6 \pm 1,6$	[31]
150—175 мм рт. ст., 270—310°, статическая система	брутто-процесс	$28,3 \pm 0,3$	$8,44 \pm 0,13$	[32]
1 атм, 310—340°, поток гелия	брутто-процесс	$47,6 \pm 2,5$	$16,13 \pm 0,93$	[32]
10^{-4} мм рт. ст., 80—130°, молекулярный пучок	брутто-процесс	$6,0 \pm 1,0$	—	[34]

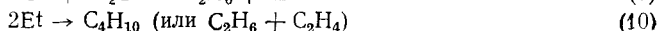
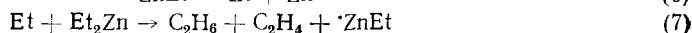
* В присутствии окиси цинка.

более детализированный в отношении реакций всех образующихся в системе радикалов [31]. В механизме постадийного зарождения радикалов из диэтилцинка вторая стадия $\text{ZnEt} \rightarrow \text{Zn} + \text{Et}$ является очень быстрой, в отличие от реакции $\text{ZnMe} \rightarrow \text{Zn} + \text{Me}$. Отсутствие индуцированного разложения в потоке толуола позволило определить кинетические и активационные параметры первой стадии гомогенного зарождения радикалов по реакции $\text{Et}_2\text{Zn} \rightarrow \text{Et} + \text{ZnEt}$ (табл. 1). Присутствие окиси цинка на поверхности реактора значительно ускорило эту реакцию, что свидетельствует о чувствительности реакции зарождения к природе поверхности.

Процесс распада диэтилцинка в динамических условиях в потоке гелия в трубчатых реакторах с поверхностью, покрытой твердыми продуктами собственного пиролиза [32], подчинялся кинетическому закону первого порядка. При малых временах контакта в открытой системе цепной процесс не успевает развиваться. Найденная экспериментально энергия активации распада диэтилцинка в потоке гелия (47,6 ккал/моль) близка к энергии разрыва связи $\text{EtZn}-\text{Et}$, оцененной [31] в 47,5 ккал/моль. Только слишком большой предэкспоненциальный множитель ($\lg A=16,13$) в выражении для константы скорости пиролиза диэтилцинка в потоке гелия не позволяет с уверенностью отнести полученные активационные параметры к определенной стадии процесса распада.

В закрытой системе диэтилцинк также разлагается в соответствии с кинетическим законом первого порядка [32]. В отличие от метильного производного, для него найдена широкая область давлений (50—175 мм рт. ст.), в которой константа скорости постоянна. При переходе к атмосферному давлению первый порядок реакции сохраняется. Замедляющего действия продуктов распада не обнаружено. Отмечено ускорение реакции образования металлического цинка из диэтилцинка в присутствии добавок водорода.

Удовлетворительная интерпретация результатов получена в предположении о радикально-цепном механизме распада [32]:



Экспериментально измеряемая эффективная константа скорости равна $k_{\text{эфф}} = k_8 (k_5/k_{10})^{1/2} \text{с}^{-1}$. Стадия зарождения (5) может протекать на поверхности, так как наблюдается ускоряющее действие окиси цинка, но развитие процесса идет в объеме (поскольку отсутствует влияние отношения S/V и не наблюдается ускорения реакции добавками водорода).

Для объяснения общего первого порядка реакции необходимо предположить, что реакция зарождения (5) в газовой фазе имеет второй порядок, хотя известно, что алкилы цинка в газовой фазе не ассоциированы [35]. Однако при жидкофазном автоокислении диметилцинка [36] обнаружено, что зарождение радикалов действительно осуществляется в результате взаимодействия двух молекул диметилцинка.

В газофазном пиролизе, в отличие от жидкофазного [22, 37], вклад реакций диспропорционирования в образование этана и этилена невелик [38], и их скорость составляет 0,11—0,14 от скорости рекомбинации этильных радикалов.

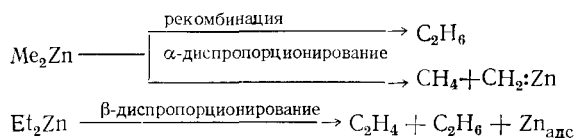
В [32] обнаружено, что образующийся этилен может расходоваться во вторичных реакциях внедрения по $\text{C}-\text{Zn}$ -связи диэтилцинка. Так, гидролизом тяжелой водой конденсированного остатка после взаимодействия диэтилцинка с этиленом получен, наряду с монодейтероэтаном, монодейтеробутан. В то же время отсутствие дидейтероэтана в этом же опыте свидетельствует о том, что в данных экспериментальных условиях не происходит внутри- и межмолекулярного разложения диэтилцинка посредством α -диспропорционирования этильных групп. Сделано пред-

положение [32], что в закрытой системе главный газообразный продукт, этан, образуется преимущественно в реакциях (7) индуцированного разложения диэтилцинка.

Среди газообразных продуктов полного распада диэтилцинка в статических условиях при 270° обнаружены [32] (в молях на моль распавшегося вещества): октан 0,0010, октен 0,0023, гексан 0,0085, гексен 0,0142, бутан 0,2219, бутен 0,0619, этан 1,0443, этилен 0,2709, водород 0,1072. В твердой фазе найден металлический цинк.

Большие давления (от десятков мм рт. ст. до атмосферного) и малые степени разложения благоприятствуют отрыву водорода от молекулы диэтилцинка образующимся в первичном акте распада этильным радикалом [33]. Снижение давления до 10^{-4} мм рт. ст. способствует уменьшению кинетической устойчивости диалкилов цинка [34]. В динамических условиях при переходе от атмосферного давления в потоке гелия к высокому вакууму температура полного разложения диэтилцинка снижается на цинковом покрытии от 310 до 130°, а на оксиде цинка до комнатной. В масс-спектре диметилцинка, разлагающегося в условиях высокого вакуума на твердых продуктах собственного пиролиза, линии молекулярных ионов исчезают уже при 230°. Кажущиеся энергии активации в диапазоне температур 100—300° составляют $7,7 \pm 1,5$ и $6 \pm 1,0$ ккал/моль для диметил- и диэтилцинка соответственно. При пиролизе диэтилцинка в вакууме существенно изменяется состав продуктов [34], газовая фаза на ~70% обогащается этиленом вследствие интенсивного дегидрирования этана на пиролитическом цинке в момент выделения.

В высоком вакууме, исключаящем контакт молекул МОС друг с другом, а также с продуктами термораспада и газом-носителем, распад реагента протекает гетерогенно в адсорбированном состоянии на каталитическом центре поверхности реактора [34]. Предполагают, что в динамических условиях в высоком вакууме алкилы цинка разлагаются внутримолекулярно согласно следующей схеме:



Кинетическая устойчивость и механизм пиролиза алкильных соединений цинка зависят от условий разложения. Свободнорадикальный механизм реализуется при пониженном и атмосферном давлениях, молекулярный, характерный для адсорбированного состояния, — в высоком вакууме (табл. 2).

Описаны гомолитические реакции цинкорганических соединений (метил-, этил-, фенилпроизводных) в жидкой фазе и в растворе бензола при их термо- и фотораспаде [39—44]. Распад идет по свободнорадикальному механизму и сопровождается образованием металлического зеркала и выделением продуктов превращения радикалов. Для фотолиза (20—30°) характерны реакции диспропорционирования и димеризации радикалов. При термораспаде МОС в отсутствие растворителя кроме этих реакций происходит взаимодействие алкильных радикалов с образующимися углеводородами и исходным МОС. В растворителе реакция в основном идет по механизму гомолитического замещения водорода в молекулах растворителя образующимся алкильным или фенильным радикалом.

Наиболее характерными для жидкофазного разложения МОС, в отличие от газофазного, являются реакции диспропорционирования и рекомбинации алкильных радикалов, причем доля диспропорционирования в термораспаде увеличивается с усложнением радикала от этила [45] до амила [46].

Предложен способ получения цинковых и кадмиевых покрытий толщиной до десятков микрон путем разложения диалкилов цинка (при

Влияние условий проведения реакции на механизм газофазного распада диалкилов цинка

Система	Условия реакции	Механизм распада	Ссылки
Диметилцинк			
Статическая *	305—340°, 13—270 мм рт. ст.	радикальный, с самоторможением	[25]
	280—338°, 580 мм рт. ст.	радикальный, с самоторможением	[26]
	250—400°, атмосферное давление, в присутствии циклогексана	радикальный	[27]
Поток толуола **	573—700°, 16 мм рт. ст.	радикальный, $k_{\text{экс}} = k_1$ (с ⁻¹)	[28]
	730—825°, 16 мм рт. ст.	радикальный, $k_{\text{экс}} = k_2$ (с ⁻¹)	[28]
Молекулярный пучок	170—230°, 10 ⁻⁴ мм рт. ст.	внутримолекулярный гетерогенный (рекомбинация и α -диспропорционирование); $E_{\text{каж}} \leq E_{\text{гом}}$	[24]
Диэтилцинк			
Статическая *	270—310°, 50—170 мм рт. ст.	радикально-цепной; $k_{\text{экс}} \text{ (с}^{-1}\text{)} = k_8(k_5/k_{10})^{1/2}$; k_5 — второго порядка	[32]
Поток толуола **	440—483°, 15 мм рт. ст.	радикальный нецепной; гомогенная $k_{\text{экс}} = k_5$ (с ⁻¹); гетерогенная (на ZnO) $k_{\text{экс}} = k_5$ (с ⁻¹); k_5 — первого порядка	[31]
Поток гелия **	310—340°, атмосферное давление	радикальный нецепной; $k_{\text{экс}}$ — первого порядка	[32]
Молекулярный пучок	90—150°, 10 ⁻⁴ мм рт. ст.	внутримолекулярный гетерогенный (β -диспропорционирование), $E_{\text{каж}} \leq E_{\text{гом}}$	[33, 34]

* В стеклянном реакторе.

** Стенки реактора покрыты твердыми продуктами пиролиза.

310—330°) и кадмия (при 230—290°) газотермическим методом [47]. Покрyтия представляют собой плотную поликристаллическую пленку с размером зерна ~1—5 мкм.

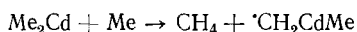
2. Распад кадмийорганических соединений

Газофазный пиролиз диметилкадмия исследован в статических условиях [48, 49] в потоке толуола [29] и бензола [50]. В ранней работе [48] измерены начальные скорости образования главных газообразных продуктов пиролиза — метана и этана. Отмечена плохая воспроизводимость результатов и обнаружены значительные поверхностные эффекты, хотя выделяющийся кадмий и полиметилен не изменяли скорость реакции. Увеличение роли гетерогенного фактора (т. е. возрастание S/V) приводит к уменьшению скорости образования этана и метана, а добавки водорода, азота, гелия, окиси азота увеличивают их. В качестве альтернативы общепринятому свободнорадикальному механизму, наблюдаемому при фотолизе и термолизе металлалкилов, в [48] предложен механизм внутримолекулярного диспропорционирования метильных групп при их сближении в результате деформации молекулы:



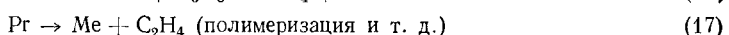
Однако в применявшихся экспериментальных условиях (150—200 мм рт. ст., 212—327°) роль радикального пути должна быть высока. Об этом свидетельствует как плохая воспроизводимость результатов, которую можно объяснить неконтролируемым изменением состояния стенок сосуда и наличием примесей, так и увеличение выхода этана при росте температуры. Последнее происходит вследствие возрастания концентрации метильных радикалов и увеличения выхода продукта их рекомбинации — этана. Подобные факты свидетельствуют скорее о существенном вкладе свободнорадикального пути в механизм пиролиза диметилкадмия, чем о протекании внутримолекулярной перегруппировки, по приведенной в [48] схеме.

В работе [51] предложен свободнорадикальный механизм фотолиза диметилкадмия, согласно которому реакция индуцированного разложения



является единственным источником образования метана.

Считается, что механизмы пиролитического и фотолитического разложения для большинства алкилов металлов одинаковы. Такой, равновероятный и для пиролиза, и для фотолиза, механизм предложен в [49], где изучали газофазное разложение диметилкадмия в статической системе при фиксированных начальном давлении реагента 150 мм рт. ст. и температуре 258°:



Полагают, что реакция (12) протекает быстрее реакции (11), а стадии (13)—(16) имеют сравнительно низкую энергию активации и протекают с большой скоростью при данной температуре.

При пиролизе диметилкадмия в статической системе обнаружены признаки, характерные для гомогенно-гетерогенного процесса [49]. Экстраполяцией к $S/V=0$ найдена константа скорости гомогенного процесса разрыва первой связи $\text{Cd}-\text{C}$, равная $k_{11}=1,43 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 258°. Энергия активации этой реакции, оцененная в $43,5 \pm 1,2$ ккал/моль, отождествлена с энергией диссоциации первой связи $\text{MeCd}-\text{Me}$. Эта

величина близка к значению $E_{11}=45,8\pm 1,0$ ккал/моль, вычисленному в [29] для процесса в потоке толуола. Энергия разрыва второй связи, вычисленная с использованием термодинамических данных, составляет $E_{12}=D_{12}=21,4$ ккал/моль [49].

При проведении пиролиза диметилкадмия в потоке бензола [50] обнаружен интервал начальных давлений (80—163 мм рт. ст.), в котором константа скорости постоянна, что соответствует кинетическому закону первого порядка; в области же низких начальных давлений (10—20 мм рт. ст.) константа скорости увеличивается с ростом давления [29]. Механизм распада диметилкадмия в потоках толуола и бензола аналогичен приведенному выше для пиролиза алкилов цинка и включает, кроме стадий зарождения, также реакции отрыва водорода от толуола и бензола образующимся метильным радикалом и дальнейшие превращения бензильных и фенильных радикалов в реакциях рекомбинации. Кинетические и активационные параметры отдельных стадий рассматриваемой реакции приведены в работах [29, 49, 50]. Для реакции (11) получены значения энергии активации в интервале от 43,5 до 48,8 ккал/моль и логарифма предэкспоненциального множителя от 11,9 до 13,4. Для реакции (12) величина энергии активации оценена в $21,4\pm 4,0$ ккал/моль.

Данные термодинамических исследований, согласно которым суммарная энергия диссоциации металл-углеродных связей диэтилкадмия равна $52,9\pm 2$ ккал/моль, позволяет утверждать, что диэтилкадмий термически менее устойчив, чем диметилкадмий [1]. Отмечено разложение газообразного диэтилкадмия даже при комнатной температуре. Однако подробных кинетических исследований термоллиза диэтилкадмия и высших алкилов кадмия не проводилось.

Кинетика осаждения металлического кадмия при гетерогенном разложении газообразного диэтилкадмия (температура подложки 250—290°, испарителя 19—50°) и диизоамилкадмия (температура подложки 240—250°, испарителя 70—80°) изучена в [52]. Количество выделившегося кадмия на подложке зависит от ее температуры. Полученные кадмиевые пленки толщиной от нескольких микрон до нескольких десятков микрон представляют собой светлое покрытие с металлическим блеском и хорошей адгезией к материалу подложки. Содержание металлического кадмия в покрытии составляет 99,5%. Микроструктура и фазовый состав выделяющегося кадмия описаны в [46, 47].

Дициклогексилкадмий в твердом состоянии разлагается с выделением металлического кадмия уже при комнатной температуре, поэтому термораспад его изучали в растворе в бензоле (100°, 30 ч) [53]. Обнаружено, что фото- и термораспад дициклогексилкадмия в бензоле сопровождаются образованием циклогексана, циклогексена, дициклогексила.

Для пиролиза дициклогексил- [53] и диизоамилкадмия [46] в растворах и в жидкой фазе в отсутствие растворителя принят общий для всех металлалкилов свободнорадикальный механизм с преобладанием диспропорционирования образующихся радикалов над их рекомбинацией. Предполагается также наличие реакции индуцированного разложения реагента посредством отрыва атома водорода от молекулы МОС образующимся радикалом. При облучении и нагревании растворов дифенилкадмия в бензоле [54] преимущественно идет образование дифенила и кадмия, доля реакции с растворителем мала. В диоксане при фотолизе дифенилкадмия, напротив, преобладает реакция отрыва водорода фенильным радикалом от молекулы растворителя.

III. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И СТРОЕНИЕ

Несмотря на то, что экспериментальные данные по кинетике пиролиза цинк- и кадмийорганических соединений касаются только производных низших алкилов, уже сейчас можно сделать некоторые выводы о реакционной способности указанных МОС в реакции разложения.

При одинаковых экспериментальных условиях кинетическая устойчивость образующихся металлорганических соединений определяется при-

Таблица 3

Энергия разрыва связей и средняя энергия диссоциации связи
металл — радикал в металлалкилах (ккал/моль)

D_1	D_2	\bar{D}	Ссылки
Диметилцинк			
47,0 \pm 2,0	—	43,1 \pm 0,5	[56]
47,2	35,0	41,1	[28]
47,2 \pm 1,0	36,8 \pm 3,0	42,0 \pm 1,5	[57]
—	—	41,0	[58]
—	—	42,7 \pm 2,2	[55]
Диэтилцинк			
—	—	34,4	[58]
—	—	34,6 \pm 2,2	[55]
47,5	22,2	34,8	[31]
Ди- <i>n</i> -пропилцинк			
—	—	37,8 \pm 5,1	[55]
Ди- <i>n</i> -бутилцинк			
—	—	37,8 \pm 5,2	[55]
Диметилкадмий			
45,8 \pm 1,0	21,0	33,4	[29]
44,7 \pm 2,0	—	35,2 \pm 0,5	[56]
45,8 \pm 1,0	20,8 \pm 2,0	33,3 \pm 1,0	[57]
43,5 \pm 1,2	—	—	[59]
—	—	32,9	[58]
—	—	34,4 \pm 1,6	[55]
Диэтилкадмий			
—	—	26,5	[58]
—	—	26,4 \pm 1,6	[55]

родой исходного МОС, т. е. природой атома металла и радикала. Кинетическая устойчивость низших алкильных и арильных соединений цинка и кадмия изменяется параллельно с изменением средней энергии диссоциации связи металл — радикал (\bar{D}), хотя первоначальным актом распада молекул MR_2 является их диссоциация на R^\cdot и MR с энергией активации, равной энергии разрыва D_1 . Вторая стадия реакции зарождения радикалов $MR \rightarrow M + R^\cdot$ в случае разных соединений идет с различными скоростями, как описано выше для диалкилов цинка. Энергии разрыва отдельных связей и средние энергии диссоциации связи приведены в табл. 3, из которой следует, что для одного и того же металла энергия отрыва первого радикала D_1 больше энергии отрыва второго радикала D_2 , а средняя энергия диссоциации связи металл — радикал уменьшается с усложнением радикала. Последняя уменьшается при переходе от цинк- к кадмийорганическим соединениям.

С увеличением атомного номера металла в подгруппе IIб наблюдается уменьшение кинетической устойчивости металлалкилов и металларилов, причем термическая устойчивость последних выше, чем первых [1]. В той же последовательности изменяется и термодинамическая стабильность этих МОС. Из термохимических исследований известно, что средние энергии диссоциации связи $M-C$ для МОС непериодических элементов одной группы периодической системы Д. И. Менделеева уменьшаются с увеличением атомного номера элемента [55]. При этом для каждого отдельного элемента величины \bar{D} располагаются в ряд:



Согласно правилу Воеводского [60], кинетическая устойчивость МОС снижается с увеличением термодинамической стабильности радикала, высвобождающегося при гомолитическом расщеплении связи металл — радикал. Поэтому этильные производные каждого металла менее устой-

чивы, чем его метильные производные. Термическая устойчивость алкильных соединений цинка снижается при замене метильного радикала на этильный в меньшей мере, чем для производных кадмия.

Кинетическую устойчивость металлоорганических соединений в процессе распада можно оценить по значениям констант скорости реакции, измеренных в сравнимых условиях для всей исследованной реакционной серии МОС. В зависимости от условий разложения измеряемая константа скорости может быть либо величиной эффективной, представляющей собой комбинацию констант скоростей элементарных реакций, либо (например, при осуществлении процесса в токе толуола) истинной константой скорости элементарной стадии, лимитирующей скорость суммарного распада. Чаще всего лимитирующей стадией является элементарная реакция зарождения радикалов. Только в последнем случае для свободнорадикального нецепного процесса экспериментальная константа скорости элементарной реакции определяется энергией активации этой стадии, так как при этом сравниваются однотипные элементарные реакции [60]. Однако экспериментальных данных для подобного сравнения не имеется, поскольку отсутствуют кинетические исследования распада серии соединений с последовательно изменяющейся структурой. В некоторых случаях роль стерических эффектов может быть существенной.

Структура металлоорганического соединения определяет не только энергию диссоциации связи металл — углерод, но и пространственную доступность металла для возможной атаки в бимолекулярных столкновениях. В ряде работ [61—63] отмечалось, что увеличение степени пространственной экранированности атома металла в МОС повышает кинетическую устойчивость последних. Предложен [62, 63] метод оценки степени экранированности реакционного центра М в молекуле МОС органическим радикалом с помощью телесных углов, образуемых заместителями при металле на цилиндрических проекциях молекул МОС. Степень пространственной экранированности реакционного центра определяет эффективность столкновений молекул и поэтому может служить критерием для сравнения вклада энтропийного члена в величину константы скорости распада МОС. Чтобы исключить влияние электронных эффектов, количественную оценку степени экранирования и ее сопоставление с экспериментальными данными проводили для соединений с атомом одного и того же металла и с разными заместителями [62, 63]. Показано, что степень пространственной экранированности атома металла заместителями является преобладающим фактором, который определяет кинетическую устойчивость соединений вида MR_n , где $M = Hg, Cd$.

* *

*

Таким образом, для низших алкильных и арильных соединений цинка и кадмия показано, что механизм термо- и фоторазложения изменяется в зависимости от условий распада. При атмосферном и пониженном давлении в закрытой системе и в потоке сопутствующего газа исследованные МОС разлагаются по свободнорадикальному механизму, в условиях высокого вакуума МОС разлагаются внутримолекулярно в адсорбционном слое.

Хотя общие кинетические закономерности термораспада цинк- и кадмийорганических соединений, а также кинетические и активационные параметры реакции зарождения радикалов при гомолитическом расщеплении первой и второй разрываемой связи металл — углерод установлены, однако систематических кинетических исследований для целой серии, охватывающей большой круг соединений с заместителями различной длины и разветвленности, не проводилось. Это в известной мере ограничивает обоснованность выводов о связи реакционной способности рассматриваемых МОС с их строением и известными термодинамическими характеристиками диссоциации разрываемой связи. Последние представлены в литературе только средними энергиями диссоциации связи металл — углерод и в некоторых случаях — энергиями диссоциа-

ции определенных разрываемых связей. Данные же по средним свободным энергиям и энтальпиям диссоциации связей пока отсутствуют.

До настоящего времени не изучены причины самоторможения распада диметилцинка. В связи с этим представляется важным исследование его распада в условиях, исключающих самоторможение. Не менее интересно установить порядок реакции зарождения радикалов при пиролизе диэтилцинка в закрытой системе, что помогло бы найти механизм наиболее трудной первоначальной стадии изучаемого процесса.

Полный количественный анализ продуктов разложения при малых степенях превращения, необходимый для установления детального механизма процесса и роли стадии индуцированного разложения, также пока не проведен. Если наличие свободнорадикального пути распада МОС цинка и кадмия установлено однозначно и не вызывает сомнений, то для решения вопроса об участии процессов внутри- или межмолекулярного диспропорционирования алкильных групп в механизме первичного распада нужны дополнительные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саламатин Б. А., Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972.
2. Boersma J. J. *Organomet. Chem.*, 1981, v. 207, p. 1.
3. Шeverдина Н. И., Кочешков К. А. Методы элементорганической химии. Цинк, кадмий. М.: Наука, 1964, с. 145.
4. Харвуд Д. Промышленное применение металлоорганических соединений. Л.: Химия, 1970, с. 56.
5. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений/Под ред. Разуваева Г. А. М.: Наука, 1981, с. 214.
6. Manasevit H. M., Simpson W. I. J. *Electrochem. Soc.*, 1969, v. 116, p. 1725.
7. Blanconnier P., Cerclet M., Henoc P. J. *Thin Solid Films*, 1978, v. 55, p. 375.
8. Stutius W. *Appl. Phys. Letters*, 1978, v. 33, p. 656.
9. Кузнецов П. И., Журавлев Л. А., Один И. Н., Шемет В. В., Новоселова А. В. Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 1982, т. 18.
10. Кузнецов П. И., Шемет В. В., Один И. Н., Новоселова А. В. Докл. АН СССР, 1979, ст. 248, с. 879.
11. Кузнецов П. И., Сафаев М., Шемет В. В., Один И. Н., Новоселова А. В. Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 1983, т. 19, с. 875.
12. Девярых Г. Г., Домрачев Г. А., Жук Б. В., Каверин Б. С., Лазарев А. И., Хамылов В. К., Чурбанов М. Ф. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, с. 1403.
13. Жук Б. В., Хамылов В. К., Каверин Б. С., Домрачев Г. А. *Поверхность*, 1982, № 7, с. 112.
14. Кузнецов П. И., Дворянkin В. Ф., Шемет В. В., Один И. Н., Поротиков А. П., Новоселова А. В. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 115.
15. Егурнов В. Я., Гринберг Е. Е., Ефремов А. А., Фетисов Ю. М. *Электрон. техника. Сер. Материалы*, 1978, вып. 4, с. 36.
16. Почекутова Т. С., Жук Б. В., Хамылов В. К., Домрачев Г. А., Семенов Н. М. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тез. докл. IV Всесоюзн. совещ. М.: Наука, 1983, с. 132.
17. Гришнова Н. Д., Крылов В. А., Моисеев А. Н., Салганский Ю. М., Соколова Г. В. Там же, с. 137.
18. Новоторова Л. Г., Агафонов И. Л., Спирина Т. Л., Борисова З. К. В сб.: *Химия элементорганич. соед.* (Горьк. ун-т), 1982, с. 95.
19. Кулешов В. Г., Жук Б. В., Ломакова И. В. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тез. Докл. IV Всесоюзн. совещ., М.: Наука, 1983, с. 40.
20. Bass K. C. *Lab. Practice*, 1965, v. 14, № 1, p. 47.
21. Bass K. C. *Ibid.*, 1965, v. 14, № 2, p. 145.
22. Разуваев Г. А. В сб.: *Труды по химии и хим. технол.* (Горький), 1963, вып. 2, с. 278.
23. Вязанкин Н. С., Круглая О. А. Там же, 1966, вып. 1, с. 3.
24. Жильцов С. Ф., Лаврентьев А. А. Там же, 1979, вып. 7, с. 20.
25. Ganesan R., Yeddanapalli L. M. J. *Madras. Univ.*, 1961, v. B31, № 2, p. 127.
26. Соколовский А. К., Баев А. К. Журн. общей химии, 1984, т. 54, с. 2559.
27. Lambert I. J. *Chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1965, t. 62, p. 516.
28. Dunlop A. N., Price S. J. W. *Canad. J. Chem.*, 1970, v. 48, p. 3205.
29. Price S. J. W., Trotman-Dickenson A. F. *Trans. Faraday Soc.*, 1957, v. 53, p. 939.
30. Moore W. J., Taylor H. S. J. *Chem. Phys.*, 1940, v. 8, p. 396.
31. Koski A. A., Price S. J. W., Trudel B. C. *Canad. J. Chem.*, 1976, v. 54, p. 482.
32. Дягилева Л. М., Диденкулова И. И., Цыганова Е. И., Александров Ю. А. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 861.
33. Дягилева Л. М., Диденкулова И. И., Цыганова Е. И., Александров Ю. А., Галиуллина Р. Ф. Применение металлоорганических соединений для получения неоргани-

- ческих покрытий и материалов. Тезисы докл. IV Всесоюз. совещ. М.: Наука, 1983, с. 43.
34. Фаерман В. И., Агафонов И. Л., Дягилева Л. М., Александров Ю. А. Там же, с. 44.
 35. Бяев А. К., Соколовский А. К. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 103.
 36. Лебедев С. А., Кузнецова Н. В., Александров Ю. А., Лелеков В. Е. Там же, 1979, т. 49, с. 2263.
 37. Жильцов С. Ф., Разуваев Г. А., Шабанов А. В. II Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Тезисы докл. Горький, 1982, с. 39.
 38. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966, с. 143.
 39. Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Галиуллина Р. Ф., Бревнова Т. Н. Журн. общ. химии, 1961, т. 31, с. 2348.
 40. Разуваев Г. А., Галиуллина Р. Ф., Петухов Г. Г., Лиховидова Н. В. Там же, 1963, т. 33, с. 3358.
 41. Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Галиуллина Р. Ф., Шабанова Н. Н. Там же, 1964, т. 34, с. 3812.
 42. Галиуллина Р. Ф., Дружков О. Н., Петухов Г. Г., Разуваев Г. А. Там же, 1965, т. 35, с. 1164.
 43. Галиуллина Р. Ф., Шабанова Н. Н., Петухов Г. Г. Там же, 1966, т. 36, с. 1920.
 44. Разуваев Г. А., Галиуллина Р. Ф., Петухов Г. Г. Там же, 1968, т. 38, с. 3.
 45. Галиуллина Р. Ф. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький; ГГУ, 1968. 17 с.
 46. Петухов Г. Г., Галиуллина Р. Ф., Краснов Ю. Н., Каверин Б. С. Труды по химии и хим. технол. (Горький), 1973, вып. 2, с. 113.
 47. Галиуллина Р. Ф., Краснов Ю. Н., Петухов Г. Г., Каверин Б. С., Дягилева Л. М. Всесоюз. совещ. «Металлоорганические соединения для получения металлических и окисных покрытий». Тез. докл. Горький, 1974, с. 47.
 48. Heller C. A., Taylor H. A. J. Phys. Chem., 1953, v. 57, p. 226.
 49. Luarie C. M., Long L. H. Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, p. 1431.
 50. Krech M., Price S. J. W. Canad. J. Chem., 1965, v. 43, p. 1929.
 51. Anderson R. D., Taylor H. A. J. Phys. Chem., 1952, v. 56, p. 498.
 52. Дягилева Л. М., Кажеева А. К., Александров Ю. А., Сурин Б. Ф. Труды по химии и хим. технол. (Горький), 1973, вып. 2, с. 144.
 53. Разуваев Г. А., Панкратова В. Н., Боброва А. М. Журн. общ. химии, 1968, т. 38, с. 1723.
 54. Разуваев Г. А., Панкратова В. Н. Там же, 1966, т. 36, с. 1702.
 55. Тельной В. И. Труды по химии и хим. технол. (Горький), 1974, вып. 1, с. 28.
 56. Distefano G., Dibeler V. H. Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1970, v. 4, p. 59.
 57. Skinner H. A. Adv. Organometal. Chem./Ed. by Stone F. New York — London, 1964, v. 2, p. 360.
 58. Carson A. S., Hartley K., Skinner H. A. Trans. Faraday Soc., 1949, v. 45, p. 1159.
 59. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М.: АН СССР, 1962, с. 30.
 60. Воеводский В. В. Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969, с. 57.
 61. Домрачев Г. А., Захаров Л. Н., Шевелев Ю. А. Успехи химии. 1985, т. 54, с. 1260.
 62. Захаров Л. Н., Домрачев Г. А. III Всесоюз. совещ. по применению металлоорганических соединений для получения металлических и окисных покрытий. Тез. докл. Горький, 1980, с. 12.
 63. Захаров Л. Н., Домрачев Г. А., Стручков Ю. Т. Журн. структурной химии, 1983, т. 24, № 3, с. 75.

НИИ Химии при Горьковском
государственном университете