

*На правах рукописи*



ПАНТЕЛЕЕВ  
Сергей Валерьевич

**ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В СИСТЕМАХ  
МЕТАЛЛ-ОКИСЛИТЕЛЬ-ЛИГАНД МЕТОДАМИ  
КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА И КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений  
02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание учёной степени**  
**кандидата химических наук**

Нижний Новгород – 2009

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского”

**Научные руководители:**

доктор химических наук, профессор  
доктор химических наук, доцент

**Масленников Владимир Павлович**  
**Игнатов Станислав Константинович**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор  
доктор химических наук, профессор

**Бодриков Иван Васильевич**  
**Яблоков Вениамин Александрович**

**Ведущая организация:**

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (Нижний Новгород)

Защита состоится “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2009 г. в \_\_\_\_\_ час.

на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при  
Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу:  
603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2009 г.

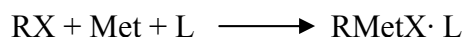
Учёный секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Захарова О.Г.



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Интерес к реакциям непосредственного взаимодействия компактных металлов с органическими и элементоорганическими галогенидами в апротонных средах обусловлен их важнейшим препаративным значением для синтетической органической химии. На сегодняшний день около 80% синтетических органических и металлоорганических соединений получают по схеме, включающей стадию образования реактива Гриньяра или родственных соединений:



Кроме того, реакции прямого окисления металлов в апротонных средах окислителями различного состава и строения служат основой для получения металлоорганических и координационных соединений металлов. Существенными преимуществами данного метода синтеза металлсодержащих соединений являются его одностадийность, возможность получения соединений различного состава и с разными степенями окисления металла в мягких условиях.

Динамические системы металл-окислитель-лиганд являются простейшими молекулярными транзисторами с переключателями типа *n*-донор (лиганд) – проводник/полупроводник (металл) – *p*-акцептор (окислитель) и представляют особый интерес для моделирования процессов молекулярной электроники и спинтроники.

Не менее важным является развитие теории химического взаимодействия в гетерогенных системах твёрдое тело-жидкость. Это становится возможным благодаря накопленному богатому экспериментальному материалу по окислению металлов соединениями различной природы в полярных средах.

В настоящее время предложены вероятные схемы осуществления реакций прямого окисления металлов, получены количественные данные, качественно характеризующие термодинамику и кинетику таких процессов. Установлены состав, строение продуктов и наиболее устойчивых интермедиатов, образующихся в ходе превращений.

Однако, несмотря на достигнутые успехи, в целом механизм реакции окисления металлов органогалогенидами в полярных средах остаётся предметом острых дискуссий.

В связи с вышеизложенным ***целью настоящей работы является развитие фундаментальной теории окислительно-восстановительных реакций, протекающих на границе раздела фаз в системах металл-окислитель-лиганд.***

Поставленная цель потребовала решения ряда частных задач:

- установление количественных соотношений между составом и структурой веществ, принимающих участие в реакциях окислительного растворения металлов и их реакционной способностью;

- полуколичественное описание на основе принципа линейности свободных энергий причины возникновения экстремума на кривой зависимости скорости окисления металлов от донорных чисел использованных растворителей;
- установление природы хемосорбционных взаимодействий реагентов с поверхностью металлического кластера и их влияния на электронное строение адсорбента;
- изучение влияния формы и строения точечных дефектов поверхности магниевых кластеров на электронную структуру дефект-содержащего образования, величину энергетического барьера отрыва атомов Mg от кристаллической решётки и миграции дефектов вдоль кристаллографических плоскостей.

Установление предполагаемого механизма окисления металлов и роли апротонного растворителя в данных системах на уровне электронных эффектов откроет перспективу управления процессом, его оптимизации, подбора условий и реагентов для получения соединений заданного состава и строения с выходом близким к количественному.

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования были выбраны непреходные металлы II и IV групп Периодической системы (Mg, Zn, Cd, Sn). Роль окислителей выполняли металлоорганические хлориды олова, сурьмы, висмута, молибдена, вольфрама, железа и никеля:  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ ,  $\text{Ph}_2\text{SbCl}$ ,  $\text{Ph}_2\text{BiCl}$ ,  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ ,  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WCl}$ ,  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$ ,  $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$ . Для квантовохимического изучения адсорбции реагентов на металлической поверхности при образовании реактива Гриньяра в качестве окислителя использовался бромистый этил. Влияние природы апротонной среды на кинетику окислительного растворения металлов было изучено в присутствии следующих лигандов: *n*-ксилола, ацетонитрила, этилацетата, диэтилового эфира, тетрагидрофурана, диглима, диметилформамида, диметилсульфоксида, пиридина и гексаметапола. Объектами исследования служили также кластеры магния  $\text{Mg}_n$  ( $n = 7-101$ ) и адсорбционные комплексы состава  $\text{Mg}_n\text{-EtBr}$  и  $\text{Mg}_n\text{-L}$  ( $n = 7, 10, 17, 31, 50$ ;  $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{Et}_2\text{O}, \text{ТГФ}, \text{ДМФА}, \text{пиридин}$ ).

**Методы исследования.** Оценку реакционной способности в системах металл-окислитель-лиганд осуществляли в рамках принципа линейности свободных энергий. Исследование строения и свойств адсорбционных комплексов типа кластер-окислитель и кластер-лиганд, а также влияния дефектов поверхности на реакционную способность участников превращений проводили методами квантовой химии. В последнем случае использовалась теория функционала плотности (ТФП) и метод самосогласованного поля в полном активном пространстве (CAS). Для установления состава и строения продуктов, возникающих в ходе исследуемых реакций, применяли различные физико-химические методы, в том числе и методы химического анализа. Скорость окисления металлов контролировали по изменению во времени сопротивления металлического образца.

**Научная новизна и практическая значимость.** В ходе выполнения работы предложено параметрическое выражение, связывающее скорость окисления металлов с физико-химическими и макроскопическими свойствами среды. Полученное уравнение корректно описывает экстремальную зависимость скорости развившегося процесса от донорных характеристик используемых апротонных растворителей. Показана связь эмпирических параметров уравнения с  $\sigma_p$ -константами Гаммета-Тафта. Наиболее существенное влияние на ход реакции оказывают нуклеофильность растворителя, его полярность и эффективный радиус сближения молекул при взаимодействии.

Установлено, что скорость окислительного процесса напрямую определяется полярностью связи элемент-хлор в молекуле окислителя. Это подтверждается обнаруженной линейной зависимостью логарифма константы скорости окисления магния и кадмия окислителями типа  $RMCl$  в ДМФА от электроотрицательности фрагментов  $RM$ . Лимитирующей стадией окислительного процесса, вероятно, является акт, в котором окислитель выступает как электрофильная частица, при этом активированный комплекс является сильнополярным.

Впервые проведён квантовохимический расчёт для  $n$ -донорных молекул растворителей и этилбромида, адсорбированных на больших кластерах магния с чётко выраженной поверхностью. Установлено, что адсорбированные молекулы лигандов создают дополнительную поверхностную неоднородность в виде избыточной электронной плотности на атомах, окружающих координированную молекулу. При этом обнаружено, что относительные скорости окисления магния этилбромидом в апротонных средах линейно зависят от величины малликеновского заряда на атомах, непосредственно связанных с центром координации органической молекулы. Это позволяет считать, что скорость-определяющей стадией окисления магния этилбромидом в апротонных растворителях является поверхностная реакция, протекающая с максимальной скоростью вблизи центров с наибольшей электронной плотностью. В рамках теории функционала плотности установлено, что работа выхода электрона из металла уменьшается с ростом нуклеофильной способности адсорбированных на поверхности  $n$ -донорных частиц.

Влияние дефектов поверхности магния сводится преимущественно к поляризации металлических связей  $Mg-Mg$  и, как следствие, к облегчению отрыва атома магния от кристаллической решётки. Кроме того, как показывают результаты расчёта, дефекты способны существенно уменьшить (до 0.3 эВ) работу выхода электрона из металла.

Результаты, полученные в рамках корреляционного анализа, подтверждены экспериментальными данными, полученными при исследовании кинетики в системах  $Cd-Ph_2BiCl-L$  и  $Mg-Cr(PPh_3)NiCl-L$  ( $L$ -апротонный растворитель).

**Основные положения, выносимые на защиту.**

- параметрическая зависимость относительных скоростей окисления магния, цинка, кадмия и олова элементоорганическими хлоридами состава  $RMCl$  ( $RM=Cp(CO)_3Mo$ ,  $Cp(CO)_3W$ ,  $Cp(PPh_3)Ni$ ,  $Ph_2Sb$ ,  $Ph_2Bi$ ) в апротонных средах от физико-химических и электронных свойств реагентов;
- линейная связь логарифма константы скорости окисления магния элементоорганическими хлоридами  $RMCl$  с  $\sigma_p$ -константами Гаммета-Тафта заместителей  $RM$  в молекулах окислителей;
- линейное снижение работы выхода электрона из магния с ростом донорных чисел Гутмана молекул апротонных растворителей, адсорбированных на его поверхности;
- линейная связь логарифма скорости окисления магния этилбромидом с плотностью заряда, создаваемого адсорбированными молекулами  $n$ -донорных растворителей на атомах ближайшего окружения по отношению к центру адсорбции;
- участие дефектов поверхности магния в элементарном акте реакции Гриньяра, связанном с отрывом атома  $Mg$  от кристаллической решётки.

**Апробация работы и публикации.** Результаты работы были изложены на трёх конференциях Молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2004, 2006, 2007 гг.) и на Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (сентябрь 2008 г.). По материалам диссертации опубликовано 6 статей, 4 тезиса докладов и одна статья направлена в печать (Пантелеев С.В., Игнатов С.К., Масленников С.В., Разуваев А.Г. Влияние строения и свойств дефектов поверхности магния на его реакционную способность в реакциях Гриньяра: квантовохимическое исследование // Известия АН. Серия Химическая. 2009). Результаты работы обсуждались также на семинаре Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева (Н. Новгород, 2008 г.).

**Объём и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальных и теоретических результатов, обсуждения, экспериментальной части, заключения, выводов и списка цитируемой литературы из 122 наименований. Работа изложена на 104 страницах машинописного текста, включает 9 таблиц и 34 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

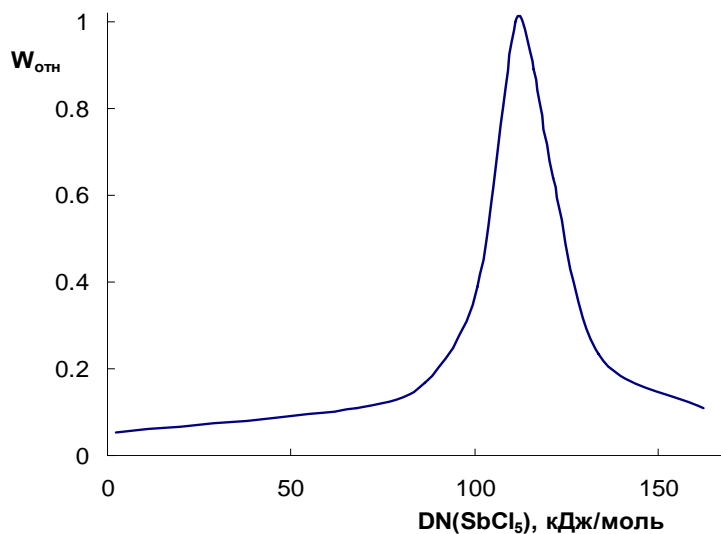
### Литературный обзор

В литературном обзоре (глава I) проводится анализ теоретических и экспериментальных работ, посвящённых взаимодействию металлов с органическими окислителями. Данная часть диссертации составлена таким образом, что прослеживается основная хронология изучения реакций образования реактива Гриньяра и соединений родственного строения. Состояние химии в этой области свидетельствует о наличии пробелов в понимании механизма реакции и оценки лимитирующей стадии изучаемых процессов.

### Результаты и обсуждения

#### 1. Влияние природы растворителя на скорость окисления металлов в апротонных средах

Ранее<sup>1</sup> было экспериментально установлено, что на зависимости относительных скоростей окисления металлов от донорных чисел использованных лигандов наблюдается экстремум (рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость относительной скорости окисления металлов ( $W_{отн}$ ) элементоорганическими соединениями от донорных чисел  $DN(SbCl_5)$  используемых растворителей

На характер этой зависимости оказывает влияние большое число факторов. Установлено, что хорошая корреляция экспериментально регистрируемой скорости процесса с физико-химическими и структурными свойствами среды, может быть представлена в виде:

$$\lg W = A_0 (a + bB + cZ + d\delta^2 + e\sigma) \quad (1)$$

<sup>1</sup> Масленников С.В. Окисление металлов органическими соединениями в апротонных растворителях: Дисс. докт. хим. наук. Нижегородский гос. университет. Нижний Новгород. 2005. 201 с.

$B$  – нуклеофильность молекул растворителя по Коппелю-Пальму, выраженная в  $\text{см}^{-1}$ . Этот параметр отражает способность частиц к координационным взаимодействиям, причём не только с молекулами окислителя, но и с поверхностью металла, являющейся полицентрическим акцептором.

$Z$  – величина, учитывающая неспецифические взаимодействия в системе и выражающаяся в виде:

$$Z = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \quad (2),$$

где  $n$  – показатель преломления среды в стандартных условиях,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость.

$\delta^2$  – квадрат параметра растворимости Гильдебранда, Дж/м<sup>3</sup>.

$\sigma$  – радиус Ван-дер-Ваальса для свободной молекулы лиганда, Å.

Следует отметить, что включение в общее уравнение каждого из параметров повышает коэффициент корреляции, что свидетельствует о непосредственной связи скорости окисления металла с этими свойствами.

В цикле работ<sup>1</sup>, где были изучены кинетические особенности реакций металлов с окислителями типа  $\text{RMCl}$  ( $\text{RM} = \text{Cr}(\text{CO})_3\text{Mo}$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{W}$ ,  $\text{Ph}_2\text{Sb}$  и  $\text{Ph}_2\text{Bi}$ ) в апротонных средах, установлены зависимости относительных скоростей этих процессов от донорных чисел использованных растворителей. Соответствующие данные приведены в табл. 1.

**Таблица 1**

Относительные скорости окисления металлов в зависимости от донорных чисел использованных растворителей при  $C_{\text{ок}}^0$  0.2 моль/л и  $T$  293 К

№	Растворитель	Реакционная система								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	<i>n</i> -ксилол	0.05	0.00	0.02						
2	диоксан		0.03	0.09	0.11			0.02	0.01	
3	этилацетат	0.25	0.10				0.08			0.09
4	диэтиловый эфир			0.12	0.16					
5	ТГФ	0.59	0.18	0.18	0.46	0.46	0.15			0.13
6	диглим		0.34	0.41	0.54	0.49	0.31	0.15	0.12	
7	ДМФА	1.00	0.61	0.54	1.00	1.00	0.60	1.00	1.00	0.33
8	ДМСО	0.43	1.00	1.00	0.72	0.83	1.00	0.74	0.79	0.89
9	пиридин	0.36	0.37	0.40	0.02		0.41	0.65	0.66	1.00
10	ГМФТА	0.16	0.12	0.18	0.09	0.10	0.20	0.04	0.07	0.06

**Примечание.** I – Mg,  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{WCl}$ ; II – Mg,  $\text{Ph}_2\text{SbCl}$ ; III – Mg,  $\text{Ph}_2\text{BiCl}$ ; IV – Zn,  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ ; V – Zn,  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{WCl}$ ; VI – Zn,  $\text{Ph}_2\text{SbCl}$ ; VII – Cd,  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ ; VIII – Cd,  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{WCl}$ ; IX – Sn,  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MoCl}$



Предложенное уравнение (1) достаточно корректно описывает профиль этой зависимости.

Расчёты относительных скоростей окисления металлов были проведены по уравнению (1) для систем, в которых в качестве субстратов были выбраны магний, цинк, кадмий и олово, а окислителями служили  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ ,  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WCl}$ ,  $\text{Ph}_2\text{SbCl}$  и  $\text{Ph}_2\text{BiCl}$ . Символ Ох относится к окислителю, М – к металлу (см. табл. 2).

**Таблица 2**

Значения коэффициентов в уравнении (1) для различных окислительно – восстановительных систем ( $C_{\text{Ox}}^0$  0.2 моль/л, T 293 K)

М	Ох	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WCl}$	$\text{Ph}_2\text{SbCl}$	$\text{Ph}_2\text{BiCl}$	$\text{CpP}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$
	Mg	<i>a</i>		1.003	2.001	0.277
<i>b</i>			0.013	0.027	0.003	<b>0.078</b>
<i>c</i>			-13.836	-29.438	-3.408	<b>-85.743</b>
<i>d</i>			26.740	54.294	6.283	<b>140.767</b>
<i>e</i>			0.021	0.043	0.005	<b>0.127</b>
Zn	<i>a</i>	1.000	0.973	2.002		
	<i>b</i>	0.013	0.011	0.026		
	<i>c</i>	-14.613	-12.313	-29.056		
	<i>d</i>	26.973	22.748	53.583		
	<i>e</i>	0.022	0.018	0.043		
Cd	<i>a</i>	1.000	0.981		<b>0.281</b>	
	<i>b</i>	0.013	0.012		<b>0.003</b>	
	<i>c</i>	-13.867	-13.625		<b>-3.408</b>	
	<i>d</i>	25.527	25.085		<b>6.283</b>	
	<i>e</i>	0.020	0.020		<b>0.005</b>	
Sn	<i>a</i>	1.000				
	<i>b</i>	0.015				
	<i>c</i>	-16.040				
	<i>d</i>	29.615				
	<i>e</i>	0.024				

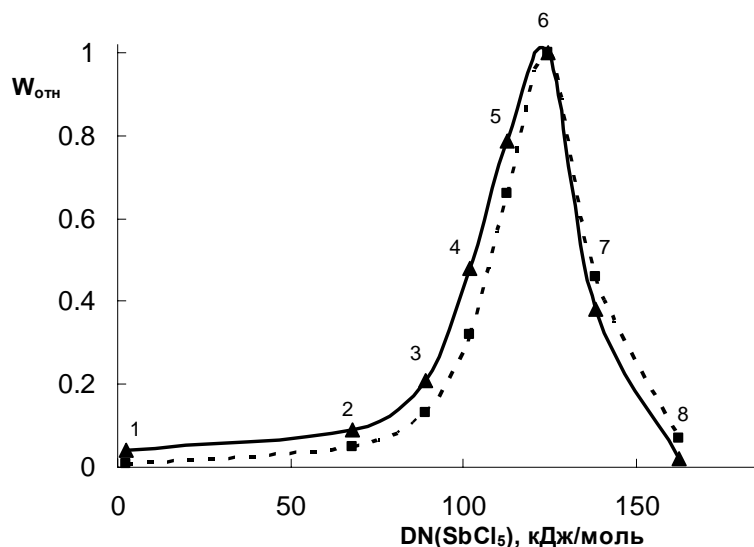
Результаты, представленные в табл. 2, получены посредством решения систем линейных уравнений (1), в которых неизвестными являлись как коэффициенты *a*, *b*, *c*, *d* и *e*, так и параметр  $A_0$ . Найденные при этом значения коэффициентов для  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$  были нормированы по параметру *a*. При этом полином в выражении (1) для окисляемых металлов практически не различался. Коэффициенты *a*, *b*, *c*, *d* и *e* для других окислителей рассчитывались аналогично. Что касается параметра  $A_0$ , то эта величина определяется только природой окисляемого металла и поэтому для всех использованных окислителей будет одна и та же:  $A_0(\text{Mg}) = 39.99$ ;  $A_0(\text{Zn}) = 49.48$ ;  $A_0(\text{Cd}) = 48.46$ ;  $A_0(\text{Sn}) = 45.44$ .

Уравнение (1) воспроизводит профиль экспериментально наблюдаемой зависимости  $W = f(\text{DN}(\text{SbCl}_5))$  для систем I-IX (см. табл. 1). Кроме того, с его помощью можно выби-

рять среду, для которой скорость реакции в системе металл–окислитель–лиганд будет максимальной. Это имеет важное значение для эффективного контроля за ходом процесса. Например, для системы Cd – Ph<sub>2</sub>BiCl – донорный растворитель коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и  $e$  были рассчитаны с использованием уравнения (1). Ниже представлены результаты расчёта с применением этих параметров для зависимости относительных скоростей окисления кадмия хлоридом дифенилвисмута от донорных чисел использованных растворителей ( $C_{OX}^0$  0.4 моль/л и T 293K).

Растворитель:	<i>n</i> -ксилол	этилацетат	ТГФ	диглим	ДМФА	ДМСО	пиридин	ГМФТА
$W_{отн}$ :	0.01	0.05	0.13	0.32	0.66	1.00	0.46	0.12

Полученные результаты были проверены экспериментальным путём. Для этого изучалась кинетика окисления кадмия хлоридом дифенилвисмута в полярных средах. Установлено, что зависимость скорости окисления компактного кадмия дифенилвисмутхлоридом от донорных чисел использованных растворителей имеет экстремальный характер (рис. 2). На этом же рисунке представлен профиль рассчитанной по уравнению (1) зависимости  $W_{отн}$  от  $DN(SbCl_5)$ .

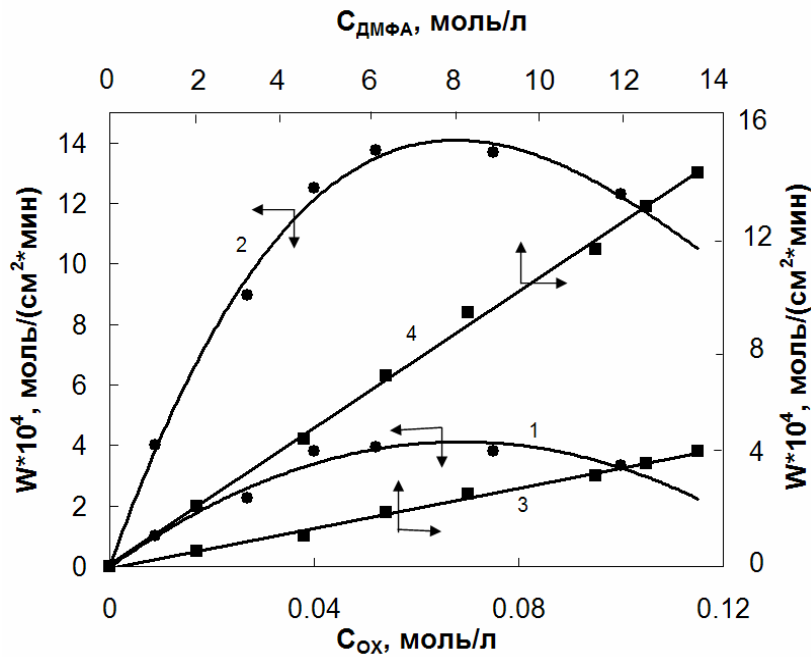


**Рис. 2.** Зависимость относительных скоростей окисления кадмия хлоридом дифенилвисмута от донорных чисел использованных растворителей, ■—расчёт; ▲—эксперимент; 1-*n*-ксилол, 2-этилацетат, 3-ТГФ, 4-диглим, 5-ДМФА, 6-ДМСО, 7-пиридин, 8-ГМФТА T 293K,  $C_{OX}^0$  0.4 моль/л

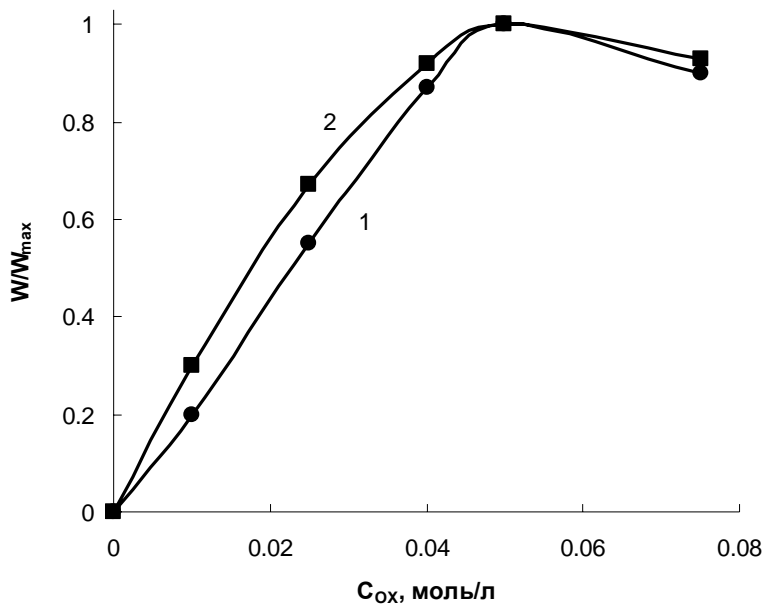
Общий коэффициент корреляции экспериментальных и рассчитанных значений для данной системы составляет 0.986.

Характер кинетических кривых окисления кадмия хлоридом дифенилвисмута в системе ДМФА–*n*-ксилол (рис. 3, 4) свидетельствует о том, что взаимодействие кадмия с хлоридом дифенилвисмута может быть описано схемой Лэнгмюра-Хиншельвуда, предпола-

гающей адсорбцию реагентов на одинаковых по природе активных центрах поверхности металла.



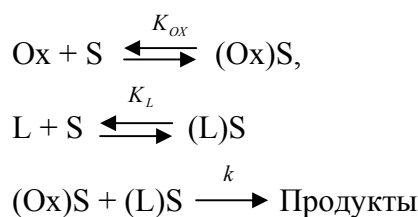
**Рис. 3.** Зависимость скорости окисления кадмия хлоридом дифенилвисмута в смеси ДМФА–*n*-ксилол от концентрации окислителя (1, 3;  $C_{DMFA}^0$  12.93 моль/л) и лиганда (2,4;  $C_{OX}^0$  0.04 моль/л)  
Т, К: 1,3 - 283; 2,4 - 303



**Рис. 4.** Зависимость относительной скорости окисления кадмия хлоридом дифенилвисмута в смеси ДМФА–*n*-ксилол от концентрации окислителя при 293 К. 1 –  $C_{DMFA}$  12.93 моль/л; 2 –  $C_{DMFA}$  8 моль/л.

Здесь и далее на кривых зависимости скорости реакции от концентрации реагентов приводится их начальная концентрация. Её изменение в ходе процесса составляет не более 5%.

Таким образом, схему изученной реакции можно представить следующими уравнениями.



В этом случае выражение для скорости процесса принимает вид:

$$W = k \frac{K_{ox} C_{ox} K_L C_L}{(1 + K_{ox} C_{ox} + K_L C_L)^2} \quad (3)$$

Здесь  $C_{ox}$  – концентрация окислителя,  $C_L$  – концентрация лиганда,  $K_{ox}$  и  $K_L$  – эффективные константы равновесия адсорбции окислителя и лиганда соответственно,  $k = k' S_0^2$ , где  $k$  – эффективная константа скорости, а  $S_0$  – число активных центров адсорбции металла на единицу площади его поверхности.

Линеаризация уравнения (3) в координатах  $\sqrt{C_{ox}/W}$  -  $C_{ox}$  при  $C_L = \text{const}$  и  $\sqrt{C_L/W}$  -  $C_L$  при  $C_{ox} = \text{const}$  с последующим совместным решением полученных уравнений позволяет рассчитать эффективные константы равновесия адсорбции реагентов и константу скорости реакции. Из температурных зависимостей этих величин вычислены эффективные энтальпии и энтропии адсорбции окислителя и лиганда, а также энергия активации реакции (таблица 3).

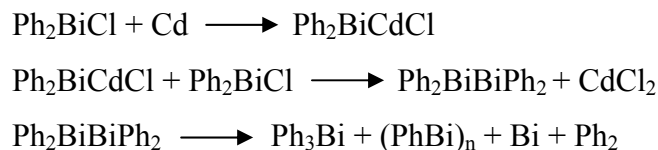
**Таблица 3**

Эффективные константы равновесия, энтальпии и энтропии адсорбции, константы скорости и энергия активации окисления кадмия хлоридом дифенилвисмута в смеси ДМФА – *n*-ксилол

T, K	$K_{ox}$	$K_L \cdot 10^2$	$k \cdot 10^3$ , моль/(см <sup>2</sup> ·мин)
283	16.2	1.93	6.2
293	14.1	1.75	12.8
303	12.0	1.11	41.2

**Примечание.**  $-\Delta H_{ox}$  10.8±0.7 кДж/моль,  $-\Delta S_{ox}$  3.6±0.3 Дж/(моль·К),  
 $-\Delta H_L$  19.4±1.8 кДж/моль,  $-\Delta S_L$  101.5±9.5 Дж/(моль·К),  $E_a$  67±5 кДж/моль

Исходя из данных анализа продуктов реакции и кинетических закономерностей процесса, схему окисления кадмия хлоридом дифенилвисмута можно представить в виде:



## 2. Корреляция реакционной способности элементоорганических хлоридов в реакции окисления металлов в апротонных средах

При обработке результатов, представленных в работе<sup>1</sup>, установлено, что существует линейная связь логарифма константы скорости окисления магния и кадмия в ДМФА окислителями типа  $\text{RMCl}$  ( $\text{RM} = \text{Cr}(\text{CO})_3\text{Mo}$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{W}$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}$ ,  $\text{Ph}_2\text{Bi}$ ) и полярностью связей  $\text{M}-\text{Cl}$ . Последняя оценивалась в<sup>2</sup> по величине химических сдвигов  $\delta(^{19}\text{F})$  в спектрах ЯМР соединений  $\text{RM}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$ -(*пара*) (**I**) по отношению к  $\text{PhF}$ , используемом в качестве стандарта.

Зависимости  $\lg k$  (в моль/(см<sup>2</sup>·мин)) от  $\delta(^{19}\text{F})$  при окислении магния и кадмия описываются уравнениями (4) и (5) соответственно:

$$\lg k = -1.86 - 0.54 \delta(^{19}\text{F}) \quad r \ 0.992, \quad (4)$$

$$\lg k = -2.38 - 0.46 \delta(^{19}\text{F}) \quad r \ 0.979, \quad (5)$$

Можно полагать, что подобные соотношения будут выполняться и для других систем.

Установлено, что коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и  $e$  в уравнении (1) коррелируют со сдвигами ЯМР сигнала, измеряемого на ядрах  $^{19}\text{F}$  для соединений ряда (**I**). Это означает, что данные параметры являются функциями полярности связи  $\text{M}-\text{Cl}$  в молекулах окислителей. Причём природа лиганда и окисляемого металла не влияет на величины  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и  $e$ . Их зависимость от химических сдвигов на ядрах атомов  $^{19}\text{F}$  в соединениях (**I**) при различных группах  $\text{RM}$  можно представить системой уравнений (6):

$$\lg \Pi_{\text{ox}, i} = \alpha_i \delta(^{19}\text{F}) + \beta_i, \quad (6)$$

где  $\Pi_{\text{ox}, i}$  – коэффициент перед  $i$ -ым свойством растворителя в уравнении (1);  $\delta(^{19}\text{F})$  – сдвиг сигнала ЯМР в соединении (**I**) по отношению к  $\text{PhF}$ ;  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  – коэффициенты регрессии.

По результатам расчётов определены значения  $\alpha_i$  и  $\beta_i$ :

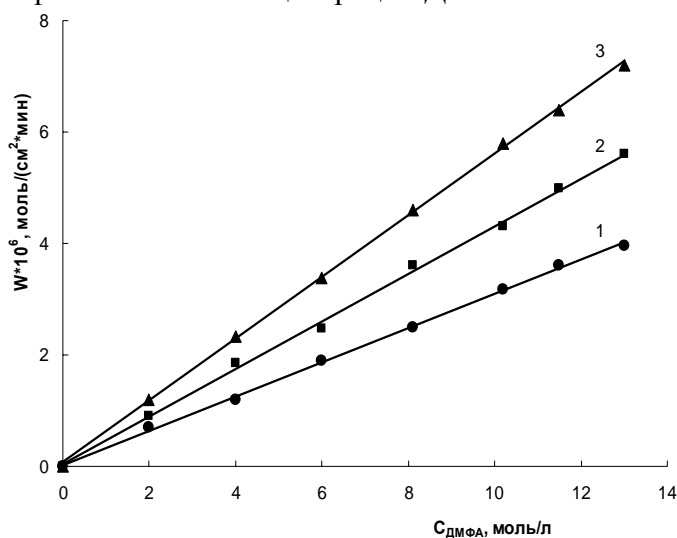
<sup>2</sup> Peregudov A.S., Kravtsov D.N. Electronegativity and chemical hardness of organoelement group // Appl. Organometal. Chem. 2001. Vol.15. №3. P.23 – 28.

Коэффициенты:	$a$	$b$	$c$	$d$	$e$
Значения $\alpha$ :	0.19	0.20	0.20	0.19	0.20
Значения $\beta$ :	-0.32	-2.20	0.84	1.11	-1.99

Система уравнений (6) позволяет вычислять параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и  $e$  в уравнении (1) для органогалогенидов  $RMCl$ , химический сдвиг группировки  $RM$  в которых определён непосредственно из ЯМР-спектров или рассчитан. Таким образом, эта связь обеспечивает переход от уравнений (4-5) к параметрической зависимости (1). В частности был проведён расчёт относительных скоростей для окислительно-восстановительной системы  $Mg + Cr(PPh_3)NiCl + \text{лиганд}$ . При этом параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и  $e$ , количественно характеризующие окислительную способность хлорида  $\eta^5$ -циклопентадиенилтри(фенил)фосфинникеля в реакции травления магния, были вычислены по уравнению (6). Величина химического сдвига  $\delta(^{19}F)$  для соединения состава  $Cr(PPh_3)Ni-C\equiv C-Ph-F(\text{para})$  оценивалась по экстраполяции из уравнения (4). Так как в качестве окисляемого субстрата выступает магний, то в уравнении (1)  $A_0 = 39.99$ .

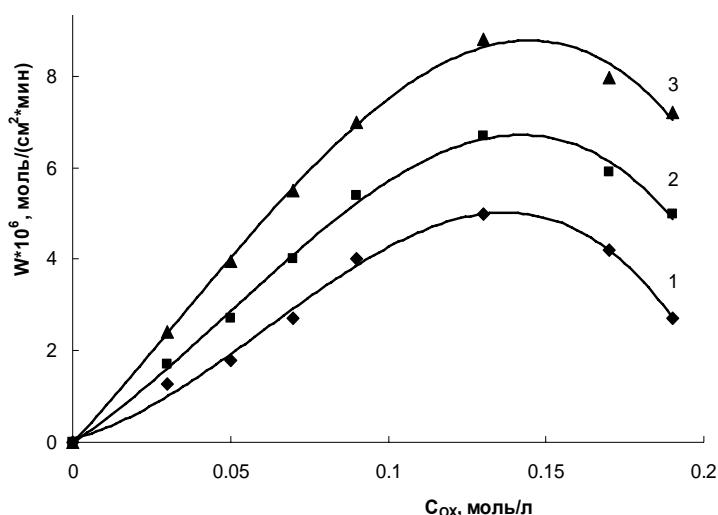
Для подтверждения надёжности корреляционных уравнений, с помощью которых можно оценивать реакцию способность систем металл-окислитель-лиганд, а также для более глубокого понимания механизма окислительного растворения субстрата, экспериментально была изучена кинетика взаимодействия магния с хлоридом циклопентадиенилтри(фенил)фосфинникеля.

Зависимость скорости окисления магния хлоридом циклопентадиенилтри(фенил)фосфинникеля от концентрации ДМФА близка к линейной (рис. 5).



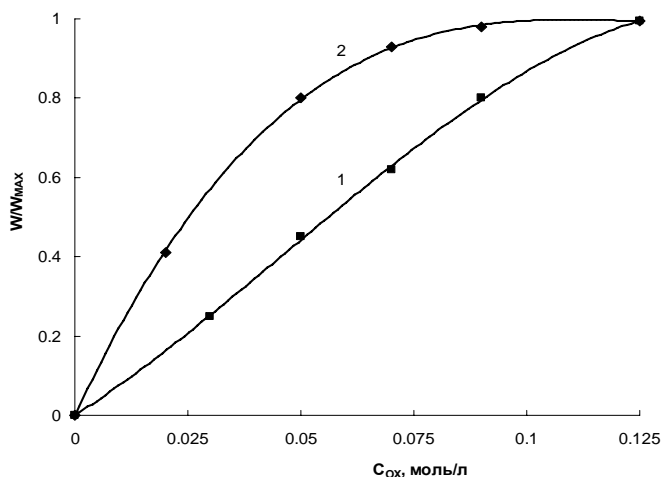
**Рис. 5.** Зависимость скорости окисления магния хлоридом циклопентадиенилтри(фенил)фосфинникеля от концентрации лиганда ( $C_{OX}^0$  0.09 моль/л), инертный растворитель – *n*-ксилол.  
1 – 343 К; 2 – 353 К; 3 – 363 К.

Если же при постоянной концентрации лиганда изменяется концентрация окислителя, то кинетические кривые имеют вид, характерный для случая, когда адсорбция реагентов происходит на одинаковых по природе активных центрах твёрдой поверхности (рис. 6).



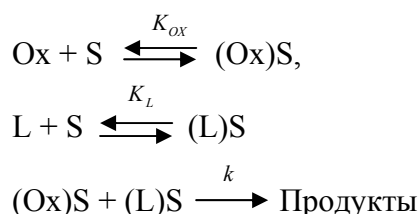
**Рис. 6.** Окисление магния хлоридом циклопентадиенилтри(фенил)фосфинникеля в N,N-диметилформамиде при различных концентрациях окислителя.  $C_{\text{ДМФА}}^0$  12.93 моль/л.  
1–343 К; 2–353 К; 3–363 К

Кроме того, две кинетические кривые в координатах  $W_i/W_{\text{MAX}} = f(C_{\text{Ox}})$  при различных концентрациях лиганда не совпадают (рис. 7).



**Рис. 7.** Скорость окисления магния хлоридом циклопентадиенилтри(фенил)фосфинникеля как функция концентрации окислителя. T 363 К.  
 $C_{\text{ДМФА}}$ , моль/л: 1 – 12.93, 2 – 8.0. Инертный растворитель – *n*-кислол.

Это означает, что изучаемый процесс может быть описан схемой Лэнгмюра-Хиншельвуда:



В этом случае выражение для скорости процесса описывается уравнением (3).

Обработка экспериментальных данных в координатах  $\sqrt{C_{\text{Ox}}/W} - f(C_{\text{Ox}})$  при  $C_L = \text{const}$  и  $\sqrt{C_L/W} - f(C_L)$  при  $C_{\text{Ox}} = \text{const}$  с последующим решением полученных уравнений позволяет рассчитать эффективные константы скорости процесса и константы равновесия адсорбции окислителя и лиганда на поверхности магния. Из температурной зависимости

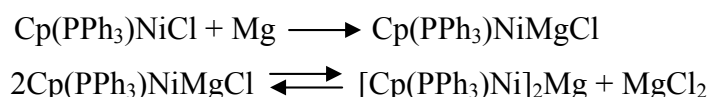
этих величин были определены эффективные энтальпии и энтропии адсорбции реагентов и энергия активации реакции (табл. 4).

Таблица 4

Эффективные константы скорости, энергия активации окисления магния хлоридом циклопентадиенилтри(фенил)фосфинникеля. Константы равновесия адсорбции реагентов на поверхности металла, энтальпия и энтропия этих процессов

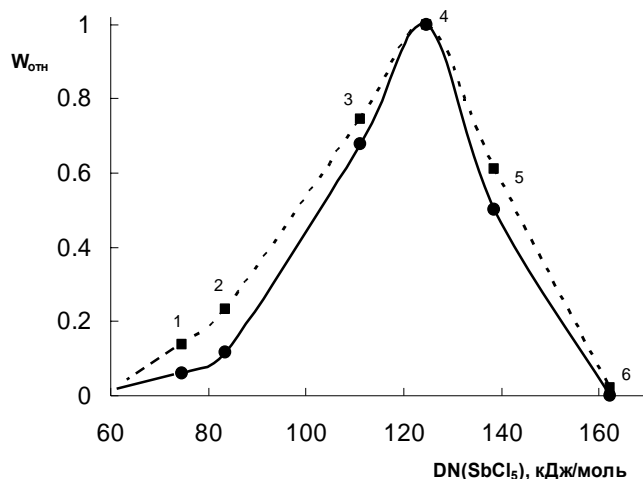
T, К	$K_{OX}$	$-\Delta H_{OX}$ , кДж/моль	$-\Delta S_{OX}$ , Дж/(моль·К)	$K_L \cdot 10^3$	$-\Delta H_L$ , кДж/моль	$-\Delta S_L$ , Дж/(моль·К)	$k \cdot 10^3$ , моль/(см <sup>2</sup> ·мин)	$E_a$ , кДж/моль
343	7.85			4.86			3.15	
353	5.01	44.0±4.0	132±5	3.57	30.4±3.0	128.8±9.0	7.24	80±3
363	3.18			2.49			14.93	

Стехиометрия процесса указывает, что на первой стадии реакции происходит образование  $Cp(PPh_3)NiMgCl$ , который может находиться в равновесии с симметричным металлоорганическим производным:



Величина константы скорости окисления магния хлоридом циклопентадиенилтри(фенил)фосфинникеля в ДМФА при 293 К, полученная на основе экспериментальных данных, составляет  $2.20 \cdot 10^{-5}$  моль/(см<sup>2</sup>·мин). Константа скорости окисления металла раствором  $Cp(PPh_3)NiCl$  в ДМФА рассчитана по уравнению (4). Поскольку  $\delta(^{19}F, Cp(PPh_3)Ni) = 5.47$ , вычисленное значение константы скорости реакции  $1.51 \cdot 10^{-5}$  моль/(см<sup>2</sup>·мин).

На рис. 8 представлены рассчитанная и полученная на основе кинетических измерений зависимости относительных скоростей окисления магния хлоридом циклопентадиенилтри(фенил)фосфинникеля.



**Рис. 8.** Зависимость относительных скоростей окисления магния хлоридом циклопентадиенилтри(фенил)фосфинникеля от донорных чисел использованных растворителей 1-Et<sub>2</sub>O, 2-ТГФ, 3-ДМФА, 4-ДМСО, 5-пиридин, 6-ГМФА (T 293 К,  $C_{OX}^0$  0.09 моль/л)

Пунктирная линия – расчёт, сплошная – экспериментальные данные.  $R$  0.989



В ходе выполнения работы было установлено, что  $\delta(^{19}\text{F})$  в соединении типа (I) линейно связан с  $\sigma_n$  константами Гаммета:

$$\delta(^{19}\text{F}) = -22.40 \sigma_n + 0.09, \quad r = 0.983 \quad (7)$$

По уравнению (7) определены  $\sigma_n$ -константы Гаммета для заместителей ряда (I):

$\sigma_n$ (Ph <sub>2</sub> Bi)	0.06
$\sigma_n$ (Cp(CO) <sub>3</sub> Mo)	-0.08
$\sigma_n$ (Cp(CO) <sub>3</sub> W)	-0.07
$\sigma_n$ (Cp(CO) <sub>2</sub> Fe)	-0.14
$\sigma_n$ (Ph <sub>3</sub> Sn)	0.15
$\sigma_n$ (Cp(PPh <sub>3</sub> )Ni)	-0.24

### 3. Квантовохимический расчёт влияния адсорбции молекул растворителя и окислителя на поверхности магния на его электронную структуру и реакционную способность в реакциях образования реактива Гриньяра

Чтобы проверить предположение, согласно которому одной из причин экстремальной зависимости скорости окисления магния и других металлов от донорной способности использованных растворителей является активация металлической поверхности, а также качественно установить механизм их адсорбции, электронного переноса с металла на окислитель и отрыв атома от субстрата, был проведён квантовохимический расчёт этих процессов для молекул ацетонитрила, диэтилового эфира, тетрагидрофурана, диметилформамида и пиридина. Результаты расчёта позволяют установить вероятный механизм ключевых элементарных актов в данных системах: электронного переноса с металла на адсорбированную молекулу окислителя и отрыва атома металла от окисляемого субстрата.

Для расчета энергий и электронных параметров использовалась теория функционала плотности (ТФП, ВЗРW91/6-31G(d)). Выбор функционала ВЗРW91 и базиса обусловлен их успешной апробацией при изучении стабильных структур магниевых кластеров<sup>3, 4</sup> и согласием с экспериментальными данными, в частности масс-спектрометрией.

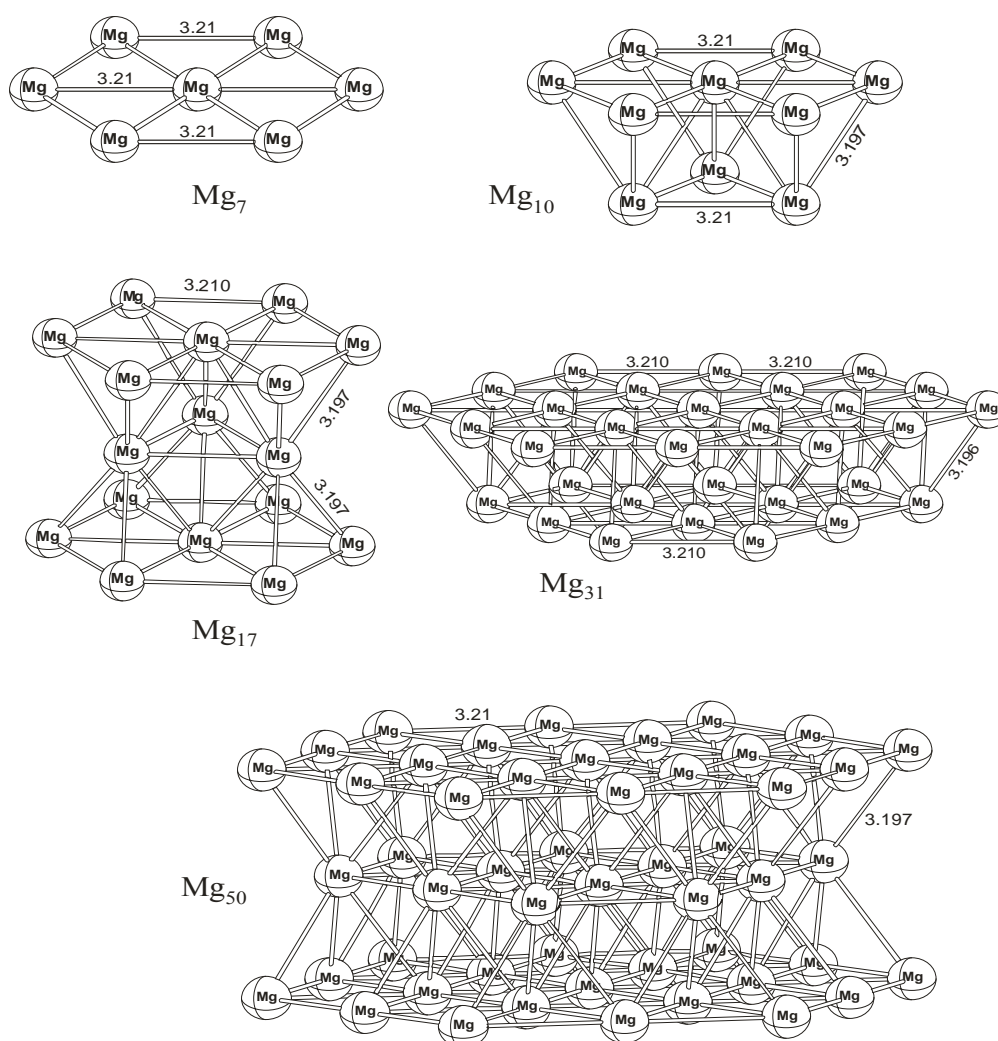
Расчёты проводились с помощью программы GAUSSIAN 03. Для интерпретации результатов квантово-химического расчета и выбора начальной геометрии адсорбционных

<sup>3</sup> Solov'ev I.A., Solov'ev A.V., Greiner W. Optical response of small magnesium clusters // J. Phys. B: Mol. Opt. Phys. 2004. Vol.37. №2. P.137-145.

<sup>4</sup> Lyalin A., Solov'ev I.A., Solov'ev A.V., Greiner W. Evolution of the electronic and ionic structure of Mg clusters with increase in cluster size // Physical Review A. 2003. Vol.67. №1. P.84-97.

комплексов использовалась оригинальная программа MOLTRAN<sup>5</sup>, а также специализированное программное обеспечение.

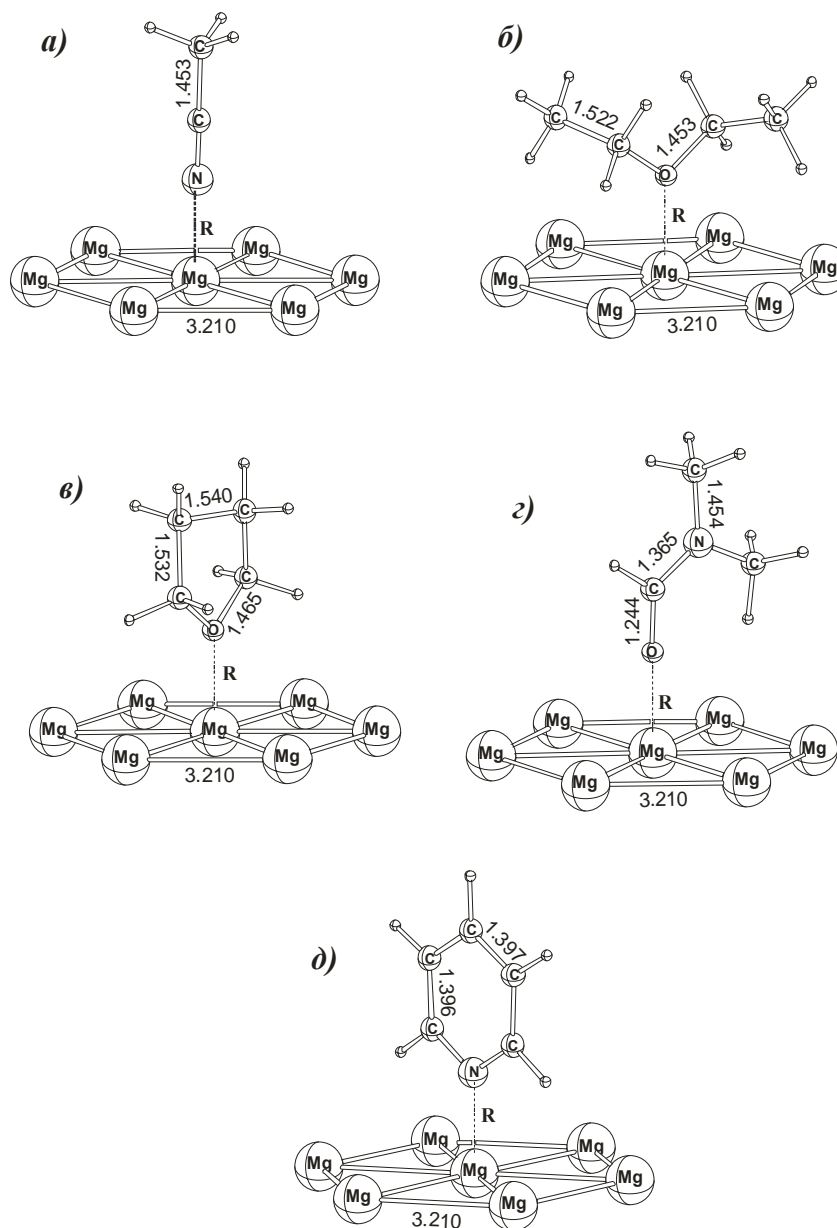
При описании поверхности металла принималось приближение молекулярного кластера. Кластеры представляли собой фрагменты идеального кристалла магния (пространственная группа  $P\frac{6_3}{m}mc$ , параметры решетки  $a = b = 3.21\text{\AA}$ ;  $c = 5.21\text{\AA}$ ), соответствующие различным кристаллографическим плоскостям. Положения всех атомов кластера в ходе расчета оставались фиксированными и соответствовали положениям атомов в идеальном кристалле. Число атомов в кластере  $n$  варьировалось в широких пределах и составляло 7, 10, 17, 31, 46, 50, 52, 74, 83, 101. Кластеры  $Mg_7$ ,  $Mg_{10}$ ,  $Mg_{17}$ ,  $Mg_{31}$ ,  $Mg_{50}$  (рис. 9) имели сходную структуру и использовались в качестве модели адсорбционного центра.



**Рис. 9.** Геометрия кластеров  $Mg_n$ , использованных для моделирования комплексов  $Mg_n-L$

<sup>5</sup> Игнатов С.К. Moltran – программа для визуализации молекулярных данных и расчета термодинамических параметров. ННГУ, 2005, <http://ichem.unn.ru/Moltran>

Структура адсорбционных комплексов  $Mg_n-L$  ( $L$  – молекула апротонного растворителя) соответствовала координации атомов О или N адсорбата на центральном атоме поверхностного слоя кластера (рис.10; показана только центральная часть кластера). Расстояние  $R$  варьировалось от 2 до 6 Å (в случае пиридина - до 15 Å).



**Рис. 10.** Геометрия адсорбционных комплексов кластеров  $Mg_n$  с молекулами апротонных диполярных растворителей: *a* – ацетонитрилом; *б* - диэтиловым эфиром; *в* – ТГФ; *г* – ДМФА; *д* – пиридином. Для наглядности у кластера изображены только центральный атом, на который координирована молекула и первая координационная сфера поверхности. Длины связей – в Å;  $R$  – варьируемый параметр ( $R = 2 - 6$  Å)

Адекватный вид потенциальных кривых для системы  $Mg_n-L$ , характеризующихся корректными асимптотиками при стремлении к нулевому уровню энергии с ростом длины связи адсорбент-адсорбат, малая ширина запрещённой зоны (порядка 0.4 эВ) и линейная

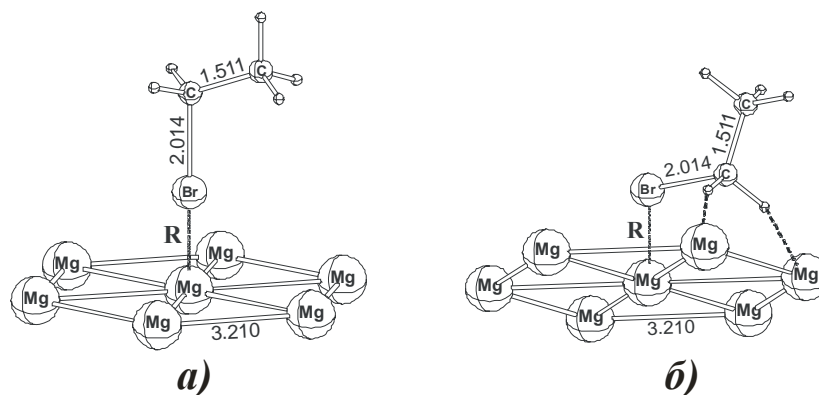
связь энергии атомизации кластера с его размером позволяет заключить, что кластеры Mg<sub>50</sub>-L являются наиболее адекватной моделью адсорбционного комплекса на поверхности магния среди рассмотренных. Можно ожидать, что изменение полной энергии при образовании этих комплексов в точке минимума ППЭ даёт наилучшую оценку энергии адсорбции. Результаты расчёта энергии адсорбции, полученной для кластеров Mg<sub>50</sub>-L, представлены в Таблице 5.

**Таблица 5**  
Равновесные расстояния и энергия образования комплексов Mg<sub>50</sub>-L

Адсорбируемая молекула L	Равновесное расстояние R, Å	Полная энергия $E_{tot}$ комплекса, а. е.	Энергия адсорбции $-\Delta E$ , кДж/моль
ацетонитрил	2.25	-10135.0919341	28
диэтиловый эфир	2.50	-10235.9353663	18
ТГФ	2.25	-10234.7359401	42
ДМФА	2.25	-10250.7778949	42
пиридин	2.25	-10250.5533219	31
бромистый этил <sup>a</sup>	3.00	-12653.1852387	59
бромистый этил <sup>b</sup>	3.00	-12653.1795251	44

<sup>a</sup> – вертикальная атака; <sup>b</sup> – боковая атака

Индексы (а) и (б) относятся к различной ориентации адсорбированной молекулы этилбромида на поверхности (рис. 11):



**Рис. 11.** Вертикальная (а) и боковая (б) атаки поверхности кластера молекулой этилбромида. Приведённые значения отвечают межатомным расстояниям в комплексах (Å). Для наглядности у кластера изображены только центральный атом, на который координирована молекула и первая координационная сфера поверхности ( $R = 2 - 6 \text{ Å}$ )

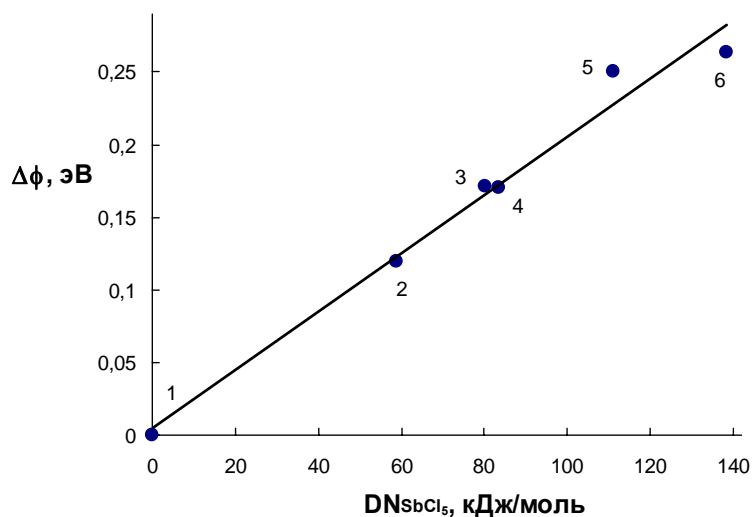
Экспериментальная оценка эффективных энтальпий адсорбции молекул апротонных полярных растворителей  $\Delta H_L$  на магниевой поверхности проводилась для систем, включающих в качестве растворителя ДМФА и ТГФ<sup>1</sup>. В случае, когда окисление магния осуществлялось в среде ДМФА, кажущаяся энтальпия адсорбции ДМФА на поверхности маг-

ния  $-\Delta H_{\text{ДМФА}}$  находилась в интервале 32-39 кДж/моль. Рассчитанное значение  $-\Delta E_{\text{ДМФА}}$ , приведённое в табл. 5, составляет 43 кДж/моль. При окислении магния в ТГФ, экспериментально оцененная<sup>1</sup> и теоретически рассчитанная (табл. 5) величины адсорбции тетрагидрофурана на магниевой поверхности составляют 35 и 43 кДж/моль соответственно. Приведённое сравнение экспериментальных эффективных величин энтальпий и рассчитанных энергий адсорбции ДМФА и ТГФ указывают на то, что для используемой модели адсорбции достигается хорошее согласие с экспериментом. Это также подтверждает адекватность используемой модели адсорбции и выбранного метода расчёта.

Если предположить, что изменение работы выхода электрона  $\Delta\phi$  определяется влиянием электростатического поля адсорбируемой молекулы, то снижение работы выхода электрона из кластера может быть описано формулой Гельмгольца<sup>6</sup>, которая для рассматриваемых систем запишется следующим образом:

$$\Delta\phi = 4\pi q(R_x^2 + R_y^2 + R_z^2)^{1/2} \quad (8)$$

Анализ полученных результатов показывает, что понижение работы выхода электрона из кластера, оцениваемое по формуле (8), коррелирует с донорной способностью адсорбированных молекул, критерием которого является донорное число по Гутману  $DN_{\text{SbCl}_5}$  (рис. 12).



**Рис. 12.** Снижение работы выхода электрона из кластера  $\text{Mg}_{50}$  с ростом донорных чисел растворителей, молекулы которых адсорбированы на поверхности: 1–без растворителя, 2–ацетонитрил; 3–диэтиловый эфир; 4–ТГФ; 5–ДМФА; 6–пиридин.  
 $r = 0.991$

Сопоставление величины рассчитанного маллиkenовского заряда первой координационной сферы поверхности с экспериментальными результатами<sup>7</sup>, полученными при окис-

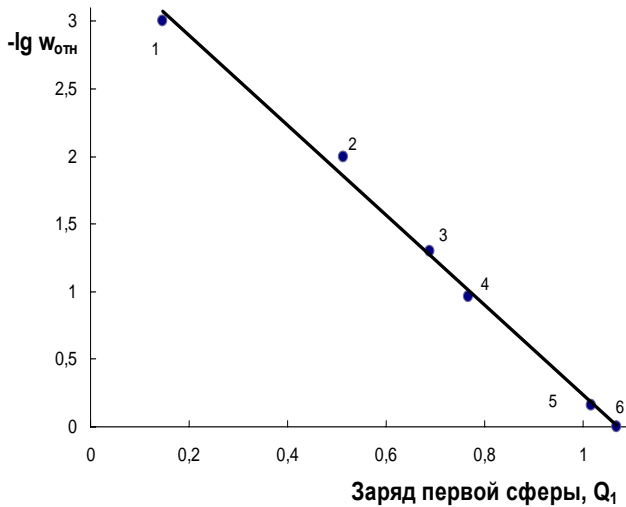
<sup>6</sup> Роберте М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл-газ. М.: Мир, 1981. 475 с.

<sup>7</sup> Кондин А.В. Изучение процессов синтеза металлосодержащих органических соединений окислением металлов в неводных средах: Дисс.канд.хим. наук. Нижегородский гос. университет. Нижний Новгород. 1990. 134 с.

лении магния этилбромидом в апротонных средах с различной донорной способностью, показывает, что относительная скорость процесса в растворителе L линейно связана с величиной суммарного заряда атомов первой координационной сферы. В частности для кластера с  $n = 50$  такая зависимость представлена на рис. 13. Эта зависимость с высокой степенью достоверности ( $r = 0.995$ ) описывается уравнением вида:

$$\lg W = a Q_1 + b, \quad (9)$$

Если скорость  $W$  выражена в моль/см<sup>2</sup>·с, заряд  $Q_1$  в единицах элементарного заряда, то коэффициенты  $a$  и  $b$  есть 3.3197 и  $-3.5619$ , соответственно.



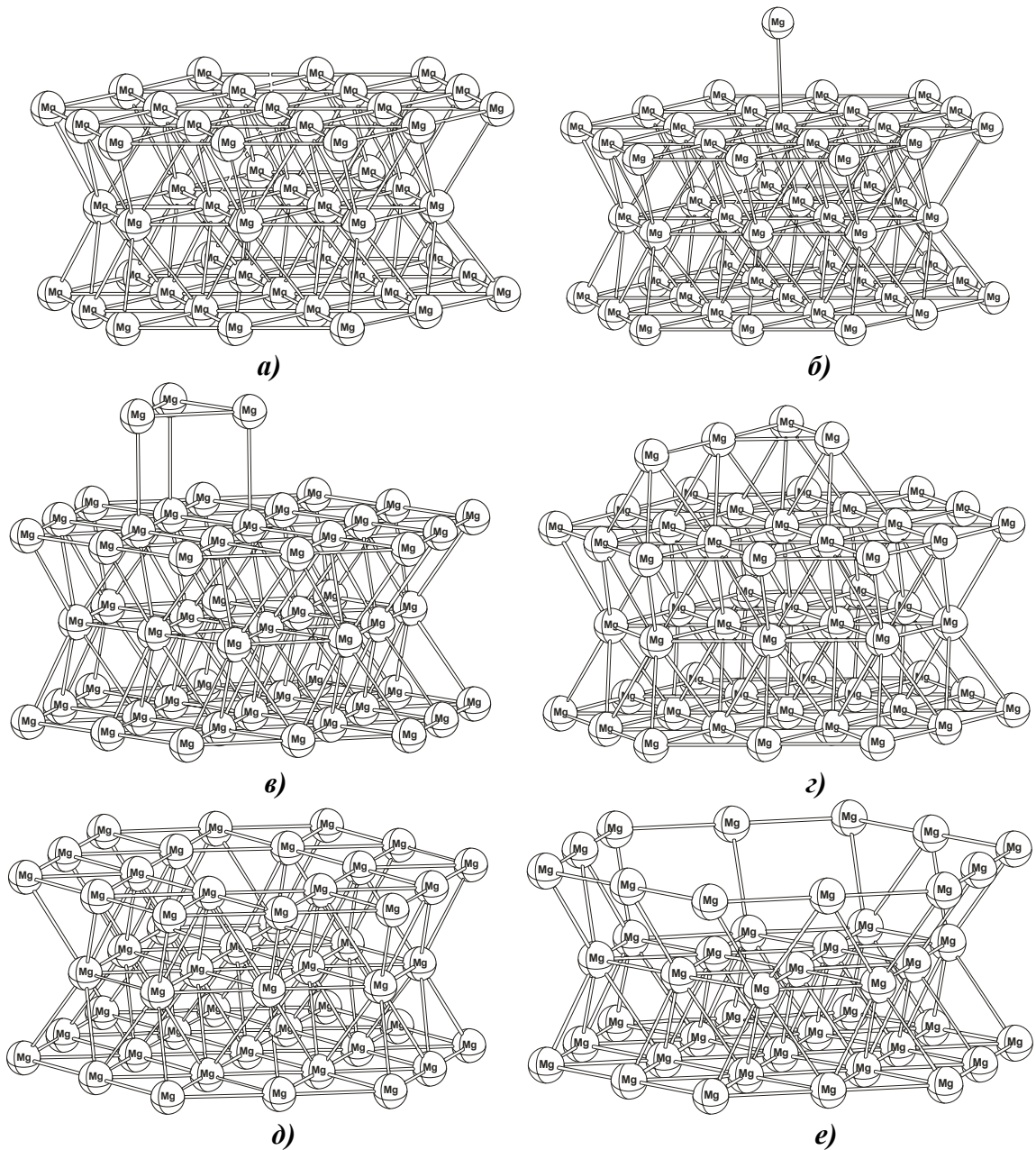
**Рис. 13.** Зависимость логарифма относительной скорости окисления магния этилбромидом в апротонных средах ( $C_{\text{EtBr}}^0 = 1.6$  моль/л,  $T = 300\text{K}$ ) от величины суммарного малликовского заряда на атомах первой координационной сферы  $Q_1$  поверхности кластера  $\text{Mg}_{50}\text{-L}$  при адсорбции на ней молекул растворителей: 1-без растворителя; 2-ацетонитрил; 3-пиридин; 4-ДМФА; 5-ТГФ; 6- $\text{Et}_2\text{O}$

#### 4. Строение и свойства точечных дефектов поверхности магния в рамках теории функционала плотности. Роль поверхностных нарушений при образовании реактива Гриньяра

Дефекты поверхности металлов и полупроводников, представляющие собой изолированные структуры, нарушающие дальний порядок или прерывающие его (в случае дефектов поверхности), являются источником повышенной реакционной способности твёрдых тел в гетерогенных реакциях.

Изучение влияния природы нульмерных дефектов на электронное строение металлического кластера, моделирующего поверхность реального кристалла, основано на разупорядочивании поверхностно упорядоченной структуры остова  $\text{Mg}_{50}$ .

Некоторые типы моделируемых дефектов приведены на рис. 14.



**Рис. 14.** Геометрия некоторых кластеров с дефектами, выбранных для изучения энергии отрыва атомов: *a* – идеальный кластер  $Mg_{50}$ , моделирующий поверхность без нарушений (остов); *б* – атом над плоскостью (0001); *в* – три атома над плоскостью (0001) (призматический дефект); *г* – Y-образное нарушение (4 атома над плоскостью (0001)); *д* – вакансия; *е* – дефект типа «котлован» (отсутствуют центральный атом и его первое координационное окружение в плоскости (0001)).

Квантовохимический расчёт для подобных структур (ТФП, V3PW91/6-31G(d)) позволил сформулировать ряд важных выводов.

Система дефект-остов является выраженным диполем вследствие сильного поляризирующего действия, которое оказывает моделируемое образование (дефект) на остов  $Mg_{50}$

(дефект-остовная поляризация). При этом дефект имеет значительный положительный заряд (0.2 – 0.6 ед. по шкале Малликена).

Величина запрещённой зоны для кластеров с нарушениями поверхности всегда меньше чем для идеальных кристаллов (кластеров без нарушений пространственного расположения атомов). Сокращение зоны колеблется в диапазоне 0.01-0.30 эВ и сильно зависит от типа дефекта.

При исследовании электронной структуры кластеров магния  $Mg_n$  с пирамидальными дефектами установлено, что ширина запрещённой зоны  $\Delta$  и энергия уровня Ферми  $E_f$  сильно зависят от числа атомов в дефекте и их пространственного расположения. С ростом числа атомов наблюдается линейное снижение  $\Delta$  и  $E_f$ . При этом, наиболее существенно этот эффект проявляется для кластеров со структурно-рыхлыми (диффузными) нарушениями поверхности, для которых характерны малые координационные числа (КЧ) и наличие «угловых» и одиночных атомов Mg. Для таких систем следует ожидать наименьшую работу выхода электрона и, как следствие, повышенную реакционную способность в реакциях с отрывом атомов от решётки.

Кроме того, как показывают результаты расчёта, для данных структур характерен наименьший энергетический барьер отрыва атома магния, соизмеримый с энергией активации образования реактива Гриньяра: 20-60 кДж/моль. Предположительно, вблизи поверхностных нарушений такого типа процесс осуществляется с наибольшей скоростью при наименьшем активационном барьере отрыва атома от высокорекреационного активного центра.

Принимая во внимание очень малые величины констант равновесия адсорбции лигандов и окислителей на поверхности при окислении металлов в апротонных диполярных средах<sup>1</sup>, можно полагать, что металлическая поверхность в зоне контакта с реагентами покрыта сетью малореакционных нарушений (индифферентных дефектов), среди которых встречаются высокорекреационные нарушения (активные центры), на которых и протекает основной цикл превращений. При этом согласно<sup>8</sup> активные центры и малореакционные дефекты регенерируются так, что соотношение между ними поддерживается примерно постоянным.

Энергия взаимных превращений дефект-содержащих кластеров колеблется в очень широких пределах: от 0 до 150 кДж/моль.

Можно выделить несколько типов взаимных переходов дефект-образующих структур: миграцию атома в плоскости (0001) остова с высокорекреационными дефектами (ак-

---

<sup>8</sup> Teerlinck C.E., Bowyer W.J. Reactivity of magnesium surfaces during the formation of Grignard reagents // J. Org. Chem. 1996. Vol.61. №4. P.1059-1064.



тивными центрами), миграцию атома в плоскости (0001) с малореакционными дефектами или в отсутствие их, сложные перестройки внутри дефекта или остова и дефект-остовные перестройки, с энергиями порядка 0-20, 20-60, 60-100 и 100-150 кДж/моль соответственно.

Таким образом, высокореакционные дефекты (активные центры) облегчают энергию взаимных превращений поверхностных нарушений, способствуя генерации новых дефектов, среди которых могут возникнуть активные центры с энергией отрыва атома, достаточно малой для преодоления потенциального барьера в реакции окислительного растворения.

При адсорбции окислителя и лиганда выделяется энергия, которой достаточно для того, чтобы запустить изомеризацию дефектов с энергией этого процесса 20-60 кДж/моль. В этом случае роль лиганда, адсорбирующегося на металлической поверхности, сводится к активации малореакционных структурных нарушений и, как следствие, к понижению активационного барьера элементарной стадии отрыва атома магния от кристалла.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что реакции окисления компактных металлов в апротонных растворителях подчиняются принципу линейности свободных энергий (ЛСЭ). Предложено эмпирическое уравнение, корректно описывающее зависимость скорости окисления металлов в апротонных средах от свойств растворителей. При этом наиболее существенное влияние на ход процесса оказывает нуклеофильность среды, её полярность и эффективный радиус сближения молекул реагентов при взаимодействии. Логарифмы коэффициентов в параметрическом уравнении являются линейной функцией электроотрицательностей группировки  $RM$  в молекуле окислителя  $RMCl$ . Это свидетельствует о том, что влияние растворителя на процесс сводится к стабилизации или активации реакционноспособной связи  $RM-Cl$  молекулы окислителя. Т. е. растворитель упрочняет или ослабляет данную связь, способствуя снижению или повышению реакционной способности окислителя в реакциях с металлами.
2. Найдена связь химических сдвигов  $\delta(^{19}F)$  для соединения  $RM-C\equiv C-C_6H_4-F$  (*пара*) с  $\sigma_n$ -константами заместителей  $RM$  Гаммета. Установлено, что выполняется линейная зависимость логарифма константы скорости окисления магния и кадмия окислителями типа  $RMCl$  в ДМФА от  $\sigma_n$ . Лимитирующей стадией окислительного процесса является акт, в котором окислитель выступает как электрофильная частица, при этом образующийся активированный комплекс является сильнополярным.
3. Экспериментальное изучение окисления кадмия хлоридом дифенилвисмута и магния хлоридом циклопентадиенилтри(фенил)фосфинникеля подтвердили справедливость выполнения принципа ЛСЭ для данных серий. Установлено, что основным направлением превращений в этих системах является образование гриньяроподобных соединений.
4. Методом ВЗРW91/6-31G(d) установлено, что работа выхода электрона из кластеров магния линейно снижается с ростом донорной способности адсорбированных на них молекул растворителей. При этом в ходе адсорбции *n*-донорных молекул лигандов на поверхности кластера наблюдается сильная релаксация электронных уровней адсорбента.
5. Логарифмы относительных скоростей окисления магния этилбромидом в апротонных средах линейно зависят от величины заряда атомов магния первой координационной сферы поверхности, создаваемого адсорбированными молекулами растворителей. Этот факт указывает на то, что скорость-определяющей стадией окисления магния этилбромидом в апротонных растворителях является поверхностная ре-

акция, протекающая с максимальной скоростью вблизи центров с наибольшей электронной плотностью.

6. Предложены структуры простейших дефектов с линейными размерами в нанометровом диапазоне на поверхности магниевых кластеров в соответствии с общепринятой в кристаллографии классификацией нарушений кристаллического строения. Кластеры с дефектами обладают более выраженными металлическими свойствами, чем идеальные структуры. Установлено, что для кластеров, содержащих одноатомные дефекты и диффузные (структурно-рыхлые) образования энергия отрыва атома магния не превышает 20-60 кДж/моль, что сопоставимо с энергией активации процесса образования реактива Гриньяра, в то время как для большинства других структур она может существенно превышать это значение. Энергетический эффект изомеризации структурно-рыхлых дефектов меньше 60 кДж/моль. Следовательно, в ходе реакции дефекты превращаются из одной полиморфной формы в другую.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. **Пантелеев С.В.**, Масленников С.В., Егорочкин А.Н., Вакуленко В.Ю. Влияние природы растворителя на скорость окисления металлов в апротонных средах // Журн. Общ. Хим. 2007. Т.77. Вып.6. С.912-916.
2. **Пантелеев С.В.**, Масленников С.В., Егорочкин А.Н., Спирина И.В. Корреляция реакционной способности элементоорганических хлоридов в реакции окисления металлов в апротонных средах // Журн. Общ. Хим. 2007. Т.77. Вып.7. С.1072-1074.
3. Вакуленко В.Ю., **Пантелеев С.В.**, Масленников С.В. Окисление кадмия хлоридом дифенилвисмута в апротонных растворителях // Вестник ННГУ. Сер. хим. 2007. №3. С.89-91.
4. **Пантелеев С.В.**, Масленников С.В., Егорочкин А.Н., Масленников В.П. Корреляция реакционной способности элементоорганических хлоридов в реакциях окисления магния с электронным строением органического фрагмента // Журн. общ. хим. 2008. Т.78. Вып.3. С.437-439.
5. **Пантелеев С.В.**, Игнатов С.К., Масленников С.В. Влияние адсорбции молекул растворителя и окислителя на поверхности магния на его электронную структуру и реакционную способность в реакциях образования реактива Гриньяра // Известия АН. Серия Химическая. 2008. №3. С.458-469.
6. Масленников С.В., **Пантелеев С.В.**, Спирина И.В., Масленников В.П. Окисление магния хлоридом циклопентадиенилтри(фенил)фосфинникеля в апротонных растворителях // Журн. Общ. Хим. 2008. Т.78. Вып.8. С.1252-1255.
7. **Пантелеев С.В.**, Тимошенко М.И. Кластеры магния и их реакционная способность. Перспективы использования // Седьмая конференция молодых учёных-химиков г. Н. Новгорода, 12-14 мая 2004, 48 с.
8. **Пантелеев С.В.** Корреляция реакционной способности элементоорганических галогенидов в реакции окисления металлов в апротонных средах // Девятая конференция молодых учёных-химиков г. Н. Новгорода, 16-18 мая 2006, 60 с.
9. **Пантелеев С.В.** Оценка реакционной способности композиций окислитель-лиганд в реакциях травления металлов // Десятая конференция молодых учёных-химиков г. Н. Новгорода, 15-17 мая 2007, 64 с.
10. Maslennikov S.V., **Panteleev S.V.**, Spirina I.V. Correlation analysis as an instrument for prediction of reactivity in the system metal-organic oxidizer-coordinating solvent // International conference on organometallic and coordination chemistry, September, 2-8, 2008. N. Novgorod, Russia.