

КИНЕТИКА ТЕРМОРАСПАДА ДОДЕКАКАРБОНИЛТРИОСМИЯ
НА МАРГАНЦЕ И РЕНИИ

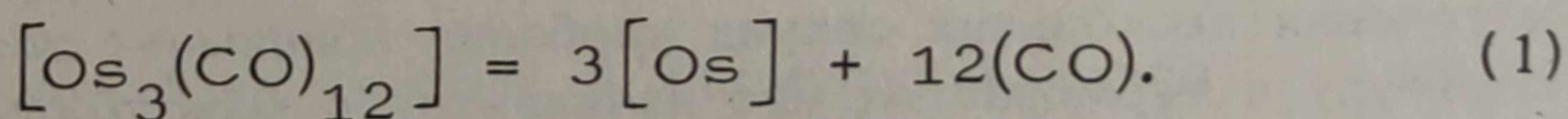
Получение моно-, би- и полиметаллических пленок в настоящее время представляет важное значение для электронной промышленности и является одной из сложнейших проблем.

Для решения ряда вопросов этой проблемы используются легколетучие, термически малоустойчивые карбонильные и элементоорганические соединения. В этой связи представляет интерес знание кинетики их термического разложения и возможное каталитическое влияние металла подложки на их кинетические характеристики. Сведения в литературе по этому вопросу крайне малочисленны.

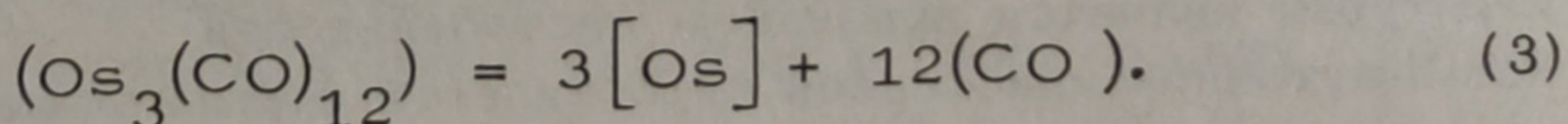
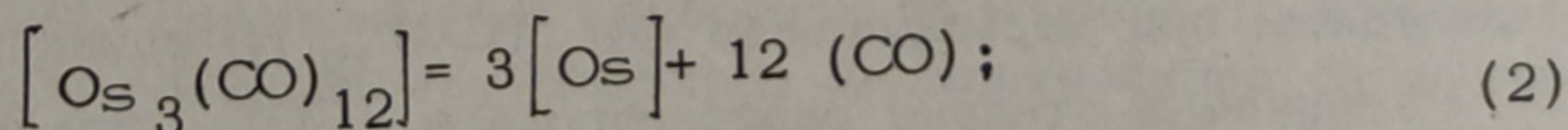
Целью настоящей работы является изучение кинетики термического разложения додекакарбонилтриосмия на марганце и рении. Исследования проведены с помощью метода газового вытеснения [1].

Металлическая поверхность марганца и рения наносилась на стенки реакционного сосуда разложением их карбонилосмий при 400 и 350°C соответственно. Исходное количество карбонилосмий бралось в расчете на среднюю толщину металлической поверхности 2000 Å. Последующее разложение $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ осуществлялось после эвакуации окиси углерода из реакционного сосуда. Количество додекакарбонилтриосмия бралось из расчета создания в системе давления окиси углерода ниже одной атмосферы. Исследования проводились в интервале температур, при которых давление окиси углерода практически не влияло на кинетические характеристики термического разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ [2].

Как было показано в работе [2], карбонил осмия в интервале 350 - 515°C разлагается с образованием металла и окиси углерода:



Процесс разложения протекает гетерогенно в кинетической области одновременно из газовой и твердой фаз:



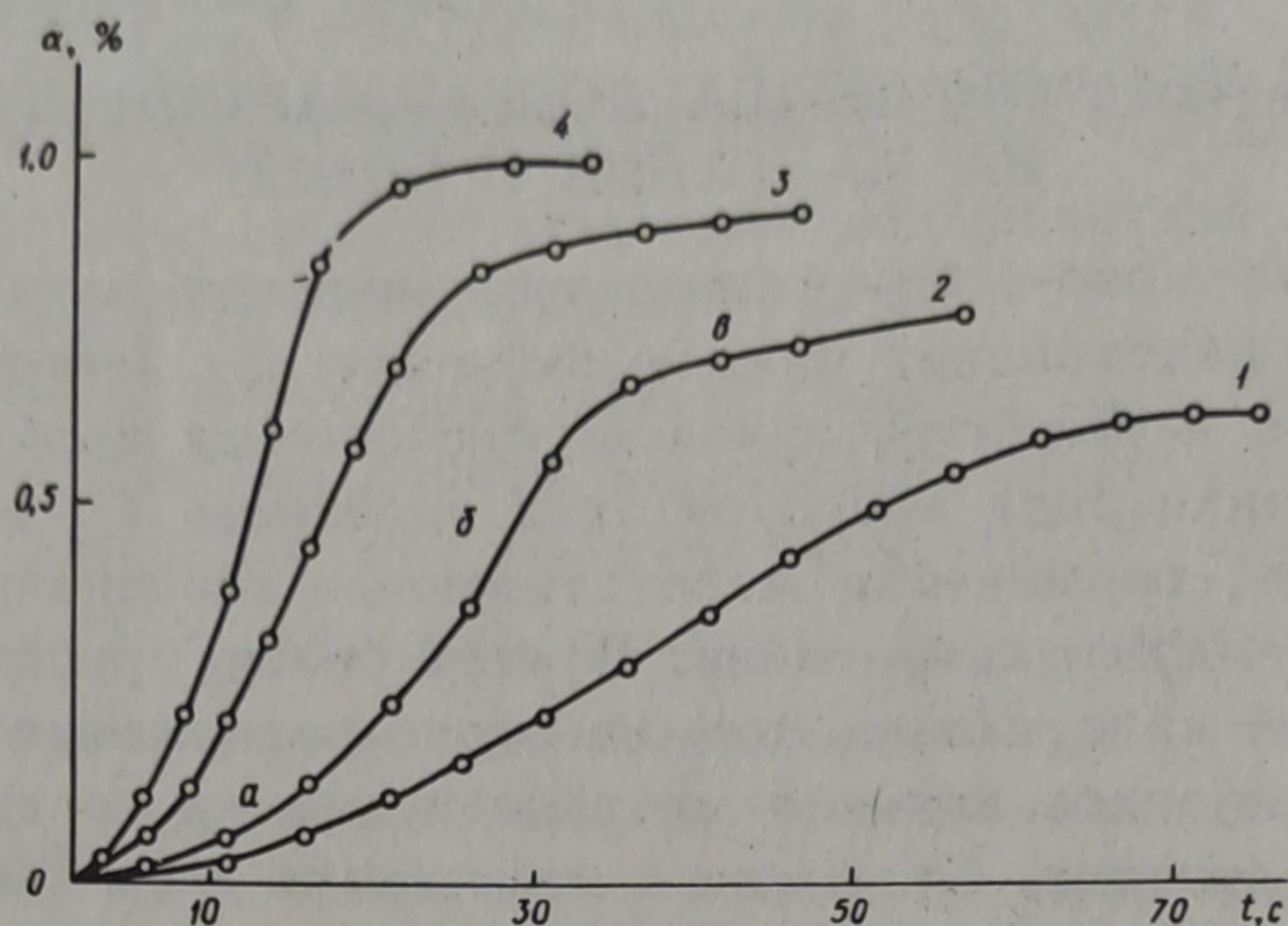


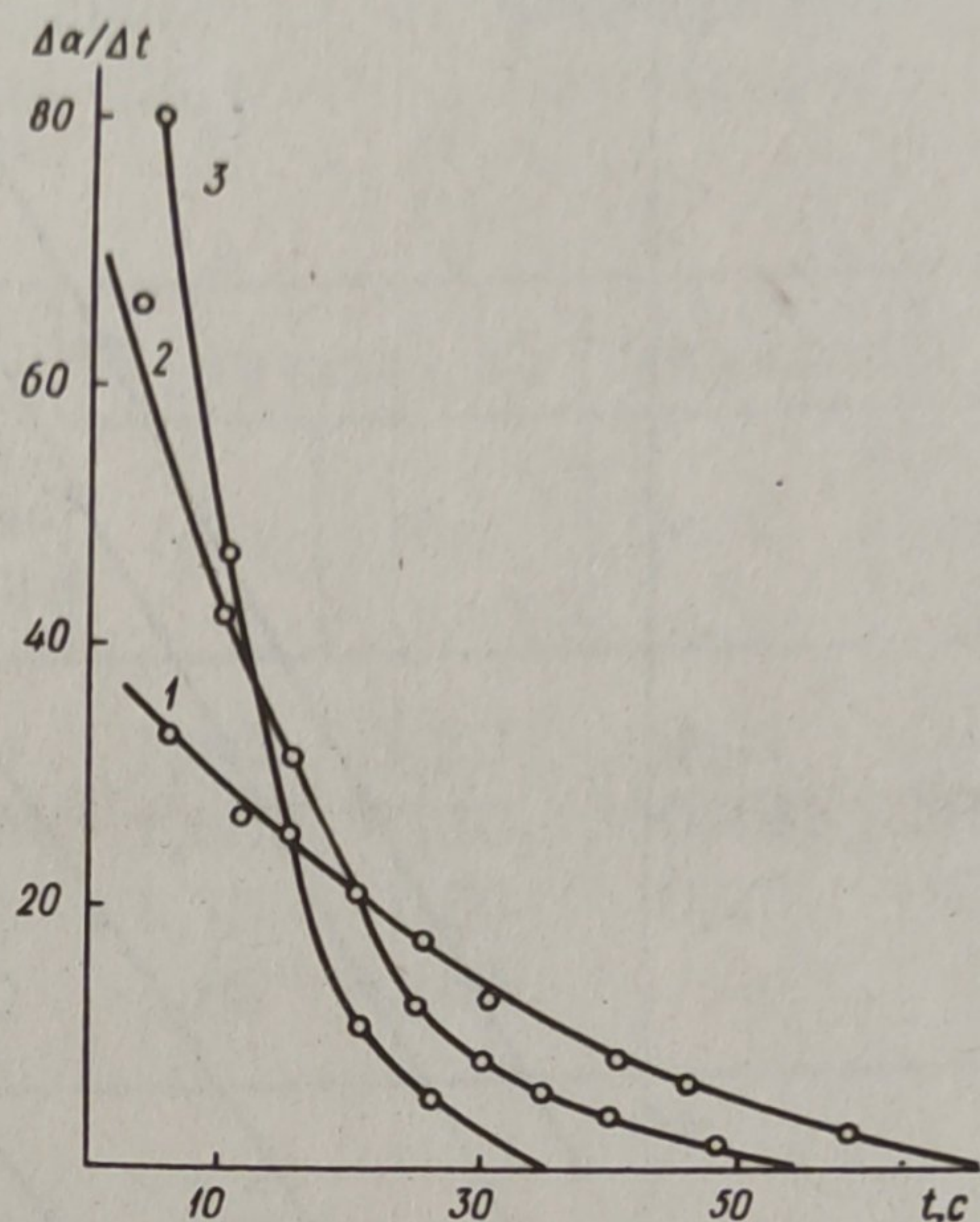
Рис. 1. Зависимость $\alpha = f(t)$ термораспада $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на марганце: 1--380; 2--420; 3--460; 4--500°C.

Долевое участие их в общем процессе взаимосвязано с каталитическим действием образовавшейся металлической фазы и соотношением скоростей испарения и разложения карбонила, что в свою очередь зависит от температуры. Поэтому наличие второго металла на стенках реакционного сосуда может привести к значительному изменению долевого участия процессов (2) и (3), а также кинетических характеристик суммарного процесса термораспада $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.

Результаты изучения кинетики разложения додекакарбонилтриосмия на марганце приведены на рис. 1. Кривые "степень разложения - время" для изученных температур имеют S-образный вид. Первый участок а сигмоидной кривой связан с неизомеричностью в системе после ввода в нее карбонила. По истечении нескольких секунд карбонил принимает заданную температуру и термораспад его начинается с максимальной скорости (рис. 2), сменяющийся резким ее спадом на участке в, хотя степень разложения составляет 50 - 80% при 380 - 420°C. Аналогичную зависимость степени и скорости разложения мы наблюдаем при термораспаде $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на рении (табл. 1).

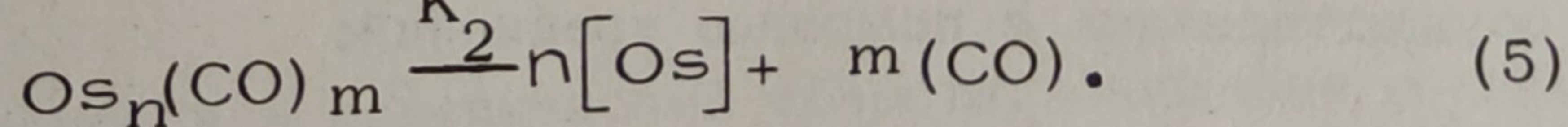
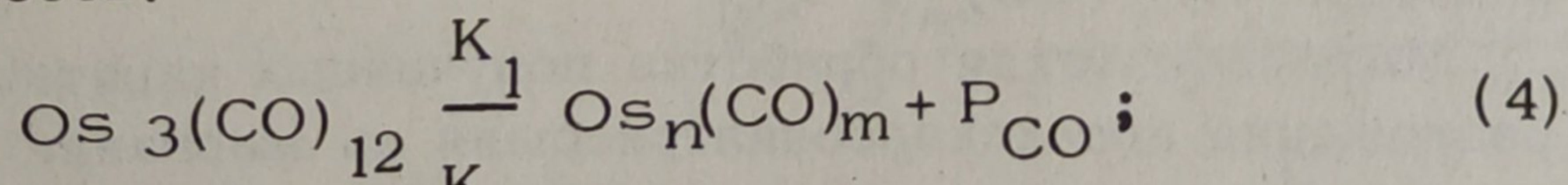
Различие в степени разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ при разных температурах является признаком нестабильности возможной промежуточной кластерной карбонильной формы осмия в рассматриваемом температурном интервале.

Рис. 2. Зависимость $\Delta\alpha/\Delta t = f(t)$ термораспада $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на марганце: 1--380; 2--420; 3--460 °С.



Однако в настоящее время нет каких-либо указаний на устойчивое существование кластерных карбонильных форм осмия с числом атомов осмия в кластере больше трех. Мы провели термографическое изучение $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ и нашли, что это соединение плавится при 224 °С, а при 290 °С имеет место эндотермический эффект.

Второй эндотермический эффект на термограмме мы объясняем образованием промежуточного нестабильного кластерного карбонила осмия, накапливающегося в системе в связи с выполнением неравенства $K_1 > K_2$ в константах скорости разложения процессов:



В этом случае на участке б сигмоидной кривой (рис. 1) осуществляются процессы (2), (3) и (4), в то время как участок в отражает снижение содержания формы $\text{Os}_n(\text{CO})_m$ ($n > 3$, $m < 12$). Можно также предположить, что происхождение участка в связано с разложением карбонила по модели сокращающейся сферы с образованием плотного металлического слоя на поверхности порошка, который препятствует сублимации $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ и переходу окиси углерода в газовую фазу. Кроме этих двух крайних случаев, возможно их сочетание.

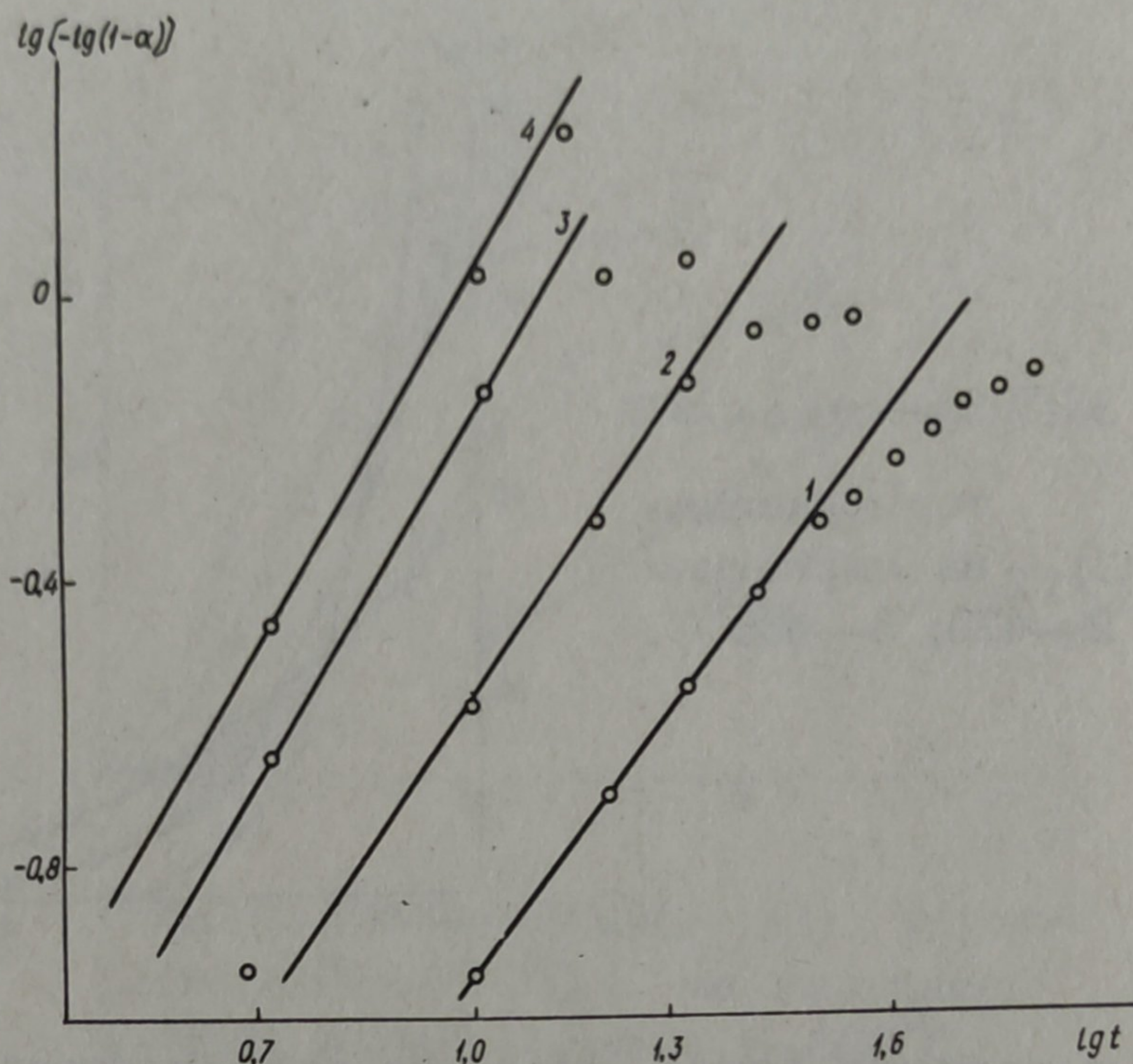


Рис. 3. Зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)] = f(\lg t)$ термораспада $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на рении: 1--380; 2--420; 3--460; 4--500 °С.

Отметим, что практика кинетического изучения термораспада карбониллов металлов противоречит второму предположению, в то время как изучение кинетики разложения $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ [3] и форма сигмоидной кривой подтверждает возможность появления кластера $\text{Os}_n(\text{CO})_m$.

Математическая обработка полученных кинетических данных разложения додекакарбонилтриосмия на марганце и рении [4, 5] осуществлялась с помощью уравнений:

$$\alpha = 1 - e^{-Kt^n}; \quad (6)$$

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = Kt. \quad (7)$$

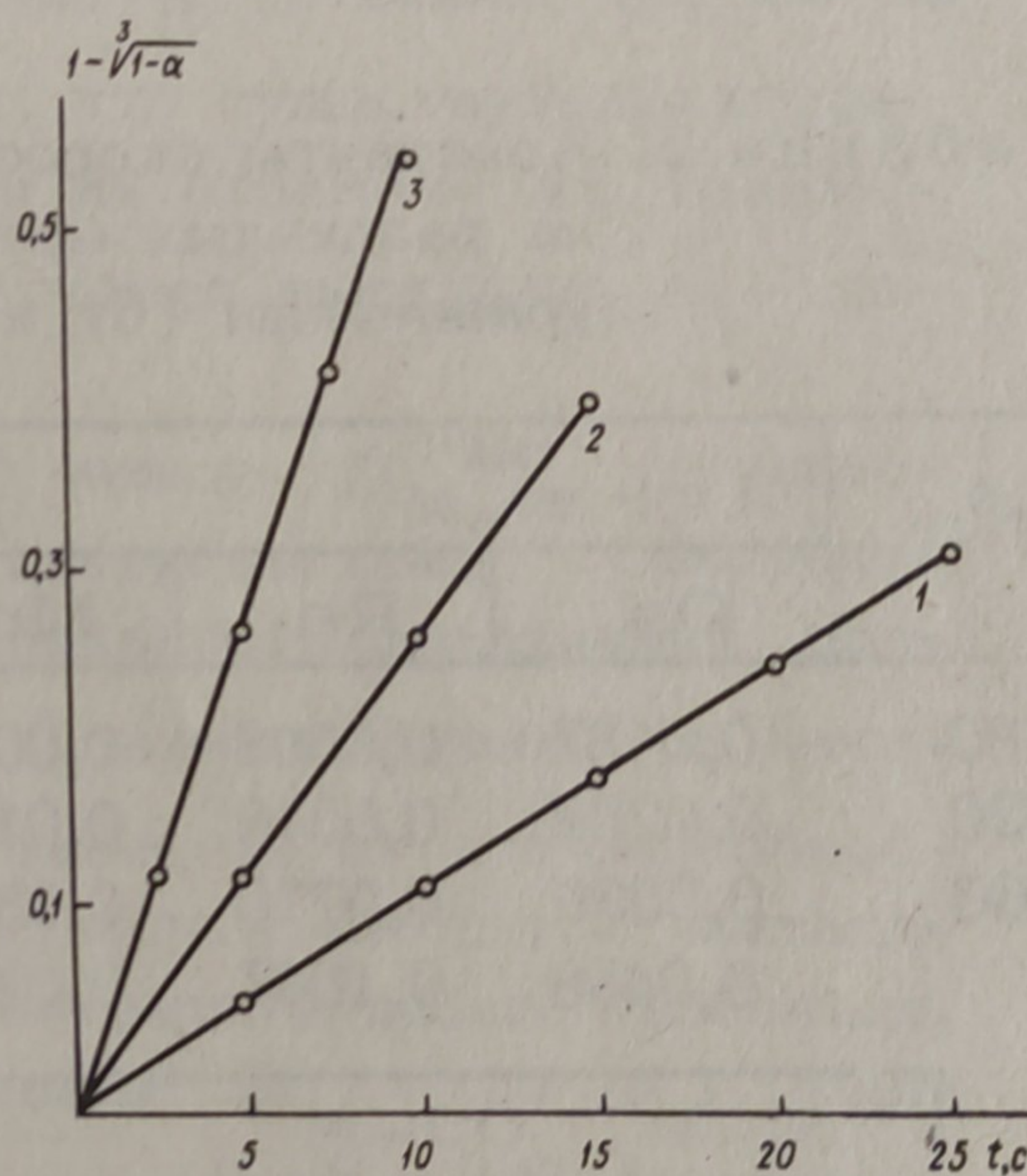
Кинетический параметр рассчитывался из графика зависимости $\lg[-\lg(1-\alpha)] = f(\lg t)$ (рис. 3). На графике данной зависимости имеются две пересекающиеся прямые, отражающие участки б и в сигмоидной кривой, представленные на рис. 1.

Рассчитанные значения кинетических параметров приведены в табл. 1. Для первого участка $n > 1$, что в соответствии с выводами, полученными С.А. Казеевым [4], характеризует

Таблица 1. Степень, константы скорости и кинетический параметр разложения $Os_3(CO)_{12}$ на марганце и рении

T °C	α (%) (участок б)		α (%) конечное на Mn, Re	П (участок б)		П (участок в)	
	Mn	Re		Mn	Re	Mn	Re
380	54	55	100	1,30	1,20	0,31	0,28
420	70	84	100	1,60	1,30	0,14	0,15
460	88	96	100	1,75	1,50	0,23	0,11
500	100	100	100	1,85	1,65	-	-

Рис. 4. Зависимость $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = f(t)$ термораспада $Os_3(CO)_{12}$ на рении: 1--380; 2--420; 3--460 °C.



протекание процесса в кинетической области. Снижение n ниже единицы считается признаком погружения процесса в диффузионную область ($n = 0,5$).

Значение кинетического параметра $n < 0,3$ на участке в сигмоидной кривой, вероятно, связано с протеканием процесса (5) в диффузионной области. Это возможно, если предположить, что кластерная форма $Os_n(CO)_m$ не сублимируется и при образовании покрывается слоем металла. Одновременно с этим сокращается доступ к поверхности металла, и как следствие этого – происходит резкое снижение реакционной поверхности, константы скорости и кинетического параметра.

Результаты расчета констант скорости разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на марганце и рении для кинетической области приведены на рис. 4 и в табл. 2. Там же для сравнения даются константы скорости его термораспада на осмиевой поверхности. Энергии активации разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на марганце и рении, рассчитанные по двум независимым рядам констант скорости разложения, соответственно равны: $15,9 \pm 1,0$; $16,9 \pm 1,0$ и $23,8 \pm 1,3$; $24,1 \pm 1,5$ ккал/моль.

Коэффициенты Аррениуса равны: $6,54 \cdot 10^5$; $4,79 \cdot 10^5$; $2,90 \cdot 10^3$ и $3,96 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

Константы скорости разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на рении несколько выше соответствующих значений на марганце, что согласуется с величиной α при переходе из кинетической в диффузионную область термораспада карбонила осмия (см. табл. 1).

Таблица 2. Константы скорости разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на различных металлах, рассчитанные по уравнениям (6) и (7), с^{-1}

T °C	$\alpha = 1 - e^{-kt^n}$			$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = Kt$		
	Os	Re	Mn	Os	Re	Mn
380	0,0137	0,0098	0,0081	0,128	0,0064	0,0060
420	0,0248	0,0319	0,0196	0,0242	0,0138	0,0133
460	0,0399	0,0770	0,0389	0,0408	0,0463	0,0312
500	0,0499	0,1047	0,0917	0,0501	0,0725	0,0653

Таблица 3. Энергетические характеристики и константы скорости разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на металлах

Элемент	$D_{\text{M-CO}}$	$D_{\text{M-M}}$	$\Delta H_{\text{ат}}$ [M] - (M)	D		K, с^{-1} 380 °C	K, с^{-1} 500 °C
				$\frac{D_{\text{M-CO}}}{D_{\text{M-M}}}$	$\frac{D_{\text{M-CO}}}{\Delta H_{\text{ат}}}$		
Os	37,0	-	160	-	0,231	0,0137	0,0499
Re	31,8	48,6	185,65	0,655	0,171	0,0098	0,1047
Mn	23,14	22,2	66,7	1,043	0,332	0,0081	0,0917

В табл. 3 сопоставлены энергетические характеристики карбонилосмия, рения и марганца, а также константы скорости разложения додекакарбонилтриосмия, из которой следует, что в интервале 380 – 500°С между константами скорости разложения и энергетическими характеристиками существует корреляция.

Если при 380° значения констант скорости разложения уменьшаются одновременно с понижением D_{M-CO} , D_{M-M} связей и теплотой атомизации металла, то при 500°С такая корреляция не существует.

Можно полагать, что указанная корреляция находит объяснение с позиций меньшей разности $D_{Os-CO} - D_{Re-CO} < D_{Os-CO} - D_{Mn-CO}$.

Однако в этом случае необъяснимо повышенное значение константы скорости разложения $Os_3(CO)_{12}$ на осмии при 380°С.

Из всего вышесказанного следует, что существующая корреляция D_{M-CO} и константы скорости не отражают их взаимосвязи и, следовательно, D_{M-CO} не может выступать в качестве основного критерия.

Существует также несоответствие между D_{M-M} взаимодействием или энергией атомизации и константами скорости разложения $Os_3(CO)_{12}$. Так как стабильность соединения обязана конкуренции D_{M-CO} и D_{M-M} взаимодействию, то каталитическое влияние металла должно зависеть от его способности образовывать M – CO-связи и проявлять металл – металл-взаимодействие с атомом металла соответствующего карбонила. С этой целью воспользуемся отношением D_{M-CO} / D_{M-M} или коррелирующей с ней величиной $D_{M-CO} / \Delta H_{298}^{\circ}$ [6]. При меньшем значении этих величин атом металла подложки способен образовывать более прочные связи с атомом металла карбонила, а поэтому и константы скорости должны быть выше. Именно эта закономерность наблюдается при разложении $Os_3(CO)_{12}$ на рении и марганце. И, наконец, следует обратить внимание на повышенное значение величины константы скорости разложения $Os_3(CO)_{12}$ на осмии при 380° и 420°С, а точнее, на четко выраженную "инверсию" в значениях констант разложения с повышением температуры (см. табл. 2, 3). Мы объясняем этот факт наличием различного числа активных центров на марганце и рении при пониженных и повышенных температурах. Поэтому у марганца теплота атомизации значительно ниже ΔH_{at} рения, а

большая разность в $\Delta H_{\text{атOs}}^{\circ} - \Delta H_{\text{атMn}}^{\circ} > \Delta H_{\text{атOs}}^{\circ} - \Delta H_{\text{атRe}}^{\circ}$ должна привести к выполнению неравенства $D_{\text{Os-Mn}} > D_{\text{Os-Re}}$. В таком случае повышенные значения констант скорости разложения на рении, вероятно; связаны с меньшей адсорбцией СО или какой-либо примеси, появляющейся в системе металла. Пониженная адсорбция окиси углерода рением вытекает из меньшего отношения $D_{\text{M-CO}} / D_{\text{M-M}}$.

Таким образом, конечное значение константы скорости распада $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ должно быть взаимосвязано с конкуренцией М-СО и М-М-связей в карбониле металла, из которого состоит подложка, и числа активных центров. В отдельных случаях любой из этих факторов может иметь доминирующее влияние.

Л и т е р а т у р а

1. Новиков Г.И., Суворов А.В., Баев А.К. "Зав.лаб.", №9, 1097 (1959).
2. Баев А.К., Гайдим И.Л. Мат-лы Всесоюзн. конф. (24-26 мая) "Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования". Минск, 1973, с. 14.
3. Орехова С.Е., Баев А.К. 5-й Международный конгр. по металло-орган. хим. М., 1971, с. 343.
4. Казеев С.А. Кинетика и приложение к металловедению. М., 1956.
5. Рогинский С.З. Шульц Е. Укр. хим. ж. 3, 177 (1928).
6. Баев А.К. "Изв. АН БССР. Сер. хим. наук", 5, 100 (1973).