

Кластеры металлов IIa и IIIa групп: получение и реакционная способность

В.В.Смирнов, Л.А.Тюрина

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы, факс (095) 932–8846

Обобщены экспериментальные и теоретические данные о строении кластеров металлов IIa и IIIa групп. Выявлены общие тенденции изменения свойств кластеров в зависимости от нуклеарности и выделены особые точки на этих зависимостях, отвечающие так называемым магическим числам. Данные по реакционной способности кластеров в газовой фазе позволяют установить аномалии, соответствующие этим числам. Показано, что реакционная способность смешанных кластеров подчиняется более сложным закономерностям, определяемым их электронным строением и геометрией. Описан новый тип магнийорганических кластерных соединений. Показано, что они являются перспективными компонентами каталитических систем. Описан криохимический синтез гигантских кластеров переходных металлов, обладающих высокой реакционной способностью и каталитической активностью.

Библиография — 176 ссылок.

Оглавление

I. Введение	57
II. Получение кластеров в растворе	57
III. Синтез и свойства кластеров в газовой фазе	58
IV. Строение и свойства кластеров по данным квантовохимических расчетов	59
V. Полуэмпирические и эмпирические расчеты кластеров	63
VI. Реакции кластеров в газовой фазе	64
VII. Гетероядерные кластеры	65
VIII. Получение кластеров и их реакции при низких температурах	67
IX. Гигантские кластеры, получаемые криосинтезом	69

I. Введение

Кластеры металлов занимают промежуточное положение между атомами металла с максимально возможной степенью дисперсности и массивным металлом и представляют собой особое состояние металла. В соответствии с общепринятой терминологией¹ кластеры — это частицы, содержащие от 2 до 10⁵ связанных друг с другом атомов металла размером от 0.5 до нескольких десятков нанометров. Провести границу между кластерным и металлическим состоянием трудно: ультрадисперсные порошки и, особенно, коллоидные металлы с размером частиц 10–10³ нм сохраняют заметные отличия от массивных металлов. Нередко такие частицы называют гигантскими или сверхгигантскими кластерами. Этой терминологии будем придерживаться и мы.

Необычность кластерного состояния и широкие перспективы использования кластеров и коллоидных металлов в разнообразных областях науки и техники вызвали поток

исследований в соответствующих направлениях. Их результаты отражены в монографиях^{1–4} и многочисленных статьях. Однако до недавнего времени большинство исследований было сфокусировано на кластерах переходных металлов, и лишь в последние несколько лет возрос интерес к кластерам переходных металлов. Это связано с расширением возможностей современных экспериментальных и, в основном, расчетных методов, для которых кластеры переходных металлов стали в настоящее время достаточно удобным объектом исследования. С учетом больших экспериментальных сложностей получения и исследования кластеров можно говорить о довольно необычном положении, когда успехи теоретического исследования заметно опережают экспериментальные.

Настоящий обзор посвящен кластерам и коллоидам металлов IIa и IIIa групп. Авторы не стремились дать исчерпывающую информацию по физике и физико-химии выбранных объектов, а хотели бы прежде всего привлечь внимание к наименее исследованной и в то же время наиболее интересной, по их мнению, стороне вопроса — к химическим свойствам кластеров переходных металлов и их возможным приложениям.

II. Получение кластеров в растворе

Особенность атомов металлов IIa группы состоит в наличии у них заполненной s-оболочки и отсутствии валентных p-электронов. Исходя из общих положений теории валентности в этом случае трудно ожидать образования прочной

В.В.Смирнов. Доктор химических наук, профессор кафедры химической кинетики МГУ. Телефон 939–3498. Область научных интересов: катализ, реакции при низких температурах, кластеры.
Л.А.Тюрина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры. Область научных интересов: реакции при низких температурах, химия металлоорганических соединений, кластеры.

Дата поступления 25 октября 1993 г.

связи в димере M_2 ; из двух s -АО образуются занятые связывающая и разрыхляющая σ -МО. Неудивительно поэтому, что до настоящего времени фактически не известны успешные попытки получения гомоядерных кластеров IIa группы «классическими» методами. Единственная публикация⁵ описывает восстановление магния в тетрагидрофуране тримера o -фенилртути, в результате которого получен кристаллический комплекс тетрамера o -фенилмагния с ТГФ. Каждый атом магния в комплексе участвует в образовании одной σ - и двух мостиковых δ -связей с фенильными радикалами, а также координирован одной молекулой ТГФ. При этом расстояние между атомами магния составляет от 3.546 до 2.804 Å. Последняя величина формально позволяет отнести данное соединение к кластерам. Однако отсутствие данных о прямом взаимодействии между атомами магния затрудняет подобное отнесение.

Иначе обстоит дело с металлами IIIa группы. Наличие валентного p -электрона допускает образование ковалентной связи металл—металл, и получение кластерных соединений обычными химическими методами представляется более вероятным. Существует различие между алюминием, имеющим стабильное ($3+$) и нестабильное ($1+$) состояния окисления, и галлием и индием. Последние, помимо этих, имеют еще менее стабильное состояние ($2+$). Естественным представляется метод синтеза кластерных соединений димеризацией производных двухвалентных металлов.



В действительности, димеры галогенидов двухвалентных индия и галлия представляют собой ионные частицы $M^+[MX_4]^-$ и не содержат связи металл—металл.⁶ Существуют два способа стабилизации кластерных галогенидов индия и галлия. Первый заключается в использовании комплексообразования с диоксаном или другими органическими донорами. В образующихся комплексах состава $M_2X_4 \cdot 2D$ (D — донор) длина связи Ga—Ga равна 2.40 ± 0.02 Å (см.^{7–9}), а связи In—In — 2.775 Å (см.¹⁰). Кластерная природа этих соединений подтверждена рентгенографически и колебательными спектрами. Получают такие комплексы взаимодействием соответствующих доноров с дигалогенидами металла в углеводородной среде, например, в бензоле. Другой тип кластерных соединений — соли анионов $M_2X_6^-$. Так, в аммонийных солях $[R_4N]^+ Ga_2Cl_6^-$ соответствующие расстояния Ga—Ga составляют 2.39 Å ($R = Me$)¹¹ и 2.42 Å ($R = i\text{-Pr}$)¹², а в солях трифенилфосфония — $2.407 \div 2.415$ Å (см.¹³). Несмотря на короткое расстояние между атомами, связи металл—металл слабые. Об этом свидетельствуют низкие частоты валентных колебаний: в области от 122 до 235 см⁻¹ в случае галлия¹⁴ и 120 – 150 см⁻¹ для индия.¹⁵ Энергии диссоциации связи металл—металл в этих кластерных галогенидах оцениваются в 25 – 35 ккал·моль⁻¹ (см.⁶). Другой пример содержащих связь металл—металл соединений — халькогениды галлия и индия. В них расстояние Ga—Ga составляет 2.4 – 2.5 Å, In—In — 2.75 Å. Эти соединения можно рассматривать как соли простейшего кластерного катиона M_2^{4+} (см.¹⁶).

С помощью классических методов синтеза в растворах получены лишь простейшие биядерные соединения, хотя в работе¹⁷ взаимодействием InCl с $Li(C_5Me_5)$ синтезирован гексамер $In_6(C_5Me_5)_6$, формально являющийся кластером с октаэдрическим металлоостовом In_6 . Однако расстояния In—In в нем настолько велики (3.9 Å), что нет оснований говорить об образовании связей металл—металл. Этот продукт сублимируется уже при 55°C исключительно в виде мономера.

Описаны многочисленные попытки получения в растворах кластерных соединений алюминия. Наличие связей Al—Al предполагалось, например, в смешанном алкильном производном бора и алюминия, синтезированном взаимо-

действием Al_2Me_6 и $B_2(Me_4N)_4$, однако строгие доказательства отсутствуют.^{18,19} Это же относится и к соединению $[(i\text{-Bu})_2Al]_2$, полученному действием калия на $(i\text{-Bu})_2AlCl$ (см.²⁰).

Рентгеноструктурные подтверждения строения кластерных соединений алюминия, синтезированных в обычных условиях, появились лишь в последнее время. Восстановление калием соединения $[(Me_3Si)_2CH]_2AlCl$ дает биядерный продукт со связью Al—Al (см.²¹). Реакцией тетрамерного эфирного комплекса хлорида алюминия(I) с $Mg(C_5Me_5)_2$ при -78°C в отсутствие влаги и кислорода получен продукт $[Al(C_5Me_5)]_4$, содержащий тетраэдрический металлоостов с расстоянием Al—Al, равным 2.773 Å (см.²²). В работе²³ описан синтез соли состава $K_2[Al_{12}(i\text{-Bu})_{12}]$, стабильной до 150°C и содержащей металлоостов в виде икосаэдра Al_{12} (расстояния Al—Al составляют 2.679 и 2.696 Å). Этот пример позволяет надеяться на синтез в ближайшее время кластерных соединений Al с металлоостовами в виде правильных многогранников. Еще одним примером служит получение сплавов в корундовой ячейке кристаллического Al_7Te_{10} , в котором расстояние металл—металл короче, чем в органических кластерах (2.6 Å).²⁴ В то же время видны и ограничения классического подхода: лишь в двух случаях удалось синтезировать кластерные соединения с нетривиальным металлоостовом и пока не видно перспектив получения безлигандных кластеров.

III. Синтез и свойства кластеров в газовой фазе

К настоящему времени хорошо разработаны методы получения и исследования кластеров металлов в газовой фазе. Ключевой стадией является импульсное испарение сравнительно большого количества металла, осуществляемое, например, путем ионной или электронной бомбардировки. В последние годы с этой целью обычно используют воздействие мощных импульсных лазеров. Испаренные атомы и ионы захватываются потоком инертного газа, в котором и образуются кластеры. Резкое расширение потока позволяет снизить температуру частиц до комнатной. При необходимости может быть проведена селекция ионов с помощью квадрупольного масс-спектрометра. На конечном этапе проводится масс-спектрометрическое детектирование частиц либо непосредственно, либо после воздействия тех или иных физических или химических возмущений.

Кластеры металлов группы IIa в газовой фазе изучены мало. Для Ве определена энергия диссоциации димера — 0.1 эВ (см.²⁵). Для Mg_2 получены спектры поглощения²⁶ и найдена энергия диссоциации, которая равна 0.05 эВ (см.²⁷). Показано также, что потенциал ионизации Mg_2 составляет 6.7 эВ, что значительно ниже, чем у атомарного магния, а энергия диссоциации заряженного иона Mg_2^+ близка к 1 эВ (см.²⁸). Таким образом, удаление одного электрона приводит к резкому упрочнению связи магний—магний.

Значительно лучше изучены кластеры алюминия. Эксперименты с ионизированными кластерами позволили получить достаточно надежные данные по величинам сродства к электрону (ЕА) и потенциалов ионизации (IP), которые приведены в табл. 1. Видно, что потенциал ионизации заметно возрастает при переходе от атома (6.0 эВ) к малым кластерам и затем медленно снижается. При $N > 14$ он, по-видимому, уже ниже, чем у атома. Однако его величина остается далекой от значения работы выхода электрона из компактного металла (4.24 эВ). Даже при $N = 55$ значение IP составляет 4.95 эВ (см.²⁹).

Сродство к электрону, отрицательное у атома, быстро растет при $N = 2 \div 3$, затем рост тормозится. Для кластеров с 24 – 32 атомами оно составляет около 0.1 эВ на 8 – 10 атомов металла в кластере.

Таблица 1. Сродство к электрону и потенциалы ионизации кластеров Al_N

N	IP, эВ	EA, эВ	Ссылки
2	5.9–6.3	—	29–31
3	6.4–7.2	—	29–31
3	—	1.4–1.9	32–34
4–6	6.0–6.5	—	29–31
4–6	—	1.74–2.7	32, 33
7	6.0	—	29
7	—	2.0–2.6	32, 33
8–12	6.2	—	29
8–12	—	2.2–3.2	29, 32–34
13	6.4	—	31
13	—	2.8–3.5	32–34
14–22	≤ 5.5	—	29, 31
14–22	—	2.5–2.8	32, 33
23	—	2.86	32
24–25	—	2.75	32
26–32	—	2.8–2.85	32
55	4.95	—	29

Наиболее интересным является наличие на зависимости рассматриваемых величин от размеров кластеров нескольких особых точек. Так, сродство к электрону у кластеров Al_6 , Al_{23} и, особенно, Al_{13} , существенно выше, чем у соседей. Обращает на себя внимание низкий потенциал ионизации кластера Al_7 . Это указывает на повышенную устойчивость систем Al_6^- , Al_7^+ , Al_{13}^- и Al_{23}^- , содержащих 19–20, 40 и 70 валентных электронов. Здесь мы сталкиваемся с хорошо известным в химии кластеров правилом магических чисел, согласно которому системы с определенным количеством валентных электронов проявляют аномально высокую устойчивость.

Проверить экспериментально магические числа на основе энергий диссоциации нейтральных кластеров пока не представляется возможным. Известно лишь, что распад Al_2 требует энергии 1.34 эВ (см.³⁵). Больше данных получено для заряженных кластеров. Показана высокая термическая устойчивость нескольких кластеров Al_N^+ , среди которых резко выделяются кластеры с 20 валентными электронами состава Al_7^+ (см.³⁶). Аналогичный результат для катионных кластеров алюминия получен в работах^{29,37}, в которых показана тенденция роста прочности этих кластеров с ростом нуклеарности; аномальной стабильностью отличаются кластеры с 7, 13, 14, 23 атомами алюминия, содержащие 20, 38, 41 и 68 валентных электронов соответственно. С этим согласуются данные³⁸ исследования кластеров, образующихся при бомбардировке алюминиевой мишени ионами He^+ с энергией 9 эВ; здесь вновь отмечена наибольшая устойчивость кластеров с 7, 14 и 23 атомами металла. Более слабые проявления эффект имеет для трехъядерных кластеров (8 электронов). Детальные исследования фотодиссоциации кластеров Al_N^+ показали существование двух основных путей распада:



Путь (1) более характерен для кластеров с 5–7 и 9 атомами, а путь (2) — с 8 и 10–17 атомами металла.³⁹ Энергии диссоциации колеблются в широких пределах (от 1.5 до 2.6 эВ) и принимают аномально высокое значение (3.1 эВ) в случае катионных кластеров с 7 и 13 атомами алюминия. Данные работы³⁰ для малых кластеров ($N \leq 7$) имеют количественные отличия от данных работы³⁹, однако и здесь зафиксировано резкое возрастание прочности связи при переходе от $N = 6$ ($E_{дис} = 1.55$ эВ) к $N = 7$ (2.25 эВ). Показательно, что отщепление Al^+ или Al от Al_3^+ ($E_{дис} = 1.3$ или 1.12 эВ) происходит с большим трудом, чем распад Al_2^+ или Al_4^+ .

Существование магических чисел подтверждено и для анионных кластеров. При масс-спектрометрическом изучении анионных кластеров алюминия, содержащих до 70 атомов, обнаружена очень высокая стабильность Al_{13}^- (40 электронов), а также скачок для Al_{23}^- (70 электронов).⁴⁰

У кластеров галлия и индия повторяются те же магические числа, что и у алюминия, особенно устойчивыми являются кластеры M_7^+ (см.³⁶).

Экспериментальное определение электронного состояния кластеров представляет довольно трудную задачу. Авторы работы⁴¹ на основании измерений магнитных моментов частиц Al_N ($N = 2 \div 25$) пришли к выводу, что кластеры находятся в низкоспиновом состоянии: дублетном для нечетных N и синглетном или триплетном — для четных. При исследовании методом ЭПР тримера Al_3 , полученного конденсацией алюминия из газовой фазы в матрицу адамантана,⁴² найдено, что спектр отвечает частице, имеющей структуру правильного треугольника и находящейся в кватерном состоянии. Нет ясности даже относительно простейшей частицы Al_2 . Анализ электронных спектров димеров алюминия, галлия и индия, имеющих в матрице две группы полос в области $(1.3–1.5) \cdot 10^4$ и $(2.4–3.0) \cdot 10^4$ см⁻¹, привел к отнесению обеих групп полос к переходам из состояния $^1\Sigma_g^+$ (см.⁴³). В то же время анализ колебательных спектров и спектров испускания позволяет считать основным состоянием $^3\Sigma_g^-$ (см.⁴⁴). Ниже будет показано, что эта неопределенность связана с существованием нескольких почти вырожденных состояний.

IV. Строение и свойства кластеров по данным квантовохимических расчетов

Основная информация о кластерах непереходных металлов в настоящее время получена расчетными квантовохимическими методами. Рассмотрим более детально эти результаты.

Теоретические исследования можно подразделить на две группы: количественные расчеты и носящие качественный или полуквантитативный характер построения на основе модели сферической оболочки.

Модель сферической оболочки^{44,45} исходит из положения о максимально плотной упаковке металлоостова со сферической симметрией. Вся система разделяется на две сферы — внутреннюю (остов) и внешнюю (оболочка). Остов включает ядро и все электроны кроме валентных, а оболочка — валентные электроны. Нетрудно видеть, что при сферической симметрии такое описание формально идентично описанию атома в одноэлектронном приближении. Следовательно, волновые функции электронов оболочки будут распадаться на радиальную и угловую части. Как и сферические гармоники атома, угловые функции в зависимости от орбитального момента будут иметь симметрию s -, p -, d -, f -АО и т.д. Предельное количество электронов в подуровнях такого псевдоатома совпадает с известными величинами для атомов: 2, 6, 10, 14 и т.д. Однако, значительно большая в сравнении с АО диффузность функций кластеров приводит к некоторым отличиям. В частности, вместо обычного для АО порядка возрастания энергий

$$ns < np < (n+1)s \approx nd < (n+1)p < (n+1)d \approx nf$$

имеем

$$ns < np < nd < (n+1)s < nf < (n+1)p < ng < (n+1)d$$

Наиболее устойчивы в рамках модели следующие электронные конфигурации: $1s^2p^6$, $1s^2p^6d^{10}2s^2$, $1s^2p^6d^{10}f^{14}2s^2p^6$, $1s^2p^6d^{10}f^{14}g^{18}2s^2p^6$, $1s^2p^6d^{10}f^{14}g^{18}2s^2p^6d^{10}3s^2$, содержащие соответственно 8, 20, 40, 58, 70 электронов. Нетрудно видеть, что это именно те магические числа электронов, которые проявлялись в эксперименте. С точки зрения модели наибольшей устойчивостью должны обладать частицы Al_3^+ , Al_7^+ , Al_{13}^- , Al_{19}^- , Al_{25}^- . Это согласуется с приве-

денными выше данными по величинам IP , EA и прочности кластеров. Повышенная устойчивость Al_{14}^+ , Al_{23}^+ и т.д. может быть связана с тем, что заполнение их электронных оболочек наиболее близко к стабильному в ряду Al_N^+ .

Простое и наглядное описание кластеров и, особенно, возможность предсказания магических чисел представляют сильные стороны модели сферической оболочки. Очевидны и ограничения. При малых N реальная симметрия остова далека от сферической. Вообще, как показывает, например, работа⁴⁵, положения модели вполне пригодны лишь для $N > 40$. Принципиальное ограничение связано с невозможностью рассмотрения реальной геометрии кластера. Это ограничение можно частично снять в компромиссных вариантах теории. В них остается положение о сферической симметрии потенциала, а отклонения геометрии от идеальной сферы рассматриваются как возмущения. Так, в работе⁴⁶ проведена оптимизация геометрии кластеров натрия, магния, алюминия и свинца, причем ионы остова считались находящимися в поле сферически усредненного потенциала, не идентичного потенциалу простейшей модели.

Большинство расчетов кластеров выполнено методами *ab initio* различного уровня, либо в приближениях функционала локальной плотности (LDA). Электронную корреляцию учитывали с помощью аппарата теории Меллера–Плессета различных уровней (MP-2, MP-4 и др.) или введением конфигурационного взаимодействия (КВ или CI) с учетом одно- и двукратновозбужденных состояний (CISD), а также КВ с несколькими исходными конфигурациями (MRCI, MRCI-SD).

1. Кластеры Ве

Основной результат расчетов на уровне ССП — очень низкая стабильность димера Be_2 и быстрый рост энергии диссоциации с ростом N . Если энергия атомизации одного атома металла (D/N) на этом уровне расчета для Be_2 составляет всего 0.05 эВ, то у Be_3 она уже в 2 раза больше, а у Be_4 величина D/N составляет 0.43 эВ (см.⁴⁷). Это объясняется быстрым ростом степени sp -гибридизации. Ей способ-

ствуют относительно близкие размеры $2s$ - и $2p$ -АО, что облегчает формирование гибридных sp -АО. Расчеты ССП показывают также резкое возрастание с ростом N сродства к электрону кластеров Be_N . Уже для тетрамера $EA \approx 1$ эВ (см.⁴⁸). Для нейтральной тетраэдрической молекулы Be_4 на уровне ССП в более точном, по сравнению с работой⁴⁷, расчете, получено значение D/N , равное 0.6 эВ при межатомном расстоянии 2.08 Å.

В расчетах с учетом электронной корреляции^{49–54} удалось выделить ряд важных особенностей строения кластеров Ве: быстрый рост D/N с увеличением N (до величины свыше 0.9 эВ у Be_{13}) при приблизительно постоянных расстояниях Ве–Ве в кластерах (2.0–2.2 Å), близость энергий различных изомеров (так, кластеры Be_{13} симметрии D_{3h} и D_{3d} отличаются по энергии связи на 5%), синглетное основное состояние. Во всех работах отмечается важная роль электронной корреляции, однако, согласно⁵¹, для больших кластеров ($N \geq 7$) хорошие качественные результаты могут быть получены и без учета КВ.

Наиболее детально исследованы в последние годы малые кластеры Ве ($N = 3 \div 7$).^{55–57} Возможные для них структуры приведены на рис. 1. Видно, что для Ве характерны правильные многогранники максимально возможной симметрии. Длины связей составляют 2.50 Å в димере, 2.23 Å в тримере и менее 2.10 Å в тетрамере Be_4 . Энергии диссоциации в расчете на 1 атом: для Be_3 — 0.3, Be_4 — 0.8, Be_5 — в пределах 0.9–1.0 эВ. Таким образом, даже сравнительно малые кластеры Ве могут рассматриваться как стабильные молекулы.

В отличие от других интересующих нас металлов, для Ве выполнены неэмпирические расчеты и весьма крупных кластеров — от Be_{51} до Be_{69} .^{58,59} Однако при этом не принимались во внимание эффекты электронной корреляции. Как мы уже отмечали, для крупных кластеров это не столь существенно. Кластеры находятся в синглетном основном состоянии, энергия связи (без учета эффектов корреляции) составляет около 1.1 эВ на атом для $N = 51, 57, 63$ и свыше 1.2 эВ на атом для $N = 69$. С учетом корреляции эти величины составили бы около 1.4–1.5 эВ. Отмечено сильное снижение потенциала ионизации в сравнении с атомом и малыми кластерами для

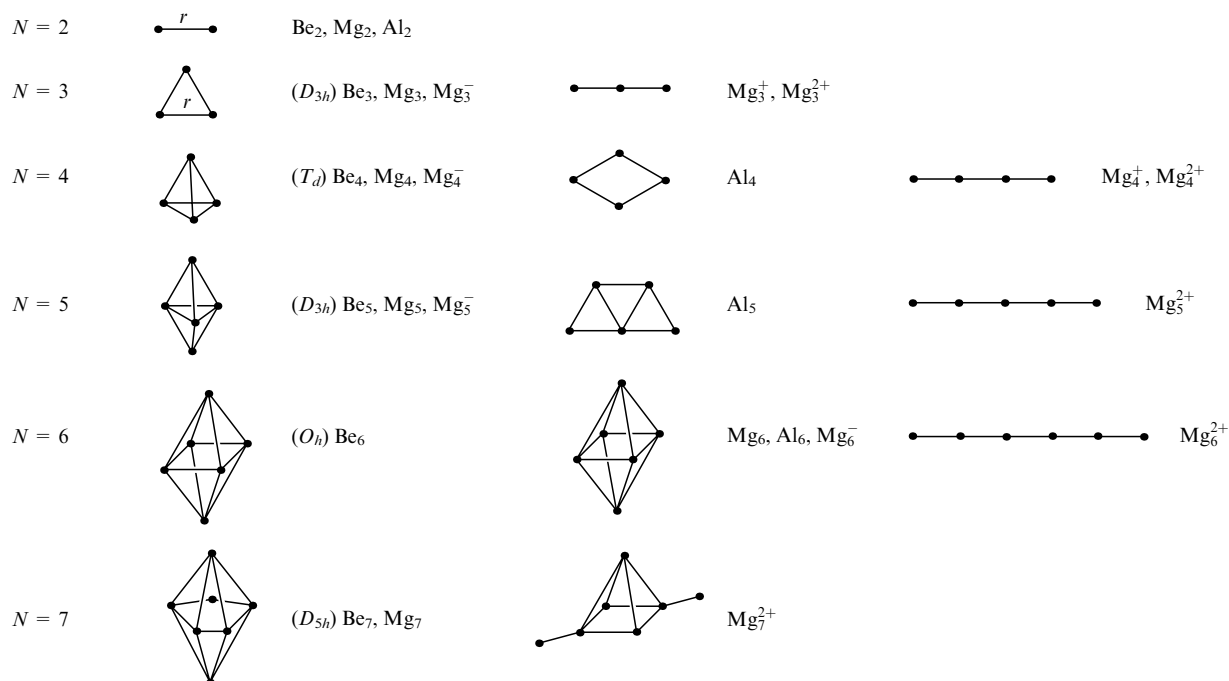


Рис. 1. Типичные возможные геометрические формы малых кластеров элементов групп IIa и IIIa

Be₆₉ (IP = 3.62 эВ). Как и следовало ожидать, в больших кластерах имеет место очень эффективная *sp*-гибридизация: уже у Be₅₁ более одного электрона у центрального атома перенесено с 2*s*-АО на 2*p*-АО. Центральные атомы в таких кластерах можно, в отличие от атомов внешнего слоя, считать аналогичными атомам в массивном состоянии.

2. Кластеры Mg

Кластеры магния имеют небольшую энергию связи. Расчеты без учета корреляции дают отрицательную энергию стабилизации для димера и тримера и ничтожную прочность (0.03 эВ) в тетрамере.^{48, 60, 61} Результаты детальных расчетов нейтральных кластеров Mg представлены в табл. 2.

Все кластеры Mg_{*N*} с *N* ≤ 13 находятся в синглетном состоянии.^{63–66} Из данных табл. 2 видно, что тенденция к образованию правильных многогранников нарушается уже при *N* = 5, а кластеры с *N* ≥ 8 имеют низкую симметрию. Их геометрия определяется двумя противоположными тенденциями. С точки зрения максимального числа ковалентных связей и оптимальных условий для *sp*-гибридизации предпочтительны правильные многогранники. Однако при высокой симметрии неизбежно появление вырожденных электронных состояний, что должно дестабилизировать молекулу в связи с эффектом Яна–Теллера. В случае кластеров

Mg_{*N*} прочность ковалентной связи Mg–Mg невелика, роль этого эффекта должна быть небольшой, а отклонения от «идеальной» геометрии не очень значительные.

Далее, как видно из табл. 2, для Mg_{*N*} характерны обычные зависимости ряда свойств от *N*: рост стабильности и сродства к электрону, падение IP с ростом *N*. Данные расчетов позволили предсказать наличие на этих, в целом монотонных, зависимостях всплесков, отвечающих магическим числам. В частности, характерно резкое увеличение прочности при переходе от Mg₃ к Mg₄ (8 электронов). Магическое число 20 проявляется не столь четко, но все же стабильность Mg₁₀ (*D*/*N* = 0.83 эВ) выше, чем Mg₉ (0.78 эВ) и Mg₁₁ (0.79 эВ).⁶⁶ Расчеты показывают корреляцию стабильности и степени заселенности 3*p*-уровня. Для *N* ≤ 13 максимальная *p*-заселенность отвечает *N* = 10 (0.3), второй локальный максимум (0.2) соответствует *N* = 4. В то же время следует отметить сравнительно малую прочность кластеров при *N* ≤ 8.

Несмотря на малую энергию связи, возбуждение Mg_{*N*} приводит к долгоживущим возбужденным состояниям. Термический распад Mg_{*N*}^{*} требует преодоления значительного активационного барьера.⁶⁷ Для Mg₂ величина барьера составляет ≥ 0.4 эВ. Возбуждение может достигаться как при облучении светом, так и при химическом взаимодействии, например, с атомами серы. По мнению авторов⁶⁷, стабиль-

Таблица 2. Результаты расчетов кластеров Mg_{*N*}

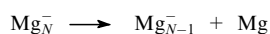
<i>N</i>	Метод расчета ^a	Геометрия	<i>r</i> _{Mg–Mg} , Å	<i>D</i> / <i>N</i> , эВ	IP, эВ	EA, эВ	Ссылки
2	Ab initio, STO 6-31G, MP	<i>D</i> _{∞h}	2.82	—	—	—	54
	VB	<i>D</i> _{∞h}	—	0.026	6.2	—	62
	LDA (приближение LSD)	<i>D</i> _{∞h}	3.6	0.11	6.42	0.39	63, 64
	LDA	<i>D</i> _{∞h}	—	0.115	—	—	65
3	Ab initio, STO 6-31G, MP	<i>D</i> _{3h}	2.76	—	—	—	54
	VB	<i>D</i> _{3h}	—	0.05	5.6	—	62
	LSD	<i>D</i> _{3h}	3.15	0.26	6.43	0.93	63, 64
	Ab initio, CI	<i>D</i> _{3h}	3.38	0.13	—	—	56
	LDA	<i>D</i> _{3h}	—	0.284	—	—	65
4	Ab initio, STO 6-31G, MP	<i>T</i> _d	2.59	—	—	—	54
	VB	<i>T</i> _d	—	0.08	5.3	—	62
	LSD	<i>T</i> _d	2.97	0.5	6.61	1.0	63, 64
	Ab initio, CI	<i>T</i> _d	—	0.18	—	—	56
	LDA	<i>T</i> _d	—	0.53	—	—	65
5	LSD	Тригональная бипирамида	2.88 (3.20) ^b	—	5.71	1.14	63, 64
	LDA	»	2.88 (3.20) ^b	0.5	—	—	65
6	LSD	Прямоугольная бипирамида	3.08, 3.6 (3.13) ^b	—	—	—	63, 64
		»	3.08, 3.6 (3.13) ^b	0.53	5.76	1.46	63, 64
	LDA	»	3.08, 3.6 (3.13) ^b	0.566	—	—	65
7	LSD	Пентагональная бипирамида	3.21 (3.06) ^b	0.6	5.87	1.52	63, 64
		»	—	0.641	—	—	65
8	LDA	Пентагональная бипирамида с дополнительной вершиной	—	0.694	—	—	65
		Двухвершинная	—	0.63	5.5	1.9	66
		тригональная призма	—				
9	LDA	Трехвершинная	—	0.809	—	—	65
		тригональная призма	—	0.78	5.9	1.9	66
10	LDA	Четырехвершинная	—	0.83	5.6	1.4	66
		тригональная призма	—				
13	LDA	Асимметричная структура на основе двух тригональных призм	—	0.82	5.3	2.0	66

^a VB — метод валентных связей; LSD — метод локальной спиновой плотности.

^b Без скобок указано расстояние Mg–Mg в основании, в скобках — для ребра.

ность возбужденных состояний кластеров Mg позволяет надеяться на создание на их основе нового типа лазеров.

Нейтральные и анионные кластеры магния распадаются с отщеплением одного атома металла.⁶⁴



Геометрия анионных кластеров аналогична нейтральным. Межатомные расстояния в анионных кластерах несколько меньше, чем в нейтральных, а энергия связи в расчете на один атом в них примерно на 0.2 эВ выше.^{63, 64}

Высшие однократно занятые МО в Mg_N^- имеют полностью *p*-характер при $N = 2, 3, 6, 7$ и примерно на 67% *p*-характер для $N = 4, 5$ (см.⁶⁴).

Удаление одного электрона изменяет геометрию кластера. Так, структура Mg_3 и Mg_3^- — равносторонний треугольник, а частица Mg_3^+ линейна. Симметрия D_{3h} характеризует уже не минимум, а седловую точку на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) Mg_3^+ (см.⁶²). Для Mg_4^+ предложено две структуры: близкая к квадратной и равносторонний треугольник с центральным атомом.⁶⁸ Расчет с учетом КВ свидетельствует о равенстве энергий этих молекул (0.51–0.53 эВ на атом).⁶⁹ Анализ в приближении метода валентных связей показал, что наличие многих изомеров с приблизительно равными энергиями — отличительная черта катионных кластеров Mg.⁶²

Геометрия, полученная для $\text{Mg}_4^+ - \text{Mg}_6^+$ расчетом в приближении функционала локальной спиновой плотности,^{63, 64} отлична от вычисленной в работе⁶². Результаты этих расчетов приведены в табл. 3. Из данных^{62–64} следует, что однократно заряженные кластеры много прочнее нейтральных, особенно при малых N . Их распад, как и для Mg_N^- и Mg_N , протекает с отщеплением атома Mg. Малые кластеры Mg_N^{2+} термодинамически неустойчивы, для них характерен так называемый кулоновский взрыв: распад из-за кулоновского отталкивания ядер.

Таблица 3. Катионные кластеры Mg_N^+ (см.^{63, 64})

N	Геометрия	D/N , эВ	$r_{\text{Mg}-\text{Mg}}$, Å
2	$D_{\infty h}$ (линейная)	0.76	2.98
3	»	0.85	2.99
4	»	0.83	2.96
5	D_{3h} (тригональная бипирамида)	0.93	3.04 (3.01) ^a
6	Прямоугольная бипирамида	0.84	3.54, 4.07 (3.06) ^a
7	Искаженная пентагональная бипирамида	0.90	2.96 ÷ 4.10 ^a

^a Без скобок указано расстояние Mg—Mg в основании, в скобках — для ребра.

Расчет (LDA-приближение) показал, что кластеры Mg_N^{2+} устойчивы лишь при $N > 14$ (см.⁷⁰). Существует эффект альтерации: максимумы на зависимостях энергия–число атомов отвечают значениям N , равным 5, 10, 18, 21, 30 и 35 (с 8, 18, 34, 40, 58 и 68 электронами соответственно), т.е. число электронов близко или равно магическим числам. Простейшая схема распада



реализуется лишь в отдельных случаях. Общее правило состоит в том, что предпочтителен тот распад, при котором оба фрагмента имеют количество электронов, отличающееся на 1 от магического (точное соответствие невозможно из-за нечетности числа электронов в Mg_N^+).

Кулоновское отталкивание благоприятствует линейной структуре Mg_N^{2+} с положительными зарядами преимущественно на концах цепи.^{63, 64} Кластеры с $N \leq 6$ линейны, а для $N = 7$ структура представляет собой пентагональную бипирамиду. Линейная молекула имеет энергию лишь на 0.08 эВ выше. В работе⁶⁴ рассчитаны также потенциальные кривые диссоциации, результаты расчетов приведены в табл. 4. Нестабильные кластеры Mg_N^{2+} ввиду кинетической устойчивости могут играть важную роль в качестве интермедиатов в реакциях нейтральных кластеров магния.

Таблица 4. Распад кластеров Mg_N^{2+} (см.⁶⁴)

N	Схема распада	Энергетический барьер, эВ
2	$\text{Mg}_2^{2+} \rightarrow 2\text{Mg}^+$	0.48
3	$\text{Mg}_3^{2+} \rightarrow \text{Mg}_2^+ + \text{Mg}^+$	0.77
4	$\text{Mg}_4^{2+} \rightarrow 2\text{Mg}_2^+$	0.90
5	$\text{Mg}_5^{2+} \rightarrow \text{Mg}_3^+ + \text{Mg}_2^+$	0.98
6	$\text{Mg}_6^{2+} \rightarrow 2\text{Mg}_3^+$	1.03

3. Кластеры Ca

Энергетическая щель между 4*s*- и 4*p*-оболочками Ca в 1.5 раза меньше, чем между валентными *s*- и *p*-оболочками Be и Mg. Это должно способствовать *sp*-гибридизации, но в то же время большая диффузность 4*p*-АО препятствует ей. Компенсация противоположных по действию факторов должна, по-видимому, приводить к близости свойств кластеров Ca и Mg. Расчеты по кластерам Ca мало. На уровне ССП для Ca_4 найдена энергия диссоциации около 0.2 эВ на атом. Это больше, чем у Mg_4 , но меньше, чем у Be_4 (см.⁶¹). Еще менее прочен тример Ca_3 (~0.11 эВ на атом при межъядерном состоянии ~4 Å).⁷¹

Расчеты кластеров Ba и Sr отсутствуют.

4. Кластеры Al

Валентная оболочка Al включает неспаренный *p*-электрон, что дает возможность образования σ -связи без *sp*-гибридизации. Следует ожидать большей прочности малых кластеров Al. Это подтверждается экспериментом и квантово-химическими расчетами.

Получение надежных результатов расчетов осложнено наличием близких по энергиям изомеров, небольшой глубиной и большой шириной минимумов на ППЭ. Проведенный в работе⁷² анализ показывает, что для адекватного описания кластеров Al_N базис должен включать *d*-АО. Эффекты электронной корреляции дают до половины энергии стабилизации кластера, однако их учет не сильно влияет на геометрию.⁷³ Главная трудность — существование нескольких, практически вырожденных состояний, различающихся геометрией и мультиплетностью.

Показательны результаты расчетов димера Al_2 . Для него предполагались различные основные состояния — $^1\Sigma_g^+$, $^3\Pi_g$ (см.⁵⁰), $^3\Sigma_g^-$ (см.⁷⁴), и лишь в последнее время было доказано, что это $^3\Pi_u$ (см.^{75, 76}). Оказалось, что это состояние практически вырождено с $^3\Sigma_g^-$ ($\Delta E = 174 \text{ см}^{-1}$), а энергия $^1\Sigma_g^+$ значительно, на 2000 см^{-1} , выше.⁷⁷ Аналогичная картина наблюдается и для Al_3 (см.^{78–81}). Результаты расчетов малых кластеров Al приведены в табл. 5. Из нее видно, что наряду с такими общими свойствами, как рост ЕА и прочности при возрастании N , кластеры Al_N имеют ряд особенностей. Наиболее яркая — склонность к формированию плоских структур, за исключением Al_6 . Вероятно, здесь сказывается

Таблица 5. Малые кластеры алюминия

N	Метод расчета	Геометрия	Основное состояние	D/N , эВ	r_{Al-Al} , Å	IP, эВ	EA, эВ	Ссылки
2	Ab initio, MRCI	$D_{\infty h}$	3P_4	0.7	2.76	—	—	77
	Ab initio, MRCI	$D_{\infty h}$	3P_4	0.62	2.70	—	—	73
	VB	$D_{\infty h}$	3P_4	0.77	2.62	6.02	0.09	78
	Ab initio, CI	$D_{\infty h}$	3P_4	0.60	2.76	—	—	75
3	Ab initio, МРУ	$C_{2v} \sim D_{3h}$	$^2A_1^4A_2$	1.1	2.6	6.38	—	81
	Ab initio, CI	D_{3h}	4A_2	0.92	2.64	—	—	75
	Ab initio, CI	D_{3h}	2A_1	0.90	2.60	—	—	75
	VB	$C_{2v} \sim D_{3h}$	2A_1	1.07	2.62	6.31	1.43	78
4	VB	D_{2h} , ромб	1A_1	1.12	2.6	6.46	1.50	78
	Ab initio, CI	D_{2h} , ромб	1A_1	1.09	2.67	—	—	75
5	VB	C_{2v} , прямоугольная пирамида	2B_1	1.06	2.72–2.92	5.57	1.91	78
	Ab initio, CI	C_{2v} , плоская конфигурация	2B_1	1.15	—	—	—	75
6	VB	Искаженный октаэдр	3B_1	1.22	2.78–2.81	6.55	2.16	78
	Ab initio, CI	Октаэдр	3B_1	1.42	—	—	—	75

отсутствие sp -гибридизации при кластерообразовании, которая, наоборот, может дестабилизировать молекулу. Поэтому оптимальные для участия sp -гибридных орбиталей трехмерные структуры получаются с трудом. Следует отметить, что плоская структура не согласуется с постулируемой в модели сферической оболочки компактной упаковкой. Тем не менее, как мы уже отмечали, с позиций модели удается удовлетворительно предсказать на качественном уровне ряд важных свойств кластеров, а отклонения от сферической симметрии могут быть учтены в рамках модели как возмущения.⁷⁸

В работе⁶² на уровне LDA проанализировано сходство структур кластеров Al и кристаллического металла. В последнем в качестве структурной единицы можно выделить кубооктаэдр. В кластерах, даже больших, более стабильна упаковка с икосаэдром в качестве структурной единицы. Лишь при $N > 2000$ она должна уступить место кубооктаэдрической. Рассчитанная для $N = 13 \div 55$ разница энергий соответствующих изомеров оказалась очень невелика: не более 2% от общей энергии. Полученные в работе⁸² оценки IP показывают, что даже при $N = 19$ расчетное значение IP для кластера (6.18 эВ) выше, чем для атома Al (5.77 эВ), и лишь при $N = 55$ оно становится существенно ниже (5.04 эВ), чем у атома. Экспериментальные данные дают тот же ход зависимости IP от N , однако равенство величин IP атома и кластера достигается при $N \approx 19$.

5. Кластеры Ga и In

Экспериментальные данные по кластерам Ga и In хорошо согласуются с предсказаниями модели сферических оболочек.⁸³ Строгий расчет с учетом КВ проведен пока только для димера Ga (см.⁸⁴). Основное состояние димера 3P_4 ($r_{Ga-Ga} = 2.762$ Å) с энергией диссоциации 1.4 эВ, близко к нему лежит состояние $^3\Sigma_g^-$ (IP димера 5.62 эВ, EA = 1.04 эВ). Анион димера стабильнее, энергия диссоциации в нем 2.2 эВ, $r_{Ga-Ga} = 2.562$ Å, основное состояние $^4\Sigma_g^-$. Прочность катиона Ga_2^+ в основном состоянии $^2\Sigma_g^+$ близка к таковой у Ga_2 (1.5 эВ, $r_{Ga-Ga} = 3.24$ Å).

V. Полуэмпирические и эмпирические расчеты кластеров

Неэмпирические расчеты в широких базисах с учетом электронной корреляции позволяют удовлетворительно описывать малые кластеры. Однако большие затраты машинного времени затрудняют расчеты больших кластеров. Поэтому актуален поиск возможностей расчета строения и характеристик таких кластеров полуэмпирическими методами.

Нам не известны успешные попытки описания кластеров группы IIa на этом уровне. Предпринятые расчеты кластеров Mg_N в рамках методов MNDO и CNDO/2 (sp -, spd - и расщепленный spd -базисы) не дали удовлетворительных результатов: оказались резко завышены энергии связи и занижены межъядерные расстояния.

Лучшие результаты получены для кластеров Al. Данные расчета методом CNDO/2 с использованием скорректированных параметров приведены в табл. 6 (см.⁸⁴). Как видно из табл. 6, расчет приводит к правильным порядкам величин D/N и IP и позволяет правильно описывать особенности геометрии. Однако при сравнении с данными табл. 5 видны количественные расхождения, которые меньше при расчетах методом MNDO. Таким образом, к недостаткам этих методов следует отнести заниженные на 10–20% значения межъядерных расстояний по сравнению с полученными ab initio.

Таблица 6. Расчет кластеров Al полуэмпирическими методами

N	Метод	Геометрия	s	D/N , эВ	IP, эВ	Ссылки
2	CNDO/2	$D_{\infty h}$	3	1.0	7.21	84
	MNDO	—	—	0.66	5.57	85
	INDO	$D_{\infty h}$	—	0.67	6.37	—
3	CNDO/2	$C_{2v} \sim D_{3h}$	2	2.04	7.18	84
	MNDO	—	—	0.8	6.15	—
	INDO	D_{3h}	—	1.12	6.13	85
4	CNDO/2	$C_{2v} \sim D_{4h}$	1	2.43	7.75	84
	MNDO	—	—	0.9	6.2	—
	INDO	Ромб	—	1.37	6.44	85
5	CNDO/2	C_{4v}	2	2.60	7.12	84
6	CNDO/2	O_h	1	2.97	7.51	84

Удовлетворительные результаты получены при использовании специальной модификации метода INDO.⁸⁵ Метод дает хорошее согласие с экспериментом в определении межъядерных расстояний и структуры.⁸² Он использован в работе⁸⁵ при расчете больших кластеров с $N \leq 49$. При расчете кластеров с $N \leq 43$ хорошие результаты получены методом SINDOI.⁸⁶ Таким образом, использование полуэмпирических методов при условии специальной параметризации дает адекватное описание кластеров Al. По-видимому, и для других металлов могут быть разработаны приемлемые варианты параметризации.

Малая прочность связи и важная роль ван-дер-ваальсовых взаимодействий позволяют использовать для рассмотрения строения и свойств кластеров эмпирические потенциалы межмолекулярных взаимодействий. Так, в работе⁸⁷ использован модифицированный потенциал Ленарда–Джонса. Для Al_4 и Al_5 получены энергии стабилизации (1.226 и 1.274 эВ на атом соответственно), которые хорошо согласуются с данными неэмпирических расчетов. С использованием этого потенциала рассчитаны энергии активации перегруппировок изомеров. Активационный барьер перегруппировки тетраэдрического кластера Al_4 в ромбический составил 12.5 кДж·моль⁻¹. В случае Al_5 для перехода тригональной бипирамиды в квадратную требуется преодолеть барьер ~ 4 кДж·моль⁻¹. На основании расчетов в работе⁸⁷ предполагается первоначальное образование в газовой фазе менее стабильных трехмерных кластеров Al_4 и Al_5 , переходящих затем в более устойчивые плоские структуры. Таким образом, в расчетах динамики перегруппировок малых кластеров использование эмпирических потенциалов может давать удовлетворительные результаты. Вывод о малой величине барьеров изомерных перегруппировок кластеров подтвержден и для магния.⁸⁸

VI. Реакции кластеров в газовой фазе

Реакции кластеров привлекают большое внимание исследователей как модели элементарных стадий гетерогенно-каталитических процессов. Они представляют интерес и с точки зрения синтеза необычных химических соединений со связями металл–металл.

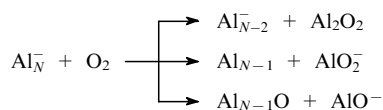
При взаимодействии Al_N^+ с кислородом происходит деструкция кластера.⁸⁹ Основная масса кислорода взаимодействует с незаряженным осколком кластера с образованием частиц типа Al_5O_2 и Al_4O_2 . Обнаружены также продукты взаимодействия с кислородом заряженных осколков кластеров — кластерные оксиды Al_2O^+ и Al_3O^+ . В работе⁹⁰ установлен порядок изменения реакционной способности нейтральных и катионных кластеров алюминия при взаимодействии с кислородом: реакционная способность убывает в ряду димер > атом > тример. Особенно низкой оказалась скорость процесса для Al_3^+ , что связывают с особой устойчивостью 8-электронной оболочки этой частицы. При исследовании реакций O_2 с нейтральными частицами Al_N также обнаружена высокая реакционная способность димера и уменьшение реакционной способности в ряду $Al_2 > Al_3 > Al_4$ (см.⁹¹). Далее активность начинает расти с ростом нуклеарности. Вопреки часто встречающемуся мнению о наибольшей активности металла в атомарном состоянии, реакционная способность кластеров оказалась выше.⁹² Так, для взаимодействия с кислородом ионами Al^+ и Al_N^+ ($N = 2 \div 8$) требуются энергии столкновения 3.5 и 0–0.25 эВ соответственно.⁹²

Немонотонная зависимость активности кластеров в реакции с O_2 от нуклеарности резко проявляется для анионных кластеров Al_N^- . В соответствии с моделью сферической оболочки очень стабильными и малореакционноспособными оказались кластеры Al_7^- , Al_{23}^- и Al_{43}^- (см.^{93,94}).

Интересно отметить, что реакционная способность кластеров Al_N^- , Al_N^+ в реакциях с кислородом слабо зависит от

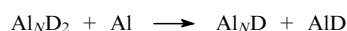
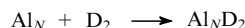
знака заряда, и, как следует из кинетических данных,⁹⁵ влияние нуклеарности в ряду одноименно заряженных кластеров проявляется значительно сильнее. Для Al_N^+ с N от 1 до 33 получены следующие кислородсодержащие продукты: AlO_x^+ , $Al_2O_x^+$, $Al_3O_x^+$, $Al_3O_3^+$, $Al_5O_2^+$. Значения констант скоростей k_2 этих реакций при $N = 2, 3, 5, 9, 10, 17 \div 33$ лежат в пределах $(1-2) \cdot 10^{-12}$ см³·с⁻¹, а для $N = 4, 8, 14 \div 17$ они в 1.5–5.0 раз ниже. Для Al^+ , Al_6^+ , Al_7^+ реакция практически не идет ($k_2 < 10^{-16}$ см³·с⁻¹).

Анионные кластеры реагируют по следующей схеме:



Константы скоростей k_2 находятся в пределах $10^{-13} \div 10^{-11}$ см³·с⁻¹. Для магических кластеров Al_{13}^- и Al_{23}^- взаимодействие с кислородом не обнаружено.

Реакции кластеров алюминия с другими молекулами изучены значительно меньше. Взаимодействие с водородом (и дейтерием) протекает с трудом, с измеримой скоростью только для кластеров с $N = 6 \div 8$ ($Al_6 \gg Al_7 \gg Al_8$); процесс, вероятно, протекает в две стадии.⁹¹



Реакционная способность молекулы D_2 при взаимодействии с Al_6 в 1500 раз ниже, чем молекулы O_2 .

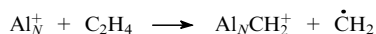
Реакция кластеров алюминия с водородом проанализирована в рамках модифицированной модели сферической оболочки.⁹⁶ Здесь важную роль играют два фактора: устойчивость кластера (магические числа) и структура кластера с точки зрения возможности внедрения в нее атома водорода. Икосаэдрический кластер Al_{12} имеет внутри полость, достаточную для внедрения в нее атома водорода. Однако в случае Al_{13} , когда внедрение водорода казалось бы еще более выгодно (общее число электронов возрастает до магического), такая вакансия отсутствует, и внедрение водорода должно происходить с большим трудом.

Взаимодействие низших кластеров Al с молекулярным водородом теоретически рассмотрено в работе⁹⁷, где рассчитаны ab initio теплоты диссоциативной хемосорбции H_2 на Al_N . Согласно расчетам, при $N \leq 5$ процесс является эндотермичным, и лишь при $N = 6$ он сопровождается небольшим выигрышем в энергии (около 5 кДж·моль⁻¹). Это можно трактовать с точки зрения модели сферической оболочки как результат заполнения валентной оболочки кластерного суператома: в Al_6H_2 достигается магическое число электронов (20). Результат расчета хорошо согласуется с экспериментальными данными.⁹¹

Кластеры алюминия Al_N реагируют с соединениями, содержащими гидроксильную группу. С метанолом они дают аддукты $Al_N(CH_3OH)_m$, где $m = 1 \div 3$, причем максимум реакционной способности приходится на $N = 16, 17$, а минимумы наблюдаются для $N = 7, 14, 23$. Скорость реакций с метанолом лишь ненамного ниже, чем с кислородом.⁹¹ Интересно, что вода приблизительно на порядок менее активна, чем метанол. С D_2O получены аддукты по составу такие же, как и с метанолом. Образование оксидов или гидроксидов не обнаружено.⁹¹ Низшие нейтральные кластеры ($N = 2 \div 7$) с водой практически не реагируют, в то время как катионные кластеры Al_N^+ ($N = 1 \div 3$) взаимодействуют с водой с образованием кластерных гидроксидов и выделением водорода.⁹⁰

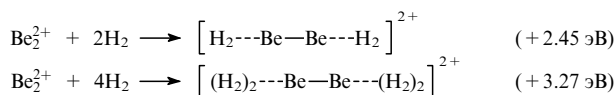
Кроме названных выше, зафиксированы реакции кластеров Al_N с монооксидом углерода (см.⁹¹) и ацетоном.⁹⁸ В последнем случае наряду с аддуктами Al_NMe_2CO обра-

зуются частицы Al_NMeCO ($N = 1 \div 15$). Взаимодействие Al_N^+ ($N = 1 \div 3$) с этиленом сопровождается его деструкцией.



Ионы Al^+ и Al_2^+ намного активнее, чем Al_3^+ (см.⁹⁰). С аммиаком кластеры Al_N дают аддукты $Al_N(NH_3)_m$, $m = 1 \div 3$. Под действием излучения аммиак десорбируется без разрушения кластера.³¹ Реакции кластеров алюминия с метаном в газовой фазе не идут.⁹¹

Газофазные реакции кластеров других металлов IIa и IIIa групп практически не исследованы. Для ряда систем выполнены лишь теоретические расчеты. На уровне ССП (без учета КВ) рассчитаны структуры и энергии кластерных гидридов Be_NH (см.⁷¹). Эти молекулы значительно прочнее соответствующих кластеров Be. Энергия связывания водорода быстро растет с нуклеарностью N . Уже при $N = 4$ она близка к энергии сорбции на массивном металле. Расчет *ab initio* комплексов Be_2^{2+} с молекулярным водородом⁹⁹ показал существование двух стабильных комплексов, образующихся по следующим реакциям:



В этих комплексах не происходит диссоциации водорода, молекулы H_2 располагаются перпендикулярно связи $Be - Be$. Такие комплексы могут, вероятно, являться интермедиатами при взаимодействии заряженных кластеров Be, а также Mg и Ca, с молекулярным водородом.

Теоретические исследования кластерных соединений магния^{100–102} показали, что внедрение димера Mg_2 по связям $F - F$, $Cl - Cl$, $H - H$, $H - F$ выгоднее, чем внедрение атома Mg. Выигрыш в энергии составляет от 2 до 12 кДж·моль⁻¹. Для Ca расчет также предсказывает возможность образования кластерных соединений типа $F - Ca - Ca - F$. Взаимодействие кластера Mg_2 с HF может, согласно данным работы¹⁰², происходить через четырехчленное переходное состояние с образованием кластерного соединения $NMgMgF$. Во всех случаях, однако, расчетная разница в теплотах реакций Mg и Mg_2 невелика. Следует иметь в виду, что расчеты^{100–102} могут давать заниженные результаты для кластеров из-за неучета электронной корреляции. Результаты расчетов систем магний–метилгалогенид будут рассмотрены ниже, так как эти реакции осуществлялись не в газовой, а в конденсированной фазе.

К настоящему времени имеются лишь фрагментарные сведения о строении, свойствах и реакционной способности интересующих нас кластеров в газовой фазе. Однако можно сделать некоторые выводы. Кластеры всех металлов IIa и IIIa групп представляют собой лабильные образования со связями, по прочности занимающими промежуточное положение между слабыми ван-дер-ваальсовыми и ковалентными. Существование многочисленных геометрических изомеров, а также близких по энергиям электронных состояний не оставляет сомнений в том, что в ходе реакции структура кластера может легко перестраиваться наиболее выгодным для осуществления процесса образом. Малая прочность связи $M - M$ позволяет осуществляться как процессам без разрушения кластерного остова (реакции с H_2 , $MeOH$, CO), так и с его диссоциацией (реакции с O_2) с низкими энергиями активации. Два вопроса остаются пока дискуссионными. Во-первых, неясна возможность гомогенного газофазного катализа с участием кластеров. Кластеры Be, Mg и Al способны активировать и расщеплять малореакционноспособные связи $H - H$, $C - C$ и т.д. Однако нет доказательств регенерации кластеров из получающихся при этом кластерных аддуктов. Во-вторых, не выяснены механизмы реакций. В работе⁹¹ предпринята попытка трактовать

их с позиций одноэлектронного переноса. В этом случае реакционная способность должна коррелировать с обратной разностью энергий ВЗМО донора и НВМО акцептора. Однако приведенные доводы не вполне убедительны. Например, при таком подходе метан мог бы быть более активен, чем водород. Наряду с этим непонятна низкая реакционная способность атомов Al по сравнению с его малыми кластерами, имеющими большой IP. По нашему мнению, высокая реакционная способность кластеров связана с возможностью одновременного взаимодействия кластера с несколькими атомами в молекуле субстрата. При этом активация может быть связана как с переносом электрона, так и с синхронным актом разрыва связей в субстрате и образования связей субстрат–металл. Термодинамические характеристики и активационные параметры оказываются, как и следовало ожидать, чувствительными к электронному состоянию кластера. Магические кластеры обладают низкой реакционной способностью, по крайней мере, в реакциях с разрушением металлоостова.

VII. Гетероядерные кластеры

Металлы IIa и IIIa групп способны образовывать не только гомо-, но и гетероядерные кластеры. Смешанные кластеры K_NMg изучены в работе¹⁰³. Оказалось, что они не подчиняются формальным правилам модели сферической оболочки. Имеющий восемь валентных электронов K_6Mg не обладает повышенной устойчивостью, которая наблюдается для 10-электронного кластера K_8Mg . Кластеры $MgLi^+$, $MgLi_2^+$, Mg_2Li^+ получены эмиссией металлов из жидкой фазы под действием электронной бомбардировки.¹⁰⁴ Экспериментальных данных по кластерам данного типа слишком мало, чтобы можно было сформулировать какие-либо закономерности. Теоретические исследования значительно опережают эксперимент.

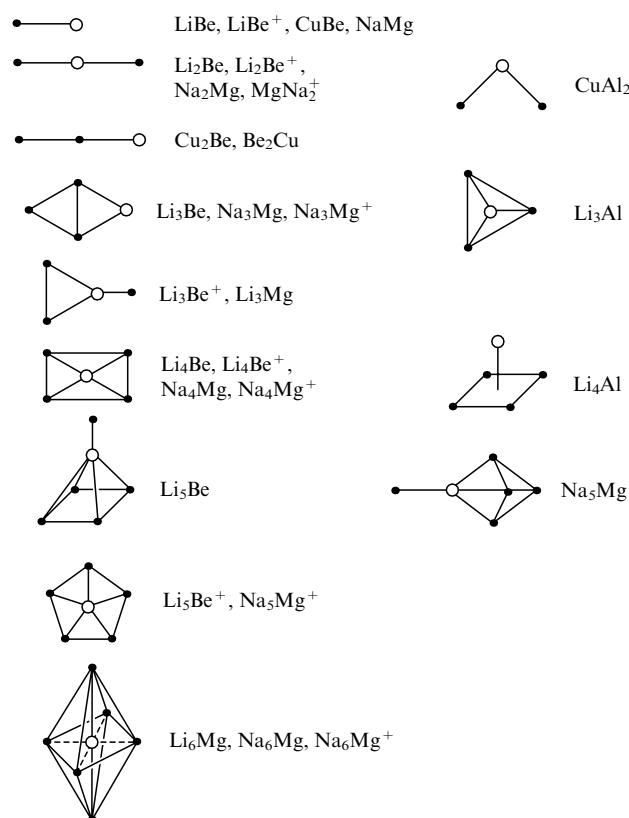


Рис. 2. Типичные формы смешанных кластеров

Смешанные кластеры с участием Ве и Мг характеризуются невысокой симметрией и склонностью образовывать плоские структуры при малых значениях N . Типичные геометрические формы кластеров $\text{Li}_N\text{Ве}$ представлены¹⁰⁵ на рис. 2. Трехмерные структуры нейтральных кластеров начинают появляться с $\text{Li}_5\text{Ве}$, а заряженных — с $\text{Li}_6\text{Ве}^+$. Связь в кластерах LiBe_N прочнее, чем в Ве_N . Энергии связи в расчете на атом составляют 0.25 эВ в LiBe и 0.45 эВ в $\text{Li}_2\text{Ве}$. Аналогичные закономерности отмечены и для кластеров Li_NMg в работе¹⁰⁶ с той лишь разницей, что Li_3Mg имеет форму центрального треугольника. Введение в кластеры Li_N в качестве адатома Мг или Al приводит к существенному увеличению прочности кластера в целом, при этом наблюдается снижение потенциала ионизации.¹⁰⁷

Кластеры Na_NMg и Li_NMg наиболее детально рассмотрены в работе¹⁰⁸. Расчет проведен *ab initio* в широком базисе с учетом КВ. Хотя полученная для Li_NMg геометрия в целом аналогична приведенной в работе¹⁰⁶, значения D/N и IP оказались существенно иными. Авторы¹⁰⁸ считают, что использованный в работе¹⁰⁶ базис STO-6G в данном случае малоприменим и приводит к нереальным значениям энергий. Кластеры MgNa и MgLi характеризуются слабыми связями $\text{M}-\text{M}'$ с $D/N < 0.1$ эВ и межъядерными расстояниями 3.59 и 3.2 Å. Энергия стабилизации растет с ростом N . Катионы значительно более стабильны. Так, например, энергия разрыва связи в MgNa_N^+ уже равна 0.87 эВ. Свойства смешанных кластеров меняются с ростом N немонотонно. В MgLi_N^+ и MgNa_N^+ четным N отвечает относительно большая стабильность, чем нечетным. Потенциал ионизации кластеров с четным N также выше, чем у его соседей с нечетным N . Ожидаемые согласно модели сферической оболочки магические числа проявляются нечетко. Для нейтральных кластеров повышенная устойчивость отвечает 8, 9 и 10 электронам, для катионных — 5, 7 и 9. Вероятно, это связано с большими отклонениями геометрии малых кластеров MgM_N и MgM_N^+ от сферической.

Для удовлетворительного объяснения экспериментальных данных теоретическая модель была модифицирована следующим образом.^{109, 110} Считается, что примесный атом располагается в центре и создает зону с плотностью заряда, отличающейся от плотности остальной части остова. Получающейся модели «сфера в сфере» при разумном выборе параметров соответствует иной, нежели в простейшем случае, порядок энергий уровней: $1s < 1p < 2s < 1d$ и т.д. В этом случае замкнутой оболочке отвечает уже конфигурация из 10 электронов: $1s^2p^62s^2$. При этом становится понятной устойчивость 10-электронного кластера K_8Mg . Само по себе предположение о центральном расположении примесного атома оправдано (см. рис. 2), как и допущение об иной плотности заряда в центральной зоне. Например, в кластерах Li_NMg центральный атом Мг несет больший положительный заряд (1.1–1.33), в кластерах Li_NAl заряд на атоме Al также превышает 1+ (см.¹⁰⁷). В то же время, вероятно, отклонения от сферической симметрии становятся существенными.

Большой интерес с точки зрения сферической модели представляют смешанные кластеры Al–В и Al–С. Экспериментально обнаружена высокая стабильность кластеров $\text{Al}_{12}\text{В}^-$, $\text{Al}_{22}\text{В}^-$, $\text{Al}_{21}\text{В}_2^-$ (см.¹¹¹). Вследствие изоэлектронности В и Al последние служат аналогами магических кластеров Al_{13}^- и Al_{23}^- . Низкая стабильность кластера $\text{Al}_{11}\text{В}_2^-$, изоэлектронного Al_{13}^- , на первый взгляд, непонятна. Здесь важен учет геометрического фактора. Так, Al_{13}^- представляет собой икосаэдр с одним атомом в центре. Этот атом может быть заменен на В без существенного изменения геометрии. Замена же второго атома в наружной оболочке нарушает симметрию системы и дестабилизирует ее. В Al_{23}^- два центральных атома и оба могут быть замещены без искажения структуры, поэтому $\text{Al}_{21}\text{В}_2^-$ — очень стабильная система.

Атом С мало отличается по размерам от Al. Для Al_NC^- можно было бы ожидать результатов, аналогичных получен-

ным в работе¹¹¹. Однако изучение кластеров Al_NC^- с $5 \leq N \leq 38$ привело к неожиданным, на первый взгляд, результатам. Высокая стабильность обнаружена для Al_7C_4^- , Al_{24}C^- (см.⁴⁰). Эти кластеры содержат немагические числа электронов — 26 и 77. Авторы⁴⁰ объясняют их устойчивость формированием в кластере сильно связанных субъединиц AlC, которые не участвуют в формировании валентной оболочки. Эти кластеры следует рассматривать как $\text{Al}_6^-(\text{AlC})$ и $\text{Al}_{23}^-(\text{AlC})$ с оболочками из 19 и 70 электронов, что вполне согласуется с моделью. Отсутствие стабильного кластера $\text{Al}_{13}^-(\text{AlC})$ может быть объяснено теми же причинами, что и отсутствие $\text{Al}_{11}\text{В}_2^-$. Центрированный икосаэдр Al_{13}^- просто не имеет удобных вакантных мест для взаимодействия с субъединицей AlC.

Смешанные кластеры с участием переходных и непере-ходных металлов представляют интерес как модели перспективных гетерогенных катализаторов. Они могут быть получены и в газовой фазе, и в растворе. При взаимодействии дифенилмагния с CuBr в диэтиловом эфире получен кластер $\text{Cu}_4\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_6$, металлоостов которого представляет собой треугольную бипирамиду с основанием из трех атомов Cu и атомами Cu и Mg в вершинах.¹¹² Расстояния Mg–Cu составляют 2.75 Å, тетраэдрическая конфигурация Mg обеспечивается координацией молекулы эфира.

Кластеры с участием Cu, Ве и Al рассчитаны *ab initio* с учетом корреляции.¹¹³ Кластер CuBe значительно прочнее Ве_2 ($D/N = 0.385$ эВ), CuAl имеет ту же энергию связи, что и Al_2 . Оба кластера практически неполярны. Интересно, что более стабильными изомерами линейных кластеров $\text{Cu}_2\text{Ве}$ и $\text{Ве}_2\text{Cu}$ оказываются несимметричные структуры (см. рис. 2). Взаимодействие Ве_2 с Cu резко повышает прочность связи Ве–Ве, энергия ее диссоциации составляет 0.56 эВ. Кластер CuAl₂ имеет структуру треугольника, энергия отрыва атома Cu составляет 2.28, атома Al — 1.56 эВ.

Реакционная способность смешанных кластеров Al изучена на примере их взаимодействия с водородом и кислородом. Водород не хемосорбируется на твердом Al, не реагирует с атомами и кластерами Al (кроме Al_6 – Al_8). В то же время введение Al в кластеры Со активирует их. Так, для смешанных Со–Al-кластеров с одинаковым числом атомов Со получены следующие ряды активности:^{114, 115}



Для активации кластеров Al достаточно даже одного атома Со. Так, весьма активен кластер $\text{Al}_{10}\text{Со}$.

Иная картина наблюдается для кластеров Nb_N . Активность малых кластеров ниобия с $N = 4 \div 7$ резко падает при введении Al. Например, Nb_4Al_2 практически не взаимодействует с H_2 , тогда как Nb_4 активен. Дезактивация же алюминием кластеров Nb_N с $N = 8 \div 12$ сравнительно слаба.

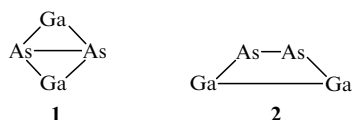
Влияние Al на реакционную способность кластеров Со_N пытались объяснить снижением IP.¹¹⁴ Однако прямые измерения IP смешанных кластеров не обнаружили его снижения с ростом числа атомов Al или его корреляции с реакционной способностью.¹¹⁶ Скорее всего, активация кластеров Со алюминием связана с переносом заряда внутри металло-остова с Al на Со.

Реакционная способность кластеров Nb в реакции с H_2 не коррелирует с IP,¹¹⁷ а электроотрицательность атомов Al и Nb отличается не сильно. Дезактивацию малых кластеров Nb_N алюминием объясняют структурной блокадой наиболее реакционноспособных атомов переходного металла. При высоких N вклад этого эффекта невелик.

Явление, аналогичное магическим числам, в реакциях анионных кластеров Al наблюдается при взаимодействии VAI_N^- , NbAl_N^- и VNbAl_N^- с кислородом.^{94, 118} Оказалось, что NbAl_4^- и VAI_6^- имеют аномально низкую реакционную способность. При попытке согласовать этот результат с

моделью сферической оболочки возникает вопрос о числе электронов, поставляемых переходным металлом. Валентные оболочки V и Nb имеют строение $3d^3 4s^2$ и $4d^4 5s^1$. Не ясно, все ли d -электроны обобществляются в кластере. В случае $NbAl_4^-$ участие всех d -электронов приводит к стабильной 18-электронной оболочке. Для VAI_6^- мы получаем в этом случае 24-электронную конфигурацию, далекую от магической. Здесь следовало бы предположить участие только s -электронов, лучше — одного из них. Возможность описания реакций смешанных кластеров переходных и непереходных металлов на основе простых моделей невелика.

Прежде чем перейти к другим аспектам, упомянем о смешанных кластерах галлия и мышьяка. Интерес к ним обусловлен возможностью использования при получении галлий-арсенидных полупроводниковых материалов. Кластеры этого типа получаются при лазерном испарении арсенида галлия.¹¹⁹ Основное состояние $GaAs$ — $^3\Sigma^-$, $GaAs^+$ — $^4\Sigma^-$ (см.¹²⁰). Наиболее стабилен среди бинарных кластеров $GaAs^-$ (см.¹²¹). Для кластеров $Ga_N As_M$ характерно существование нескольких близких по энергии изомеров.¹²² Например, для $Ga_2 As_2$ — структуры 1 и 2. Обе структуры нестабильны, хотя структура 1 устойчивее. Энергия распада кластера 1 на две молекулы $GaAs$ превышает 3 эВ (ab initio + MRCISD).¹²³



Эти данные иллюстрируют многообразие структур и состава смешанных кластеров. Не будет большим преувеличением предположить возможность получения таких соединений для любой пары металлов и многих комбинаций металл — неметалл.

VIII. Получение кластеров и их реакции при низких температурах

До сих пор речь шла о кластерах, получаемых и исследуемых в газовой фазе. Другой, не менее важный подход к рассматриваемой проблеме, связан с криохимическим синтезом кластерных соединений.

Кластеры металлов могут быть получены при агрегации конденсирующегося из газовой фазы атомарного металла. Их стабилизация в матрице или на поверхности твердого носителя дает возможность исследования химических свойств кластеров. Следует отметить сложность определения нуклеарности кластеров в твердофазных экспериментах вследствие недоступности масс-спектрометрического детектирования.

Работы, в которых кластеры получают конденсацией из газовой фазы, можно разделить на две группы: исследования малых кластеров и изучение гигантских кластеров и более крупных частиц. Получение и химические свойства средних (десятки и сотни атомов) кластеров практически не описаны из-за трудности идентификации таких частиц в конденсированной фазе. Рассмотрим случай малых кластеров.

Спектры малых кластеров кальция и магния исследованы в работах^{124, 125}. Для Ca, например, наблюдали следующие полосы: 374 (Ca_2 , $^1\Pi_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$), 415 (Ca , $^1P_1 \leftarrow ^1S_0$), 448 (Ca , $^1D_2 \leftarrow ^1S_0$), 470 (Ca_x , $x > 2$), 505 (Ca_2 , Ca_x), 550 (Ca_x), 648 нм (Ca_2 , $^1\Sigma_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$). Для Mg удастся выделить полосы, отвечающие кластерам с N от 1 до 4, суммарное поглощение наблюдалось для кластера с $N \geq 5$. Спектры димеров Al, Ca и In приведены в работе⁴³.

Исследование реакционной способности кластеров Al осложнено чрезвычайно высокой активностью атомов Al по отношению к большинству реагентов в твердой фазе. При температуре ~ 77 K атомы Al реагируют с этиленом,¹²⁶

пропеном,¹²⁷ бутадиеном,¹²⁸ тетрагидрофураном, галогенпроизводными,¹²⁹ бензолом¹³⁰ и даже метаном.¹³¹ Тем не менее при совместной конденсации алюминия и хлора в инертной матрице удалось получить кластерный галогенид Al_2Cl_4 со связью Al—Al, строение которого обосновано данными ИК- и ЭПР-спектроскопии и квантовохимическим расчетом.¹³²

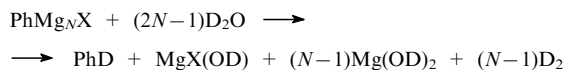
Особый интерес представляют криохимические реакции элементов группы IIa, атомы которых менее реакционноспособны, чем Al. Образование магнийорганических соединений (МОС) при совместной конденсации Mg с органическими галогенпроизводными зафиксировано еще 20 лет назад.¹³³ Позднее удалось осуществить реакции кластеров Mg с участием даже таких малореакционноспособных молекул как C_6H_5F (см.¹³⁴) и CCl_4 (см.¹³⁵). Известны аналогичные реакции и для Ca и Sr (см.¹³⁶). В ходе этих исследований показано, что образованию МОС способствуют те же условия, что и агрегации атомов Mg (см.¹³⁷). Более того, в условиях, обеспечивающих изоляцию атомов, вместо МОС могут быть получены продукты реакции Вюрца.¹³⁸ Это показывает важную роль агрегации металлов в синтезе МОС. Строгие доказательства получены в работах^{139, 140}. Оказалось, что в матрице Ar с CH_3Br и CH_3I реагируют не атомы, а лишь кластеры Ca, а во взаимодействие с CH_3F вступают только кластеры Mg_N с $N \geq 4$.

Низкая реакционная способность атомов Mg и Ca становится понятной с учетом механизма образования МОС. Прямое внедрение атомов по связи углерод — галоген запрещено по симметрии,¹⁴¹ энергия активации такого процесса должна составлять не менее $30-40$ кДж·моль⁻¹ (см.¹⁴²). Характерно, что и в газовой фазе атомы Mg не реагируют с молекулами RCl независимо от R; лишь при реакции с Cl_2 идет радикальный отрыв Cl с образованием $MgCl$ (см.¹⁴³). Для получения МОС необходим промежуточный одноэлектронный перенос, возможность которого определяется потенциалом ионизации металлсодержащих частиц. Как мы отмечали выше, IP частиц Mg_N уменьшается с ростом нуклеарности и начиная с некоторых значений N реакция становится возможной. Исходя из этой простой схемы можно предположить иную роль агрегации в случае Al. Для кластеров алюминия IP с ростом нуклеарности сначала увеличивается, и малые кластеры в реакциях с RCl могут оказаться малоактивными.

Внедрение Mg_N по связям органических галогенпроизводных RX должно приводить к кластерным соединениям, которые можно назвать органополимагнийгалогенидами (ОПМГ). В работе¹⁴⁰ высказано предположение, что эти соединения не могут быть устойчивыми и при разогреве матрицы должны распадаться или реагировать с избытком RX. Действительно, по данным расчетов,^{101, 102} дополнительная энергия стабилизации кластерных МОС в сравнении с реактивом Гриньяра не превышает 24.8 кДж·моль⁻¹, и падает до нуля с ростом N до 5. По нашему мнению, выводы работы¹⁴⁰ преждевременны. Во-первых, как следует из расчета потенциальных кривых нестабильных частиц Mg^* и Mg^{2+} , последние должны обладать значительной кинетической устойчивостью. Энергия активации их распада может быть велика. Следует также отметить, что расчеты^{101, 102} не учитывают эффекты электронной корреляции, которые могут доминировать в стабилизации кластерных соединений. Например, расчет ab initio стабильного, выделенного в чистом виде кластерного тетрамера $Al_4(C_5Me_5)_4$ (см.²²) приводит к выводу о невозможности его существования.¹⁴⁴ Авторы¹⁴⁴ совершенно справедливо связывают это с пренебрежением эффектами корреляции. Для Mg_N эффекты корреляции должны быть важнее, чем для Al. Таким образом, представляется, что стабильность кластерных МОС типа RMg_NX в работах^{101, 102} существенно занижена.

В настоящее время стабильность ОПМГ при нормальных условиях подтверждена экспериментально на примере

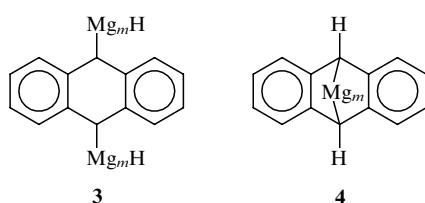
фенилполимагнийгалогенидов.^{145, 146} Эти соединения общей формулы PhMg_NX ($N = 2 \div 4$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), получаемые криохимическим синтезом, стабильны в растворе при 295 К в течение многих недель, могут быть выделены в поликристаллическом виде и проанализированы. Эффективная степень окисления Mg меньше 2. Действие воды на ОПМГ приводит к выделению водорода в соответствии со следующим уравнением:



Для разложения PhMg_NX требуется температура около 100°C. Соединения с алкильными заместителями менее стабильны, структура их не вполне ясна.¹⁴⁷

Состав RMg_NX определяется природой реагента RX , и в первую очередь, прочностью связи $\text{C}-\text{X}$. Аллилбромиды с наименее прочными связями дают классические реактивы Гриньяра $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgX}$ ($N = 1$). В случае более прочных связей $\text{C}-\text{Br}$ и $\text{C}-\text{I}$, а также $\text{C}-\text{C}$, в алкильных производных N в среднем равно 2. Наконец, из PhCl и PhF получают соединения PhMg_NX , где среднее значение N составляет 3–3.5 ($\text{X} = \text{Cl}$) и даже 4 ($\text{X} = \text{F}$). Зависимость нуклеарности ОПМГ от прочности связи $\text{C}-\text{X}$ связана с конкуренцией процессов агрегации металла и внедрения по связи $\text{C}-\text{X}$. Связь в $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$ очень слабая, и поступающие из газовой фазы атомы Mg реагируют с органической молекулой быстрее, чем агрегируют. Процесс, возможно, идет по радикальному механизму с промежуточным отрывом атома галогена. С более прочными связями $\text{C}-\text{Br}$ и $\text{C}-\text{Cl}$ реагируют димеры и тримеры, а с самыми прочными $\text{C}-\text{F}$ — лишь тетрамеры и большие кластеры. Таким образом, происходит отбор кластеров по активности в зависимости от прочности связей $\text{C}-\text{X}$.

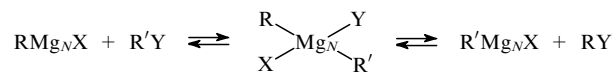
Образование кластерных соединений. На группы, по-видимому, характерно не только для галогенпроизводных. Есть веские основания предполагать существование соединений типа RMg_NH , образующихся при совместной конденсации металла с ароматическими углеводородами; Al, Ca, Mg дают с ними ярко-зеленые конденсаты, которые становятся черными при нагревании. Предполагается, что на первой стадии образуются комплексы, распадающиеся затем с образованием дисперсного металла.^{129, 148} Однако помимо этого происходит активация $\text{C}-\text{H}$ -связей ароматики с образованием гидридных производных. Выход гидридов при взаимодействии алкилароматических соединений с магнием оценивается в несколько процентов.¹⁴⁹ При взаимодействии кальция с бензолом наблюдается количественный выход гидридов.¹⁵⁰ Природа этих гидридов до конца не выяснена. На основании закономерностей получения органополимагнийгалогенидов можно предполагать внедрение кластеров магния по прочным связям $\text{C}-\text{H}$. Более определенные данные получены для системы магний–антрацен. В этом случае при удалении избытка лиганда удалось получить твердый продукт состава $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Mg}_N$, где N составляет от 4 до 8. При гидролизе выделяется водород, антрацен и 9,10-дигидроантрацен, что позволяет предположить¹⁵¹ существование соединений **3** и **4**.



$$m \approx 4$$

Реакционная способность кластерных соединений Mg превышает активность их моноядерных аналогов. Так, например, кросс-сочетание соединений PhMg_2X ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) с аллилбромидом протекает на порядок быстрее, чем реакция PhMgX (см.¹⁴⁵). Меняется и направление реакций. Соединения PhMg_3Cl и PhMg_4F ($N = 3$ и 4) вступают с бромистым аллилом в реакцию обмена органическими радикалами. Кросс-сочетание практически не наблюдается.

Высокая реакционная способность органополимагнийгалогенидов может быть связана с несколькими причинами. Они содержат сравнительно слабые связи $\text{Mg}-\text{Mg}$. Гомолиз этих связей может приводить к реакциям с уменьшением нуклеарности кластера. Возможно, по этому пути идет термическая деструкция кластерных соединений при повышенной температуре. Следует отметить, что потенциал ионизации кластерных МОС должен быть значительно ниже, чем RMgX . На это указывают, в частности, данные полуэмпирического расчета модельных соединений.¹⁴⁶ Одно-электронный перенос играет ключевую роль во многих реакциях магнийорганических соединений.¹⁵² Поэтому снижение IP должно резко активировать молекулу. Наряду с этим, важное значение может иметь координация реагирующих молекул сразу по нескольким центрам кластера, как и в газофазных реакциях. Например, в соединении RMg_4X все атомы магния координационно ненасыщены. Даже если происходит димеризация этих кластерных молекул, ненасыщенность сохраняется. В отсутствие донорных растворителей такие частицы неизбежно будут обратимо координировать реагенты, облегчая их взаимодействие. С этой точки зрения рассмотренную выше реакцию обмена можно представить следующей схемой:



Высокая активность кластерных соединений открывает новые возможности в металлоорганических синтезах. Однако наибольший интерес представляет использование таких соединений в катализе. Обратимая координация кластерного остова с различными реагентами создает возможность для реализации каталитических циклов. Действительно, в системе $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}-n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_5\text{Mg}_4\text{F}$ выход хлорбензола и октилфторида в несколько раз превысил мольное количество магния. Это указывает на каталитический характер процесса.

Перспективными с точки зрения катализа представляются кластерные металлоорганические гидриды. Рассмотренная выше система магний–антрацен может быть использована в качестве переносчика водорода. В присутствии доноров водорода, например алкилароматических углеводородов, выход CHCl_3 в реакции с CCl_4 превосходит количество магния на порядок и более.¹⁵¹ В последнее время получены данные о высокой каталитической активности совместных конденсатов магния с ароматическими углеводородами и TiCl_4 в реакциях полимеризации, алкилирования и изомеризации олефинов.¹⁵³ Без ароматического углеводорода активность катализатора намного меньше или отсутствует.

Кластерные соединения непереходных металлов представляют несомненный интерес в качестве компонентов гомогенно-каталитических систем. С точки зрения гетерогенного катализа наиболее перспективны гигантские и сверхгигантские кластеры. По размерам они близки к порошкам, получаемым диспергированием металлов или восстановлением их солей в растворах. Наряду с этим, гигантские кластеры, получаемые криохимическим путем, имеют ряд отличительных черт, не присущих обычному металлу, и заслуживающих, по нашему мнению, отдельного рассмотрения в рамках настоящего обзора.

IX. Гигантские кластеры, получаемые криосинтезом

В предыдущей главе проанализировано взаимодействие малых кластеров металлов с реакционноспособными матрицами, приводящее к кластерным соединениям. При использовании сравнительно инертных матриц, а также соединений, дающих с металлами лишь малостабильные аддукты, реализуется другое направление процесса: агрегация металла с образованием гигантских кластеров.

Важными методами исследования таких систем служат электронная микроскопия, УФ- и ИК-спектроскопия. Для описания особенностей спектров высокодисперсных металлов в настоящее время развит ряд теоретических моделей: Максвелла–Гарнета, Друда и др.^{154, 155} Однако даже с учетом кластерной природы поглощающих частиц эти модели не позволяют описать полностью их ИК-спектры.¹⁵⁶ Удовлетворительное количественное описание спектров достигается при условии отказа от использования параметров, характеризующих массивный металл и учета квантовых эффектов, связанных с относительно малым размером поглощающих частиц.¹⁵⁷ Предложенная модель позволяет описать спектры крупных кластеров Al и других металлов в газовой и конденсированной фазах.^{158, 159}

Электронномикроскопические и спектральные данные показывают, что варьируя режим конденсации и соотношение металл:инертная матрица, можно получать ультрадисперсные частицы практически любых размеров. В типичных условиях (давление паров металла ~ 0.1 Торр, соотношение металл:матрица Ag ~ 10) практически любые металлы образуют частицы размером порядка 1000 нм.¹⁶⁰ Размер частиц зависит, помимо прочих факторов, и от природы матрицы и газа-разбавителя. В зависимости от последнего он увеличивается в следующем порядке: He < Ar < Xe (см.¹⁶¹). Варьирование режима получения кластеров Mg в присутствии тетрагидрофурана и инертных газов позволяет изменять размер кластеров от 2 до 100 нм и более (т.е. от 10^2 до 10^7 атомов).¹⁶² Частицы примерно такой же дисперсности могут быть получены и без использования инертных матриц. Так, конденсация паров Al как в присутствии водорода, так и без него, дает кристаллические частицы октаэдрической, кубооктаэдрической и тригонально-бипирамидальной формы со средними размерами 40–200 нм.¹⁶³

Получаемые конденсацией в матрицу инертного газа или на поверхность инертного носителя гигантские кластеры близки по свойствам к массивным металлам и отличаются лишь очень высокой удельной поверхностью. Совершенно иначе обстоит дело с продуктами совместной конденсации металла и формально инертного органического соединения. Совместные конденсаты Mg с гексаном и тетрагидрофураном после удаления избытка органического соединения представляют собой темные пирофорные порошки, существенно превосходящие по реакционной способности порошки Mg, получаемые традиционными методами.¹⁶⁴ Аналогичные конденсаты Ca использованы при получении кальциевых аналогов реактивов Гриньяра.¹⁶⁵

Исследование совместных конденсатов Mg с тетрагидрофураном (после удаления избытка последнего) методом электронной микроскопии показало образование кластеров размером около 35 нм. Конденсаты способны поглощать водород при 200°C, тогда как полученный другими способами дисперсный магний — только при 350–450°C. Обработка конденсата перилоном более чем в 10 раз повышает скорость сорбции водорода.¹⁶⁶ Резкое повышение активности связано отчасти с увеличением удельной поверхности приблизительно в четыре раза по сравнению с наиболее активными образцами компактного металла. Однако главную роль играет, вероятно, специфическая структура кластеров, связанная с высоким содержанием органической части. Конденсат имеет брутто-формулу $Mg(C_4H_8O_2)_{0.0274}$, где

$x:y = 3:1$ (см.¹⁶⁷). Высокая каталитическая активность конденсата в реакции H–D-обмена проявляется уже при 0°C.¹⁶⁸ Сорбционная активность зависит от условий конденсации, формы и размеров кластеров. Хотя во всех случаях расположение атомов Mg в конденсате отвечает гексагональной решетке, морфология кластеров различна: В ТГФ образуются слоистые агрегаты, в матрице диэтилового эфира — столбчатые. Резкая активация конденсата достигается добавлением 1–2.5% меди. При этом поверхность увеличивается на 1–2 порядка. Медь тонко диспергирована в избытке магния и обеспечивает ускорение сорбции водорода.¹⁶⁹ Аналогичные результаты получены в соконденсатах магния и никеля. Никель образует кластеры размером 0.8–3.5 нм, включенные в более крупные агрегаты содержащего органику Mg (см.¹⁷⁰).

Полученные криохимической конденсацией гигантские кластеры металлов имеют размеры коллоидных частиц. Поэтому при плавлении таких конденсатов в ряде случаев образуются коллоидные растворы.¹⁷¹ Они могут быть также синтезированы путем подачи потока кластеров или атомов металла в инертном газе в жидкий растворитель.¹⁷² Возможность образования и стабильность коллоидных металлов, получаемых этим путем, определяется характером взаимодействия поверхности ультрадисперсного металла со средой.

Наиболее подробно изучены коллоидные растворы алюминия. Так, раствор в этаноле, имеющий темно-синий цвет, содержит частицы со средним диаметром 30 нм; в его электронном спектре зафиксированы полосы 215, 250 и 550 нм.¹⁷² Раствор устойчив в течение месяца, что связывают с образованием на поверхности металла стабилизирующей оксидной пленки. Природа устойчивости коллоида та же, что и в случае получения коллоида Al аэрозольным способом.¹⁷³

Более активный металл Ca также образует светло-голубой коллоидный раствор в этаноле. Время его жизни, однако, не превышает 10–12 мин, что, вероятно, связано с малой прочностью оксидной пленки. Устойчивые коллоиды не получают даже при парафинировании частиц металла.

В настоящее время механизм стабилизации коллоидов непереходных металлов, получаемых методом криохимического синтеза, полностью не выяснен. Четкие критерии оптимальных условий их формирования не установлены. Можно предположить, что центральную роль играют реакции на поверхности исходных кластеров. Ясно, что если матрица очень активна и реагирует с атомами и малыми кластерами в твердой фазе, то получить коллоидный раствор невозможно [например, в системах кальций (или магний)–галогенуглеводороды]. Инертность матрицы, как в случае алканов, также не способствует стабилизации частиц коллоидных размеров из-за слипания и коагуляции. Оптимальны матрицы со средней реакционной способностью, неактивные при получении твердого образца при низких температурах и не препятствующие первичному процессу агрегации в твердой фазе, но блокирующие поверхность гигантского кластера за счет реакции с ней вблизи температуры плавления.

Этот простой критерий использован при синтезе устойчивых коллоидных растворов Mg в аминах, триэтиламин, диметиланилине и т.д.^{174, 175} Разогрев совместных конденсатов Mg с аминами приводит к образованию бесцветных или окрашенных растворов, содержащих, по данным УФ-спектров и электронной микроскопии, частицы со средним размером от 30 до нескольких сотен нанометров в зависимости от амина. Взаимодействие начинается в твердой фазе с образования частиц ион-радикальной природы, о чем свидетельствует характерный сигнал ЭПР, исчезающий при разогреве образца. В этот момент происходят, по-видимому, два конкурирующих процесса: агрегация образовавшихся в ходе конденсации малых кластеров в более крупные формирования и превращение ион-радикальных частиц в соединения с

прочными химическими связями. В результате получают сравнительно крупные частицы металла, поверхность которых покрыта металлоорганическими соединениями. Образование прочных связей подтверждается тем, что после откачки амينا и длительного нагревания в вакууме остаток все еще содержит от нескольких десятых до нескольких процентов органической части.

Несколько иной механизм стабилизации реализуется в системе магний–пиридин. В этом случае в растворе присутствуют очень крупные (до 2000 нм) агрегаты Mg. Интенсивный сигнал ЭПР сохраняется и после плавления образца. Пиридин обладает высоким сродством к электрону, и в этом случае ион-радикалы обладают достаточной стабильностью на поверхности металла. Возникающий двойной электрический слой стабилизирует частицы и препятствует коагуляции. Введение кислорода приводит к разрушению этого слоя и гибели коллоидного раствора.

Коллоидные растворы Mg обладают высокой реакционной способностью. Они могут быть использованы в препаративных целях в качестве источника высокоактивного магния. Однако наибольший интерес представляют их каталитические и иницирующие свойства. Они способны активировать различные органические молекулы, в том числе углеводороды. В присутствии коллоидного магния при комнатной температуре эффективно идет каталитическая миграция двойной связи в олефинах. Нормальные алканы изомеризуются в изоалканы, но глубина реакции не превышает 2–4%. Коллоидный магний служит мощным инициатором радикального присоединения полигалогенметанов (CCl_4 , CHCl_3 и т.д.) по кратным связям олефинов. Выход продукта при 80°C составляет до 400 моль на моль Mg в час.¹⁷⁶ Для сравнения отметим, что активность одного из лучших инициаторов этого процесса, декакарбонила марганца, при высоком давлении и температуре 120°C в несколько раз ниже.

* * *

Исследование химических реакций кластеров непереходных металлов в конденсированной фазе, реакционной способности и каталитических свойств получаемых кластерных соединений только начинается. Однако уже сейчас очевидно, что на этом пути могут быть созданы новые высокоактивные гомогенно- и гетерогенно-каталитические системы. Устойчивость многих кластерных соединений непереходных металлов в растворах открывает путь к осуществлению необычных превращений, синтезу новых типов металлоорганических производных. Особый интерес представляют комплексные системы, содержащие одновременно кластеры непереходных металлов и соединения переходных. В этом случае можно надеяться на достижение очень высокой каталитической активности. Число работ в этой области будет несомненно расти.

Литература

- С.П.Губин. *Химия кластеров*. Наука, Москва, 1987
- P.Jena, B.K.Rao, S.N.Khanna. *Physics and Chemistry of Small Clusters*. Plenum, New York, 1987
- Metal Clusters*. (Ed. M.Moskovits). New York, 1986
- Clusters*. (Ed. M.J.Clarke). New York; Tokyo, 1985
- M.A.G.Tinga, O.S.Akherman, F.Bickelhaupt, E.Horn, A.L.Spek. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3604 (1991)
- D.G.Tuck. *Polyhedron*, **9**, 377 (1990)
- J.C.Beamish, R.W.Small, I.J.Worrall. *Inorg. Chem.*, **18**, 220 (1979)
- R.W.Small, I.J.Worrall. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **38**, 250 (1982)
- R.W.Small, I.J.Worrall. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **38**, 86 (1982)
- M.A.Khan, C.Peppe, D.G.Tuck. *Can. J. Chem.*, **62**, 601 (1984)
- K.L.Brown, D.Hall. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1843 (1973)
- H.J.Cumming, D.Hall. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **3**, 107 (1974)
- M.A.Khan, M.J.Taylor, D.G.Tuck. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **16**, 895 (1986)
- G.A.Evans, K.H.Tan, S.P.Tapper, M.J.Taylor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 988 (1973)
- B.H.Freeland, J.L.Hencher, D.G.Tuck. *Inorg. Chem.*, **15**, 2144 (1976)
- M.J.Taylor. In *Metall-to-metall Bonded States of the Main Group Elements*. Academic Press, New York, 1975. Ch.3
- O.T.Beachley, M.R.Churchill, J.C.Fetting. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4666 (1986)
- E.P.Schram. *Inorg. Chem.*, **5**, 1291 (1966)
- E.P.Schram, R.E.Hall, J.D.Glore. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6643 (1969)
- H.Hoberg, S.Krause. *Angew. Chem.*, **88**, 760 (1976)
- W.Uhl. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **43**, 1113 (1988)
- C.Dohmerer, C.Robi, M.Touche, H.Schnochel. *Angew. Chem.*, **103**, 594 (1991)
- W.Hiller, K.W.Klinkhammer. *Angew. Chem.*, **103**, 181 (1991)
- R.Nesper, J.Curda. *Z. Naturforsch.*, **42b**, 557 (1987)
- V.E.Bondybey. *Chem. Phys. Lett.*, **109**, 436 (1984)
- W.J.Balfour, A.E.Douglas. *Can. J. Phys.*, **48**, 901 (1970)
- K.C.Li, W.C.Stwalley. *J. Chem. Phys.*, **59**, 4423 (1973)
- P.L.Po, R.E.Porter. *J. Phys. Chem.*, **81**, 2233 (1977)
- M.F.Jarrold, J.E.Bower, J.S.Kraus. *J. Chem. Phys.*, **86**, 3876 (1987)
- L.Hanley, S.A.Rudtta, S.L.Anderson. *J. Chem. Phys.*, **87**, 260 (1987)
- K.Kaya, K.Fuke, N.Nonose, N.Kikuchi. *Z. Phys. D*, **12**, 571 (1989)
- K.J.Taylor, C.L.Pettiette, M.J.Craycraft, O.Chesnovsky, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 347 (1988)
- G.Gantefor, K.H.Meiwes-Broer, H.O.Lutz. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **37**, 2716 (1988)
- G.Gantefor, M.Gausa, K.H.Meiwes-Broer, H.O.Lutz. *Z. Phys. D*, **9**, 253 (1988)
- Z.Fu, W.Lemize, G.Bishea, M.D.Morse. *J. Chem. Phys.*, **93**, 8420 (1990)
- F.L.King, M.M.Ross. *Chem. Phys. Lett.*, **164**, 131 (1989)
- W.A.Saunders, P.Fayet, L.Woste. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **39**, 4400 (1989)
- Y.Saito, I.Katahuse, H.Ito. *Chem. Phys. Lett.*, **161**, 332 (1989)
- M.F.Jarrold, U.Ray, E.Bower, K.M.Greegan. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2537 (1990)
- A.Nakajuma, T.Kishi, T.Suqioha, Y.Sono, K.Haya. *Chem. Phys. Lett.*, **177**, 297 (1991)
- D.M.Cox, D.J.Trevor, R.L.Wetten, E.A.Rohlfing, A.Kalder. *J. Chem. Phys.*, **84**, 4651 (1986)
- J.A.Howard, R.Sutcliffe, J.S.Tse, H.Dahman, B.M.Le. *J. Phys. Chem.*, **89**, 3595 (1985)
- M.A.Douglas, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2945 (1983)
- A.J.Stone. *Inorg. Chem.*, **20**, 563 (1981)
- W.A.DeHeer, P.Milani, A.Chatelain. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 2834 (1989)
- M.P.Iniguez, M.J.Lopez, J.A.Alonso, J.M.Soler. *Z. Phys. D*, **11**, 163 (1989)
- C.W.Bauschlicher, D.S.Liskow, C.F.Bender, H.F.Schaefer. *J. Chem. Phys.*, **62**, 4815 (1975)
- K.D.Jordan. *J. Chem. Phys.*, **72**, 2889 (1980)
- G.Pacchioni, D.Plavsic, J.Koutecky. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 503 (1983)
- L.G.Petterson, C.W.Bauschlicher. *J. Chem. Phys.*, **84**, 2226 (1986)
- J.Rubio, F.Illas, J.M.Ricart. *J. Chem. Phys.*, **84**, 3311 (1986)
- R.J.Harrison, N.C.Handy. *Chem. Phys. Lett.*, **123**, 321 (1986)
- C.M.Rohlfing, J.S.Binhley. *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 7771 (1987)
- B.K.Rao, S.N.Khanna, P.Jena. *Physics and Chemistry of Small Clusters. NATO ASI, Ser. B, Physics*, **158**, 369 (1987)
- M.M.Marino, W.C.Ermiler. *J. Chem. Phys.*, **86**, 6283 (1987)
- T.J.Lee, A.P.Rendell. *J. Chem. Phys.*, **92**, 489 (1990)
- T.J.Lee, A.P.Rendell, P.R.Taylor. *J. Chem. Phys.*, **92**, 7050 (1990)
- R.B.Ross, W.C.Ermiler, R.M.Pitzer, C.W.Kern. *Chem. Phys. Lett.*, **134**, 115 (1987)
- R.B.Ross, W.C.Ermiler, R.M.Pitzer, N.W.Wintez. *J. Chem. Phys.*, **94**, 7771 (1990)
- R.A.Chiles, C.T.Duksta. *J. Chem. Phys.*, **75**, 1044 (1981)

61. C.W.Bauschlicher, P.S.Bagus, B.N.Cox. *J. Chem. Phys.*, **77**, 4032 (1982)
62. G.Durand. *J. Chem. Phys.*, **91**, 6225 (1989)
63. F.Reuse, S.N.Khanna, V.DeCoulon, T.Buttet. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **39**, 12911 (1988)
64. F.Reuse, S.N.Khanna, V.DeCoulon, T.Buttet. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **41**, 11743 (1990)
65. V.Kumeir, R.Car. *Z. Phys. D*, **19**, 177 (1991)
66. P.Delay, P.Ballone, F.Reuse, V.DeCoulon, J.Butter. *Z. Phys. D*, **19**, 173 (1991)
67. P.Jena, S.N.Khanna, B.K.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **171**, 439 (1990)
68. G.Durand, J.P.Daudey, J.P.Malrieu. *J. Phys.*, **47**, 1335 (1986)
69. G.Durand, J.P.Daudey, J.P.Malrieu. *Theor. Chim. Acta*, **74**, 299 (1988)
70. M.P.Iniguez, J.A.Alonso, M.A.Aller, L.C.Balbas. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **34**, 2152 (1986)
71. S.P.Walsh, C.W.Bauschlicher. *J. Chem. Phys.*, **83**, 5735 (1985)
72. S.R.Langhoff, C.W.Bauschlicher. *J. Chem. Phys.*, **92**, 1879 (1990)
73. C.W.Bauschlicher, J.L.Ketterson. *J. Chem. Phys.*, **87**, 2198 (1987)
74. J.Koutecky, G.Pacchioni, G.H.Jenng, E.C.Hass. *Surf. Sci.*, **156**, 650 (1985)
75. L.G.Petterson, C.W.Bauschlicher. *J. Chem. Phys.*, **87**, 2205 (1987)
76. L.G.Petterson, C.W.Bauschlicher. *J. Chem. Phys.*, **87**, 2198 (1987)
77. P.R.Taylor, S.P.Walsh, J.H.Patridge, S.R.Langhoff, C.W.Bauschlicher. *J. Chem. Phys.*, **86**, 7007 (1987)
78. T.H.Upton. *J. Chem. Phys.*, **86**, 7054 (1987)
79. G.Paechroni, J.Koutecky. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 242 (1984)
80. P.Fantucci, G.Paechroni. *Chem. Phys. Lett.*, **142**, 85 (1987)
81. J.S.Tse. *J. Chem. Phys.*, **92**, 2488 (1990)
82. J.Y.Yi, D.J.Oh, J.Berhole. *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 461 (1990)
83. M.Seide, K.H.Meiwes-Broer, M.Brack. *J. Chem. Phys.*, **95**, 1295 (1991)
84. Г.В.Гадняк, Ю.Н.Морозов. *Журн. структ. химии*, **30**, 48 (1989)
85. P.Fantucci, G.Paechroni. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **153**, 193 (1989)
86. H.J.Nolte, K.Jug. *J. Chem. Phys.*, **93**, 2584 (1990)
87. T.Halicioglu, H.O.Pamuk. *Surf. Sci.*, **215**, 272 (1989)
88. J.D.Kress, M.S.Stare, A.E.DePristo. *J. Phys. Chem.*, **93**, 1556 (1989)
89. M.F.Jarrold, J.E.Bower. *J. Chem. Phys.*, **85**, 5373 (1986)
90. L.Hanley, S.L.Anderson. *Chem. Phys. Lett.*, **129**, 429 (1986)
91. D.M.Cox, D.J.Trevor, R.L.Wetten, A.Kaldor. *J. Phys. Chem.*, **92**, 421 (1988)
92. S.A.Ruatta, L.Hanley, S.L.Anderson. *Chem. Phys. Lett.*, **137**, 5 (1987)
93. A.W.Castleman, A.C.Harms, R.E.Leuchtner. *J. Chem. Phys.*, **91**, 2753 (1989)
94. A.W.Castleman, A.C.Harms, R.E.Leuchtner. *Z. Phys. D*, **19**, 343 (1991)
95. R.E.Leuchtner, A.C.Harms, A.W.Castleman. *J. Chem. Phys.*, **94**, 1093 (1991)
96. J.Robles, M.P.Iniguez, J.A.Alonso, A.Mananes. *Z. Phys. D*, **13**, 269 (1989)
97. T.H.Upton. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2168 (1986)
98. T.G.Dietz, M.A.Dunian, D.E.Powers, R.E.Smalkey. *J. Chem. Phys.*, **74**, 6511 (1981)
99. C.A.Nicdaides, P.Valtazanos. *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 489 (1990)
100. P.Q.Jasien, C.E.Dykstra. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2089 (1983)
101. P.Q.Jasien, C.E.Dykstra. *Chem. Phys. Lett.*, **106**, 276 (1984)
102. P.Q.Jasien, C.E.Dykstra. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1891 (1985)
103. M.M.Kappes, P.Kadi, M.Schar, E.Schumacher. *Chem. Phys. Lett.*, **119**, 11 (1985)
104. Y.Saito, T.Noda. *Z. Phys. D*, **19**, 129 (1991)
105. W.Pewestorf, V.Bonacic-Koutecky, J.Koutecky. *J. Chem. Phys.*, **89**, 5794 (1988)
106. B.K.Rao, S.N.Khanna, P.Jene. *Ultramicroscopy*, **20**, 51 (1986)
107. B.K.Rao, P.Jene. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **37**, 2867 (1988)
108. P.Fantucci, W.Pewestorf, V.Bonacic-Koutecky, J.Koutecky. *J. Chem. Phys.*, **91**, 4229 (1989)
109. C.Balandron, J.A.Alonso, M.P.Iniguez. *J. Phys. F.*, **17**, 197 (1987)
110. C.Balandron, J.A.Alonso. *Phys. Lett. A.*, **140**, 67 (1989)
111. A.Nakajima, T.Hishi, T.Suqioha, K.Haya. *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 239 (1991)
112. S.E.Khan, P.G.Edwards, H.S.Yuan, R.Bosh. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1682 (1985)
113. S.P.Walsh, J.H.Patridge, S.R.Langhoff, C.W.Bauschlicher. *J. Chem. Phys.*, **86**, 5603 (1987)
114. S.Nonose, Y.Sone, K.Onodera, S.Sudo, K.Kaya. *Chem. Phys. Lett.*, **164**, 427 (1989)
115. S.Nonose, Y.Sone, K.Kaya. *Z. Phys. D*, **19**, 357 (1991)
116. W.J.Menezes, M.B.Knichelbein. *Chem. Phys. Lett.*, **183**, 357 (1991)
117. A.Kaldor, D.M.Cox, D.J.Trevor, M.R.Zahin. *Z. Phys. D*, **3**, 195 (1986)
118. A.C.Harms, R.E.Leuchtner, S.W.Sigsworth, A.W.Castleman. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5673 (1990)
119. B.O'Brien, Y.Lin, O.L.Zhang, J.R.Heuth, F.K.Titel, R.F.Curl. *J. Chem. Phys.*, **84**, 4074 (1986)
120. L.Knight, J.L.Petty. *J. Chem. Phys.*, **88**, 481 (1988)
121. K.Balasubramanian. *J. Mol. Struct.*, **139**, 405 (1990)
122. K.Balasubramanian. *Chem. Phys. Lett.*, **150**, 71 (1988)
123. K.Balasubramanian. *Chem. Phys. Lett.*, **171**, 58 (1990)
124. K.J.Klabunde, A.Whetten. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6529 (1986)
125. Y.Imizu, K.J.Klabunde. *Inorg. Chem.*, **23**, 3602 (1984)
126. J.H.B.Chenier, J.A.Howard, J.S.Fse, B.Mile. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7290 (1985)
127. M.Histed, J.A.Howard, H.Morris, B.Mile. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5290 (1988)
128. P.N.Kasai. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1165 (1982)
129. K.J.Klabunde, T.O.Murdock. *J. Org. Chem.*, **44**, 3901 (1979)
130. J.A.Howard, H.A.Joly, B.Mile. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8094 (1989)
131. K.J.Klabunde. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7103 (1986)
132. G.A.Olah. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3231 (1988)
133. P.S.Scell, J.E.Girard. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5518 (1972)
134. G.B.Sergeev, V.V.Smirnov, F.Z.Badaev. *J. Organomet. Chem.*, **224**, 129 (1982)
135. В.В.Загорский, В.В.Смирнов, Г.Б.Сергеев, А.М.Косолапов. *Докл. АН СССР*, **256**, 1169 (1981)
136. B.S.Ault. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3480 (1980)
137. G.B.Sergeev, V.V.Smirnov, V.V.Zagorsky. *J. Organomet. Chem.*, **201**, 9 (1980)
138. Г.Б.Сергеев, В.В.Смирнов, Ф.З.Бадаев, В.В.Загорский. В кн. *Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Т.2. Чернооголовка*, 1982. С.159
139. K.J.Klabunde. In *Chemistry of Free Atoms and Particles*. Academic Press, New York, 1980. P.380
140. K.J.Klabunde, A.Whetten. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6529 (1986)
141. Р.Пирсон. В кн. *Правила симметрии в химических реакциях*. Мир, Москва, 1979. С.80
142. S.R.Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4145 (1991)
143. N.Shafizadeh, J.Rostas, G.Taieb, B.Bourguignon, M.Prisant. *Chem. Phys.*, **142**, 111 (1990)
144. V.Ahlrichs, M.Ehrig, H.Horn. *Chem. Phys. Lett.*, **183**, 227 (1991)
145. Л.А.Тюрина, С.В.Камбарова, Н.А.Бумагин, И.П.Белецкая. *Металлоорг. химия*, **3**, 48 (1990)
146. В.В.Смирнов, Л.А.Тюрина. В кн. *V Всесоюзная конференция по химии низких температур*. Изд. МГУ, Москва, 1991. С.120
147. С.В.Камбарова, Л.А.Тюрина, В.В.Смирнов. *Металлоорг. химия*, **5**, 1038 (1992)
148. K.J.Klabunde. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 393 (1975)
149. В.В.Смирнов, Л.А.Тюрина, Г.Б.Барковский. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*, **32**, 464 (1991)
150. K.Mochida, Y.Hiraga, H.Takeuchi, H.Ogawa. *Organometallics*, **6**, 2293 (1987)
151. Л.А.Тюрина, Г.Б.Барковский. В кн. *V Всесоюзная конференция по химии низких температур*. Изд. МГУ, Москва, 1991. С.122
152. И.П.Белецкая, Г.А.Артюкина, О.А.Реутов. *Успехи химии*, **45**, 661 (1976)
153. И.Г.Тарханова, Л.А.Тюрина, В.В.Смирнов. В кн. *V Всесоюзная конференция по химии низких температур*. Изд. МГУ, Москва, 1991. С.124
154. D.M.Wood, N.V.Ashcraft. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **25**, 6255 (1982)
155. F.Cocchini, F.Bassani, M.Bourg. *Surf. Sci.*, **156**, 851 (1985)
156. W.Ekardt. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **31**, 6360 (1985)
157. Vo-Van Truong. *P. Courteau*, **62**, 4863 (1987)
158. G.L.Carr, R.L.Henry, N.E.Russel, J.C.Garland, D.B.Tanner. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **24**, 777 (1981)

159. R.P.Devaty, A.J.Sievers. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1344 (1984)
160. H.Abe, K.P.Charle, B.Tesche, W.Schulze. *J. Chem. Phys.*, **68**, 137 (1982)
161. N.Wada. *Jpn. J. App. Phys.*, **7**, 1287 (1968)
162. K.Kimura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3093 (1987)
163. S.Yatsuya, K.Yamauchi, T.Hamakuna, Y.Yanagida, H.Wahayama, K.Mihama. *Surf. Sci.*, **156**, 1011 (1985)
164. K.J.Klabunde, H.F.Efner, L.Satch, W.Donley. *J. Organomet. Chem.*, **71**, 309 (1974)
165. K.Mochida, S.Ogura, T.Yamanishi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2633 (1986)
166. H.Imamura, M.Kawamiga, S.Tsuchiya. *J. Less-Common Met.*, **95**, 157 (1983)
167. H.Imamura, T.Nobunaga, M.Kawamiga, S.Tsuchiya. *Inorg. Chem.*, **23**, 2509 (1984)
168. *Cryochemistry*. (Eds M.Moskovits, G.Ozin). Wiley-Interscience, New York, 1976
169. H.Imamura, Y.Murata, S.Tsuchiya. *J. Less-Common Met.*, **123**, 59 (1986)
170. H.Imamura, Y.Murata, S.Tsuchiya. *J. Less-Common Met.*, **135**, 277 (1987)
171. N.Satoh, K.Kimura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1758 (1989)
172. K.Kimura, S.Bandow. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3578 (1983)
173. K.Kimura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3093 (1987)
174. С.Э.Кондаков, В.В.Смирнов. В кн. *V Всесоюзная конференция по химии низких температур*. Изд. МГУ, Москва, 1991. С.126
175. С.Э.Кондаков, В.В.Смирнов. *Докл. АН СССР*, **254**, 320 (1991)
176. С.Э.Кондаков, В.В.Смирнов, Л.А.Тюрина. *Докл. АН СССР*, **325**, 536 (1992)

CLUSTERS OF IIA AND IIIA GROUPS METALS: SYNTHESIS AND REACTIVITY

V.V.Smirnov, L.A.Tyurina

*M.V.Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry
Vorob'evy Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932-8846*

Experimental and theoretical data about structure of IIA and IIIA groups metals clusters are summarised. Common tendencies of clusters properties changes related with their nuclearity are revealed. Specific points on these dependences responsible for so-called "magic numbers" are pointed out. Clusters reactivity data in gaseous phase allow to demonstrate anomalies of these numbers. It is shown that dependences connecting reactivity of mixed clusters and their electronic structure and geometry are more complicate. The new type of organomagnesium clusters is described. It is mentioned that they are perspective components of catalytic systems. The synthesis of giant clusters of high reactivity and catalytic activity by cryochemical technique is described.

Bibliography — 176 references.

Received 25th October 1993