

Реакции термического, фотолитического и окислительного превращения гомолигандных карбониллов металлов VI–VIII групп периодической системы

И.В.Спирина, В.П.Масленников

Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И.Лобачевского
603600 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 5, факс (831–2)65–8592

Рассмотрены механизмы термического, фотолитического и окислительного превращения карбониллов металлов до высокодисперсных металлических и оксидных фаз.
Библиография — 142 ссылки.

Оглавление

I. Введение	43
II. Термическое разложение карбонильных комплексов металлов	43
III. Механизмы фотолитического распада карбониллов элементов	46
IV. Реакции окисления карбониллов металлов кислородом, озоном и пероксидными соединениями	49
V. Заключение	54

I. Введение

Широкое использование карбониллов металлов VI–VIII групп периодической системы для получения металлических и оксидных порошков, пленок^{1,2} и катализаторов различных химических процессов³ обуславливает необходимость детального изучения механизмов химических превращений карбонильных комплексов элементов. Последние обзоры,^{3–5} содержащие обширный материал по синтезу и свойствам карбониллов металлов, были опубликованы более 10 лет назад. Однако за прошедшее время появилось большое число новых работ, в которых рассматривается реакционная способность карбонильных комплексов металлов VI–VIII групп при их термических, фотолитических и окислительных превращениях, что и обусловило появление настоящего обзора.

II. Термическое разложение карбонильных комплексов металлов

Основная часть работ по исследованию термического распада карбониллов металлов посвящена проблемам получения металлических порошков, пленок и покрытий.^{1–3,6,7}

И.В.Спирина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ химии при ННГУ. Исследования в области изучения механизмов реакций окислительного превращения соединений разных классов, разработка способов получения магнитоуправляемых материалов.

В.П.Масленников. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Исследования в области изучения реакционной способности элементоорганических соединений в процессах окисления металлов в среде координирующих растворителей.

Дата поступления 27 мая 1993 г.

Одним из методов приготовления катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью, является разложение карбониллов металлов, нанесенных на поверхность твердого носителя.^{6,7} При этом в зависимости от свойств поверхности и природы карбонила возможны его физическая адсорбция,^{6–14} хемосорбция с образованием различных поверхностных металлоорганических соединений^{6,10–18} и разложение исходного соединения до полиядерных кластеров.^{13,19,20}

При взаимодействии пентакарбонила железа с поверхностью монокристаллов кремния и платины при 110–185 К имеет место молекулярная адсорбция $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (см.^{8,9}). Предполагается, что при адсорбции изменяется геометрия молекулы пентакарбонила железа от тригонально-бипирамидальной до квадратно-пирамидальной. Выше 185 К происходит декарбонилирование $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и на поверхности монокристалла образуется тонкая пленка металлического железа. Аналогичный процесс наблюдается также при фотолитическом адсорбировании на этих носителях $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при 170 К,^{8,9} и при термораспаде пентакарбонила железа на поверхности графита⁶ и дегидратированного цеолита NaY (см.¹⁴).

Высокодисперсные металлические катализаторы получают термическим разложением карбониллов $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, нанесенных на чистую поверхность угля в атмосфере водорода или гелия.²¹

Если поверхность цеолитов или оксидов металлов предварительно дегидроксилировать прокаливанием при пониженном давлении, то, как известно,^{7,14} в этом случае центрами адсорбции будут координационно-ненасыщенные ионы элементов (кислоты Льюиса) или анионы кислорода (основания Льюиса) кристаллической решетки. В зависимости от реакционной способности карбонила и природы поверхности уже при комнатной температуре может наблюдаться либо физическая адсорбция, либо хемосорбция. Дальнейшее повышение температуры сопровождается полным декарбонилированием исходного соединения.^{6,7,10–15,22–27}

При разложении пентакарбонила железа в микропорах цеолита NaY при 473 K и выше происходит образование субкарбонильных частиц $[\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}]_{\text{адс.}}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (см.^{6, 14, 23, 24}). Наиболее медленной стадией процесса является отрыв последнего лиганда CO от такой частицы. Присутствие в порах малых кластеров железа способствует полному превращению пентакарбонила железа и образованию металлосодержащих форм цеолита.²⁴ Термодеструкция $\text{Fe}(\text{CO})_5$ включает реакцию диспропорционирования CO до CO_2 .

Распад $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в полостях цеолита NaY протекает в два этапа.^{12, 25, 26} На первом этапе при 373 K происходит изменение массы образца, отвечающее потере двух карбонильных групп и образованию $\text{Mo}(\text{CO})_4$. Однако в ИК-спектре реакционной смеси в области $2000 - 1700 \text{ см}^{-1}$ имеется ряд полос ν_{CO} , что позволило авторам работы²⁶ предположить присутствие в продуктах реакции кроме $\text{Mo}(\text{CO})_4$ еще одного неидентифицированного соединения молибдена, вероятно $[\text{Mo}_2(\text{CO})_8\text{Z}_x]^{2-}$, где Z_x — адсорбционный центр. При нагревании образца выше 473 K происходит необратимое декарбонилирование исходного карбонила $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с образованием металлического молибдена внутри решетки цеолита. Введение ионов H^+ в NaY способствует снижению температуры разложения карбонила молибдена до 333 K и получению частиц металла более высокой дисперсности.²⁷ Аналогичным образом распадаются физически адсорбированные $\text{Cr}(\text{CO})_6$ на силикалите,¹¹ $\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ на V_2O_5 , MgO , ZnO и La_2O_3 (см.^{12, 18}), $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ на цеолите NaY (см.¹³), а также $\text{Mo}(\text{CO})_6$ на дегидроксилированном Al_2O_3 (см.²²).

При термическом разложении карбониллов металлов на цеолитах типа HY наблюдается образование поверхностных частиц гидридокарбониллов $[\text{HM}(\text{CO})_m]^+$, которые в конечном итоге распадаются с образованием металлических кластеров.^{11, 15, 16, 28}

На поверхности оксидов металлов, содержащей гидроксильные группы, карбонильные комплексы подвергаются нуклеофильной атаке со стороны OH-групп и превращаются в соединения типа $[\text{M}_n(\text{CO})_{m-x-y}(\text{OH})_x(\text{OZ})_y] \cdot n[\text{HM}_n(\text{CO})_{m-1}]$, где Z — ион металла соответствующего оксида.^{10, 12, 17, 18, 22} Дальнейшее декарбонилирование приводит к образованию окисленных форм металла и выделению водорода.

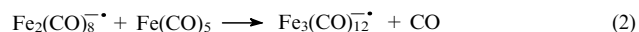
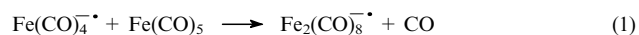
Октакарбонил кобальта, сублимированный на поверхности различных цеолитов, уже при комнатной температуре превращается в полиядерные кластеры $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ и $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$.^{13, 19, 20} Конечным продуктом термораспада в этом случае являются частицы металла размерами 10–15 Å.

Таким образом, существенное влияние на чистоту и дисперсность металлических порошков, получаемых термическим разложением карбониллов металлов, оказывает природа поверхности твердой фазы. Реакционная способность карбонильных соединений не изменяется при их физической адсорбции на чистых поверхностях инертных носителей типа активированного угля или монокристаллов кремния и платины.^{8, 9, 21} Оксиды металлов и цеолиты типа NaY взаимодействуют с карбонильными комплексами через координационно-ненасыщенные ионы элементов или анионы кислорода кристаллической решетки.^{6, 7, 10–15, 22–27} Цеолиты типа HY или оксиды, содержащие гидроксильные группы, образуют с карбонильными комплексами поверхностные соединения.^{10–12, 15–17, 22, 28} Детальный механизм термораспада карбониллов металлов на твердых поверхностях фактически не изучен.

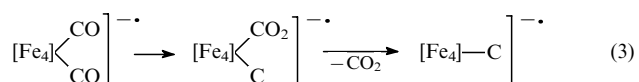
Синтез металлических порошков и пленок в результате термического разложения карбониллов металлов в газовой фазе широко используется в промышленности.^{1–3} Исследование механизма этого процесса методом скоростной ИК-спектроскопии показало наличие в реакционных смесях координационно-ненасыщенных карбониллов металлов.²⁹ В зависимости от условий распада карбонильных комплексов

образуются порошки, пленки или волокна металлов.^{1–3, 30–32} Твердые продукты содержат примеси оксидов и карбидов. Эксперименты с мечеными атомами показали, что кислород для образования оксидов в формирующейся твердой фазе поставляется из карбонильного лиганда.³²

При исследовании методом ЭПР термораспада пентакарбонила железа установлено,³³ что процесс происходит на поверхности реакционного сосуда по механизму цепной ион-радикальной кластеризации.



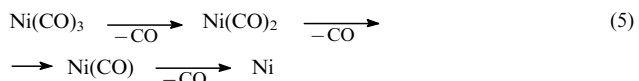
Этот механизм описывает формирование железокарбонильных анион-радикальных кластеров, образующихся на растущей поверхности железа. Когда число ядер в кластере достигает четырех, в координационной сфере анион-радикала происходит диспропорционирование оксида углерода в соответствии со схемой Белла – Будуара.³³



Карбидные кластеры $[\text{Fe}_4] - \text{C}^-$ при избытке паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ далее превращаются в 5- и 6-ядерные. Предполагаются различные пути зарождения ион-радикальных центров на растущей поверхности в результате хемосорбции, фотоионизации и других процессов.³³

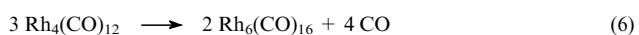
При термодеструкции пентакарбонила железа в газовой фазе образование новых металлических частиц наблюдается главным образом на первых стадиях распада. Так, при 50%-ной конверсии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ накапливается ~80% всех образующихся частиц.³⁴

В работе³⁵ установлено, что начальная скорость распада паров тетракарбонила никеля при 373 K пропорциональна его концентрации, а выделяющийся оксид углерода оказывает тормозящее действие на реакцию. Предложена следующая схема процесса:



Энергия активации термораспада карбонила никеля в газовой фазе составляет $91.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.³⁵). Энергия диссоциации первой связи $\text{Ni}-\text{CO}$ в $\text{Ni}(\text{CO})_4$, согласно квантовохимическим³⁶ и термохимическим³⁷ данным, равна 201.6 и $154.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Данные величины существенно превышают полученное в работе³⁵ значение энергии активации разложения $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Это обусловлено, вероятно, катализом термораспада тетракарбонила никеля формирующимися частицами металла.

Авторами статьи³⁸ методом программирования температурного разложения в потоке водорода изучено декарбонилирование тетраядерных кластеров $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Количество CO, выделившееся при полном превращении $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, свидетельствует об образовании относительно стабильного в условиях термораспада $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$.



Декарбонилирование $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ заканчивалось образованием металлического кобальта на стенках реакционного сосуда в виде зеркала, а из $\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$ и $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ в конечном итоге были получены твердые осадки (порошок металла).³⁸

В работах^{39–41} с использованием проточной системы с дифференциальным реактором исследована кинетика газо-

фазного распада гексакарбониллов металлов подгруппы хрома и определены эффективные энергии активации процессов: величины составили 45.8 и 54.6 кДж·моль⁻¹ для Mo(CO)₆ и W(CO)₆ соответственно. Низкие значения эффективной энергии активации по сравнению с энергиями отрыва одного СО-лиганда⁴² указывают на сложный процесс термодеструкции M(CO)₆, вероятно, включающий каталитические стадии.

Применение техники импульсного лазерного фотолиза, позволяющей исключить гетерогенные реакции, дало возможность авторам статьи⁴³ изучить гомогенное газофазное разложение мономерных карбониллов металлов (Fe, Cr, Mo, W). Значения энергии диссоциации первой связи металл—лиганд соответственно равны 171.4; 134.7; 167.2 и 191.5 кДж·моль⁻¹ для Fe(CO)₅, Cr(CO)₆, Mo(CO)₆ и W(CO)₆. Эти величины близки к полученным в термохимических экспериментах.⁴² Установлено, что добавки эквимольных количеств оксида углерода не влияют на скорость газофазного распада карбониллов данных металлов.⁴³ Для карбониллов железа, молибдена и вольфрама стадией, определяющей скорость процесса, является отрыв первого СО-лиганда. При термораспаде Cr(CO)₆ вслед за быстрым равновесным отрывом первого СО-лиганда следует более медленная (тоже равновесная) стадия разложения Cr(CO)₅ до Cr(CO)₄ (см.⁴³).

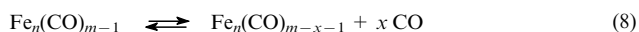
Таким образом, термическое разложение карбониллов металлов в газовой фазе протекает с участием координационно-ненасыщенных частиц. Процесс во многих случаях тормозится выделяющимся монооксидом углерода^{29, 33, 35, 43} и катализируется образующейся металлической фазой, на которой происходит зарождение и рост карбонильных анион-радикалов.³³ Продукты реакции (металлические порошки, волокна и пленки) содержат примеси оксидов и карбидов.^{32, 33}

Разложением карбониллов металлов в жидких средах могут быть получены частицы высокодисперсных металлов, средний диаметр которых составляет 63–110 Å (см.^{44, 45, 47}). Термодеструкция Fe(CO)₅ и Co₂(CO)₈ в растворах поверхностно-активных веществ приводит к образованию стабильных коллоидных суспензий (ферромагнитных жидкостей).^{45, 46}

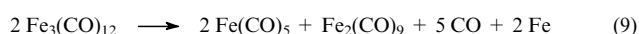
Распад пента- и нонакарбониллов железа в замкнутой системе протекает по обратимой реакции



и тормозится выделяющимся монооксидом углерода.⁴⁷ Образующийся координационно-ненасыщенный карбонил Fe_n(CO)_{m-1} распадается далее по схеме



При термодеструкции нонакарбонила железа происходит накопление достаточно стабильного в условиях эксперимента Fe(CO)₅ (см.⁴⁷). Распад додекакарбонила железа в ундекане при 353–383 К протекает по реакции



Скорость термической диссоциации карбонила железа в парафинах описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка по начальной концентрации Fe_n(CO)_m. При разложении додекакарбонила железа распад также подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка по текущей концентрации Fe₃(CO)₁₂ до 90% глубины его превращения.⁴⁷

Термическая стабильность карбонильных комплексов железа увеличивается: Fe₃(CO)₁₂ < Fe₂(CO)₉ < Fe(CO)₅. Определены значения константы скорости диссоциации карбонильных комплексов железа в растворах,⁴⁷ а для Fe(CO)₅

установлены также константы равновесия и константы скорости реакции рекомбинации.

Октакарбонил кобальта в толуоле и гептане при 363 К в течение 5 ч фактически полностью превращается в додекакарбонил кобальта.^{48, 49} Скорость процесса описывается кинетическим уравнением реакции второго порядка по Co₂(CO)₈. При 363 К константа скорости составляет 5.27·10⁻⁶ л·моль⁻¹·с⁻¹.

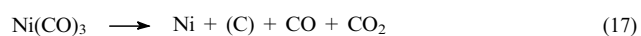
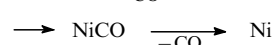
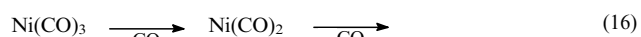
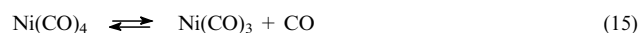
$$\frac{d[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]}{dt} = k \frac{[\text{Co}_2(\text{CO})_8]^2}{[\text{CO}]^n} \quad (10)$$

На кинетику образования додекакарбонила кобальта существенное влияние оказывает природа растворителя. Так, в случае гептана величина *n* в выражении для скорости накопления Co₄(CO)₁₂ [уравнение (10)] равна двум, а при использовании толуола *n* = 4. Авторы статьи⁴⁸ предполагают, что процесс описывается схемой



согласно которой в формировании додекакарбонила тетракарбальта в гептане основной вклад вносит реакция (13), а в толуоле — (14).

Термический распад тетракарбонила никеля в ундекане при 323–353 К происходит с торможением и приводит к образованию оксидов углерода СО и СО₂ (см.⁵⁰). При полном разложении Ni(CO)₄ выход газообразных продуктов составляет 3.2 и 0.4 моля на моль превратившегося карбонила для СО и СО₂ соответственно. Кроме этого, в продуктах превращения обнаружены металлический никель и его карбид. Введение добавки СО в реакционную смесь перед началом реакции замедляет термораспад Ni(CO)₄. Скорость термической диссоциации тетракарбонила никеля в растворах подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка. Процесс описывается следующей схемой:^{5, 50}



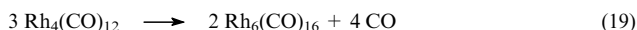
Определены значения константы скорости отрыва первого СО-лиганда (*k*₁₅) и константы скорости рекомбинации Ni(CO)₃ и СО (*k*₋₁₅).⁵⁰

Термическое превращение пентакарбонила рутения в растворе циклогексана при 289–303 К приводит к образованию Ru₃(CO)₁₂. Конверсия Ru(CO)₅ в Ru₃(CO)₁₂ происходит в результате первичного разрыва связи Ru—СО и образования Ru(CO)₄ (см.⁵¹).



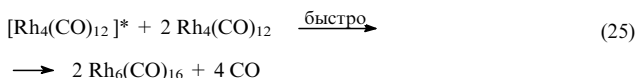
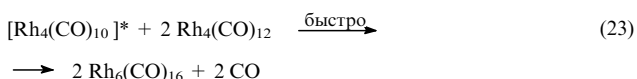
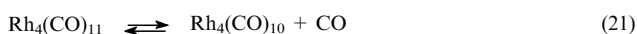
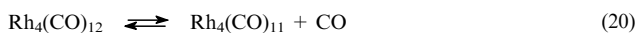
Тетракарбонил рутения, взаимодействуя с Ru(CO)₅, дает после нескольких последовательных стадий Ru₃(CO)₁₂. Найдены активационные параметры процесса и определена константа равновесия реакции (18), составляющая при 298 К 3.0·10⁶ моль·л⁻¹.

В работе⁵² исследованы кинетика и механизм превращения додекакарбонила родия в гексадекакарбонил родия в гептане.



Реакция протекает по двум независимым параллельным направлениям: диссоциативному и недиссоциативному и идет до конца даже при давлении оксида углерода 360–420 атм.

Диссоциативное направление [процесс (20)–(23)] включает обратимое отщепление двух молекул оксида углерода от $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ и последующую лимитирующую стадию, которой, по мнению авторов статьи⁵², является изомеризация кластерного скелета, подготавливающая образование новой структуры кластерного ядра, сильно отличающейся от исходной. Такой стадией может быть, например, переход ядра кластера Rh_4 из тетраэдрической конфигурации в конфигурацию «бабочки».⁵² Недиссоциативное направление [процессы (24), (25)] связано с активацией исходного кластера, протекающей аналогично, но без предварительной диссоциации СО-лигандов. Присутствие оксида углерода не оказывает влияния на его скорость.

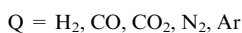
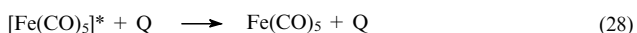


Таким образом, первичной стадией разложения карбониллов металлов в жидкой фазе в большинстве случаев является равновесная реакция отрыва СО-лиганда. На термическую стабильность карбонильных комплексов существенное влияние оказывают природа атома металла и структура образующихся полиядерных кластеров.³⁷

III. Механизмы фотолитического распада карбониллов элементов

Первые сведения о разложении карбониллов металлов, в частности пентакарбонила железа, под действием солнечной радиации появились в начале XX в.,¹ систематическое изучение фотораспада пентакарбонила железа началось в конце 30-х годов.^{53–55}

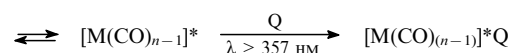
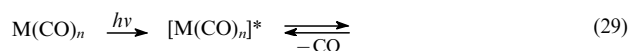
Установлено,⁵³ что квантовый выход образования СО при разложении паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (начальное давление пентакарбонила 5–15 мм рт. ст.) под действием излучения (366, 405 и 465 нм) равен 1.16. Добавки различных газов (H_2 , СО, CO_2 , N_2 , Ar), содержание которых в реакционной смеси изменялось от близкого к количеству пентакарбонила железа до шестикратного избытка, тормозили распад $\text{Fe}(\text{CO})_5$ до ~50% его превращения и снижали квантовый выход образования СО до 0.5 (см.³⁵). Предложен механизм этого процесса, в котором тормозящее действие посторонних газов обусловлено дезактивацией возбужденных молекул $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^*$.



Однако в более поздних работах этот механизм не получил подтверждения.

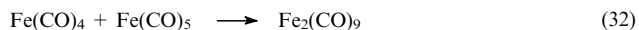
Спектры поглощения паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$ представляют собой непрерывные кривые в области длин волн, меньших 410 нм для $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и 315 нм для $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (см.⁵⁵). Такой характер спектров свидетельствует, что кривая потенциальной энергии возбужденного состояния не имеет минимума, поэтому возбужденные молекулы $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^*$ и $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^*$ нестабильны и должны диссоциировать. Следовательно, первичным актом фотолиза является диссоциация активированной молекулы $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^*$ или $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^*$ с образованием $\text{Fe}(\text{CO})_4$ или $\text{Ni}(\text{CO})_3$.

Накопление $\text{Fe}(\text{CO})_4$ или $\text{Ni}(\text{CO})_3$ при фотолизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ или $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в матрицах инертных газов при 20 К и углеводородных стеклах при 70 К установлено методом ИК-спектроскопии.^{56–60} Координационно-ненасыщенный карбонил металла может обратимо реагировать с матрицей с образованием комплексов $[\text{M}(\text{CO})_{n-1}]^*\text{Q}$ ($\text{Q} = \text{H}_2, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Xe}, \text{CH}_4$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$; $n = 5, 4$).^{57, 60}



Использование метода импульсного УФ-фотолиза с быстрой регистрацией в ИК-области позволило показать, что процессы типа (29) имеют место не только в твердой матрице, но и в газовой и жидкой фазах.^{61, 62}

В соответствии с изложенным выше, первичные реакции, протекающие при фотолизе пентакарбонила железа, описываются уравнениями



Авторами работ^{63–65} исследована фотодиссоциация пентакарбонила железа в газовой фазе при возбуждении лазерным излучением с длинами волн 193, 248 и 352 нм в присутствии PCl_3 , PF_3 или SF_6 (общее давление в системе не превышало 200 мм рт. ст.). Добавки PCl_3 и PF_3 или SF_6 использовали для идентификации образующихся карбонильных фрагментов. Энергию лазерного излучения и время облучения выбирали таким образом, чтобы многократное поглощение фотонов было исключено, а конверсия $\text{Fe}(\text{CO})_5$ не превышала 10%. Установлено, что поглощение одного фотона молекулой пентакарбонила железа в газовой фазе приводит к образованию первичных фрагментов $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}$, где $x = 1 \div 4$, с общим квантовым выходом, близким к 1. Степень фрагментации пентакарбонила железа увеличивается с увеличением энергии поглощенного фотона. Механизм фотодиссоциации описывается схемой



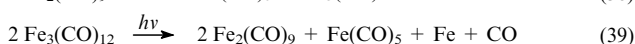
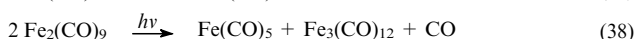
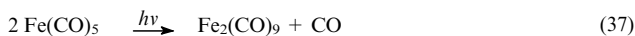
Возбужденная при поглощении фотона молекула пентакарбонила железа $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^*$ последовательно отщепляет СО-группы и образует координационно-ненасыщенные промежуточные соединения, находящиеся в электронно- и колебательно-возбужденном состоянии $[\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}]^{**}$ (см.^{63, 64}).

Тетракарбонил железа, образующийся при лазерном или флеш-фотолизе пентакарбонила железа, в отличие от реакций фотодиссоциации под действием облучения светом ртутной лампы, сохраняет до 65% поглощенной энергии (в виде

электронной или колебательной составляющих) и оказывается очень нестабильным.⁶⁴

При фотохимическом возбуждении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ происходит, согласно расчетам методом ССП МО ЛКАО,^{66–68} разрешенный по спину переход в возбужденное синглетное состояние. Затем в результате спин-орбитального взаимодействия происходит заселение триплетного состояния, из которого $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^*$ диссоциирует с образованием $\text{Fe}(\text{CO})_4(T_i)$ и $\text{CO}(S_0)$. Вычисленная энтальпия реакции составляет 178.8, а найденная экспериментально — 246.4 кДж·моль^{–1} (см.⁶⁹).

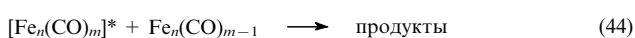
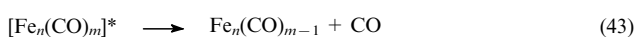
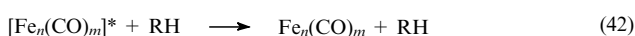
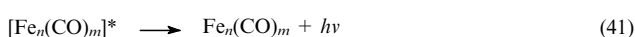
Детальные исследования состава продуктов и кинетических закономерностей фотолитического распада карбониллов железа в растворах под действием излучения с длинами волн 253.7 и 366 нм проведены в работе⁷⁰. Пентакарбонил железа в растворах углеводородов фотолитически разлагается с образованием в реакционной смеси монооксида углерода, нона- и додекакарбониллов железа. Характер накопления многоядерных карбониллов показывает, что додекакарбонил железа является продуктом фотолитического распада нонакарбонила железа. Фотолит $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в растворе приводит к образованию $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, CO и $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Разложение $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ в октане под действием УФ-излучения сопровождается выделением оксида углерода, пента- и нонакарбониллов железа, а также металлического железа. Величины квантовых выходов превращения исходных карбонильных комплексов и накопления продуктов их распада свидетельствуют, что процессы протекают по уравнениям



Пентакарбонил железа, накапливающийся при разложении нона- и додекакарбониллов, вновь подвергается фотолитическому распаду по реакции (37). Нонакарбонил, образовавшийся при фотолитизе $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, вступает в реакцию (38). Следовательно, фотолитическое превращение пентакарбонила железа в октане является сложным многоступенчатым процессом, включающим стадии образования и распада многоядерных карбониллов железа.

Синтез $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ имеет место также при фотолитизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в матрицах инертных газов, содержащих пентакарбонил железа в отношении к веществу матрицы, превышающем 1 : 1000 (см.^{57, 71}). Фотораспад $\text{Fe}(\text{CO})_5$, адсорбированного на пористом стекле «Викор» или цеолитах, приводит к полиядерным соединениям железа.^{72, 73}

Установлено,⁷⁰ что на квантовый выход образования CO при фотолитизе карбониллов железа в растворе не влияет изменение длины волны света с 253.7 до 366 нм. Скорость распада карбониллов железа в октане в области концентраций ниже $5 \cdot 10^{-4}$ моль·л^{–1} подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка. Механизм фотораспада карбониллов железа в растворах описывается схемой

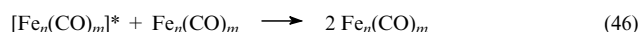
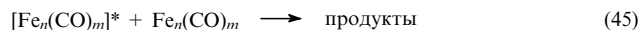


RH — растворитель

В работах^{66, 69, 74} было установлено образование фрагмента $\text{Fe}_n(\text{CO})_{m-1}$ при облучении пента- и нонакарбониллов железа в матрицах инертных газов.

Известно, что скорости и квантовые выходы фотохимических реакций обычно мало зависят от температуры,⁷⁵ изменение которой оказывает влияние только на темновые

процессы. Приведенные в статье⁷⁰ величины энергии активации реакции выделения CO при фотолизе растворов карбониллов железа в октане указывают, что наряду с образованием оксида углерода при разложении $\text{Fe}_n(\text{CO})_m$ по направлению (40)–(44), имеет место процесс, в котором фотохимическим актом является бимолекулярное взаимодействие активированной молекулы карбонила с неактивированной [уравнение (45)]. В этом случае схема фотораспада будет включать стадии (40)–(42), (45) и реакцию дезактивации $[\text{Fe}_n(\text{CO})_m]^*$ на других молекулах карбонила.



Кинетический анализ механизма фотолиза карбониллов железа в растворах показывает,⁷⁰ что процесс может реализоваться по обоим предлагаемым схемам. В случае протекания реакций (40)–(44) квантовый выход фоторазложения карбониллов железа (ϕ_1) не зависит от начальной концентрации $\text{Fe}_n(\text{CO})_m$ [уравнение (47)]. Если фотолиз карбонильных комплексов осуществляется по направлению (40)–(42), (45), (46), то квантовый выход реакции (ϕ_2) является функцией концентрации карбонила.

$$\phi_1 = \frac{2k_{43}}{k_{41}} + k_{42}[\text{RH}] + k_{43} \quad (47)$$

$$\phi_2 = \frac{2k_{45}[\text{Fe}_n(\text{CO})_m]}{k_{41}} + k_{42}[\text{RH}] + k_{45}[\text{Fe}_n(\text{CO})_m] + k_{46}[\text{Fe}_n(\text{CO})_m] \quad (48)$$

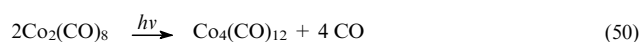
Поскольку квантовый выход элиминирования CO при фотораспаде $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при 293 К не изменяется с изменением начальной концентрации карбонила, можно говорить о том, что фотолиз пентакарбонила железа в этих условиях протекает в основном по механизму, описываемому уравнениями (40)–(44). При температуре 373 К зависимость обратной величины квантового выхода от концентрации описывается выражением

$$\phi_2^{-1} = \frac{k_{45} + k_{46}}{2k_{45}} + \frac{k_{42} + k_{45}[\text{RH}]}{2k_{45}[\text{Fe}_n(\text{CO})_m]} \quad (49)$$

Аналогичная зависимость имеет место при фотораспаде $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в октане при 293 К. Следовательно, повышение температуры превращения, а также переход от пентакарбонила к нонакарбонилу железа приводит к увеличению вклада направления (40)–(46) в процесс фоторазложения карбонильных комплексов железа.

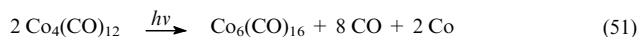
В результате фотолиза $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ в нонане под действием УФ-излучения изменяется окраска раствора и выделяется оксид углерода.⁷⁶ Анализ спектров реакционных смесей, полученных в ходе облучения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, свидетельствует, что октакарбонил кобальта превращается при фотолизе в $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

Начальная скорость накопления CO при фотораспаде карбониллов кобальта прямо пропорциональна количеству поглощенных квантов, а увеличение длины волны света от 253.7 до 366 нм практически не изменяет квантовый выход образования оксида углерода. Значение квантовых выходов разложения октакарбонила кобальта ($2.9 \cdot 10^{-3}$) и образования продуктов реакции $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ($1.5 \cdot 10^{-3}$) и CO ($6.0 \cdot 10^{-3}$) свидетельствуют о протекании фотолиза $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в соответствии с уравнением



Порядок реакции разложения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в нонане под действием УФ-излучения близок к единице; повышение температуры от 293 до 313 К не оказывает влияния на величины квантовых выходов фоторазложения карбониллов кобальта.

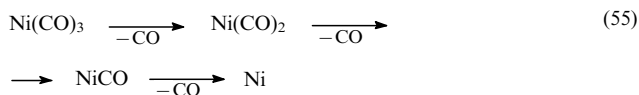
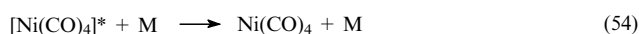
Характер изменений спектров, записанных в ходе фотолиза $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ позволяет предположить, что додекакарбонил кобальта под действием облучения превращается в $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ (см.⁷⁶).



Порядок реакции фотораспада $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ в нонане близок к единице.

Схема фоторазложения октакарбонила кобальта в растворе аналогична механизму фотолиза карбониллов железа [уравнения (40)–(44)].⁷⁶ Кинетический анализ этой схемы и экспериментально полученная зависимость обратной величины квантового выхода фотолиза $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ от его обратной концентрации, описываемая уравнением (49), указывают на несущественную роль реакции отрыва СО-лиганда от возбужденной молекулы карбонила в этом процессе. При термическом разложении $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в растворах эта стадия является ключевой.⁴⁸ Вероятно, при поглощении кванта света октакарбонил кобальта образуется достаточно стабильное по отношению к декарбонилированию электронно-возбужденное состояние. Последнее обусловлено наличием у $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ большого числа связей, по которым перераспределяется энергия поглощенного фотона.⁷⁶ Вследствие этого большая часть активированных молекул карбонила дезактивируется в процессах типа (41), (42) и (46), что приводит к наблюдаемым низким величинам квантовых выходов фотолиза $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Графический анализ зависимости обратной величины квантового выхода от обратной концентрации $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ свидетельствует, что соотношение констант скоростей бимолекулярной дезактивации возбужденной молекулы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [уравнение (46)] и собственно фотохимической реакции [уравнение (45)] достигает 30 (см.⁷⁶).

В ранних работах при исследовании фотолиза тетракарбонила никеля в растворе CCl_4 (см.⁵⁵) и в газовой фазе⁷⁷ было установлено, что процесс протекает с образованием четырех молей СО. Как и в случае пентакарбонила железа, первичным актом фотолиза является поглощение кванта света и переход молекулы в возбужденное состояние $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^*$, из которого происходит распад с отщеплением одной СО-группы. Образующийся $\text{Ni}(\text{CO})_3$ нестабилен и разлагается до металла и оксида углерода. Добавки СО тормозят распад $\text{Ni}(\text{CO})_4$ как в газовой,⁷⁷ так и в жидкой фазах.⁵⁰ Найденное в работе⁷⁷ время жизни активированной молекулы $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^*$ составило $7 \cdot 10^{-9}$ с. Квантовый выход фоторазложения тетракарбонила в растворе при облучении светом с длиной волны 313 нм равен 1.8; порядок реакции фотолиза близок к единице.⁵⁰ В соответствии с данными исследований^{50, 55, 77}, фотораспад карбонила никеля осуществляется по индуцированному механизму, включающему обратимые стадии.

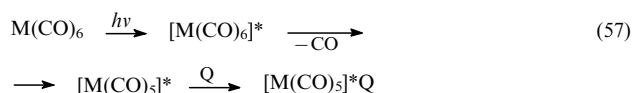


Значение эффективной константы скорости фоторазложения тетракарбонила никеля в ундекане, согласно⁵⁰, составило $1.47 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

При исследовании фотолиза $\text{Ru}(\text{CO})_5$ и $\text{V}(\text{CO})_6$ в газовой фазе методом ИК-спектроскопии обнаружены координационно-ненасыщенные фрагменты, которые активно реагируют с исходными карбонилами с образованием биядерных комплексов.^{78, 79} Детальный механизм процесса не исследован.

Фотолиз карбониллов подгруппы хрома в газовой фазе, инициируемый излучением лазера с длинами волн 351, 308 и 248 нм, протекает путем последовательного элиминирования СО-лиганда от возбужденной молекулы карбонила.^{80–85} Число частиц, на которое фрагментирует молекула исходного карбонила, зависит от энергии поглощенного фотона. При фотолизе светом с длиной волны 351 и 308 нм образуются только молекулы $\text{M}(\text{CO})_5$, тогда как при длине волны 248 нм генерируются преимущественно $\text{M}(\text{CO})_4$ (см.^{80, 83}). Как $\text{M}(\text{CO})_5$, так и $\text{M}(\text{CO})_4$ обладают высокой реакционной способностью и в газовой фазе вступают в реакции с исходной молекулой $\text{M}(\text{CO})_6$ или СО.

Облучение гексакарбониллов металлов, изолированных в матрице (N_2 , Ar , CH_4 , вазелиновое масло) при 12–293 К, УФ- и видимым светом приводит к обратимому отщеплению одной карбонильной группы и появлению малостабильного пентакарбонила металла, который взаимодействует с веществом матрицы.^{85–87}



Образование комплексов с органическими и неорганическими лигандами имеет место также при фотораспаде карбониллов подгруппы хрома в газовой фазе в присутствии добавок различных газов^{81, 88} или в растворах.^{89–92} Координационно-ненасыщенный карбонил $\text{M}(\text{CO})_5$ генерируется в виде двух структур: квадратной пирамиды (симметрия C_{4v}) и тригональной бипирамиды (D_{3h}) и имеет время жизни, не превышающее 20 мкс.^{89–91} За это время он образует комплексы с растворителем или добавкой, причем скорость взаимодействия триплетной формы (D_{3h}) в 2.3 раза превышает скорость реакции $\text{M}(\text{CO})_5$ в форме квадратной пирамиды (синглет).⁹¹ В сольватных комплексах $[\text{M}(\text{CO})_5]^* \text{Q}$ (Q — спирт, алкан) координация происходит по алкильной группе.⁹⁰

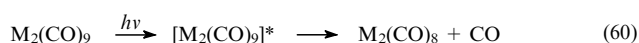
Таким образом, первичной стадией фотораспада гексакарбониллов хрома, молибдена и вольфрама и тетракарбонила никеля в конденсированной и газовой средах является обратимый отрыв одного СО-лиганда и образование координационно-ненасыщенного карбонила металла. Фотолитическое разложение карбониллов железа и кобальта включает кроме мономолекулярного распада $[\text{M}_n(\text{CO})_m]^*$ взаимодействие его с невозбужденной молекулой карбонила. Доля бимолекулярной реакции возрастает с повышением температуры, а также при переходе от $\text{Fe}(\text{CO})_5$ к $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и становится преимущественной в случае $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Фотолиз многоядерных карбониллов металлов наиболее полно изучен на примере декакарбониллов марганца или рения, а также их смешанных производных.^{93–99}

Авторами работ^{93–98} методом импульсного лазерного фотолиза исследованы первичные процессы распада комплексов $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) в газовой фазе, аргоновой матрице и в растворах углеводов. Установлено, что электронное возбуждение декакарбониллов этих металлов приводит к двум типам первичных реакций: 1) разрыву связи металл–металл и образованию частиц $\text{M}(\text{CO})_5$; 2) элиминированию одной группы СО и накоплению $\text{M}_2(\text{CO})_9$, содержащего мостиковую карбонильную группу.



Относительный выход $\text{M}_2(\text{CO})_9$ повышается с ростом энергии квантов используемого света. Так, отношение квантовых выходов реакций (58) и (59) в циклогексане для $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ составило 0.21, 0.37 и 0.74 при длинах волн 266, 337 и 355 нм соответственно. Для декакарбонила рения отношение квантовых выходов фоторазложения по этим двум каналам равно 0.13 при 355 нм.^{94,95} Частицы $\text{M}(\text{CO})_5$ и $\text{M}_2(\text{CO})_9$ исчезают в реакциях, обратных (58) и (59), с константами скорости $8.8 \cdot 10^8$ и $3.6 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для $\text{Mn}(\text{CO})_5$ и $\text{Re}(\text{CO})_5$ соответственно и $1.2 \cdot 10^5$ и $4.4 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Re}_2(\text{CO})_9$ (см.^{94,95}). Радикальная природа карбониллов $\text{Re}(\text{CO})_5$ и $\text{Re}_2(\text{CO})_9$, образующихся при фотолизе $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ в CH_2Cl_2 , была доказана методом ЭПР с применением спиновых ловушек.⁹⁹

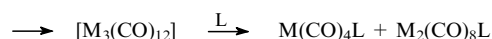
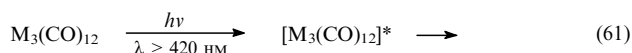
Сведения о фотохимических превращениях биядерных карбониллов металлов подгруппы железа [кроме $\text{Co}_2(\text{CO})_8$] немногочисленны и носят отрывочный характер. Так, методом матричной изоляции установлено,^{74,100} что первичной фотохимической реакцией нонакарбониллов железа и осмия является распад возбужденной молекулы с генерированием фрагмента $\text{M}_2(\text{CO})_8$.



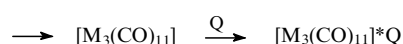
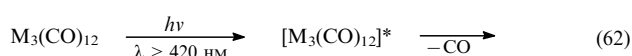
M = Fe, Os

Координационно-ненасыщенный карбонил железа $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ существует в двух формах: мостиковой и немостиковой.⁷⁴ Октакарбонил осмия не содержит мостиковых карбонильных лигандов, что, вероятно, связано с большей по сравнению с Fe—Fe длиной связи Os—Os, затрудняющей мостиковую координацию карбонильного лиганда.¹⁰⁰ Длительный фотолиз нонакарбонила осмия, изолированного в аргоновой матрице, приводит к разрыву связи металл—металл и накоплению в конечных продуктах реакции моноядерного карбонила $\text{Os}(\text{CO})_5$ (см.¹⁰⁰) Гомолитического расщепления связи железо—железо не обнаружено.⁷⁴

В литературе имеется относительно мало сведений о фотохимии кластеров, содержащих три и более атомов металла.^{70,76,101–106} Показано,^{101–105} что карбонильные кластеры подгруппы железа $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ после поглощения фотона могут превращаться по двум направлениям. При большой энергии поглощенных квантов происходит отрыв одного из карбонильных лигандов от исходного комплекса и образование интермедиата, который может присоединять другой лиганд или молекулу растворителя. При небольших энергиях фотона имеет место изомеризация возбужденной молекулы $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]^*$ в нерадикальный кластер, отличающийся от исходного строением, который в дальнейшем подвергается фрагментации.



L = CO, C₂H₄



Q — растворитель, PPh₃, P(OMe)₃ и др.

Разрыв одной из связей металл—металл и изменение скелета кластера наблюдались также в фотохимически инициирован-

ной ($\lambda > 340$ нм) реакции додекакарбонила кобальта с алкинами.¹⁰⁶

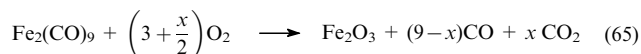
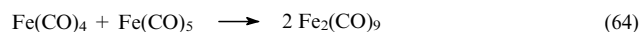
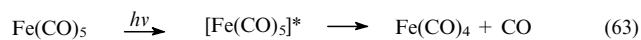
После облучения видимым и УФ-светом молекулы карбонила металла переходят в нестабильное электронно-возбужденное состояние. Далее в результате мономолекулярной или бимолекулярной реакции отщепляется один СО-лиганд. Образовавшийся координационно-ненасыщенный фрагмент может рекомбинировать с СО или исходной молекулой карбонила или давать комплекс с молекулой растворителя или другим лигандом. Ди- и многоядерные карбонильные соединения также подвергаются фрагментации с разрывом связи металл—металл, которой в случае полиметаллкарбониллов предшествует изомеризация скелета кластера.

IV. Реакции окисления карбониллов металлов кислородом, озоном и пероксидными соединениями

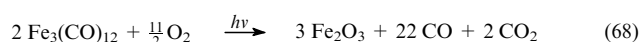
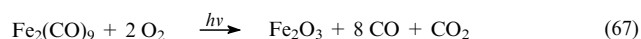
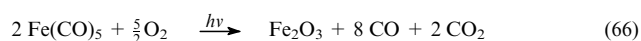
1. Окисление карбониллов металлов кислородом

Первые сведения об окислительных реакциях карбониллов металлов появились одновременно с сообщениями о синтезе этих соединений. В настоящее время взаимодействие карбонильных комплексов с кислородом используется для получения различных оксидных материалов, в том числе и ферромагнитных.^{1–3}

В ранних работах^{35,53,107–110} для реакции разложения пентакарбонила железа в присутствии кислорода предлагался механизм, согласно которому в оксид железа превращается первичный продукт фотолиза $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — нонакарбонил $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.



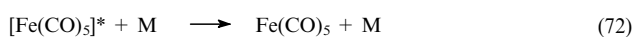
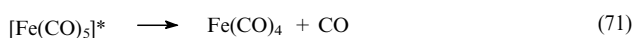
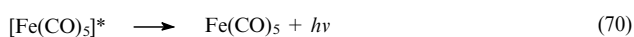
Детальное изучение фотохимического взаимодействия $\text{Fe}_n(\text{CO})_m$ ($n = 1, 2, 3$; $m = 5, 9, 12$) с кислородом в углеводородах не подтвердило данную схему.^{76,111} Фотоокисление этих карбониллов железа в растворах протекает с выделением оксидов углерода СО и СО₂ и образованием высокодисперсного рентгеноаморфного Fe_2O_3 , содержащего соединения железа со связью Fe—СО (см.^{76,111}) Накопление газообразных соединений происходит одновременно с исчезновением из реакционной смеси исследуемого карбонила железа. Соотношение между выходами СО и СО₂ остается постоянным до 70–80%-ного превращения исходного карбонила. Квантовые выходы образования продуктов и исчезновения $\text{Fe}_n(\text{CO})_m$, рассчитанные из начальных скоростей реакции, приведены в работах^{76,111}. Взаимодействие $\text{Fe}_n(\text{CO})_m$ с кислородом, инициированное УФ-облучением, протекает по уравнениям



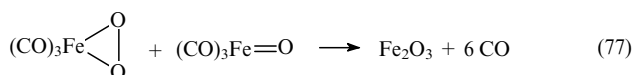
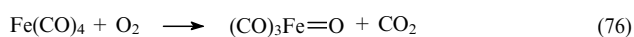
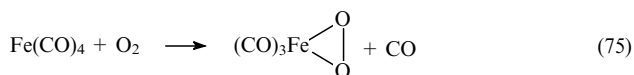
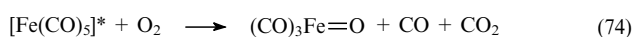
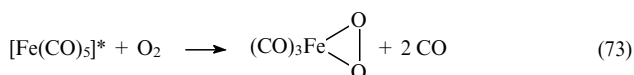
Начальная скорость фотоокисления исследуемых карбониллов железа прямо пропорциональна числу поглощенных квантов и не зависит от температуры при ее изменении от 278 до 313 К. Фотоиницированное окисление $\text{Fe}_n(\text{CO})_m$ молекулярным кислородом в нонане описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка по исходному карбонилу железа. Порядок реакции по кислороду в случае пента-

карбонила железа — нулевой. Для нона- и додекакарбониллов скорость фотоокисления снижается с повышением давления кислорода.

Спектрофотометрический анализ реакционных смесей, проведенный в ходе окисления, показал отсутствие в них продуктов фотолиза исходных карбониллов железа. Этому соответствует тот факт, что начальные скорости фотохимического взаимодействия $\text{Fe}_n(\text{CO})_m$ с O_2 примерно на порядок превышают начальные скорости их фотолиза.^{76, 111} Поскольку концентрации растворов карбониллов не превышали 10^{-4} моль $\cdot$ л $^{-1}$, а значения квантовых выходов окисления $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ существенно меньше единицы, наличие цепных стадий в процессе окисления маловероятно. В соответствии с полученными данными предложен механизм фотохимического окисления $\text{Fe}(\text{CO})_5$ кислородом, включающий образование оксо- и пероксокомплексов железа.⁷⁶

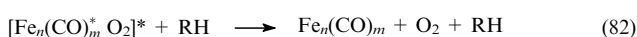
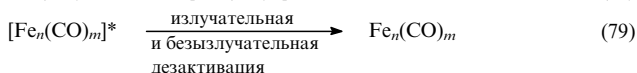


где $\text{M} = \text{Fe}(\text{CO})_5, \text{O}_2, \text{RH}$



Кинетический анализ показал хорошее соответствие предложенной схемы экспериментальным данным. Образование оксо- и пероксокомплексов железа наблюдалось при окислении анионов $\text{Fe}(\text{CO})_5^-$ кислородом в газовой фазе и при взаимодействии атомов железа с O_2 в аргонных матрицах при 15 К.¹¹³

Экспериментально установленный отрицательный порядок по кислороду в реакции фотоокисления нона- и додекакарбонилов железа позволил предположить, что механизм процесса включает обратимое образование комплекса возбужденной молекулы карбонила с кислородом и его разрушение в результате бимолекулярных реакций с O_2 и растворителем.¹¹¹



Этот механизм стал основой для математического моделирования кинетики процесса окисления нона- и додекакарбониллов железа кислородом.¹¹¹ В результате решения прямой кинетической задачи были получены временные зависимости концентраций $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ в ходе фотоокисления. Сопоставление расчетных концентраций с экс-

периментально установленными показало их хорошее соответствие.¹¹¹ Влияние начальных концентраций реагентов на скорость фотоокисления карбониллов также хорошо согласуется с экспериментально найденными величинами.

Исследована возможность комплексообразования пентакарбонила железа с кислородом путем изучения теплоемкости и ИК-спектров смеси реагентов в интервале температур 150–273 К.¹¹⁴ Установлено, что структура полос поглощения деформационных колебаний $\text{Fe}-\text{CO}$ чистого пентакарбонила железа и его смеси с кислородом в значительной мере меняется при переходе от газовой фазы к твердой и обратно. При этом различий в спектрах чистого пентакарбонила железа и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с добавкой O_2 не наблюдается. Зависимость теплоемкости карбонильного комплекса в присутствии кислорода и без него от температуры имеет отклонение от монотонной кривой в области 153–175 К. Однако кривые $C_p = f(T)$ смесей исследуемых реагентов и чистого $\text{Fe}(\text{CO})_5$ практически идентичны.

Обнаруженные изменения в ИК-спектрах $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и в зависимости его теплоемкости от температуры в области 150–190 К свидетельствуют о специфических процессах, происходящих в веществе при нагревании. Энтальпия наблюдаемого процесса составила 16.22 ± 0.02 Дж $\cdot$ моль $^{-1}$. Эти явления могут быть обусловлены изменением симметрии молекулярной структуры пентакарбонила железа (например, переходом из конфигурации с симметрией D_{3h} в конфигурацию с симметрией C_{4v}). Расчеты¹¹⁴ свидетельствуют о том, что основным состоянием $\text{Fe}(\text{CO})_5$ является синглетное с конфигурацией симметрии D_{3h} . Оценка возможности существования пентакарбонила железа в форме тетрагональной пирамиды (симметрия C_{4v}) дает разницу в энергиях $E(C_{4v}) - E(D_{3h}) = 22.5$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$. Полученная расчетная величина существенно превышает значение энтальпии процесса, установленное экспериментально. Оно связано, с одной стороны, с большой переоценкой энергии перехода молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ из состояния с симметрией D_{3h} в состояние с симметрией C_{4v} , обусловленной используемым методом расчета. С другой стороны, не исключено, что в исследуемой системе не происходит полного изменения структуры молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$, а наблюдается лишь частичная деформация молекулы пентакарбонила железа вследствие искажения углов $\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$.

Таким образом, ИК-спектроскопические и калориметрические исследования взаимодействия пентакарбонила железа с кислородом при 150–273 К не позволили установить образования донорно-акцепторных комплексов между реагентами. Однако возможность их существования была показана квантовохимическим методом. Расчеты потенциальной кривой взаимодействия между пентакарбонилем железа и кислородом¹¹⁴ свидетельствуют, что система $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{O}_2$ может стабилизироваться за счет образования комплекса $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{O}_2^*$, энергия диссоциации которого на отдельные молекулы составляет 20–30 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$. Полученный результат характеризует лишь тенденцию к комплексообразованию между $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и O_2 . Расчетное значение энергии диссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{O}_2^*$ чрезвычайно велико.

Известно, что кристаллические карбонилы кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ на воздухе превращаются в карбонаты голубого цвета.⁵ Окисление $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ кислородом в толуоле, согласно¹¹⁵, протекает автокаталитически и приводит к образованию CoCO_3 , CO и CO_2 .

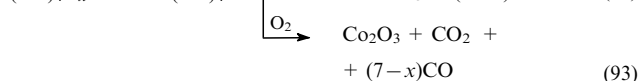
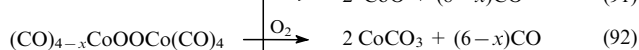
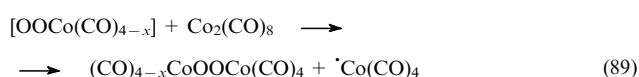


Предполагают,¹¹⁵ что механизм взаимодействия октакарбонила кобальта с кислородом представляет цепную реакцию, в которой активными соединениями являются частицы $\text{Co}_2(\text{CO})_7$, образующиеся при термическом распаде $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Исследование взаимодействия $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с кислородом в нонане¹¹⁶ не подтверждает это предположение.

Установлено, что окисление октакарбонила и додекакарбонила кобальта в растворе сопровождается образованием оксидов углерода и выделением твердой фазы, содержащей CoCO_3 , Co_2O_3 и CoO . Состав твердой фазы зависит от природы карбонила и соотношения начальных концентраций реагентов.¹¹⁶ Порядок реакции октакарбонила кобальта с кислородом в нонане по начальной концентрации карбонила близок к единице. Изменение давления кислорода над раствором от 300 до 500 мм рт.ст. не влияет на скорость окисления. Энергия активации этого процесса составляет 56.9 ± 2.0 кДж·моль⁻¹ (в интервале 283–313 К). Присутствие CO в начальный момент реакции уменьшает скорость окисления.

Облучение растворов $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ УФ-светом с длиной волны 366 нм ускоряет окисление карбониллов кобальта. Квантовый выход этого процесса существенно больше единицы ($\Phi = 5$), что свидетельствует о цепном механизме реакции. Поскольку, согласно⁷⁶, образование $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ при фотолизе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в растворе маловероятно, было высказано предположение, что активными интермедиатами в реакции окисления октакарбонила кобальта кислородом являются радикалы $\cdot\text{Co}(\text{CO})_4$ (см.¹¹⁶). Энергия связи металл–металл по оценкам авторов различных работ варьирует от 48 до 125 кДж·моль⁻¹, что существенно меньше энергии, необходимой для разрыва связи $\text{Co}-\text{Co}$ (134.9 кДж·моль⁻¹).³⁷ Радикалы $\cdot\text{Co}(\text{CO})_4$ были зарегистрированы методом ЭПР при сублимации $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ на охлаждаемую до 77 К поверхность. Осуществление этого процесса в присутствии кислорода приводит к появлению пероксидных радикалов $(\text{CO})_4\text{CoOO}\cdot$ (см.¹¹⁷). На генерирование активных промежуточных соединений при окислении $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ кислородом в полистирольной матрице указывает также частичное разложение полимера в ходе процесса.¹¹⁸

Согласно¹¹⁶, именно пероксидные радикалы образуются при окислении $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в растворах. Однако использование различных физико-химических методов для обнаружения свободно-радикальных частиц в ходе взаимодействия октакарбонила кобальта с кислородом в нонане (ЭПР, спектрофотометрический анализ водной фазы после гидролиза реакционной смеси на присутствие H_2O_2 , влияние добавки ионола на скорость процесса) не дало положительных результатов. Тем не менее достоверно установленные величины квантовых выходов этих реакций свидетельствуют, что они протекают по цепному механизму.¹¹⁶



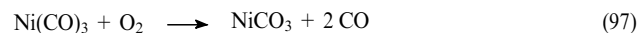
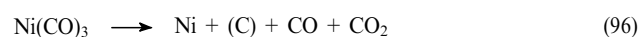
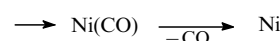
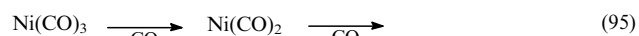
Кроме реакций (85)–(93) при фотоокислении $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ происходит процесс дезактивации возбужденной молекулы $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]^*$ на молекулах растворителя и реагентов. Зависимость состава и выхода продуктов окисления октакарбонила кобальта от начальных концентраций $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и O_2

обусловлена протеканием реакций (89)–(93). Так, увеличение давления кислорода приводит к повышению содержания Co_2O_3 и CO_2 в продуктах, а рост концентрации карбонила ведет к увеличению количества карбоната в осадке за счет возрастания вклада реакции (92).¹¹⁶

Взаимодействие додекакарбонила кобальта с кислородом в нонане протекает со скоростью в 10 раз меньшей, чем окисление $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, и ускоряется под действием УФ-облучения. Порядок реакции по начальной концентрации карбонила близок к единице. Увеличение давления кислорода над раствором не влияет на скорость процесса. Энергия активации окисления $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ в растворе составляет 74.6 ± 3.0 кДж·моль⁻¹ (в интервале температур 278–313 К). Добавка монооксида углерода в газовую фазу в начальный момент реакции не сказывается на ее скорости. Квантовый выход окисления $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ кислородом, инициированного УФ-светом с длиной волны 366 нм, составляет 0.3. Эти данные позволили авторам статьи¹¹⁶ утверждать, что взаимодействие додекакарбонила кобальта с кислородом протекает по цепному механизму.

Процесс окисления тетракарбонила никеля кислородом имеет индукционный период и критические пределы по давлению, зависящие от температуры и диаметра сосуда.³⁵ Приведенные факты указывают на то, что окисление $\text{Ni}(\text{CO})_4$ кислородом в газовой фазе идет по разветвленному цепному механизму с обрывом цепей на стенках сосуда.³⁵ Начальной стадией процесса является элиминирование одного СО-лиганда от возбужденной молекулы карбонила, конечные продукты реакции — оксиды углерода CO и CO_2 и карбонил-содержащий оксид никеля.¹⁰⁷

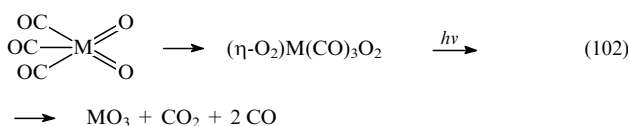
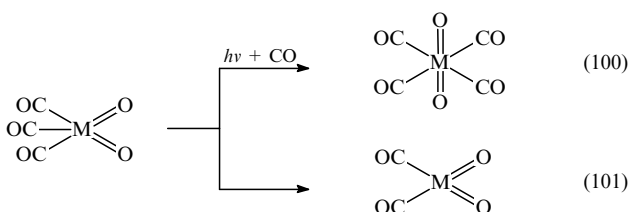
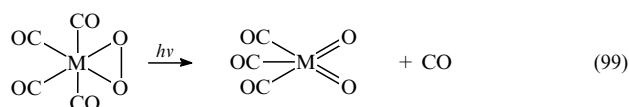
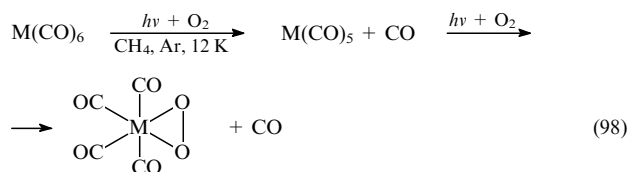
Окисление тетракарбонила никеля кислородом в растворах протекает довольно медленно.⁵⁰ Так, при 293 К за 5 ч окисляется лишь 10% исходного карбонила. Облучение реакционных смесей светом с длиной волны 313 нм увеличивает скорость взаимодействия $\text{Ni}(\text{CO})_4$ с кислородом. Квантовый выход окисления карбонила никеля равен 1.12. На один моль превратившегося $\text{Ni}(\text{CO})_4$ образуется 2.92 моля CO и 0.96 моля NiCO_3 . Порядок исследуемой реакции по карбонильному соединению равен 1.2. Изменение давления кислорода над раствором $\text{Ni}(\text{CO})_4$ от 300 до 500 мм рт.ст. не влияет на начальную скорость процесса. Добавка в реакционную смесь твердых продуктов окисления карбонила никеля не изменяет скорости его взаимодействия с кислородом. Однако введение монооксида углерода перед началом реакции снижает скорость окисления карбонильного комплекса. Полученные экспериментальные данные позволяют представить механизм окисления следующей схемой:⁵⁰



Взаимодействием невозбужденной молекулы $\text{Ni}(\text{CO})_4$ с O_2 можно пренебречь, поскольку скорость такого темного процесса существенно ниже скорости фотоокисления. Кинетический анализ уравнений (94)–(97) показал, что они соответствуют экспериментальным данным. Значение эффективной константы скорости окисления $\text{Ni}(\text{CO})_4$ кислородом при 293 К составило $1.41 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, что на порядок превышает константу скорости его фотолитического разложения.⁵⁰

Исследовано окисление карбониллов подгруппы хрома в матрицах инертных газов.^{119–122} Показано, что первичной стадией процесса является распад активированной молекулы карбонила с образованием пентакарбонила металла и

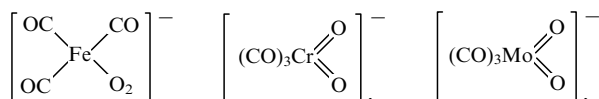
монооксида углерода. Дальнейший фотолиз матрицы приводит к смешанным карбонилсодержащим комплексам, которые в конечном итоге дают оксиды металлов MO_3 или MO_2 , CO и CO_2 .



Структура промежуточных карбонилкислородных комплексов была определена по данным ИК-спектров с использованием изотопа кислорода ^{18}O (см. ¹²⁰). Методом изотопного замещения показано, ¹²² что молекулы MO_3 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) образуются из пероксида $(\eta^2\text{-O}_2)\text{M}(\text{CO})_3\text{O}_2$, распадающегося под действием УФ-облучения до MO_3 и атомов кислорода в возбужденном состоянии ^1D . Авторы работы ¹²¹ при фотолизе карбонила хрома в аргоновой матрице с добавкой O_2 получили в качестве продукта диоксид хрома, обладающий ферромагнитными свойствами и металлической проводимостью.

Согласно данным исследований ^{123, 124}, арентрикарбонилы металлов (хрома, молибдена и вольфрама) реагируют с кислородом путем предварительной координации реагентов.

Взаимодействие анионов карбониллов переходных металлов $\text{M}(\text{CO})_n^-$ (где $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}$ при $n = 5$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ при $n = 4$), полученных методом электронного удара, с кислородом в газовой фазе при комнатной температуре, приводит к образованию в качестве первичных соединений комплексов типа



которые затем превращаются в оксиды металлов. ^{112, 125}

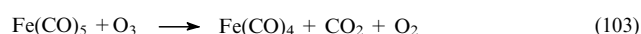
Радикалы пероксидов $\text{Re}(\text{CO})_5\text{O}_2^\bullet$ и $\text{Mn}(\text{C})_5\text{O}_2^\bullet$ зарегистрированы методом ЭПР с применением спиновых ловушек при фотолизе $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в растворе CH_2Cl_2 в присутствии кислорода. ^{99, 126} Активные частицы $\text{Re}(\text{CO})_5\text{O}_2^\bullet$ отрывают атом водорода от молекулы растворителя и образуют гидропероксид, который в дальнейшем распадается на радикалы $\text{Re}(\text{CO})_5^\bullet$ и $\text{HO}^\bullet$.

Таким образом, окисление карбонильных комплексов элементов VI–VIII групп кислородом в газовой и жидкой средах сопровождается образованием оксидов и карбоната металла и оксидов углерода. Состав и выход продуктов реакции существенным образом зависят от природы карбонильного комплекса и условий проведения окисления. Про-

цесс ускоряется при воздействии облучения и может тормозиться добавками CO . Механизм реакции включает образование промежуточных карбонилкислородных комплексов металла как радикальной, так и нерадикальной природы.

2. Окисление карбониллов металлов озоном

Сведения о взаимодействии карбониллов металлов с озоном немногочисленны. В работе ¹²⁷ изучалось окисление паров пентакарбонила железа озоном при комнатной температуре и низких давлениях гелиево-озоновой смеси. Продуктом реакции является высокодисперсный диамагнитный аэрозоль Fe_2O_3 , образование которого происходит в соответствии со схемой



Окисление паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$ озоном сопровождается хемиллюминесценцией в области 500–600 нм. ¹²⁸ Последняя обусловлена испусканием квантов света возбужденными молекулами FeO и NiO , образующимися в экзотермической реакции карбонила металла с озоном. Окисление тетракарбонила никеля озоном предложено использовать для очистки промышленных стоков. ¹²⁹

Исследование состава продуктов и кинетических закономерностей взаимодействия карбониллов железа, кобальта и никеля с озоном в органических растворителях проведено в работах ^{50, 130, 131}. Окисление карбониллов подгруппы железа озono-кислородной смесью осуществляли барботажным методом при температуре 223–293 К. Конечными продуктами реакции являются оксид и карбонат металла и оксиды углерода. Их состав и выход зависят от природы карбонильного комплекса. ^{50, 130, 131} Превращение карбонила металла сопровождается окислением растворителя. Скорость окисления пентакарбонила железа, октакарбонила и додекакарбонила кобальта и тетракарбонила никеля в жидкой фазе определяется скоростью диффузии озона из газовой фазы в раствор. Взаимодействие додекакарбонила железа с озоном в нонане происходит в кинетическом режиме. Энергия активации этого процесса в интервале температур 255–293 К равна 24.2 ± 5.3 кДж·моль^{–1}. Число молей озона, затраченное на окисление одного моля карбонильного комплекса, изменяется в зависимости от природы металла в $\text{M}_n(\text{CO})_m$ от 1 до 14. В некоторых случаях (додекакарбонил железа, тетракарбонил никеля) его значение меньше величины, рассчитанной из количества образующихся кислородсодержащих продуктов. Этот факт обусловлен участием кислорода в окислении карбонила металла. ^{50, 131}

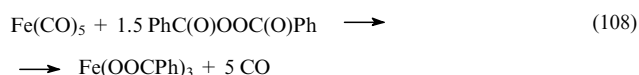
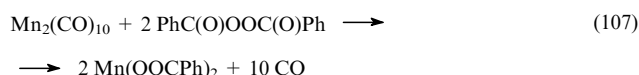
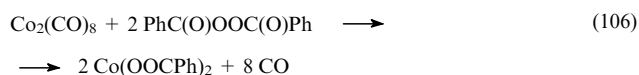
Полученные кинетические закономерности взаимодействия карбониллов металлов с O_3 в жидкой фазе, ¹³² а также увеличение скорости реакции с ростом полярности среды свидетельствуют, что лимитирующей стадией процесса является атака молекулой озона связи металл–лиганд.

В отличие от окисления карбониллов металлов кислородом взаимодействие $\text{M}_n(\text{CO})_m$ с озоном протекает с более высокими скоростями и сопровождается большим выходом CO_2 и карбонат-анионов. Детальный механизм этого процесса не установлен.

3. Окисление карбониллов металлов пероксидными соединениями

Пентакарбонил железа бурно реагирует с гидропероксидами с образованием оксида железа(III) и монооксида углерода. ¹³³ Ди(*трет*-бутил)пероксид окисляет карбонилы железа и кобальта до $\text{Fe}(\text{O}^\text{Bu}-t)_3$ и $\text{Co}(\text{O}^\text{Bu}-t)_3$ (см. ¹³⁴). Волюмометри-

ческим и ИК-спектроскопическим методами исследованы¹³⁵ кинетика и механизм взаимодействия $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с дибензоилпероксидом в толуоле при 293–333 К. Реакция имеет первый порядок по карбонилам кобальта и марганца и пероксидному соединению. Взаимодействие $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с пероксидом бензоила протекает автокаталитически. Добавки стирола и монооксида углерода замедляют окисление карбониллов марганца и железа. Процесс осуществляется в соответствии с реакциями



Предполагается образование в ходе окисления карбониллов металлов пероксидом бензоила свободно-радикальных частиц.¹³⁵ Лимитирующей стадией взаимодействия $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с $\text{PhC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{Ph}$ является превращение карбонильного комплекса в соединения железа(II), за которым следует быстрое окисление их в $\text{Fe}(\text{OOCPh})_3$.

Комплексы нульвалентного никеля окисляются дибензоилпероксидом и ди(*трет*-бутил)пероксидом, давая бензоат и *трет*-бутилат никеля.¹³⁴ Данные, полученные при изучении взаимодействия карбониллов хрома, молибдена, вольфрама и железа с кремнийорганическими пероксидами,¹³⁶ позволяют предположить, что первичной стадией реакции $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OOBu-}t)_2$ является координация двух молекул пероксида к карбонильным лигандам пентакарбонила железа. Взаимодействие $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с циклогексил- и 1-метилциклогексилпероксидами в гептане также приводит к появлению внешнесферных комплексов, энтальпия образования которых составляет 6.3 кДж·моль⁻¹ (см.¹³⁷).

Окисление гексакарбонила молибдена гидропероксидами *трет*-бутила и кумила в алканах протекает лишь при температурах выше 373 К.¹³⁸ Использование ароматического углеводорода в качестве растворителя увеличивает скорость окислительной деструкции $\text{Mo}(\text{CO})_6$ гидропероксидами за счет превращения исходного металлокомплекса в аренмолибдентрикарбонильный. Последний легко окисляется до оксидов и пероксидов молибдена. На этих продуктах происходит каталитический распад гидропероксидов, а возникающие интермедиаты взаимодействуют с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (см.¹³⁸).

Методом ЭПР с использованием спиновых ловушек в работе¹³⁹ был изучен радикальный распад *t*-BuOOBu-*t* в присутствии различных карбониллов металлов в растворах углеводородов. В ходе реакции установлено образование аддуктов *t*-BuO·-радикалов со спиновыми ловушками и предложена схема процесса, включающая первоначальный перенос электрона с карбонила на пероксид.

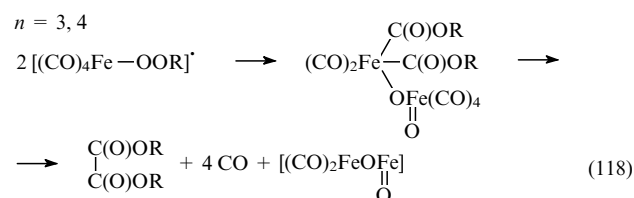
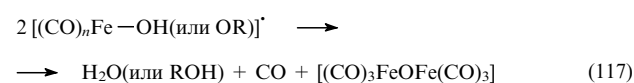
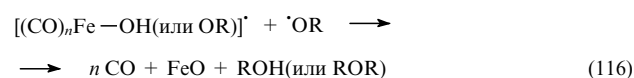
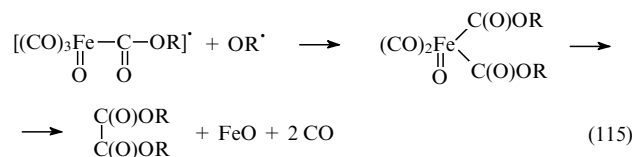
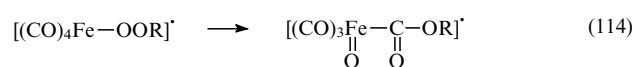
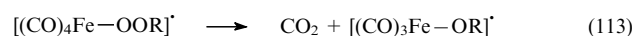
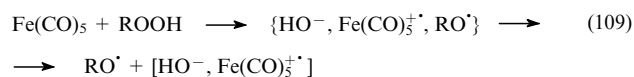
В работах^{140, 141} исследовано окисление карбонильных комплексов элементов подгруппы железа гидропероксидами *трет*-бутила, кумила, пероксидом *трет*-бутила в растворах парафинов и пероксидом водорода в воде. Реакция протекает с высокими скоростями при комнатной температуре и сопровождается образованием твердых осадков, оксидов углерода и продуктов превращения пероксифрагментов. Выделяющаяся из реакционной смеси твердая фаза представляет собой оксид или карбонат металла, либо смесь этих соединений, содержащих адсорбированные молекулы растворителя или воды. В случае пентакарбонила железа в образующемся осадке наряду с оксидом железа присутствуют соединения железа, в которых атом металла связан с CO-группами.¹⁴¹

Полная конверсия $\text{M}_n(\text{CO})_m$ (где M = Fe, Co) достигается при избытке гидропероксида от шестикратного до более чем тридцатикратного в случае карбониллов железа и кобальта соответственно. Избыток гидропероксида по сравнению со стехиометрическим количеством связан с каталитическим распадом пероксидного соединения на продуктах, содержащих атомы металлов в различной степени окисления. При взаимодействии $\text{M}_n(\text{CO})_m$ с органическими гидропероксидами происходит окисление парафина, используемого в качестве растворителя, до смеси вторичных спиртов, выход которых достигает 10% в расчете на прореагировавший ROOH (см.¹⁴¹).

Реакционная способность карбониллов металлов по отношению к органическим гидропероксидам уменьшается с увеличением ядра кластера $\text{Fe}(\text{CO})_5 > \text{Fe}_2(\text{CO})_9 > \text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Co}_2(\text{CO})_8 > \text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Реакция $\text{M}_n(\text{CO})_m$ с гидропероксидами сопровождается окислением центрального атома и лигандов. Превращение лигандов осуществляется, вероятно, внутрисферно. Об этом свидетельствует присутствие в продуктах реакции сложного эфира щавелевой кислоты.¹⁴¹

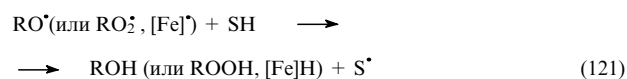
При изучении окисления карбониллов металлов пероксидными соединениями методом ЭПР было обнаружено, что в спектрах реакционной смеси пентакарбонила железа или его монотрифенилфосфинзамещенного производного с органическими гидропероксидами в гексане или толуоле при 203–293 К присутствуют сигналы парамагнитных частиц, в частности $\text{Fe}(\text{CO})_5^{+ \cdot}$ или $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3^{+ \cdot}$. В спектре ЭПР продуктов взаимодействия гидропероксидов *трет*-бутила и кумила с карбонильными производными железа установлен также сигнал радикала $\text{RO}_2^{\cdot}$. Последний генерируется в результате каталитического разложения алкильных гидропероксидов. Использование в исследуемом процессе спиновой ловушки 2-метил-2-нитропропана позволило авторам зафиксировать ее аддукты с радикалами $\text{RO}^{\cdot}$ (см.¹⁴¹).

Окисление карбониллов металлов подгруппы железа пероксидными соединениями в растворах может быть представлено на примере пентакарбонила железа.





Fe^{n+} — любая окисленная форма карбонильного комплекса



SH — растворитель

Первичной стадией в этом процессе является перенос электрона с карбонила на пероксид и образование ион-радикальной пары. Возможно, что этой реакции предшествует комплексообразование между реагентами, как это было показано для гексакarbониллов металлов VI группы.^{136, 137} Последующее превращение ион-радикальной пары и взаимодействие полученных частиц с молекулой пероксида приводит к накоплению в реакционной смеси кислородсодержащих соединений железа, оксидов углерода и эфира шавелевой кислоты. Появление в системе окисленных форм железа вызывает каталитическое разложение гидропероксида.

Взаимодействие карбониллов металлов с пероксидными соединениями представляет собой сложный процесс, протекающий по радикально-цепному механизму, первичной стадией которого является перенос электрона с карбонила на пероксид и образование катион-радикалов карбониллов металлов.

V. Заключение

Процессы термического, фотолитического и окислительного разложения карбонильных комплексов металлов широко используются для получения высокодисперсных порошков и пленок. Многообразие карбониллов металлов обуславливает отсутствие единого механизма их термического, фотолитического и окислительного превращения.

Однако в большинстве случаев термо- и фотораспада карбониллов металлов первичной стадией является отрыв одного СО-лиганда от термически или фотохимически активированной молекулы $[\text{M}_n(\text{CO})_m]^\bullet$ и образование координационно-ненасыщенного фрагмента. При термическом разложении эта стадия является равновесной, и торможение скорости процесса добавками оксида углерода наблюдается для многих представителей соединений этого класса. В отличие от термических процессов, при фотолитическом разложении вклад реакции рекомбинации координационно-ненасыщенного фрагмента с оксидом углерода существенно ниже, поскольку для большинства карбониллов металлов это взаимодействие формально запрещено по спине. Координационно-ненасыщенный фрагмент либо распадается в результате последовательного отщепления СО-лигандов, либо вступает в реакцию с исходной молекулой, превращаясь в биядерный карбонил, либо образует сольватный комплекс.

Помимо отрыва одного СО-лиганда от возбужденного карбонильного комплекса металла первичным фотохимическим актом, приводящим к наблюдаемым продуктам, может быть бимолекулярное взаимодействие активированной молекулы $[\text{M}_n(\text{CO})_m]^\bullet$ с неактивированной. Для би- и многоядерных карбониллов металлов возможна также фрагментация с разрывом связи металл—металл, которой в отдельных случаях предшествует изомеризация скелета комплекса.

Устойчивость карбониллов железа к термическому разложению уменьшается в ряду $\text{Fe}(\text{CO})_5 > \text{Fe}_2(\text{CO})_9 > \text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Ряд стабильности этих соединений при фотолитическом превращении обратный. По-видимому, фотохимическое возбуждение додека- и нонакарбониллов железа до триплетного состояния, из которого возможно разложение исходного соединения, требует больших затрат энергии, чем активация $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Это связано с наличием у них множества связей, по которым происходит перераспределение энергии поглощенного фотона.

Термическое и фотолитическое разложение карбонильных комплексов осложняется каталитическими реакциями, протекающими на образующейся металлической поверхности. Поверхность металла адсорбирует пентакарбонил железа и способствует зарождению анион-радикалов. Последние вступают во взаимодействие с исходной молекулой карбонильного комплекса, превращаясь в многоядерные анион-радикалы, разложение которых в конечном итоге приводит к загрязнению металла примесями карбидов и оксидов. В некоторых случаях в составе металлической фазы присутствуют молекулы СО.

Взаимодействие карбониллов металлов с кислородом, озоном и пероксидами сопровождается образованием оксидов и карбонатов металлов и окислением СО до CO_2 . Реакция $\text{M}_n(\text{CO})_m$ с O_2 инициируется УФ-облучением. Скорость фотоокисления карбониллов металлов VIII группы примерно на порядок превышает скорость их фотолитического разложения. Это обусловлено, вероятно, тем, что реакция между координационно-ненасыщенным карбониллом $\text{M}_n(\text{CO})_{m-1}$ или металлкарбонил-радикалом и кислородом является разрешенной по спине и протекает с высокой скоростью.¹⁴² Обратная рекомбинация $\text{M}_n(\text{CO})_{m-1}$ и СО запрещена. Фотолитическое разложение карбониллов металлов VI группы происходит путем обратимого отщепления одной карбонильной группы. Конкуренция между СО и O_2 при их взаимодействии с $\text{M}(\text{CO})_5$ обуславливает, по-видимому, более низкую реакционную способность карбониллов хрома, молибдена и вольфрама в реакциях окисления кислородом. Механизм процесса окисления карбонильных комплексов существенно зависит от природы образующихся промежуточных частиц и изменяется от радикального (пероксидные металлкарбонильные радикалы кобальта, марганца, рения и др.) до молекулярного (карбонилкислородные комплексы железа, хрома, молибдена, вольфрама и др.).

Реакция карбониллов металлов VIII группы с пероксидными соединениями представляет собой цепной свободно-радикальный процесс, первичной стадией которого является перенос электрона с карбонила металла на пероксид и образование катион-радикалов металлкарбониллов. Можно предположить, что переносу электрона предшествует стадия комплексообразования между реагентами. В заключение следует отметить, что несмотря на определенные успехи, полученные при установлении продуктов окислительных реакций карбониллов элементов VI–VIII групп, их кинетических закономерностей, влияния среды и других факторов, детали механизмов этих процессов не установлены.

Литература

1. К.Мастерс. *Гомогенный катализ переходными металлами*. Мир, Москва, 1983
2. Г.А.Разуваев, Б.Г.Грибов, Г.А.Домрачев. *Металлоорганические соединения в электронике*. Наука, Москва, 1972
3. А.Накамура, М.Цуцуи. *Принципы и приложение гомогенного катализа*. Мир, Москва, 1983
4. *Органические синтезы через карбонилы металлов*. (Под ред. А.Н.Несмеянова). Наука, Москва, 1970
5. *Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов*. (Под ред. А.Н.Несмеянова, К.А.Кочешкова). Наука, Москва, 1975
6. А.Л.Лапидус, М.М.Савельев. *Успехи химии*, **54**, 29 (1988)
7. B.Walther. *Z. Chem.*, **29**, 151 (1980)
8. R.B.Jackman, J.S.Food. *Surf. Sci.*, **209**, 151 (1980)
9. F.Zaera. *J. Vac. Sci. Technol.*, **7A**, 640 (1989)
10. S.Dobos, A.Beck, L.Guczi. *J. Mol. Struct.*, **174**, 331 (1988)
11. A.Zecchina, K.M.Rao, S.Coluccia. *J. Mol. Catal.*, **53**, 397 (1989)
12. K.Asakura, K.-K.Bando, Y.Iwasawa. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2645 (1990)

13. C.Bremard, E.Denneulin, C.Depecker. In *Struct. and Reactiv. Surfaces. Proceedings Eur. Conf.* Amsterdam, 1989. P.219; *РЖХим.*, 20Б4259 (1990)
14. C.Bowers, P.K.Dutta. *J. Phys. Chem.*, **93**, 2596 (1989)
15. S.Ozkar, G.A.Ozin, K.Moller. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9575 (1990)
16. E.P.Giannellis, E.G.Rightor, T.J.Pinnavaia. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3880 (1988)
17. P.Dufour, L.Huang, A.Choplin. *J. Organomet. Chem.*, **354**, 243 (1988)
18. L.D'Orneals, A.Theolier, A.Choplin. *Inorg. Chem.*, **27**, 1261 (1988)
19. A.J.Dabrowsky, M.Solik-Dabrowska. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **34**, 367 (1987)
20. K.M.Rao, G.Spotto, E.Guglielminotti. *J.Chem. Soc., Faraday Trans.*, **84**, 2195 (1988)
21. J.J.Venter, M.A.Vannice. In *Suppl. Thesis of 6th Int. Symp. Relat. Homogen. and Heterogen. Catal.* Pisa, 1989. P.36; *РЖХим.*, 10Б4325 (1990)
22. J.Goldwasser, S.M.Fang, M.Houwalla. *J. Catal.*, **115**, 34 (1989)
23. А.Н.Захаров, К.Х.Ванегас—Фетекуа, Б.А.Романовский. *Кинетика и катализ*, **28**, 1244 (1987)
24. Н.М.Ziethen, А.Х.Trautwein. *Thesis of Int. Symp. In Zeolites Catal., Sorbents and Detergents.* Wurtzburg, 1988. P.140; *РЖХим.*, 9Б4239 (1989)
25. A.Maezawa, H.Kane, Y.Okamoto. *Chem. Express*, **2**, 531 (1988)
26. J.You-Sing, R.F.Howe. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **82**, 2887 (1986)
27. T.Yashina, T.Komatsu, S.Namsa. *Chem. Express*, **1**, 701 (1986)
28. C.Dossi, J.Schaefer, W.M.Sachtler. *J. Mol. Catal.*, **52**, 193 (1989)
29. E.Weitz. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3945 (1987)
30. Н.Н.Гончакова, Н.А.Кислов. *Исследование методами ИК-спектроскопии и резерфордского обратного рассеяния пленок и процессов их образования при лазерно-химическом осаждении их паров.* Препринт. Ин-т проблем технологии микроэлектронных и особо чистых материалов АН СССР. Черноголовка. 1988
31. T.Majima, T.Ishii, Y.Matsumoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2417 (1989)
32. I.M.Watson, J.A.Connor, R.Wyman. *Polyhedron*, **8**, 1794 (1989)
33. В.Г.Сыркин, И.В.Добрякова, В.Н.Бабин. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. конф. по металлоорганической химии.* Казань, 1988. Ч.2. С.70; *РЖХим.*, 22В122 (1988)
34. В.Д.Пархоменко, А.Т.Колодяжный, Б.И.Мельников. *Порошковая металлургия (Киев)*, 10 (1991)
35. Н.Carlton, J.Oxley. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **13**, 86 (1967)
36. G.R.Pearson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **80**, 4678 (1984)
37. А.К.Баев. *Структура и энергетика карбониллов металлов.* Высшая школа, Минск, 1986
38. R.Pince, R.Queau, D.Labroue. *J. Organomet. Chem.*, **306**, 251 (1986)
39. В.И.Подопригора, А.К.Баев. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов.* Наука, Москва, 1986. С.76
40. В.И.Подопригора, А.К.Баев. *Журн. общ. химии*, **57**, 268 (1987)
41. В.И.Подопригора, А.К.Баев. *Журн. физ. химии*, **65**, 2910 (1991)
42. G.P.Smith. *Polyhedron*, **7**, 1605 (1988)
43. K.E.Lewis, D.M.Golden, G.P.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3905 (1984)
44. J.Van Wonerghem, S.Morup, S.W.Charles. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 410 (1985)
45. J.Van Wonerghem, S.Morup, S.W.Charles. *Hyperfine Interactions*, **27**, 333 (1986)
46. E.Papirer, P.Horny, H.Balard. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 695 (1985)
47. И.В.Спирина, А.В.Холодалова, В.П.Масленников. *Металлоорг. химия*, **5**, 1028 (1992)
48. F.Ungvary, L.Marko. *J. Organomet. Chem.*, **71**, 283 (1974)
49. R.Tannenbaum, C.L.Flenniken, E.P.Goldberg. *J. Polym. Sci. Part. B, Polym. Phys.*, **25**, 1341 (1987)
50. И.В.Спирина, А.В.Холодалова, В.П.Масленников. *Журн. общ. химии*, **62**, 981 (1992)
51. W.R.Hastings, M.R.Roussel, M.C.Baird. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 203 (1990)
52. С.П.Тунник, Г.С.Воронина, Л.И.Брежнева. *Изв. СО АН СССР, Сер. хим.*, 70 (1986)
53. G.Eiber. *Z. Phys. Chem. Abt.*, **144B**, 1 (1929)
54. O.Warburg, E.Negelein. *Biochem. Z.*, **204B**, 495 (1929)
55. H.W.Thompson, A.P.Garrat. *J. Chem. Soc.*, 524 (1934)
56. M.Poliakoff, J.J.Turner. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1351 (1973)
57. M.Poliakoff, J.J.Turner. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2276 (1974)
58. M.Poliakoff, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 210 (1974)
59. M.Poliakoff, J.J.Turner. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93 (1974)
60. R.L.Sweany, M.A.Polito. In *Abstr. Pap. 194th ACS Nat. Meet.* Washington, 1987. P.643
61. A.J.Quoderkirk, P.Wermer, N.L.Schultz. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3354 (1983)
62. S.P.Curch, F.-W.Grevels, H.Hermann. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 9, 594 (1985)
63. G.Nathanson, B.Giltin, A.Rosan. *J. Chem. Phys.*, **71**, 361 (1981)
64. J.T.Yardley, B.Giltin, G.Nathanson. *J. Chem. Phys.*, **71**, 370 (1981)
65. T.Majima, T.Ishii, Y.Matsumoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2417 (1989)
66. C.Daniel, M.Bernard, A.Dedieu. *J. Phys. Chem.*, **88**, 4805 (1984)
67. C.Daniel, A.Veillard. In *Thesis of 40th Int. Meet. Soc. Chem. Phys.*, Strasbourg, 1986. P.363; *РЖХим.*, 19Б1053 (1988)
68. A.Veillard, A.Strich, C.Daniel. *Chem. Phys. Lett.*, **141**, 329 (1987)
69. G.A.Pearson. *Inorg. Chem.*, **23**, 4675 (1984)
70. И.В.Спирина, А.А.Селяков, В.П.Масленников. *Журн. общ. химии*, **59**, 932 (1989)
71. Y.Yamada, Y.Minai, M.Sato. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **95**, 503 (1985)
72. M.S.Darsillo, H.D.Gafney, M.S.Paquette. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3275 (1987)
73. H.D.Gafney. In *Photochem. Solid Surfaces.* Amsterdam, 1989. P.272
74. S.C.Fletcher, M.Poliakoff, J.J.Turner. *Inorg. Chem.*, **25**, 3597 (1986)
75. *Введение в фотохимию органических соединений.* (Под ред. А.В.Ельцова). Химия, Ленинград, 1976
76. И.В.Спирина, А.В.Холодалова, В.П.Масленников. *Журн. общ. химии*, **60**, 1860 (1990)
77. A.B.Callear. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **265**, 77 (1961)
78. Y.Ishikawa, P.A.Hackett, D.M.Rayner. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6644 (1987)
79. P.L.Bogdan, E.Weitz. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3163 (1989)
80. T.R.Fletcher, R.N.Resenfeld. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2203 (1986)
81. W.H.Breckenridge, G.M.Steward. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 364 (1986)
82. J.P.Holland, R.N.Rosenfeld. *J. Chem. Phys.*, **89**, 7217 (1988)
83. Y.Ishikawa, P.A.Haskett, D.M.Rayner. *J. Phys. Chem.*, **89**, 3863 (1988)
84. J.A.Ganske, R.N.Rosenfeld. *J. Phys. Chem.*, **93**, 1959 (1989)
85. J.Z.Burdett, A.G.Downs, G.R.Gaskill. *Inorg. Chem.*, **17**, 523 (1978)
86. J.J.Turner, M.Poliakoff, M.B.Simpson. *J. Mol. Struct.*, **113**, 359 (1984)
87. J.Mascetti, A.J.Rest. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 221 (1987)
88. C.E.Brown, Y.Ishikawa, P.A.Haskett. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2530 (1990)
89. S.P.Church, F.-W.Grevels, H.Hermann. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 30 (1985)
90. J.D.Simon, X.Xie. *J. Phys. Chem.*, **91**, 5538 (1987)
91. L.Wang, X.Zhu, K.G.Spears. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8695 (1988)
92. A.G.Joly, K.A.Nelson. *J. Phys. Chem.*, **93**, 2876 (1989)
93. T.J.Mayer. *Chem. Rev.*, **85**, 187 (1985)
94. T.Kobayashi, K.Yasufuku, J.Iwai. *Coord. Chem. Rev.*, **64**, 1 (1985)
95. K.Yasufuku, H.Noda, J.Iwai. *Organometallics*, **4**, 2174 (1985)
96. T.A.Seder, S.P.Church, E.Weitz. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7518 (1986)
97. S.Firth, P.M.Hodges, M.Poliakoff. *Inorg. Chem.*, **25**, 4608 (1986)
98. S.Firth, P.M.Hodges, M.Poliakoff. *J. Organomet. Chem.*, **331**, 347 (1987)
99. D.Rehorek, S.Di Martino, T.J.Kemp. *Z. Chem.*, **29**, 148 (1989)
100. A.Haynes, M.Poliakoff, J.J.Turner. *J. Organomet. Chem.*, **383**, 497 (1990)
101. J.G.Bentsen, M.S.Wrighton. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4518 (1987)
102. J.G.Bentsen, M.S.Wrighton. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4530 (1987)
103. J.-K.Shen, J.-C.Gao, Q.-Z.Shi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1933 (1989)
104. J.-K.Shen, Y.-C.Gao, Q.-Z.Shi. *Organometallics*, **8**, 2144 (1989)
105. P.C.Ford. *J. Organomet. Chem.*, **383**, 339 (1990)

106. С.П.Тунник, В.П.Крым, А.В.Никольский. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по фотохимии*. Новосибирск, 1989. С.85; *РЖХим.*, 22Б4352 (1989)
107. A.V.Callear. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **265**, 96 (1961)
108. А.А.Мазловский, Н.А.Фукс. *Коллоид. журн.*, **29**, 120 (1967)
109. K.-E.Stumpf. *Z.Anorg. Allg. Chem.*, **270**, 114 (1952)
110. Я.И.Коган. *Докл. АН СССР*, **161**, 388 (1965)
111. И.В.Спирина, А.А.Селяков, В.П.Масленников. *Металлоорг. химия*, **4**, 618 (1991)
112. K.Lane, L.Sallens, R.R.Squires. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2719 (1984)
113. U.L.Kettew, P.H.Barrett, R.G.Pearson. In *Phys. and Chem. Small Clusters: Proceedings NATO Adv. Res. Workshop and Int. Symp.* Richmond, 1986. P.281; *РЖХим.*, 24Б1238 (1988)
114. И.В.Спирина, В.А.Алферов, В.П.Масленников. *Журн. общ. химии*, **62**, 2115 (1992)
115. В.Ю.Топкин, В.Б.Дельпин. *Нефтехимия*, **13**, 574 (1973)
116. И.В.Спирина, А.В.Холодалова, В.П.Масленников. *Журн. общ. химии*, **62**, 2411 (1992)
117. S.A.Fieldhouse, B.W.Fullam, G.W.Neilson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 567 (1974)
118. R.Tannenbaum, C.L.Flenniker, E.P.Goldberg. *J. Polym. Phys.*, **25B**, 1341 (1987)
119. A.J.Crayston, M.J.Almond, A.J.Downs. *Inorg. Chem.*, **23**, 3051 (1984)
120. M.Almond, J.J.Turner, A.J.Crayston. *Inorg. Chem.*, **25**, 19 (1984)
121. M.Almond, N.Hahne. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2255 (1988)
122. M.Almond, A.J.Downs. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 809 (1988)
123. Б.В.Локшин, И.И.Гринвальд. *Металлоорг. химия*, **2**, 118 (1989)
124. В.М.Фомин. *Координац. химия*, **117**, 214 (1991)
125. D.L.Bricker, D.H.Russel. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3910 (1987)
126. W.E.Lindsell, P.N.Preston. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1105 (1979)
127. W.Grolt, U.Schurat, K.Weber. *Z. Phys. Chem.*, **93**, 153 (1974)
128. E.D.Morris, H.Niki. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5741 (1970)
129. А.с. 1627517 СССР; *РЖХим.*, **18**, 444и (1991)
130. И.В.Спирина, Б.И.Тарунин, С.А.Сергеев. *Журн. прикл. химии*, **63**, 888 (1990)
131. С.А.Сергеев, И.В.Спирина, Б.И.Тарунин. *Журн. прикл. химии*, **64**, 1971 (1991)
132. М.Л.Переpletчиков, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **61**, 729 (1991)
133. A.Mittasch. *Z. Angew. Chem.*, **41**, 827 (1928)
134. H.Schott, G.Wilke. *Angew. Chem.*, **81**, 896 (1969)
135. F.Ungvary, A.Sisak. *Transition Met. Chem.*, **9**, 265 (1984)
136. Ю.А.Александров, Н.П.Случевская, Н.В.Яблокова. *Журн. общ. химии*, **51**, 417 (1981)
137. Р.М.Ажикова, А.М.Сыроежко, В.А.Проскуряков. *Кинетика и катализ*, **29**, 780 (1988)
138. В.М.Фомин, А.В.Лунин, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **57**, 2042 (1987)
139. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов. В кн. *Радикальные реакции металл-органических соединений*. ГГУ, Горький, 1986. С.60
140. И.В.Спирина, В.П.Масленников, А.А.Селяков. В кн. *Химия металлоорганических соединений*. ГГУ, Горький. 1986. С.88
141. И.В.Спирина, С.А.Сергеев, В.П.Масленников. *Журн. общ. химии*, **63**, 153 (1993)
142. R.J.Ryther, E.Weitz. *J. Phys. Chem.*, **95**, 9841 (1991)

REACTIONS OF THERMAL, PHOTOLYTIC AND OXIDATIVE TRANSFORMATION OF HOMOLIGAND CARBONYLS OF VI–VIII GROUPS METALS

I.V.Spirina, V.P.Maslennikov

Institute of Chemistry, N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University

23, Prosp. Gagarina, 603600 Nizhny Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831–2)65–8592

The mechanisms of thermal, photochemical and oxidative transformations of metal carbonyls to highly dispersed metallic and oxide phases have been considered.

Bibliography — 142 references.

Received 27th May 1993