

УДК. 547.1'13

КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ бис-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ И ДИАРЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ ТЕРМОРАСПАДА

Дягилева Л. М., Цыганова Е. И., Александров Ю. А.

Систематизированы и обсуждены литературные данные по кинетической устойчивости моноядерных металлоценов и диаренов переходных металлов. Выявлена связь реакционной способности π -комплексов в реакции термораспада с их строением (природой центрального атома металла, σ -заместителя и π -лиганда), рассмотрены поверхностные эффекты и роль адсорбции металлоорганических соединений в пиролизе, обсуждены вопросы макрокинетики.

Библиография — 106 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	562
II. Кинетика термораспада π -комплексов переходных металлов	563
III. Поверхностные реакции при пиролизе металлоорганических соединений	566
IV. Макрокинетика термораспада	569
V. Механизм пиролиза	570

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение термической стабильности металлоорганических соединений (МОС) представляет большой теоретический и практический интерес. Кинетическая устойчивость моноядерных металлоценов и диаренов металлов, наряду с летучестью, является основной характеристикой, определяющей возможность их практического использования для получения твердых топлив [1], различных покрытий [2, 3], катализаторов многих химических процессов [4, 5]. Между тем систематический анализ соответствующих литературных данных пока не проводился; в настоящем обзоре такая попытка предпринимается впервые.

В работах [2, 3] выделяются четыре аспекта устойчивости МОС в процессах синтеза — распада, охватывающих молекулярное и электронное строение металлоорганических соединений, их агрегатные состояния, динамику и взаимодействие с потоками энергии и массы: устойчивость изолированной молекулы и продуктов распада (квантовохимический аспект), устойчивость суммы молекул в равновесии с продуктами их распада (термодинамический аспект), скорость изменения состояния равновесия суммы молекул (кинетический аспект), явления переноса массы и тепла в коллективах молекул (макрокинетический аспект).

В литературе описаны квантовохимические аспекты устойчивости молекул некоторых π -комплексов металлов [2, 3, 6—9], а также термодинамическая устойчивость металлоценов и диаренов металлов [2, 3, 10—17]. Общие представления об устойчивости МОС в процессах синтеза — распада изложены в обзоре [18].

В настоящем обзоре систематизированы и обобщены экспериментальные данные о кинетической и макрокинетической устойчивости моноядерных металлоценов и диаренов переходных металлов в реакции терморазложения. Рассмотрены вопросы реакционной способности МОС и ее связи со строением (природой металла и лиганда), механизма распада, поверхностных эффектов, адсорбции и пространственной локализации реакции. В макрокинетических исследованиях реакция термораспада рассмотрена с учетом тепло- и массообмена. Проанализированы и систематизированы кинетические параметры термораспада МОС, относящиеся к брутто-процессу. Анализ этих данных проведен в сопостави-

мых условиях. В обзор не включены многочисленные данные по осаждению металлических, окисных и композиционных покрытий, получаемых пиролизом МОС газотермическим методом, которые уже систематизированы в специальной литературе [19, 20] и обзорах [21, 22], а также данные по фотохимическому распаду металлоценов [23].

II. КИНЕТИКА ТЕРМОРАСПАДА π -КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. Роль природы центрального атома металла

Систематическое изучение кинетики газофазного разложения металлоценов началось два десятилетия назад с изучения термоустойчивости ферроцена и его замещенных производных [24, 25]. Кинетическое исследование термораспада π -комплексов проведено в статических условиях манометрическим методом и в динамических условиях импульсным газохроматографическим методом [26]. В качестве меры реакционной способности использовали кажущиеся константы скорости суммарной реакции, вычисленные при малых степенях разложения, когда влиянием образующихся продуктов можно пренебречь. Сравнение кинетических параметров проводили в сопоставимых условиях в области температур, где реализуется кинетический режим.

Пиролиз ферроцена [25], рутеноцена и осмонена [27] носит ярко выраженный автокаталитический характер, катализатором служит выделяющаяся металлсодержащая твердая фаза. Установлено, что в сосудах, обработанных пиролитическим железом, кинетическая устойчивость металлоценов подгруппы железа увеличивается с ростом средней энергии диссоциации связи кольцо — металл в ряду ферроцен < рутеноцен < осмонен [28].

В отличие от металлоценов подгруппы железа пиролиз ванадоцена [29], хромоцена [30], марганцоцена [30], кобальтоцена [31] и никелоцена [32] удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка.

Природа центрального атома металла определяет кинетическую устойчивость моноподъядерных металлоценов [33, 34] (табл. 1).

Среди металлоценов ряда $3d$ -металлов ферроцен, как 18-электронный комплекс [2], обладает наивысшей кинетической устойчивостью. π -Комплексы металлов, стоящих левее и правее железа в периодиче-

Таблица 1

Кинетические параметры пиролиза металлоценов Cr_2M (Cr — цикlopentadiенил) в статических условиях * [33, 34]

$t, ^\circ\text{C}$	Cr_2V		Cr_2Cr		Cr_2Mn		Cr_2Co		Cr_2Ni	
	p_0 , мм рт. ст.	$k \cdot 10^3$, с^{-1}	p_0 , мм рт. ст.	$k \cdot 10^3$, с^{-1}	p_0 , мм рт. ст.	$k \cdot 10^3$, с^{-1}	p_0 , мм рт. ст.	$k \cdot 10^3$, с^{-1}	p_0 , мм рт. ст.	$k \cdot 10^3$, с^{-1}
550	51	1,03	60	3,80	—	—	—	—	—	—
540	81	0,69	—	—	—	—	—	—	—	—
520	38—180	0,31	45—78	2,10	—	—	—	—	—	—
500	59	0,14	36—196	1,34	175	7,20	117	3,30	—	—
480	—	—	105	0,85	261	4,40	130	2,15	—	—
470	—	—	—	—	—	—	71	1,70	—	—
460	—	—	94	0,48	139	2,50	—	—	—	—
450	—	—	—	—	—	—	45—280	1,17	—	—
440	—	—	—	—	92	1,30	—	—	—	—
420	—	—	—	—	103	0,84	—	—	151	5,78
380	—	—	—	—	—	—	—	—	150	2,36
360	—	—	—	—	—	—	—	—	120—200	1,55
350	—	—	—	—	—	—	—	—	149	4,00
340	—	—	—	—	—	—	—	—	151	0,76

* Энергия активации (E , ккал/моль) и предэкспоненциальный множитель ($\lg A$, $[\text{с}^{-1}]$) составляют соответственно $50,5 \pm 0,66$ и $10,41 \pm 0,18$ для Cr_2V , $27,3 \pm 0,8$ и $1,87 \pm 0,23$ для Cr_2Cr , $29,3 \pm 1,2$ и $6,61 \pm 0,35$ для Cr_2Mn , $23,1 \pm 1,0$ и $4,04 \pm 0,31$ для Cr_2Co , $21,4 \pm 0,2$ и $4,52 \pm 0,37$ для Cr_2Ni .

Таблица 2

Термодинамические параметры и сравнительная кинетическая устойчивость металлоценов при их разложении в стеклянном реакторе в статических условиях (при 500° С) [16, 17, 33]

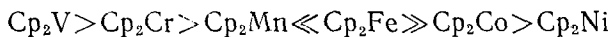
Соединение	\bar{D} (М—Ср), ккал/моль	$\Delta\bar{S}$ (М—Ср), ккал/моль·град	$\Delta\bar{G}$ (М—Ср), ккал/моль	r (М—С), Å	$k \cdot 10^3$, с ⁻¹
Cr ₂ V	88	47	74	2,280	0,14
Cr ₂ Cr	67	40	55	2,169	1,34
Cr ₂ Mn	51	35	40	2,383	7,20
Cr ₂ Fe	72	41	60	2,064	0,01
Cr ₂ Co	64	41	52	2,119	3,30
Cr ₂ Ni	60	37	49	2,196	29,50
Cr ₂ Fe *	72	41	60	2,064	11,8
Cr ₂ Ru *	99	—	—	2,208	1,90
Cr ₂ Os *	109	—	—	2,220	0,77

* Стенки стеклянного реактора покрыты твердыми продуктами пиролиза ферроцена.

ской таблице, характеризуются соответственно недостатком или избытком электронов у центрального атома металла по сравнению с ферроценом [7—9] и являются менее устойчивыми (табл. 2).

Для электронодефицитных комплексов 3d-металлов (ванадоцен > хромоцен > марганец) термодинамические характеристики диссоциации связи кольцо — атом металла (средняя свободная энергия Гиббса $\Delta\bar{G}$ и средняя энергия диссоциации \bar{D}) и кинетическая устойчивость изменяются симбатно. Вклад изменения энтропии $\Delta\bar{S}$ в величину $\Delta\bar{G}$ незначителен [16]. Для комплексов металлов триады железа уменьшение термической устойчивости в ряду ферроцен > кобальтоцен > никелоцен коррелирует с уменьшением средней энергии диссоциации указанной связи и с заселенностью разрыхляющих орбиталей металлоцена. В ферроцене эти орбитали не заняты, в кобальтоцене на них находится один, а в никелоцене — два электрона [7].

Таким образом, монотонного изменения кинетической устойчивости металлоценов в 3d-ряду не обнаружено:



В VIII группе периодической системы кинетическая устойчивость металлоценов подгруппы железа увеличивается с увеличением атомного номера металла.

Кинетическая устойчивость металлоценов не коррелирует с такими характеристиками электронной структуры, как отрицательный заряд на атоме металла, индексы связи М—С [9], число неспаренных электронов [8], не наблюдается также корреляции с молекулярной структурой (длиной связи М—С [8]) и с не имеющей определенного физического смысла так называемой «температурой разложения» [28, 35].

Термическая устойчивость диареновых комплексов хрома, молибдена, ванадия увеличивается с увеличением средней энергии диссоциации связи шестичленное кольцо — атом металла [36—38] (табл. 3).

Таблица 3

Кинетические параметры газофазного пиролиза диареновых комплексов хрома, молибдена и ванадия [36—38]

Соединение	t , °С	E , ккал/моль	$\lg A$, [с ⁻¹]	$k \cdot 10^3$, с ⁻¹ (380° С)
бис-Бензолхром	340—400	23,5 ± 0,5	—	1,55
бис-Этилбензолхром	320—400	25,0 ± 1,0	5,7 ± 0,4	2,26
Этилбензолдиэтилбензолхром	320—380	41,0 ± 0,5	11,2 ± 0,23	2,95
бис-Этилбензолмолибден	340—400	42,1 ± 0,6	10,9 ± 0,2	0,69
бис-Диэтилбензолмолибден	340—380	31,9 ± 2,1	7,7 ± 0,7	0,90
Этилбензолдиэтилбензолмолибден	340—400	36,9 ± 1,4	9,4 ± 0,5	0,93
бис-Этилбензолванадий	360—480	22,3 ± 0,5	3,8 ± 0,4	0,22

Кинетическая устойчивость диаренов металлов соответствует найденной термохимическим методом средней энергии диссоциации связи между атомом металла и шестичленным кольцом, которая уменьшается вдоль первого ряда переходных элементов и увеличивается вдоль группы с увеличением атомного номера переходного металла [12, 13].

2. Влияние заместителя в циклических π -лигандах

Природа заместителей, находящихся в ароматических кольцах, влияет на кинетическую устойчивость металлоценов [25, 35, 39, 40] и диаренов металлов [37, 38, 41] (табл. 3, 4). Реакционную способность фер-

Таблица 4

Влияние заместителя на скорость пиролиза металлоценов в закрытой и открытой системах [34, 36—38]

Соединение	t , °C	$k \cdot 10^3$, с ⁻¹	$V_{\text{отн}}^*$
Закрытая система			
Ферроцен	550	0,01	1
Этилферроцен	550	0,05	5
Бутилферроцен	560	0,11	—
»	550	0,07	7
Ди- <i>трет</i> -бутилферроцен	560	0,16	—
»	550	0,15	15
1,1',3-Три- <i>трет</i> -бутилферроцен	550	2,00	200
»	510	0,34	—
»	450	0,03	—
1,1',3,3'-Тетра- <i>трет</i> -бутилферроцен	550	3,02	300
»	500	0,32	—
»	480	0,12	—
Ацетилферроцен	560	1,40	—
»	550	1,00	100
»	530	0,52	—
1,1'-Диацетилферроцен	550	4,47	447
»	520	1,50	—
»	500	0,67	—
Никелоцен	380	2,36	—
»	360	1,60	—
Диизопропилникелоцен	380	3,50	—
»	360	2,11	—
Открытая система			
Этилферроцен	500	66	—
»	450	9	1
Диэтилферроцен	500	79	—
»	450	18	2
<i>трет</i> -Бутилферроцен	500	97	—
»	450	36	4

* $V_{\text{отн}}$ — отношение констант скоростей к константе скорости распада ферроцена при 550° C.

роценов связывают с полярным влиянием заместителей, а также со стабильностью радикала, образующегося при гомолизе связи циклопентадиенильное кольцо — заместитель. Влияние электронодонорных алкильных заместителей на реакционную способность ферроценильного ядра носит индукционный характер, как и передача этого влияния через атом железа и другое кольцо [25]. Характер влияния электроноакцепторных заместителей на термическую устойчивость мало известен.

И в статическом, и в динамическом режимах термическая устойчивость ферроценов возрастает с увеличением термодинамической стабильности радикалов, образующихся при гомолитическом отщеплении боковой цепи. Накопление *трет*-бутильных групп в ферроценильном ядре увеличивает константу скорости термораспада в гораздо большей степени, чем замена одного алкильного радикала другим. Этот эффект

особенно значителен при переходе к гетероаннулярным три-*трет*-бутил- и тетра-*трет*-бутилферроценам, у которых *трет*-бутильные радикалы находятся в разных циклопентадиенильных кольцах ферроценильного ядра. Так, замещение двух атомов водорода *трет*-бутильными радикалами в одном циклопентадиенильном кольце ферроцена приводит к увеличению константы скорости в 15 раз, введение же еще двух *трет*-бутильных групп в другое кольцо увеличивает константу скорости уже в 300 раз. Подобную зависимость можно проследить и на примере ферроценов с электроноакцепторными заместителями. Очевидно, в кинетической устойчивости полизамещенных ферроценов определенную роль играют и пространственные эффекты.

Анализ полученных данных говорит о том, что как электронодонорные (алкилы), так и электроноакцепторные (ацетил) заместители ускоряют процесс распада ферроцена. При этом введение одной электроноакцепторной группы снижает термическую стабильность ферроцена в гораздо большей степени, чем введение любой электронодонорной группы. Термически наименее устойчивыми являются гетероаннулярные полизамещенные ферроцены с электроноакцепторными заместителями. Введение алкильного заместителя в циклопентадиенильное кольцо в случае никелоцена влияет на реакционную способность в меньшей степени, чем в случае ферроцена, константа скорости термораспада замещенного никелоцена увеличивается менее чем в 2 раза.

Кинетическая устойчивость изученных бисаренов хрома и молибдена в реакции термораспада почти не изменяется при переходе от ди- к три- и тетраэтильным производным. Это хорошо согласуется с выводом [13] о том, что влияние алкильного заместителя в бензольном кольце бисаренов металлов на величину средней энергии диссоциации связи атом металла — кольцо находится в пределах ошибки экспериментального определения.

3. Влияние природы циклического π -лиганда

Реакционная способность π -комплексов хрома определяется характером кольца, связанного с атомом металла. В работе [42] проведено сравнительное исследование кинетики термораспада π -комплексов хрома с шести- и пятичленными циклическими π -лигандами. Показано, что *бис*-бензолхром менее стабилен, чем хромоцен. Так, с почти равными скоростями *бис*-бензолхром и хромоцен разлагаются соответственно при 360 и 460°С (константы скоростей равны соответственно $0,35 \cdot 10^{-3}$ и $0,48 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Известно [16], что не только средняя энергия диссоциации, но и другие термодинамические характеристики диссоциации связи металл — лиганд (ΔG и ΔS) уменьшаются при переходе от $(C_5H_5)_2Cr$ к $(C_6H_6)_2Cr$, причем вклад ΔS в величину ΔG незначителен. Кроме того, распад этих соединений осуществляется различными путями: радикальным для $(C_5H_5)_2Cr$ и молекулярным для $(C_6H_6)_2Cr$. Последний путь приводит к образованию хрома в активном состоянии и автокаталитическому ускорению распада *бис*-бензолхрома.

III. ПОВЕРХНОСТНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ПИРОЛИЗЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Пространственная локализация реакции

При изучении пиролиза металлоценов [43] и бисаренов металлов [44] обнаружены закономерности, характерные для гомогенно-гетерогенного процесса. Скорость термораспада металлоценов триады железа (особенно ферроцена и его алкильных производных) сильно зависит от неконтролируемых изменений состояния стенок стеклянного реакционного сосуда.

Металлсодержащие продукты пиролиза металлоценов обладают автокаталитической активностью. Выше отмечался автокаталитический

характер распада металлоценов подгруппы железа [32, 35]. Константа скорости пиролиза ферроцена на продуктах собственного распада на три порядка больше, чем в чистых стеклянных сосудах [25].

Каталитическая активность выделяющейся металлосодержащей твердой фазы при пиролизе металлоценов зависит от природы центрального атома металла. Пиролитический осмий ускоряет термораспад осмоцена в большей мере, чем пиролитический рутений, распад рутеноцена, а пиролитическое железо более активно в процессе распада ферроцена, чем осмий — осмоцена. Каталитическая активность пиролитических металлов по отношению к распаду ферроцена падает в ряду осмий > железо > рутений [27].

Менее активны твердые продукты пиролиза ванадоцена, хромоцена, манганоцена, кобальтоцена и никелоцена, каталитический эффект которых невелик и исчезает в течение опыта в результате адсорбции на активных центрах выделяющегося в реакции циклопентадиена. Именно падением каталитической активности поверхности в течение опыта можно объяснить отсутствие автокаталитического ускорения при термораспаде циклопентадиенилов ванадия, хрома, марганца, кобальта и никеля в чистых стеклянных сосудах [34].

Показано [43], что в статических условиях гетерогенный распад металлоценов на твердых металлосодержащих продуктах не происходит, и роль гетерогенных процессов сводится к инициированию газофазной реакции, развивающейся затем в объеме реактора. Аналогичное исследование поверхностных эффектов при пиролизе диаренов металлов [44] указывает на значительную зависимость скорости реакции как от природы, так и от величины поверхности.

Наиболее активными, ускоряющими распад диаренов хрома, молибдена и ванадия в 30—50 раз, являются покрытия, полученные путем пиролиза иодида *бис*-толуолхрома, ферроцена, карбонилрутенийхлорида. К менее активным покрытиям, ускоряющим распад только в 3—5 раз, относятся твердые продукты собственного пиролиза диаренов и никель-углеродное покрытие, полученное распадом диизопирипилникелоцена.

Скорость распада диаренов металлов, исключая *бис*-бензолхром, в значительной степени зависит от величины поверхности реакционного сосуда (табл. 5). Эффективная константа скорости распада этилбензол-диэтилбензолхрома линейно увеличивается с ростом отношения поверхности реактора к его объему [37, 44, 45]. Вклад гомогенной составляющей в суммарный процесс возрастает с увеличением температуры и уменьшением отношения поверхности к объему, а вклад гетерогенной составляющей при этом, наоборот, падает. Чисто гетерогенное протекание процесса и снижение кинетической устойчивости диаренов металлов наблюдалось при проведении термораспада в высоком вакууме [45].

Кинетика гетерогенной реакции термораспада диареновых π -комплексов хрома исследована в потоке газа-носителя [46, 47], а также в закрытой и циркуляционной системах [48]. В кинетической области (305—350°) с увеличением концентрации МОС порядок реакции изменяется от первого до нулевого, в диффузионной области (360—600°) реакция имеет первый порядок. Из приведенных кинетических данных [48] можно заключить, что реакционная способность диареновых комплексов хрома мало изменяется при переходе от *бис*-бензолхрома к его этильным замещенным.

Таким образом, пространственная локализация реакции определяется экспериментальными условиями, от которых зависит чисто гомогенное, гетерогенное или гомогенно-гетерогенное протекание процесса. К таким условиям относятся начальные давления и концентрации исходного диарена металла [45, 48, 49], величина гетерогенного фактора (отношение внутренней поверхности реактора к его объему) S/V [44, 45], природа поверхности и способы ее формирования [44].

Для термораспада диареновых соединений хрома, молибдена, ванадия по связи металл — лиганд в реакторе ограниченных размеров со стенками, обладающими каталитической активностью, предложена ки-

Таблица 5

Влияние величины поверхности на константу скорости пиролиза
бисаренов металлов в стеклянных сосудах [37, 44, 45]

Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	$S/v, \text{cm}^{-1}$	$k \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$
<i>бис</i> -Бензолхром	380	1,5	1,55
	380	18,0	1,55
	380	18,0*	1,55
<i>бис</i> -Этилбензолхром	360	1,8	1,06
	360	2,5	2,65
	380	1,8	2,26
	380	2,5	4,40
Этилбензолдиэтилбензолхром	320	1,8	0,12
	320	2,5	0,32
	320	6,8	1,53
	320	8,5	2,61
	320	11,5	3,50
	320	25,0	8,20
<i>бис</i> -Этилбензолмолибден (смесь изомеров и гомологов)	340	1,5	0,10
	340	12,8	3,30
	380	1,5	0,69
	380	12,8	5,10
Этилбензолдиэтилбензолмолибден	340	1,8	0,16
	340	8,0	7,10
	380	1,8	0,98
	380	8,0	7,10
<i>бис</i> -Этилбензолмолибден	360	1,8	0,50
	360	7,2	1,50
	360	9,0	6,70
<i>бис</i> -Этилбензолванадий (смесь изомеров и гомологов)	450	1,5	1,10
	450	12,8	1,22

* «Набивка» покрыта пиролитическим хромом.

нетическая модель, в которой предполагается протекание реакции по мономолекулярному механизму, осложненному явлениями ассоциации или образования комплексов молекул МОС с молекулами катализирующих добавок [51]. Эта модель позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые зависимости эффективной константы скорости процесса от начального давления, отношения S/V химической активности поверхности реактора и степени комплексообразования с молекулами катализирующих добавок [52].

2. Эффекты адсорбции при термоллизе

Высокая адсорбционная способность МОС широко известна [3, 53]. Адсорбция металлоорганических соединений и продуктов их разложения является одной из стадий гетерогенного процесса, влияющих на скорость и механизм распада.

Прямыми ИК-спектроскопическими исследованиями адсорбционных комплексов МОС [54—56] на поверхностях, модифицированных пиролитическим хромом, обнаружены две формы адсорбции: физическая, осуществляющаяся в результате взаимодействия лиганд — поверхность, и химическая, являющаяся следствием образования связей металла — поверхность или СО — поверхность (для МОС с карбонильными лигандами). Ферроцен при хемосорбции образует комплексы с переносом заряда в виде катионов ферриценция [53, 56] и ферроценония [56].

Предложен механизм каталитического разложения 1,1'-диэтилферроцена на окиси алюминия, включающий его адсорбцию на активных

центрах поверхности с образованием катиона алкилферриция и последующее разложение в адсорбированном состоянии с выделением железосодержащей твердой фазы полимерной структуры [57]. Спектроскопически обнаружено образование σ - и π -комплексов цикlopентадиена при его адсорбции на металлах восьмой группы [58]. Методом газовой хроматографии показано сильное специфическое взаимодействие поверхностных атомов хрома, полученных разложением диарена хрома, с шестичленными кольцами замещенных бензолов, происходящее за счет образования π -комплексов [59].

Влияние адсорбции МОС и продуктов их распада в отсутствие и в присутствии различных добавок на скорость осаждения и свойства получаемого покрытия описаны в работах [60—64]. Изучен характер межмолекулярного взаимодействия алкилферроценов и этилбензолдиэтилбензолхрома с металлизированными и неметаллизированными поверхностями в условиях, приближенных к условиям термораспада [65]. При температурах выше 200° на металлизированных пиролитическим хромом поверхностях увеличивается доля специфического взаимодействия молекул диарена хрома с поверхностью, приводящая к хемосорбции. Так, изостерическая теплота адсорбции этилбензолдиэтилбензолхрома на пиролитическом хrome при малых степенях заполнения достигает 46 ккал/моль, а после достижения 20%-ного заполнения снижается до предельного значения 27,5 ккал/моль. При адсорбции же его на кварце наблюдались лишь неспецифические взаимодействия адсорбат — адсорбент (изостерическая теплота адсорбции при 10%-ном заполнении равна 1 ккал/моль), либо слабые взаимодействия адсорбированных молекул диарена хрома между собой (изостерическая теплота адсорбции при заполнении выше 10% равна 5 ккал/моль). На основании данных о теплотах адсорбции получен следующий ряд адсорбционной способности соединений: этилбензолдиэтилбензолхром > этилферроцен > этилбензол > бензол [65].

Сравнение адсорбционной способности этил- и бутилферроценов на кварце, пиролитическом железе и хrome показало, что изостерическая теплота адсорбции при больших степенях заполнения (начиная с 20%) имеет близкие значения $13,0 \pm 0,5$ ккал/моль, что характерно для физической адсорбции [65]. Лишь при малых степенях заполнения (5—10%) проявляются сильные специфические взаимодействия этилферроцена (19,5 ккал/моль) с наиболее активными центрами поверхности, металлизированной пиролитическим железом, происходящие, вероятно, с образованием адсорбционных комплексов с переносом заряда.

IV. МАКРОКИНЕТИКА ТЕРМОРАСПАДА

Исследование макрокинетики термораспада металлоорганических соединений обусловлено большим практическим интересом к ним как к источникам получения металлических и композиционных покрытий.

При разложении диаренхрома на подложке в открытой системе при постоянной скорости откачки экспериментально обнаружено явление «пиковой» (максимальной) скорости осаждения покрытия, обусловленное изменением парциального давления МОС вблизи подложки из-за увеличения концентрации (давления) выделяющихся летучих продуктов [3, 6]. Причинами снижения скорости осаждения являются также эндотермичность процесса термораспада и падение температуры подложки [66—69].

Имеется два типа режимов осаждения покрытий из паровой фазы при термораспаде МОС [3, 6, 69—71] — монотонный и колебательный (в том числе в замкнутой системе), которые зарегистрированы по изменениям давления, температуры подложки и скорости осаждения покрытия. Колебательные явления и причины их возникновения подробно рассмотрены в работе [3]. Колебательный режим приводит к возникновению слоистой структуры пленки с чередованием слоев металла, или карбида металла, содержание углеродсодержащих продуктов в которых различно.

В работе [41] исследована кинетика роста слоя пиролитического хрома при разложении диаренов хрома в потоке инертного газа с учетом тепло- и массообмена. Расчет скорости роста произведен с помощью модели, предложенной в [72, 73], с использованием констант скорости распада диаренов хрома в потоке гелия [41]. При увеличении температуры в зоне осаждения от 350 до 500° скорость роста слоя хрома увеличивается, но неравномерность его распределения по длине канала уменьшается (отклонение от равномерности возрастает с 2,6% до 36% соответственно). С увеличением концентрации диаренов хрома возрастает скорость роста и повышается равномерность наращиваемого слоя. Увеличение же скорости потока газовой смеси приводит к уменьшению скорости роста хрома при повышении его равномерности по длине канала. Для достижения больших скоростей наращивания покрытия необходимо повышать концентрацию вводимого МОС при температуре в зоне осаждения 350—400° и оптимальном расходе газовой смеси.

Аналогичным образом изучено влияние различных факторов (температуры канала, расхода газовой смеси, концентрации исходного вещества) на распределение твердого продукта пиролиза этилферроцена по длине канала и определены скорости роста слоя железосшитого полимера на поверхности [40]. С повышением температуры пиролиза от 400 до 550° наблюдается увеличение скорости роста и снижение равномерности растущего слоя по длине канала. Увеличение концентрации вводимого этилферроцена приводит к возрастанию скорости роста, практически не изменяя равномерности растущего слоя вдоль зоны осаждения. Увеличение скорости потока газовой смеси способствует уменьшению скорости роста слоя, но существенно улучшает его равномерность (при расходах 1 и 3 л/мин отклонение от равномерности при 400° соответственно равно 8,4 и 0,1%). Наибольшая скорость роста покрытия при наилучшей равномерности распределения достигается при 500° и расходе газовой смеси 2 л/мин. Эти выводы относятся лишь к данным конкретным размерам реактора, режимам газового потока и составу газовой смеси.

В. МЕХАНИЗМ ПИРОЛИЗА

1. Продукты и направление термораспада

Процесс термораспада π -комплексов переходных металлов сопровождается гомополярной диссоциацией связи металл — лиганд с образованием металла и радикалов или металла и молекул лигандов [2, 3]. По радикальному пути разлагаются МОС, лиганды которых имеют нечетное число электронов, участвующих в связи, а по молекулярному — четное число таких электронов [64]. Это чаще всего многостадийный процесс, легкость осуществления и направление которого определяются природой МОС, энергией диссоциации связи металл — лиганд и соотношением между ней и энергиями диссоциации связей $C-S$ и $C-N$ в лиганде, полярностью связи металл — лиганд [2, 3, 6], а также степенью экранированности центрального атома металла лигандами, т. е. пространственными эффектами [74].

Для распада моноядерных циклопентадиенильных соединений переходных металлов чаще предполагают свободно-радикальный механизм, включающий гомолитическое расщепление связей металл — лиганд и связей $C-C$ и $C-N$ в лиганде.

Главным продуктом неглубокого газофазного пиролиза ферроцена является водород, из ацилферроцена образуются метан и окись углерода, а из этилферроцена — этан. Это согласуется с предположением о первоначальном отрыве атома водорода от ферроценильного ядра в незамещенном ферроцене и боковой цепи (CH_3CO и C_2H_5) от циклопентадиенильного кольца в замещенных ферроценах [25]. Зависимость выхода главных продуктов пиролиза ферроценов от природы поверхности и от ее площади, а также от добавок ингибиторов указывает, что гетерогенными стадиями свободно-радикального механизма распада являются как зарождение, так и гибель радикалов.

Термораспад ферроцена в конденсированной фазе при относительно низких температурах сопровождается диссоциацией С—Н-связей с образованием продукта пиролиза — диферроценила [75]. Такой же механизм распада — не по связи металл — лиганд, а по С—С- и С—Н-связям — предполагается и при распаде алкилферроценов под действием электронного удара [76].

В области высоких температур, при пиролизе ферроцена выше 800°, наблюдается расщепление связи кольцо — атом металла с образованием циклопентадиенильного радикала, обнаруженного спектроскопически [77]. Действительно, в продуктах пиролиза ферроцена, проведенного выше 600°, наряду с метаном и этиленом найден циклопентадиен [28].

Продукты пиролиза рутеноцена и осмоцена не изучены. Установлено лишь существование димерных форм рутеноцена и осмоцена в газовой фазе [78]. Основными газообразными продуктами пиролиза других металлоценов при малых степенях разложения являются циклопентадиен, водород и метан [33]. Состав летучих продуктов зависит от температуры и степени разложения.

Среди продуктов пиролиза никелоцена [79], проведенного в вакууме в импульсном режиме при 950°, кроме циклопентадиена, нафталина и никеля, был найден 9,10-дигидрофульватен, являющийся продуктом рекомбинации циклопентадиенильных радикалов. Димер циклопентадиенила был обнаружен также [28] при распаде циклопентадиенилкарбонилмарганца. При разложении никелоцена в токе водорода [80] основными продуктами были циклопентадиен, циклопентен и циклопентан. Чистота выделяющегося никеля составила 83—93%.

Предполагается, что при пиролизе металлоценов происходит отрыв водорода от циклопентадиенильного кольца и последующая полирекомбинация металлосодержащего радикала. Образующиеся металлосодержащие радикалы способны также дегидрироваться и подвергаться последующей конденсации, давая в итоге карбидоподобные структуры [2, 32].

В твердых продуктах пиролиза кроме металлосодержащих фаз обнаружены вещества, которые появляются в результате конденсации пятичленных колец (от димера до пентамера циклопентадиена), а также нафталин, антрацен, фенантрен, пирен, перилен [32]. Образуются также летучие продукты, содержащие металлуглеродные фазы, предположительно полимерной природы [25, 57].

Основными реакциями, приводящими к распаду незамещенных металлоценов, являются расщепление связи кольцо — атом металла и дегидрирование металлоцена, причем доля дегидрирования увеличивается в рядах $\text{Cr}_2\text{Ni} < \text{Cr}_2\text{Co} < \text{Cr}_2\text{Fe}$ и $\text{Cr}_2\text{Mn} < \text{Cr}_2\text{Cr} < \text{Cr}_2\text{V}$. Уменьшение вклада дегидрирования происходит параллельно с уменьшением кинетической устойчивости металлоценов 3d-металлов [33].

В литературе широко обсуждается механизм распада диареновых соединений переходных металлов при нагревании [2, 64, 81—91], в сильном электрическом поле [92], в высокочастотном разряде [93], под воздействием электронного удара [94]. Предполагается, что процесс почти количественно протекает по молекулярному механизму путем отрыва лигандов и выделения металла [2, 3, 64].

В продуктах термораспада диаренов ванадия, хрома и молибдена в статических условиях обнаружены газообразные (водород, метан, парафиновые и олефиновые углеводороды C_2 — C_4), жидкие (бензол, этил-, диэтил- и триэтилбензолы) и твердые соединения (дифенил, терфенил, этилдифенилциклогексаны, углерод, карбиды металла и металл). Основной процесс распада по связи металл — лиганд сопровождается вторичными реакциями разложения лигандов [95, 96], происходящими через стадии каталитического дегидрирования [87, 88, 95] и последующего образования углеродсодержащих конденсированных продуктов, а также через элиминирование метилена из боковых групп лиганда (например, этилбензола), дальнейшее превращение которого приводит к образованию метана, углерода и водорода.

В проточной системе [87, 88, 97] первичной реакцией превращения лигандов является также их дегидрирование, сопровождающееся образованием арильных радикалов, рекомбинация которых приводит к образованию дифенилов и других конденсированных веществ, дегидрирующихся в присутствии металла до углерода. Методом электронографии в продуктах конденсации был обнаружен графит [66]. Количество газообразных продуктов в открытой системе на порядок меньше, чем в статической, единственным газообразным продуктом является водород.

На основании термографического и газохроматографического исследования было показано [81], что термораспад *бис*-бензолхрома по связи металл — лиганд при пониженных давлениях происходит ступенчато, с последовательным отщеплением лигандов, причем энергия отрыва первого лиганда больше, чем второго.

Наряду с преимущественно молекулярным распадом диаренов металлов по связи металл — лиганд в некоторой степени происходит радикальный распад, протекающий через π — σ -перегруппировку исходного соединения [97, 98] с образованием атома водорода и арильных радикалов. Образование арильных радикалов из диаренов хрома, ванадия, молибдена было доказано путем фиксации их на антрацене и ферроцене. Цепной радикальный механизм пиролиза *бис*-этилбензолхрома предлагается в работе [99].

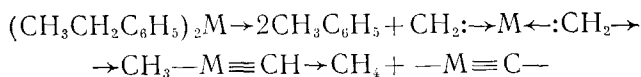
2. Элементарные акты термораспада

Общность радикального и молекулярного механизмов термораспада МОС, протекающего с сохранением орбитальной симметрии (правило Вудворда — Хоффмана) и полного спина системы (правило Вигнера — Витмера), подробно рассмотрена в работе [2, 3]. Радикальный и молекулярный пути распада с точки зрения правил сохранения объединяет то, что наиболее выгодным активированным состоянием молекулы МОС является триплет МОС, диссоциирующий по связи металл — лиганд с образованием либо пары радикалов в триплетном состоянии, либо молекул лигандов и металла в триплетном возбужденном состоянии.

Квантовохимическое описание элементарного акта термораспада по связи металл — лиганд на примере бисарена хрома было выполнено [3, 6, 100] в рамках метода одноэлектронных молекулярных орбиталей. Разрыв связи металл — лиганд может происходить в молекуле МОС, которая находится в возбужденном электронном состоянии, возникающем при поглощении кванта света или при взаимодействии со средой. Для *бис*-бензолхрома наиболее энергетически выгодно протекание этой реакции через триплетное состояние молекулы МОС с образованием арена в триплетном состоянии и атома хрома в состоянии, отличном от основного. Возможные пути молекулярного распада диарена хрома с миграцией энергии и образованием соответствующих мультиплетных состояний рассмотрены в работе [2, с. 105]. Образование возбужденных атомов хрома придает поверхностную активность формирующейся твердой фазе, что проявляется в автокаталитическом характере распада *бис*-бензолхрома, повышенной адгезии выделяющегося хрома к материалу подложки и его повышенной адсорбционной способности. Распад арена, находящегося в триплетном состоянии (например, до карбена) индуцирует протекание вторичных реакций [3].

Выделяющиеся металлы (особенно W, Mo, Re, Cr, V) способны координировать с олефинами, аринами, карбенами, образуя промежуточные комплексы, которые подвергаются дальнейшим превращениям [3], приводящим в итоге к металл-карбидным структурам [101—103]. Например, карбеновые комплексы могут диспропорционировать до карбиновых комплексов с тройной связью металл — углерод и далес до метана и карбидной частицы $-M \equiv C-$.

В работах [3, 64] не исключается возможность распада триплета МОС на синглетную молекулу (толуол из диэтилбензолхрома) и карбеновый комплекс металла по схеме:



Гетерогенный распад МОС *d*-металлов на поверхности по правилу сохранения спина (аналог правила Вигнера) происходит на активных центрах (АЦ), имеющих неспаренные электроны [3]. Такими центрами могут быть адсорбированные атомы металла, роль которых подобна роли свободных радикалов в гомогенном распаде.

Разложение ферроцена с образованием железа в основном состоянии возможно при наличии на поверхности триплетных АЦ, которыми могут служить хемосорбированные атомы железа [3, 63]:



Здесь *S* — синглет, *T* — триплет, $^5\text{D}_4$ — основное состояние железа.

Хемосорбированные атомы Fe, являющиеся хорошими катализаторами дегидрирования, способствуют образованию железосшитых полимеров, что неоднократно наблюдалось экспериментально [25, 97]. Подавляя реакции дегидрирования добавлением водорода, удалось получить α -железо из 1,1'-диэтилферроцена [57], никель из никелоцена [80], рутений из рутеноцена [2].

Для сохранения мультиплетности системы МОС — АЦ при гетерогенном распаде диаренов хрома необходима либо хемосорбция атома хрома, либо расщепление бензольного кольца, либо его дегидрирование [63]. В присутствии катализатора (иода, брома, серы) [3], снимающего спиновый запрет, распад диарена хрома идет с выделением чистого хрома и этилбензола, без расщепления последнего.

* *
*

Проведенный анализ литературных данных позволил выявить закономерности изменения кинетических параметров и механизма термораспада исследованных соединений в зависимости от природы металла и лиганда, а также от условий проведения реакции. Скорость и направление термического разложения исследованных металлоорганических соединений определяются природой реагента, главным образом, его электронной структурой, энергией диссоциации связи металл — лиганд и соотношением между ней и энергиями диссоциации связей С—С и С—Н в лиганде. Нет оснований исключать и влияние пространственных факторов на кинетическую термическую устойчивость исследованных соединений. Пространственное влияние лигандов на стабильность комплекса, в частности его количественная сторона, в литературе не описаны. Между тем при оценке стабильности соединения необходимо наряду с электронным влиянием учитывать и стерический эффект [104].

Общность механизма распада рассматриваемых классов соединений не обнаружена. Для моноядерных циклопентадиенильных соединений переходных металлов предлагается свободнорадикальный механизм пиролиза через гомолитическое расщепление связей металл — лиганд и С—С- и С—Н-связей в лиганде. Для диареновых соединений характерен преимущественно молекулярный распад, включающий разрыв связи кольцо — металл, или элиминирование карбена и стабилизацию его путем координации с выделяющимся металлом и дальнейшие превращения карбенового комплекса по известным схемам. В незначительной степени или распаде диаренов металлов происходит π — σ -перегруппировка, приводящая к образованию радикалов [105]. Возможно, что процессу диссоциации связи С—Н в металлоценах также предшествует π — σ -перегруппировка, обнаруженная для ферроцена методом ЯМР [106]. Но с точки зрения правил сохранения орбитальной симметрии и полного спина системы обнаруживается общность радикального и молекулярного механизмов разложения, а также аналогия между гомогенным и гетерогенным путями распада [3].

В последние годы стало развиваться новое направление исследования — изучение адсорбции МОС и летучих продуктов их разложения на различных поверхностях, определяющей характер взаимодействия исследованных соединений с поверхностью, а также установление корреляционной зависимости между строением МОС и его адсорбционной способностью по отношению к собственным металлосодержащим твердым продуктам распада. Однако эти исследования только начаты, круг изученных соединений недостаточен, природа получаемых адсорбционных комплексов не установлена. Важность расширения адсорбционных исследований диктуется тем, что адсорбция является одной из стадий гетерогенно-каталитического разложения, вносящей определенный вклад в кинетику общего процесса.

В заключение следует подчеркнуть, что круг работ по кинетическим исследованиям термораспада МОС достаточно узок. Между тем, использование МОС в практике имеет большие перспективы. Именно потребности современной техники в новых материалах диктуют необходимость дальнейшего развития теоретических и экспериментальных работ по определению кинетических закономерностей термораспада различных металлоорганических соединений, знание которых необходимо для оптимизации процесса получения неорганических покрытий и материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харвуд Д. Промышленное применение металлоорганических соединений. Л.: Химия, 1970. 350 с.
2. Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саламатин Б. А. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972. 479 с.
3. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений/Под ред. Разуваева Г. А. М.: Наука, 1981. 316 с.
4. Джеймс Б. Гомогенное гидрирование. М.: Мир, 1976. 570 с.
5. Лисичкин Г. В., Юффе А. Я.//Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981. С. 5.
6. Домрачев Г. А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Горький: ГГУ, 1972.
7. Hedberg A. K., Hedberg L., Hedberg K.-J.//Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 1262.
8. Gard E., Haaland A., Novak D., Seip R.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 88. P. 181.
9. Armstrong D. R., Fortune R., Perkins P. G.//Ibid. 1976. V. 111. P. 197.
10. Domrachev G. A., Zinov'ev V. D.//Ibid. 1976. V. 117. P. 241.
11. Тельной В. И., Рабинович И. Б.//Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 1337.
12. Тельной В. И. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Москва: МГУ, 1972.
13. Тельной В. И., Рабинович И. Б.//Труды по химии и хим. технологии. Горький: ГГУ, 1972. Вып. 2. С. 12.
14. Рабинович И. Б., Тельной В. И., Нистратов В. П.//Там же. 1972. Вып. 2. С. 30.
15. Тельной В. И., Кирьянов К. В., Ермолаев В. И., Рабинович И. Б.//Там же. 1975. Вып. 4. С. 3.
16. Нистратов В. П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1975.
17. Кирьянов К. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1977.
18. Домрачев Г. А., Захаров Л. Н., Шевелев Ю. А.//Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1260.
19. Корзо В. Ф., Курочкин В. А., Демин В. П. Пленки из элементоорганических соединений в радиоэлектронике. М.: Энергия, 1973. 192 с.
20. Иванов В. В., Ничипоренко Е. П., Криворучко В. М., Сагалович В. В. Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. М.: Атомиздат, 1974. 264 с.
21. Грибов Б. Г.//Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1921.
22. Домрачев Г. А., Суворова О. Н.//Там же. 1980. Т. 49. С. 1671.
23. Кочеткова Н. С., Шехгеймер М.-Г. А., Балабанова Л. В.//Там же. 1984. Т. 53. С. 2009.
24. Андреев Б. Я., Дягилева Л. М., Феклисов Г. И.//Докл. АН СССР. 1971. Т. 200. С. 1110.
25. Дягилева Л. М. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1971.
26. Дягилева Л. М., Цыганова Е. И., Александров Ю. А.//Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 1030.
27. Дягилева Л. М., Цыганова Е. И., Александров Ю. А.//III Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Тез. докл. Уфа: Институт химии БФ АН СССР, 1985. С. 181.
28. Баркатин А. А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БТИ, 1982.
29. Дружков О. Н., Дягилева Л. М., Марьин В. П., Цыганова Е. И.//Докл. АН СССР. Т. 231. С. 350.
30. Дягилева Л. М., Марьин В. П., Цыганова Е. И.//Там же. 1977. Т. 236. С. 886.
31. Дягилева Л. М., Цыганова Е. И., Дружков О. Н.//Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 1405.
32. Дягилева Л. М., Дружков О. Н., Андрианов Ю. А.//Там же. 1977. Т. 47. С. 82.

33. Dyagileva L. M., Mar'in V. P., Tsiganova E. G., Rasuvaev G. A.//J. Organometal. Chem. 1979. V. 175. P. 63.
34. Дягилева Л. М., Цыганова Е. И., Александров Ю. А.//Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 1993.
35. Ермоодаев В. И.//Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1973. С. 9.
36. Дягилева Л. М., Пудеев Л. М.//Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. С. 1367.
37. Александров Ю. А., Дягилева Л. М., Цыганова Е. И.//Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 1554.
38. Дягилева Л. М., Цыганова Е. И.//Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. С. 804.
39. Дягилева Л. М., Пудеев Л. М.//Труды по химии и хим. технологии. Горький: ГГУ, 1975. Вып. 5. С. 86.
40. Дягилева Л. М., Цыганова Е. И., Рабинович В. Г., Александров Ю. А.//Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 1838.
41. Дягилева Л. М., Цыганова Е. И., Рабинович В. Г. и др.//Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. С. 16.
42. Дягилева Л. М., Цыганова Е. И.//Химическая кинетика и катализ. М.: Наука, 1979. С. 57.
43. Дягилева Л. М., Цыганова Е. И., Александров Ю. А.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 1993.
44. Дягилева Л. М., Цыганова Е. И., Александров Ю. А.//Там же. 1979. Т. 49. С. 2644.
45. Агафонов И. Л., Фаерман В. И.//Труды по химии и хим. технологии. Горький: ГГУ, 1973. Вып. 3. С. 107.
46. Девярых Г. Г., Власов С. М., Андреев Б. А. и др.//Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 610.
47. Девярых Г. Г., Власов С. М., Махавин С. М.//Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 2. С. 87.
48. Власов С. М., Девярых Г. Г., Алмазов Г. В. и др.//Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 87.
49. Зорин А. Д., Умилин В. А., Каратаев Е. Н., Сорокоумова Т. А.//Там же. 1979. Т. 53. С. 302.
50. Ванчагова В. К., Умилин В. А.//II Всесоюз. совещ. по применению металлоорганических соединений для получения металлических и окисных покрытий. Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 90.
51. Дудоров В. В., Ванчагова В. К., Умилин В. А., Зорин А. Д.//Химия элементоорганических соединений. Горький: Изд-во ГГУ, 1982. С. 71.
52. Ванчагова В. К., Умилин В. А., Дягилева Л. М., Цыганова Е. И.//Химия элементоорганических соединений. Горький: ГГУ, 1980. С. 86.
53. Теренин А. Н.//Избранные труды. М.: Наука, 1975. С. 3, 440.
54. Кулешов В. Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1979.
55. Кулешов В. Г., Жук Б. В., Домрачев Г. А.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. С. 103.
56. Кулешов В. Г., Жук Б. В., Домрачев Г. А.//Химия элементоорганических соединений. Горький: ГГУ, 1978. С. 88.
57. Жук Б. В., Семенов Н. М., Домрачев Г. А.//Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 2562.
58. Харсон М. С., Филалкова И. М., Хелковская-Сергеева Е. Г. и др.//Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 524.
59. Варюхин В. А., Домрачев Г. А., Ермошкин А. Н. и др.//Там же. 1985. Т. 59. С. 164.
60. Жук Б. В., Домрачев Г. А., Хамылов В. К. и др.//Докл. АН СССР, 1977. Т. 223. С. 862.
61. Поликарпов В. Б., Лузин А. С., Клементьев Е. К., Фельдман Н. В.//Химия элементоорганических соединений. Горький: ГГУ, 1982. С. 78.
62. Жук Б. В., Домрачев Г. А., Окунева Т. Ю.//II Всесоюз. совещ. по применению металлоорганических соединений для получения металлических и окисных покрытий. Тез. докл. М.: Наука, 1977. С. 48.
63. Жук Б. В., Домрачев Г. А.//Там же. С. 100.
64. Домрачев Г. А.//Там же. С. 102.
65. Дягилева Л. М., Цыганова Е. И., Александров Ю. А.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 2387.
66. Домрачев Г. А., Мельников В. В., Фукин К. К. и др.//Докл. АН СССР. 1969. Т. 184. С. 395.
67. Мельников В. В., Домрачев Г. А., Фукин К. К.//Труды по химии и хим. технологии. Горький: ГГУ, 1969. Вып. 3. С. 179.
68. Мельников В. В., Домрачев Г. А., Фукин К. К.//Там же. С. 183.
69. Фукин К. К., Мельников В. В., Домрачев Г. А.//Там же. С. 186.
70. Домрачев Г. А., Мельников В. В., Фукин К. К.//Там же. С. 190.
71. Алмазов Г. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1980.
72. Патанкар С., Сполдинг Д.//Тепломассообмен в пограничных слоях. М.: Энергия, 1971. С. 14.
73. Попов В. П., Рабинович В. Г.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. С. 618.
74. Захаров Л. Н., Домрачев Г. А., Стручков Ю. Т.//Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. С. 75.
75. Jokus I. B., McElhil E. A., Smith J. O.//J. Chem. Eng. Data. 1962. V. 70. P. 227.
76. Домрачев Г. А., Мысов Е. И., Материкова Р. Б.//Физические и математические методы в координационной химии. Кишинев: Штиинца, 1977. С. 176.
77. Zandstra P. J.//J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 612.
78. Баев А. К., Баркатин А. А.//Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 326.

79. Hedaya E., McNeil D. W., Schissel P., McAdoo D. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5284.
80. Каплин Ю. А., Бельшева Г. В., Жильцов С. Р. и др.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 118.
81. Стрижков Б. В., Мартыненко А. П., Галкин Б. Д. и др.//Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17. С. 1645.
82. Травкин Н. Н., Грибов Б. Г., Румянцева В. П. и др.//Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 2677.
83. Травкин Н. Н., Румянцева В. Н., Грибов Б. Г.//Там же. 1971. Т. 41. С. 1916.
84. Алмазов Г. В., Лазарев А. И.//II Всесоюз. совещ. по применению металлоорганических соединений для получения металлических и окисных покрытий. М.: Наука, 1977. С. 12.
85. Алмазов Г. В., Домрачев Г. А., Каверин Б. С., Якимов В. А.//Там же. С. 14.
86. Домрачев Г. А., Вышинский Н. Н.//Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. С. 583.
87. Петухов Г. Г., Дружков О. Н., Артемов А. Н. и др.//Труды по химии и хим. технологии. Горький: ГГУ. 1973. Вып. 2. С. 121.
88. Петухов Г. Г., Дружков О. Н., Зборовская Л. С. и др.//Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 2227.
89. Титов В. А., Дружков О. Н., Постникова Т. К., Широков Б. И.//Химия элементоорганических соединений. Горький: ГГУ, 1977. С. 88.
90. Леонов М. Р., Полозов Б. В., Гладкова Г. В. и др.//Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. С. 2171.
91. Горгораки Е. И., Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г.//Там же. 1973. Т. 46. С. 1541.
92. Бессмертная Л. М., Агафонов И. Л., Фаерман В. И., Каверин Б. С.//Труды по химии и хим. технологии. Горький: ГГУ, 1975. Вып. I. С. 93.
93. Жук Б. В., Домрачев Г. А., Объяедков А. М.//Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. С. 1147.
94. Гайворонский П. Е., Ларин Н. Б.//Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 1035.
95. Дружков О. Н., Зборовская Л. С., Постникова Т. К., Артемов А. Н.//Труды по химии и хим. технологии. Горький: ГГУ, 1974. Вып. 4. С. 143.
96. Лузин А. С., Чужко Р. К., Ревин Ю. Б. и др.//Химия элементоорганических соединений. Горький: Изд-во ГГУ. 1976. С. 87.
97. Дружков О. Н., Юденич С. Г., Додонов В. А.//I Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Тез. докл. М.: Наука, 1979. С. 246.
98. Дружков О. Н., Юренич С. Г., Додонов В. А.//III Всесоюз. совещ. по применению металлоорганических соединений для получения металлических и окисных покрытий. Тез. докл. Горький, 1980. С. 43.
99. Дудоров В. В., Ванчагова В. Н., Умилин В. А. Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1981. С. 18.
100. Домрачев Г. А., Вышинский Н. Н.//Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. С. 583.
101. Нефедов О. М., Дьяченко А. И., Прокофьев А. Р.//Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 1787.
102. Долгопоск Б. А., Орешкин И. А., Тиякова Е. И., Яковлев В. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 1134.
103. Долгопоск Б. А., Тиякова Е. И.//Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982. С. 74.
104. Губин С. П., Шульпин Г. Б. Химия комплексов со связями металл — углерод. Новосибирск: Наука, 1984. 280 с.
105. Tsutsui M., Courtney A.//Adv. Organometal. Chem. 1977. V. 16. P. 241.
106. Slocum D. W., Duraj S., Bencini J. et al.//Fundamental Research Organometal. Chem. Proc. China — Japan — US Trilateral Seminar (Pekin. 1980). N. Y., 1982. P. 901.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном университете