

واکنشهای اتمهای فلزی با مونومرها و پلیمرها

Reactions of Metal Atoms with Monomers and Polymers

By: Mark P. Andrews, ACS Symposium series 440 (1990), "Metallization of Polymers"

ترجمه: محمد جلال الدین ظهوریان مشمول

دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده شیمی

واژه‌های کلیدی:

سنتر بخار، سطح مشترک فلز/پلیمر، جایگیری، خوشه فلزی، کمپلکس Π

ویژه به کاربرد.

هدف از این مقاله، جلب توجه دانشمندان علوم سطح و سایر افراد علاقه‌مند به درک سطوح مشترک فلز/پلیمر، و راههایی است که اتمهای فلزی می‌توانند شیمی آلی فلزی را به وجود آورند. بیشتر کارهای گزارش شده در این مقاله، بر پایه روش تثبیت شده‌ای به نام سنتر بخار فلز، MVS (metal vapor synthesis) است، یا به طور ساده‌تر، سنتر بخار است. اساس این روش، استفاده منطقی از اتمهای فلزی و گونه‌های مولکولی فرادما برای تهیه انواع ترکیبهای آلی فلزی و معدنی است که بسیاری از آنها را نمی‌توان با روشهای تهیه‌ای متداولتر به دست آورد [2]. محدودیتهای فضایی کاهش یافته و انرژی پتانسیل بالا برای انجام واکنش با اتم آزاد یا جزء دیگر، اغلب باعث می‌شود که برای این نوع واکنشها، انرژی فعالسازی کمی مورد نیاز باشد. MVS مشابه بسیاری از فرایندهای فیلم نازک صنعتی است که در آنها برای تشکیل فیلمهای نازک روی پلیمرها، از ته نشینی گونه‌های اتمی و مولکولی بسیار واکنش پذیر استفاده می‌شود [3]. در قسمت بعد، برای آشنایی خوانندگان با MVS و تأمین زمینه تجربی لازم برای فهم چگونگی تهیه ترکیبها، مقدمه کوتاهی ارائه می‌شود. در دو مقاله جدید [2, 4] واکنشهای اتمهای فلزی با پلیمرها مرور شده است.

تجربی

سنتر بخار فلز در مقیاس زیاد

شرح جزئیات تکنیک گزارش شده است [5]. اصل روش ساده است. بخارهایی که در اثر گرمادهی با باریکه الکترونی یا مقاومتی در خلاء تشکیل می‌شوند، با یک کمک واکنش دهنده در یک سطح (سرد) ترکیب می‌شوند. در این سطح محصولات تشکیل و جداسازی می‌شوند. بجز در مواردی که توده‌های فلزی مورد نظر باشند، واکنشهای آسان و خود تجمعی (self-association) گونه‌های فرادما، به نفع برهم کنشهای اتم/کمک واکنش دهنده، فرونشاندن می‌شوند. این کار با سرعتهای بالای

چکیده

ریایش، جفت شدن کاهشی، انتقال الکترون، فعالسازی پیوند، افزایش اکسایشی، کمپلکس شدن Π ، تسهیم نامناسب و تشکیل خوشه فلزی، برخی از واکنشهایی هستند که به هنگام برهم کنش اتمهای فلزی با پلیمرهای آلی و مولکولهای کوچک اتفاق می‌افتند. در این مقاله، نمونه‌هایی از این واکنشها از نوشتارهای علمی درباره شیمی آلی فلزی اتمهای آزاد و مولکولهای دارای نقص کوئوردیناسیون ارائه شده است. کاربردهای گذشته و مطالعات ترکیبهای مدل، برای درک مراحل اولیه فلز (کروم) دار شدن سطح پلی ایمید مورد نقد و بررسی قرار گرفته است. همچنین شواهد جدیدی از واکنشهای اتمهای کروم با ترکیبهای وابسته به پلی ایمیدها ارائه شده است.

مقدمه

ترکیبهای آلی فلزی را می‌توان از راه واکنش مستقیم اتمهای فلزی با مولکولهای آلی تهیه کرد. بخشی از این شیمی ممکن است با نخستین مراحل فلزدار شدن (metallization) یک سطح پلیمری مربوط باشد. درک شیمی فیزیک و شیمی آلی فلزی واکنشهای اتم فلزی با اجزای آلی مورد عمل، ممکن است به راههای جدیدی برای بررسی فرایند فلزدار شدن منجر شود. مثلاً، در مراحل بسیار مقدماتی فلزدار شدن پلیمر، سطح مشترک پدیدار شده، ممکن است به صورت ساختار در حال رشدی در نظر گرفته شود که در آن ابتدا پلیمر به یک سطح آلی فلزی تبدیل می‌شود و سپس با اتمهای فلزی ته نشین شده، واکنشهایی می‌دهد. اگر این شیمی را حتی تا حدودی بتوان فهمید و ساده کرد، فرصتهای تازه‌ای برای استفاده از آنها در ایجاد پیوندهای چسبنده پیش خواهد آمد، زیرا مسئله شناخته شده این است که اتمها و خوشه‌های فلزی می‌توانند به طور گزینشی، گروههای عاملی آلی را فعال کنند [1]. وقتی این امر محرز شد، فعالسازی انتخابی را ممکن است در کنترل فرایندهای چسبندگی سطحی

Key Words: vapor synthesis, metal/polymer interface, insertion, metal cluster, Π -complex

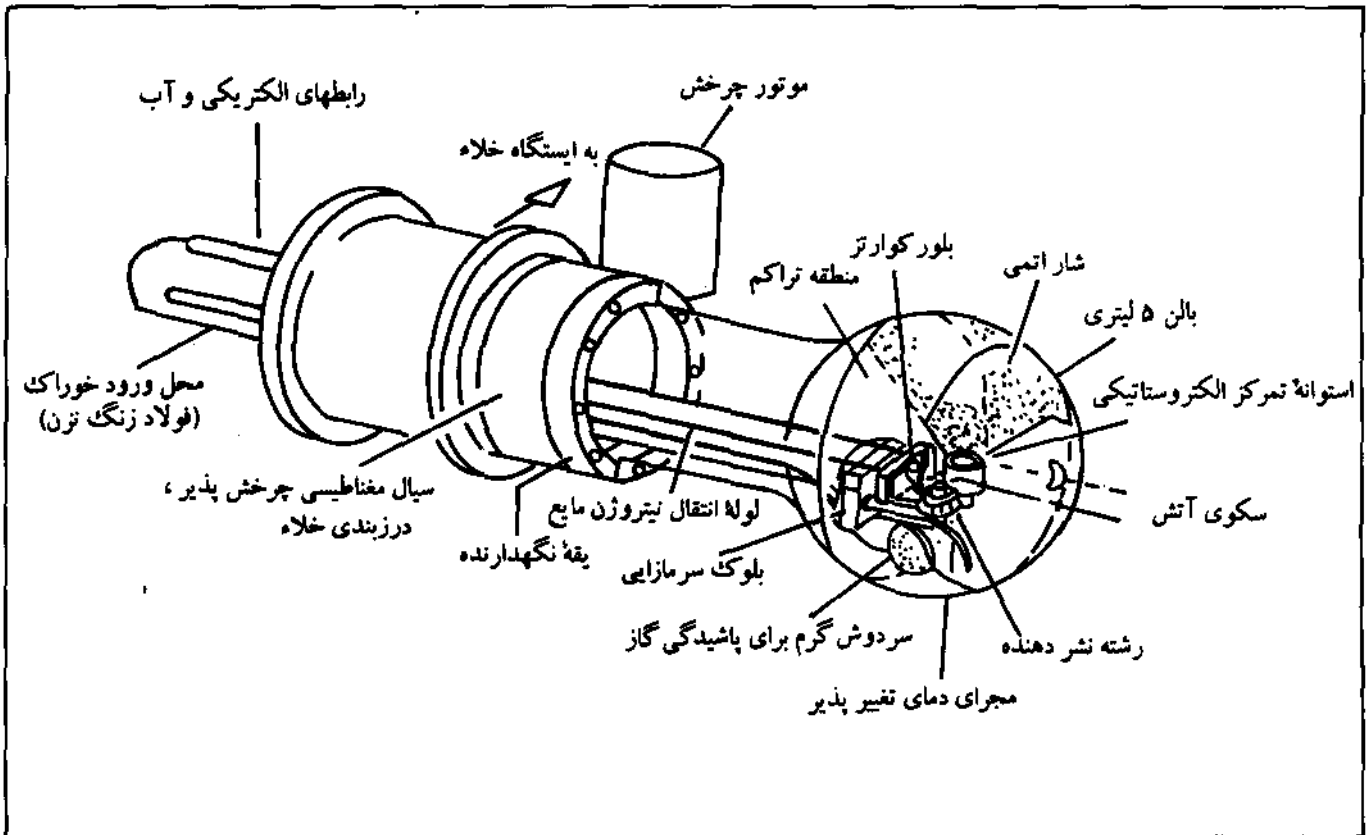
پمپ کردن، طرحهای مؤثر برای گرم و سرد کردن و تدابیر حساس برای اختلاط و رقیق سازی و اکشگرها، عملی می‌شود. شکل ۱ راکتوری را نشان می‌دهد که در حال حاضر در آزمایشگاه ما مورد استفاده قرار می‌گیرد (راکتورها انواع زیادی دارند [5]). این وسیله، یک سرماپای (cryostat) پیرکس ۵ لیتری است که در آن می‌توان یک خلاء حدود 10^{-7} Torr برقرار کرد و بدون اینکه این خلاء از بین برود آن را چرخاند. فلزات به وسیله الکترودهای مقاومتی یا توسط تفنگهای الکترونی دوتایی با سکوی آتش مثبت شتاب یافته با کار (work-accelerated positive (hearth dual electron gun) و متمرکز شده به طور الکتروستاتیکی تبخیر می‌شوند [6]. انتقال گازها، مایعات و جامدات به داخل دستگاه و خارج از آن به وسیله شیرها و مجاری متصل به یک چند راهی گازی اثر/خلاء کم/زیاد، تنظیم می‌شود. وقتی یک ماده سرمازا مانند نیتروژن مایع بالن را دربرگیرد، بیشتر گازهای وارد شده به راکتور را می‌توان منجمد کرد. به طوری که در شکل نشان داده شده است، تفنگ الکترونی لایه‌ای از اتمها را روی بستری از جزء مورد عملی می‌نشانند که قبلاً روی سطح داخلی و بالایی بالن چرخنده نشانده شده است. با این روش، یک چند لایه از جامد انباشته می‌شود. بعد از ذوب کردن محصول تراکم (condensate)، با تکنیکهای استاندارد انتقال در اتمسفر بی اثر، محصولات جداسازی می‌شوند [5].

روشهای تهیه مشابهی را می‌توان در راکتورهای شیشه‌ای ساکن انجام داد. این راکتورها فلاسکهای دیوار (dewars) بزرگ و خلاء پذیری هستند که می‌توانند در نیتروژن مایع غوطه‌ور شوند. کمک واکنش دهنده از یک لوله ورودی با کاربرد ویژه تبخیر می‌شود و با اتمهای فلزی و رقیق کننده اضافی، بر روی دیواره‌های راکتور تراکم می‌گردد.

این راکتور چرخش پذیر را می‌توان برای واکنش در سیالاتی نیز به کاربرد که فشار بخار مناسب کمی (10^{-2} Torr) داشته باشند. در این روش، اتمهای فلزی به طرف بالا و به درون مایع سردی تبخیر می‌شوند که به صورت یک نوار نازک روی سطح داخلی بالن می‌چرخد. آن گاه، واکنشها با پلیمرهای حل شده را می‌توان مطالعه کرد. منابع تفنگ الکترونی با طراحی ویژه را می‌توان بدون تخلیه ایستایی و در این شرایط که فشار بخار ماده آلی بالقوه بالاست، به کار انداخت [6]. تکرار پذیری از یک آزمایش به آزمایش دیگر، با نظارت بر سرعت ته نشینی اتم فلزی توسط یک ترازوی جرمی بلور کوارتز (آگاه ساز ضخامت) میسر می‌شود.

سنتر بخار فلز در مقیاس کم

واکنشهای اتم فلزی در مقیاس میکروسکوپی را می‌توان توسط جداسازی ماتریس با سرمازایی و طیف بینی (cryogenic matrix isolation and



شکل ۱ - راکتور چرخش پذیر به صورت تفنگ الکترونی دوتایی برای سنتر اتم فلزی در فاز تراکم

مونومر آن، آلایل کلرید یا جایگیری یک اتم در یک پیوند کربن - هیدروژن اتان یا پلی اتیلن یافت. فلزاتی مانند تیتان، کروم و آلومینیم اکسیژن دوست (oxophilic) بوده و قادرند اکسیژن را از گروههای اتر، کربونیل و هیدروکسیل بربایند. نمونه محصولات ربایش (abstraction)، اولفینها و ترکیباتی هستند که به صورت کاهشی جفت شده‌اند. در بعضی از شرایط آزمایشی ممکن است خوشه‌های فلزی پایدار شده با لیگاند تولید شود. انتقال الکترون از اتمهای فلز قلیایی به مونومرهایی مانند استیرن یا متیل متاکریلات، پلیمر شدن سریع آبیونی را در پی دارد [8]. در موارد دیگر، انتقال می‌تواند از یک فلز واسطه به یک پذیرنده الکترون صورت گیرد، مانند واکنش Ni اتمی با تتراسیانوکیودی متان [9]. اتمهای نقره یا از CH_3 می‌ربایند، ولی در واکنش با CF_3 (CF₃)، نقره جایگزین ید می‌شود و $AgCF_3$ را تولید می‌کند. تسهیم نامتناسب و انتقال لیگاند وقتی اتفاق می‌افتد که اتمهای نیکل با تراکسیس (آلیل) قلع ترکیب شده و بیس (آلیل) نیکل و قلع کلوییدی تولید می‌کند. بسیاری از فلزات واسطه به وسیله واکنش مستقیم اتم با اولفینهای ناحلقه‌ای، و دی‌انها، تری‌انها و تترانهای حلقه‌ای، کمپلکسهای ساندویچی Π تشکیل خواهند داد. فرایندهای اختلاط اوربیتالی ساده، مانند فرایندهای مربوط به فلزات واسطه ابتدایی، W ، Ta ، Hf ، Mo ، Nb ، Zr ، Cr ، V ، Ti ، با آن‌ها (بنزن، تولوئن، کلروبنزن، نفتالن و غیره) کمپلکسهای Π ساندویچی تولید می‌کنند. هنگامی که این فلزات با استخلافهای آرن روی یک پلیمر ترکیب می‌شوند، کمپلکسهای مشابهی تشکیل می‌دهند. تحرک زنجیر اصلی و زنجیر جانبی، جهتگیریها و توزیعهای گروه عاملی، حلالهای محبوس و محصولات تراکم مونومر و پلیمر، برخی از عواملی هستند که باید به هنگام مقایسه شیمی MVS با آنچه در سطح پلیمر اتفاق می‌افتد مورد ملاحظه قرار گیرند. در بخشهای بعدی چند نمونه از این واکنشها را مورد بررسی قرار می‌دهیم. در ضمن منطقی به نظر می‌رسد که به طور همزمان، نگاهی به شیمی مولکولهای کوچک و واکنشها در روی سطوح پلیمری داشته باشیم.

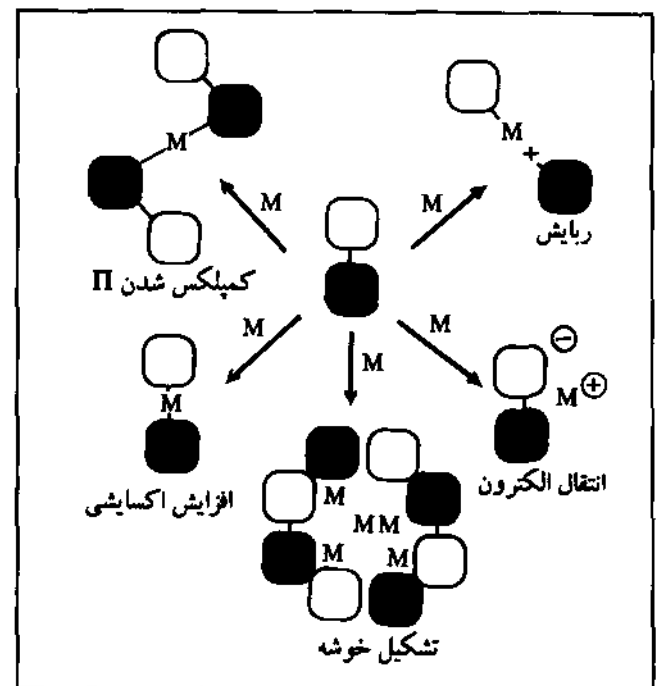
افزایش اکسایشی

این فرایند چنین تعریف می‌شود: واکنش یک فلز (کمپلکس) در حالت اکسایش قراردادی n با یک جزء $X-Y$ ، تا یک کمپلکس $X-M-Y$ جدید بدهد، یا به طور مشابه، واکنشی که در آن حالت اکسایش قراردادی فلز به $n+2$ افزایش یابد [10]. افزایش اکسایشی هالیدهای آلکیل و آریل (ArX) RX به فلزات واسطه گروه ۹ و ۱۰، ساختارهای RMX و R_2M (به علاوه MX_2 حاصل از تسهیم نامتناسب RMX) را ایجاد می‌کند [11، 12]. اگر مانند واکنش نیکل اتمی با آلایل کلرید (طرح ۲)، امکانی برای کوئوردیناسیون آغازی به اتم وجود داشته باشد، این واکنشها با اتمهای فلزات واسطه به خوبی عملی می‌شوند. کلابوند و همکارانش واکنشهای زیادی از اتمهای نیکل، پالادیم و پلاتین را با هالیدهای آلی دنبال کرده‌اند

(spectroscopy) مطالعه کرد. اتمها، کمک واکنش دهنده‌ها و محصولات به صورت رقیق شده و معمولاً در یک گاز نادر جامد، روی تیغه نوری (optical window) سرد ($< 15K$) یک سرماپای جداسازی می‌شوند. پذیرفتن جداسازی ماتریس با سرمزایی برای مطالعه در مایعات، به درک ما از واکنشهای MVS در سیالات در مقیاس زیاد کمک کرده است [7]. برای این آزمایشها، یک تیغه نوری مناسب در دمای مورد نظر سرد شده و محلولی از پلیمر، ترکیب آلی، معدنی یا آلی فلزی توسط میکروسرنگ خلاء روی سطح آن تزریق می‌شود. اتمهای فلزی به طور کمی در سیال ته نشین شده و به طریق طیف بینی بر واکنشها نظارت می‌شود. این تکنیک را می‌توان برای تعیین سرانجام اتمهای فلزی ته نشین شده در فیلمهای مایع نازک و ساکن پلیمرها، الیگومرها یا سیستمهای آلی حل شونده / حلال به کاربرد. آزمایشهای نفوذ و سینتیک را می‌توان همراه با کارهای عملی مربوط به بررسی کامل محصول، پایداری گرمایی و نوری آن انجام داد. در بخشهای بعد نمونه‌هایی از مطالعات مربوط به واکنش با مونومرها و پلیمرها ارائه شده است.

واکنشهای تعمیم یافته اتمهای فلزی

طرح ۱ نتایج احتمالی [5] به هنگام واکنش اتم فلزی با یک مولکول آلی



طرح ۱

را، که می‌تواند یک مونومر یا استخلافی روی یک پلیمر باشد، نشان می‌دهد. برخی از متداولترین واکنشها تعمیم داده شده‌اند. افزایش اکسایشی به جایگیری (insertion) یک اتم فلزی در یک پیوند کربن - هالوژن مربوط می‌شود که نمونه‌هایی از آن را می‌توان در پلی وینیل کلرید یا

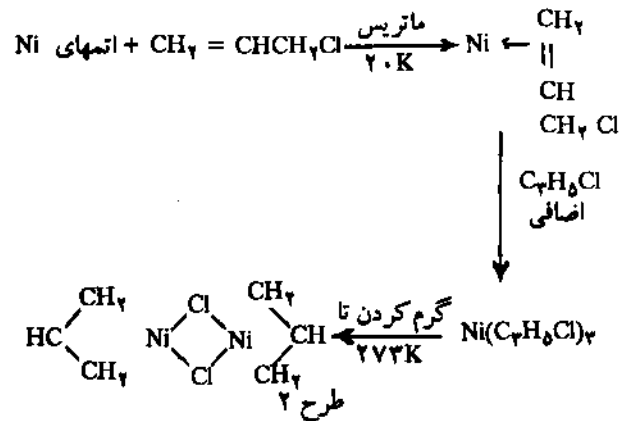
بسیاری از کمپلکسهای افزایشی اکسایشی پایدارند، زیرا کوئوردیناسیون چهار یا بیشتر مانع تجزیه از طریق واجبگیری (de-insertion) و حذف می‌شود. برای بتزیل هالیدهایی که به زنجیر اصلی پلیمر آویزان می‌باشند، ترکیبهایی که پیوند η^3 به گروه بتزیل می‌دهند، ممکن می‌شوند. مولکول کوچک متناظر آن، دیمر η^3 بتزیل پالادیم کلرید می‌باشد. این کمپلکس از نظر الکترونیکی و کوئوردینانسی، سیر نشده است و بنابراین در برابر افزایش لیگاند بی اثر نیست.

روایش و جفت شدن کاهشی

این دو واقعه به نشستن بخار فلزی روی سطوح پلیمری غنی از اکسیژن و هالیدهای هیدروژن فعال مربوط می‌شوند. نمونه آن واکنشهای اتم فلزی با پلی ایچیدا، پلی استرها، پلی اکریلاتها و پلیمرهای هیدروکسیل دار، پلیمرهای هالوژن دار و پلیمرهای دارای کربوکسیلیک اسیدهاست. بعضی از واکنشهای رایش از تجزیه محصولات افزایشی اکسایشی که در بالا توصیف شدند حاصل می‌شوند. عناصر مختلف یک گروه، با یک جزء مورد عمل، واکنشهای متفاوتی دارند. مثلاً وقتی آلکیل هالیدها در معرض اتمهای گروه سه تایی مس قرار می‌گیرند، هالوژن زدایی صورت می‌گیرد و محصولات رادیکالی تولید می‌شوند [15]. اتیل برومید با اتمهای مس، به طور عمده π -بوتان، با اتمهای Ag، به طور عمده اتان و اتن و با طلای اتمی مقادیر مساوی از هر سه ماده آلی را ایجاد می‌کند.

مطالعات قدرت چسبندگی و نشر نوری (photoemission) فلز - پلیمر [16] نشان داده است که وقتی پلیمرهای اکسیژن دار، بنا فلزات الکتروپوزیتیوی مانند Ni، Cr، Ti و Al فلزدار می‌شوند چه شدت می‌چسبند. از دلایل ترمودینامیکی برداشت می‌شود که فلزات دارای انرژی آزاد منفی بزرگ اکسایش در فاز گازی در اثر واکنش با اتمهای اکسیژن کربونیل پلی ایمید، در سطح مشترک یک اکسید تولید می‌کنند [17]. به نظر می‌رسد که مطالعات اخیر نشر نوری با تفکیک بالا در زمینه واکنش در سطح مشترک Cr با پلی ایمید و پلیمرهای مدل غنی از اکسیژن، اینکه گروههای کربونیل روی پلیمرها، هدفهای آغازی واکنش باشند را تأیید کنند [18]. این موضوع با مطالعات MVS سازگاری دارد که نشان می‌دهد برخی از اتمهای فلزی به وسیله اترها، اپوکسیدها، الکلها، کتونها و آلدیدها اکسید می‌شوند.

اکسیژن زداییها را می‌توان به صورت زیر طبقه بندی کرد: (الف) دسته‌ای که در آنها اکسیژن از مولکول روده می‌شود و (ب) گروهی که در آنها برداشتن اکسیژن همراه با جفت شدن بین مولکولی انجام می‌گیرد. گلاذیز و همکاران [19]، برهم کنشهای اتمهای Ni، Co، Cr، V، Ti را با اجزای مورد عمل اکسیژن دار آزمودند. وقتی اپوکسیدها با بخارات فلزی واکنش می‌دهند، آلکنها محصولات اصلی یا منحصر به فردند. سیکلو هگزانون و سیکلوپنتانون به وسیله Co، Cr و Ni اتمی با بهره پایین به محصولات آلدول جفت شده به طور کاهشی تبدیل می‌شوند. اتمهای



[11, 3] بهره‌های محصول به طور مستقیم با قابل دسترس بودن اوربیتالهای π برای کوئوردیناسیون آغازی به فلز و به طور معکوس با قدرت پیوند کربن - هالوژن ارتباط دارد. واکنش اتمهای Pt نسبت به اتمهای Ni یا Pd در افزایشهای اکسایشی ارگانوهالید بازدهی کمتری دارد و در مورد Pd پایدارترین گونه RMX را می‌دهد [13]. تیمز دریافته است که وقتی اتم فلزی از یک کمپلکس π ضعیف به دست آمده باشد، بهره واکنشهای افزایشی اکسایشی زیاد خواهد بود. به این ترتیب، پالادیم اتمی در محلولهای تولوئن در ۱۰۰K با ۱، ۲، ۳، ۴ - ترامتیل - ۲، ۱ - دی کلروسیکلوپنتن واکنش می‌دهد و یک دیمر پالادیم کلرید تولید می‌کند [14]. درک واکنشهای افزایشی اکسایشی برای هالیدهای سیر شده با مولکولهای کوچک و برخی از آریل هالیدها می‌تواند نقطه شروعی بر مستدل ساختن واکنشهایی باشد که در سطوح پلی وینیل هالید اتفاق می‌افتند. ترکیبهای RPdX و RNiX حاصل از گروههای آلکیل عادی در خیلی پایتتر از دمای اتاق تجزیه می‌شوند و هالیدهای فلزی و گازهای هیدروکربنی آزاد می‌شوند. برای گسستن پیوندهای آلکیل فلوئورید، یک فلز الکتروپوزیتیو دارای قدرت پیوندی M-F زیاد (مثل Ca) لازم است. به این دلایل، ترکیبهای RMX که در سطح یک پلیمر تشکیل می‌شوند نیز احتمالاً در برابر گرما ناپایدارند یا برای تشکیل، به شرایط شدیدی نیاز دارند. رادیکالهای آزاد حاصل از واکنشهای تجزیه ممکن است سطوح دارای پیوند عرضی ایجاد کنند. در اینجا تحرک، جهتگیری و توزیع گروههای عاملی فعال در سطح پلیمر اهمیت خواهند داشت. از تجزیه گونه‌های RMX که به صورت شاخه جانبی آویزان هستند، می‌توان گونه‌های گازی را انتظار داشت. شواهدی وجود دارد مبنی بر اینکه در مسیر تجزیه C₇H₅ PdX حذف HPdX اتفاق می‌افتد که ترکیب اخیر قادر است RX را به PdX₂ + RH کاهش دهد. می‌توان انتظار واکنشهای مشابهی را برای پلیمرها داشت، ولی تعمیم آن مشکل است، زیرا مکانیسمهای کاملاً متفاوتی برای جایگیری و حذف انواع زیاد هالیدها و فلزات درگیر در واکنشهای افزایشی اکسایشی وجود دارد.

می‌شود که ممکن است با فعالسازی پیوند شیمیایی به وسیله خوشه‌های کروم مربوط باشد [18].

واکنشهای اختلاط اوربیتالی ساده: کمپلکسهای II

این زمینه بارور از شیمی اتم فلزی به طور نظامدار در تک نگارهای کلابوند [12] و بلک بورو و یانگ [15] توصیف شده است. انواع پیوندهای سیر نشده در یک پلیمر می‌تواند مورد حمله اتمهای فلزی واقع شود. پیوندهای دوگانه مجزا و مزدوج مستعد ایزومری شدن، حلقه‌های شدن، دارای پیوند عرضی شدن و غیره‌اند. اتمهای سری اول فلزات واسطه، ایزومری شدن آلکنهای دارای هیدروژن β را کاتالیز می‌کنند [25]. آلومینوسیکلوپروپان و واسطه‌های رادیکال آلومینوپروپیل، ممکن است علت تشکیل محصولات دایمر شدن (هگزانها) باشند، این محصولات وقتی آشکارسازی می‌شوند که Al با پروپن تراکم شده در VVK واکنش دهد [26]. ظاهراً اتمهای Cr بوتادی‌ان را به پلی - ۱، ۲ - بوتادی‌ان پلیمر می‌کنند [27]، ولی این اتمها در دسته‌های پلی (بوتادی‌ان - کو - استیرن) در محلول تتراهیدروفوران پیوند عرضی ایجاد می‌کنند [28]. Mo، یا W کمپلکسهای تریس (η^3 - بوتادی‌ان)، $M(Mo, W)$ پایدار در برابر گرما و هوا تولید می‌کنند [29]. اینکه در میان واکنشهای اتمهای فلزی با آلکادی‌انهای دارای هیدروژن فعال، برهم کنشهای فلز - هیدروژن وجود دارد دلیلی برای این است که تبدیلیهای مشابهی روی پلیمرها نیز روی دهد. کوئوردیناسیون از طریق سیستم II لیگاند باید اتم فلزی و هیدروژن فعال را به هم پیوند دهد. نیروهای رانشی شامل افزایش در عدد کوئوردیناسیون الکترونی کمپلکس، تسهیم نامناسب به سیستمهای آروماتیک، تسهیم نامناسب به ترکیبهای ۱۸ الکترونی و ایزومری شدن به گونه‌های پایدارتر می‌باشد. تمام این واکنشها برای مولکولهای کوچک، شامل مونومرها، مشاهده شده‌اند ولی مطالعه چنین برهم کنشهایی روی یک پلیمر آلی میزبان صورت نگرفته است.

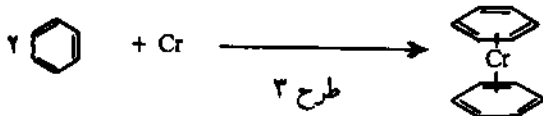
بزنن و مشتقات آن مهمترین لیگاندهای η^1 - آرین (شش کوئوردیناسی) هستند. وقتی این لیگاندها به عناصر گروه ۶ متصل می‌شوند، زمینه‌ای را در شیمی فلزات واسطه η^1 - لیگاند تشکیل می‌دهند که سخت مورد مطالعه قرار گرفته است. شاید بیس (بزنن) کروم نمونه کلاسیک یک ترکیب ساندویچی باشد که از ترکیب اتمهای Cr و بزنن در VVK (طرح ۳) به دست آمده است [30]. یک توازن ظریف بین پایداری ترمودینامیکی و سینتیکی در مورد وجود کمپلکسهای ساندویچی کروم - آرین حکم می‌کند [31]. پلی استیرن را در طرح ۴ در نظر بگیرید. ما درشت مولکول را به اجزایی تقسیم کرده‌ایم که بتوانند از راههای گوناگون با اتمهای فلزات واسطه مختلف واکنش دهند. تراکم اتمهای کروم با استیرن

فلزی که به صورت ترکیبهای آلی فلزی با والانس قراردادی صفر تغییر یافته‌اند در اثر تماس با اجزای مورد عمل کربونیل به شکل کلویید ته نشین می‌شوند. تیتان کلوییدی حاصل از بیس (بزنن) تیتان (به وسیله MVS) به طور کاشی کوننها را به اولفینها جفت خواهد کرد [20]. این مثالی از یک تبدیل شیمیایی روی سطح فعال انباشتگیهای فلزی است.

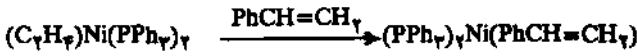
تعجبی ندارد که اتمهای فلزی در مقایسه با توده اتمها نسبت به اسیدهای پروتونی واکنش پذیرتر باشند. هیدروژن فعال شده در هیدروکربنهایی مانند سیکلوپنتادی‌ان نیز می‌تواند در این گروه منظور شود. کروم با اسیدها در غیاب هوا به صورت نمک دو والانسی و در حضور هوا به صورت نمک سه والانسی ترکیب می‌شود [21]. تمام واکنشهای اتمهای فلزی با منابع اکسیژنی منجر به ریایش نمی‌شوند. بورکسترند پیشنهاد کرده است که کمپلکسهای کی لیت گونه ممکن است در سطح یک پلیمر اکسیژن دار تشکیل شوند. او ارتباط افزایش قدرت چسبندگی را با حضور چنین گونه‌هایی عمومیت داده است. در واقع، واکنشهای استیل استون با گستره‌ای از فلزات واسطه ردیف اول، کی لیتهای فلز - استیل استونات شناخته شده‌ای را تشکیل می‌دهد [21].

واکنشهای اتم آلومینیم با شیمی سطح مشترک مربوط به اتصالهای آلومینیم - پلی ایمید ارتباط می‌یابد. آلومینیم ته نشین شده در خلاء فوق العاده زیاد، گروهای عاملی کربونیل سطح را کاهش خواهد داد [22]. آزمایشهای همتراکی (co-condensation) MVS نشان می‌دهند که آلومینیم اتمی علاوه بر کوننها، آلدئیدها و اپوکسیدها، اترها را نیز اکسیژن زدایی خواهد کرد. فصل ۷ تک نگار کلابوند [12]، جدولهای محصولات اکسیژن زدایی انواع اترها و کونهای حلقه‌ای و ناطقه‌ای را دربرمی‌گیرد.

تبدیلیهای شیمیایی توسط خوشه‌های فلزی باید در مباحث پلیمری که فلزات را دربرمی‌گیرد بررسی شوند. فعالسازی پیوند به وسیله سطوح و خوشه‌های فلزی، به خوبی شناخته شده است. با آنکه واکنشهای اکسیژن زدایی MVS به طور وسیعی به اتمهای فلزی منفرد تخصیص داده می‌شود، ولی خوشه‌های ناشناخته و ذرات فلزی کلوییدی نیز ممکن است در برخی موارد سهم باشند. خوشه‌ها و ذرات فلزی بسیار ریزی که با روشهای MVS تولید می‌شوند می‌توانند پیوندهای کربن - اکسیژن و کربن - هالوژن را مورد حمله قرار دهند. مثلاً تصور می‌شود که گردهای شبه آلی فلزی " (pseudo-organometallic powders) از واکنشهای آلکانها با خوشه‌های نیکل شکل بگیرند. این خوشه‌ها در مرحله‌ای از آزمایش MVS در فرو دما تشکیل می‌شوند. این گردها مقادیر زیادی از قطعات C-H آلکیل، آلکیل و کربنوئید (نه کربید) را شامل می‌شوند [23]. دریافته‌ایم که ذرات آهن زیر 100°A که در ماتریس SF_6 رشد کرده‌اند، با هیدروکربن اضافه شده واکنش می‌دهند. این ذرات با یک پلیمر $-\text{CF}_2-$ و کربیدهای سطحی خود آراسته (self-decorate) می‌شوند [24]. با افزایش مقدار کروم پلی ایمید، تجمع گونه‌های کربید گونه مشاهده



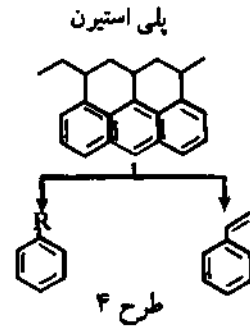
کمپلکسهای II - آلیل دارد و این مسئله تهیه ترکیبات η^1 - اولفین نیکل را محدود می‌سازد. با وجود این طرح ۵ (قسمت پایین) نشان می‌دهد که Ni η^2 - استیرن) را از محصولات تراکم VVK می‌توان جدا کرد. این ترکیب در 20°C - تجزیه می‌شود و چند سازه (composite) سیاه رنگی از پلی استیرن - نیکل را تولید می‌کند که در برابر هوا پایدار است [4]. مشتق پایدارتری را می‌توان به صورت η^1 - استیرن) Ni (bipy) به دام انداخت که این کار با افزایش بی‌پیریدیل به محصول تراکم در دماهای زیر 30°C - صورت می‌گیرد. ترکیب مشابهی را می‌توان با روش سنتی‌تر جایگزینی لیگاند اتن با استیرن تهیه کرد.



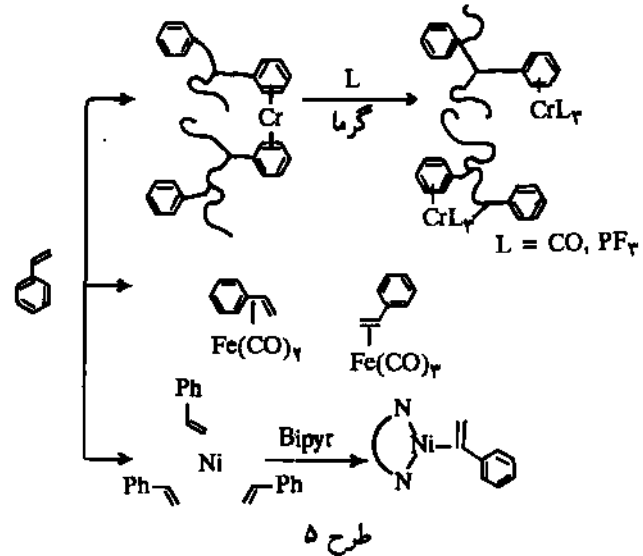
سنتر فیشر - هافر برای ترکیبات ساندویچی [33] به علت واکنشهای جانبی با کاتالیزور اسید لوویس (شرایط کاهشی فریدل - کرافتر) ، امکان وارد کردن گروههای عاملی در آنها را نمی‌دهد. وقتی اتمهای فلزی به طور مستقیم به کار بروند ، این مسئله وجود ندارد. بسیاری از کمپلکسهای فلز - آرنی که شامل استخلافهای R₃N, CH₃O, Cl, F و CO₂R هستند ، شناسایی شده‌اند. این فرض که استخلافهای فنیل متصل به پلیمر دارای این گروههای عاملی بتوانند کمپلکسهای ساندویچی مشابهی بدهند ، منطقی است .

پیوند شدن اتم فلزی به حلقه ، دلیل واکنشهای شیمیایی گسترده در لیگاند آرن یا مرکز فلزی است. اتصال اتم فلزی به آرن می‌تواند چند اثر داشته باشد: ۱ - فعالسازی حلقه برای حمله هسته دوستی ، ۲ - افزایش قدرت اسیدی H - آریل ، ۳ - مانعت فضایی در برابر حمله به گروههای عاملی از یک سمت یا سمت دیگر حلقه. در ترکیبات کروم - آرن ، احتمالاً به دلیل از بین رفتن خصیلت آروماتیکی ، انتقال آثار استخلاف در حلقه کاهش می‌یابد [34]. حمله الکتروندوستی به حلقه نامحتمل است ، ولی جاننشینی هسته دوستی در حضور یک گروه ترک کننده خوب ، اتفاق می‌افتد [35]. وارد شدن اتمهای فلز در حلقه‌های آرنی کمپلکسهای II ، قدرت اسیدی پروتونهای آرن را افزایش می‌دهد و باعث می‌شود که به آسانی فلزدار شوند. مولکولهای کروم - آرن عامل دار را می‌توان با استفاده از این محصولات فلزدار تهیه کرد [36]. پایداری اکسایشی توسط ترکیبهای مناسبی از اتمهای فلز و گروههای تری فلز و تریمتیل افزایش می‌یابد. شیمی کمپلکسهای II سایر فلزات واسطه ابتدای سری مطالعه شده است و در مورد مولیدن و تنگستن به صورت طبیعی از تبدیلها در آمده است. این تبدیلها شامل استخلاف در مرکز فلزی و فعالسازی حلقه فنیل از راههایی است که خاص اتم فلز مرکزی است [37]. سرانجام ، کمپلکسهای η^6 الکترونی M (آرن) ، M = Zr, Hf ، دهنده ۲ الکترونی مانند تری متیل فسفین را به اتم فلزی کوئوردینانس می‌کنند که نشان دهنده نیروی رانش دیگری در جهت واکنش با مرکز

در پنتان اضافی در یک راکتور ساکن در VVK ترکیب دی - η^1 نمی‌دهد. در عوض ، با یک گرم کردن مقدماتی پلی استیرن تولید می‌شود (وزن مولکولی و بهره واکنش گزارش نشده است) که ماده گدازناپذیری (infusible) را به همراه دارد که در آن ظاهراً Cr با پلیمر پیوند شده است



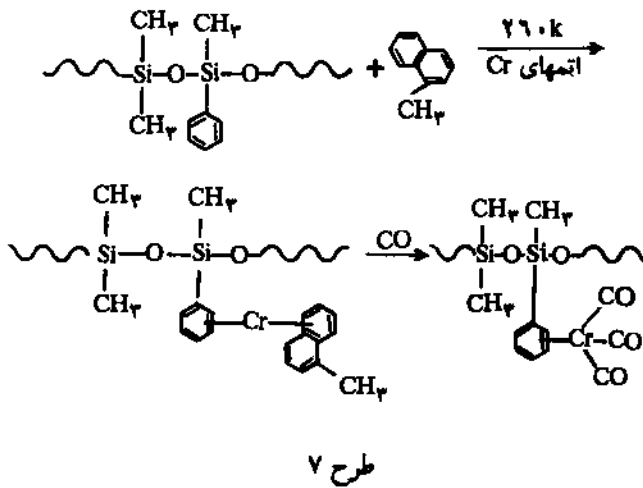
(طرح ۵ ، قسمت بالا). انحلال ناپذیری این ماده ممکن است به علت پیوندهای عرضی بین زنجیری باشد که از پیوند کروم با گروههای فنیل زنجیرهای مختلف به وجود آمده‌اند. پلیمرهای آلی فلزی حل پذیر به آسانی توسط تبخیر Cr به درون محلولهای سرد پلی استیرن تشکیل می‌شوند [4]. مونومرهای آلی فلزی استیرن و اولفینهای وابسته حاصل از MVS را نیز می‌توان پلیمر کرد و پلیمرهای آلی فلزی کمپلکسهای II را به دست آورد [4]. گونه‌های با اتصال پلیمری از نوع CrL₃ (آرن) (L=CO, PF₃) در طرح ۵ ، وقتی جدا می‌شوند که یک محصول تراکم از Cr/ استیرن ، زیر پوششی از لیگاند در دمای VVK گرم شود. در شرایط



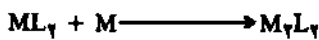
مشابه ، اتمهای آهن با استیرن تراکم می‌شوند و بهره‌های پایینی (حدود ۱%) از پلیمر و ترکیبات آلی فلزی ناشناخته تولید می‌گردد. اگر محصول تراکم در اتمسفر کربن مونوکسید گرم شود ، می‌توان η^6 Fe(CO) (آرن) - استیرن) ، η^6 Fe(CO) (استیرن) و η^6 Fe(CO) را جدا کرد (طرح ۵ ، قسمت وسط) [32]. کمپلکسهای II - آرنی از آهن یا نیکل که در دمای اتاق پایدار باشند شناخته نشده‌اند. نیکل تمایل شدیدی به تشکیل

فلزی است.

سیلیسیم - اتر پلیمر حمله می کند. با وارد کردن اتم فلزی، این پلیمر و سایر پلیمرهای هیبرید را می توان بیشتر اصلاح کرد. بدین ترتیب، همان طور که در طرح ۷ نشان داده شده است، α - متیل نفتالن از پلیمر آلی فلزی هیبرید، جابجا می شود [43].

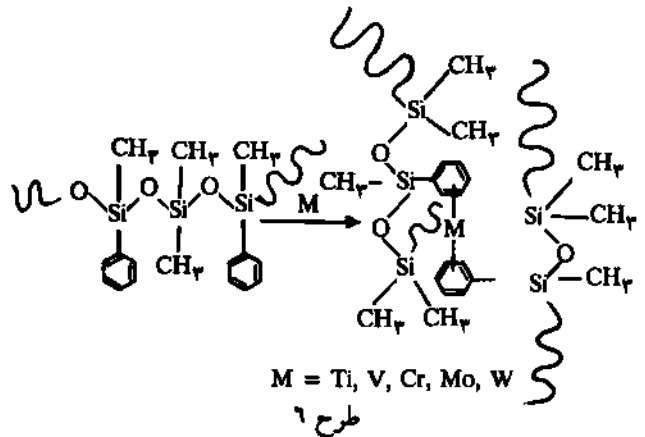


کمپلکس بیس (آرن) فلز آزاد یا پیوند شده به پلیمر نیز می تواند با اتمهای فلزی واکنش دهد. فرانسیس و همکاران [44] برای نخستین بار، گزارش کردند که کمپلکسهای Π پیوند شده به سیلوکسان به وسیله اتمهای فلزی اضافی، به دیمرها و خوشه های پرسته تر تبدیل می شوند. آزمایشهای آنها روی فیلمهای مایع نازک و ساکن، که به تیغه نوری یک محفظه نگهدارنده جزء سرمازا (cryotip) اعمال شده بودند انجام گرفت (به بالا، قسمت ستر در مقیاس کم، مراجعه کنید). مولکولهای کم هسته محبوس در پلیمر $(n = 2-5)$ MO_2 ، Cr_2 ، V_2 ، Ti_n از مطالعات کمی فرایند انباشتگی اتم فلزی نتیجه شدند. واکنش آغازی به صورت زیر است:



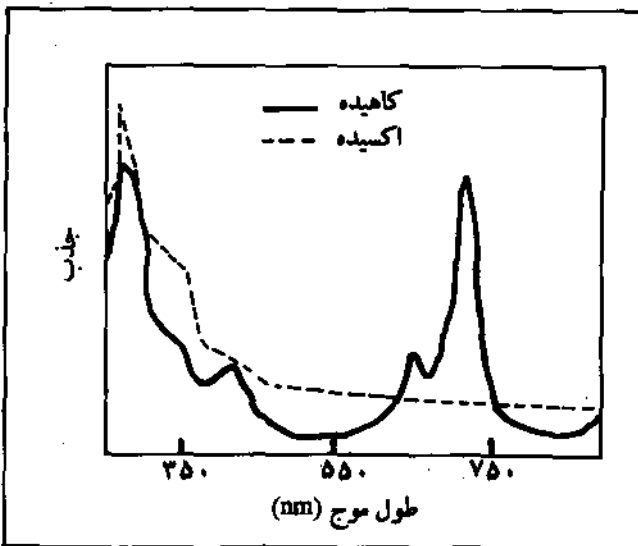
در آزمایشهای ما که M به طور مستقیم به کمپلکسهای بیس (آرن) فلز برای تولید M_2L_n اضافه می شود، این مرحله تأیید شد [45، 46]. حداکثر هسته ها و بیشترین پایداری این گونه ها به عنصر، سرعت ته نشینی اتم، دما و نوع آرن بستگی دارد. آرنهای استخلاف شده مونو آلکیلی و مونو سیلیلی ترکیباتی هستند که در بالای $0^\circ C$ ناپایدارند. از سوی دیگر از مزیتلن و کروم، تک بلورهای یک ساندریج سه طبقه وابسته تهیه شده اند [47]. اجزای سازنده، به طور تناوبی به صورت $Mes/Cr/Mes/Cr/Mes$ مرتب شده اند. عموماً واکنشهای افزایشی فاز مایع، در یک موضع فلز اتفاق می افتد که از پیش در یک محیط تکیه گاه شامل عاملیتهای آرن تشکیل می شود [47]. بنابراین، استخلافهای آرن آزاد و کمپلکسهای Π

بر اساس یافته های بالا این تصور پیش می آید که وقتی اتمهای فلزی با استخلافهای فنیل پلیمرها واکنش دهند، انواع مشابهی از ترکیبات و فعالسازی پیوند اتفاق می افتد. در مورد اتمهای گروه ۴ تا ۶ با هوموپلیمرها و کوپلیمرهای پر فنیل مختلف، واکنشهای شیمیایی مشابهی وجود دارد [4]. پلی استیرن در اثر واکنش با اتمهای کروم، به طور جزئی به یک پلیمر آلی فلزی حامل ساندریج تبدیل می شود [38]. علی رغم این واقعیت که کروم می تواند با مونومرها و دیانها واکنش دهد [39]، در کوپلیمرهای دسته ای استیرن با ایزوپرن، کروم فقط گروه فنیل را انتخاب می کند [40] (اکسایش محصول در هوا، ذرات Cr_2O_3 را در پلیمر ته نشین می سازد). احتمال دارد که این نوع اکسایش شروع تشکیل یک اکسید در سطح مشترک باشد که از یک ترکیب آلی فلزی مجزا به جای یک فرایند ربایش، گسترش می یابد. گسترده ترین مطالعات، در مورد واکنشهای اتمهای فلزی با مشتقات فنیلی پلیمرهای مایع دی متیل سیلوکسان (طرح ۶) صورت گرفته است [4]. پایداری گرمایی برخی از کمپلکسهای بیس (آرن) فلز مشتق از پلی (متیل فنیل سیلوکسان)ها بیشتر از ترکیبات متناظری است که به پلیمر پیوند ندارند [38]. همچنین در اینجا کوئور-دیناسیون یک اتم فلزی استخلافهای حلقه را فعال می کند. پیوند فنیل-سیلیسیم که در مقابل آبکافت (hydrolysis) به پلیمرهای کمپلکس نشده، پایدار است، با وجود این در پلی (متیل فنیل سیلوکسان) Cr می تواند به وسیله متانول در $25^\circ C$ به آرامی گسسته شود. بعد از اکسایش جزئی، پیوند کربن سیلیسیم حتی تغییر پذیرتر می شود و در حضور مقادیر جزئی آب، گسستگی سریع آبکافتی اتفاق می افتد [38].



جدا از واکنشهای انباشتگی اتم فلزی که در زیر توصیف می شوند، کمپلکسهای بیس (آرن) فلز فلزات واسطه ردیف اول، در مقابل جابجایی لیگاند، مقاوم اند. در مقابل، حلقه ها در گونه های بیس (نفتالن) فلز مربوط [41] تغییر پذیرند. مشابه های پلیمر پایه این ترکیبات نفتالنی با وانادیم و کروم شناخته شده اند [42]، ولی اتمهای Ti به اتصال

توانستیم هیچ کدام از کمپلکس‌های II آلی فلزی حاصل از واکنش‌های اتمهای Cr با فتالیمیدها (۲) را جداسازی کنیم. بدون توجه به شرایط، آزمایش با بخارهای کروم، تنها فلز کروم، مخلوط پیچیده‌ای از ترکیبات آلی مشتق از فتالیمیدها و فتالیمید واکنش نداده را به دست می‌داد. از آنجا که قادر به جداسازی کمپلکس دارای Cr پیوند شده به حلقه B در ترکیب (۲) نبودیم، به جستجوی دقیق‌تر شواهدی از واکنش در سایر قسمتهای مولکول پرداختیم. جزء کربونیل گروه امید، به علت سابقه کاهش‌اش [52, 53, 54]، انتخاب خوبی برای مطالعه است. مطالعات مقدماتی ما با دی - π - بوتیل پیروملیتیمید نشان می‌دهد که بخارهای کروم، گروه کربونیل را کاهش می‌دهند. وقتی Cr به درون محلولهای ۲M THF دی - π - بوتیل پیروملیتیمید وارد می‌شود، سیال به آرامی به رنگ آبی - سبز تیره می‌گراید. این آزمایش در شرایطی انجام شد که امکان تشکیل کمپلکس II - آرن را نیز فراهم می‌کرد. طیف جذب الکترونی سیال در ۱۸۰K و زیر آرگون در شکل ۲ نشان داده شده است. این طیف با طیفی که مازور [53] و گلدبرگ و همکاران [54] برای کاهش الکتروشیبایی دی - π - پنتیل پیروملیتیمید گزارش کردند، مشابه است. بعد از قرار گرفتن در معرض هوا، محلول دوباره به دی - π - بوتیل پیروملیتیمید خنثی اکسید می‌شود.



شکل ۲ - طیف جذب الکترونی محصول واکنش Cr و دی - π - پنتیل پیروملیتیک دی ایمید زیر آرگون در ۱۸۰K و بعد از قرار گرفتن در معرض هوا.

برای بررسی بیشتر فرایند کاهش، مطالعه نظری پیروملیتیک دی ایمید به عنوان مدلی برای پیروملیتیک دی انیدرید (PMDA) ایمیدی شده انجام شد. شکل هندسی پذیرفته شده، ساختار بلورینی است که توسط بولگاروفسکایا و همکاران تعیین شده است [57]. نظریه عاملی چگالی (density functional theory) برای محاسبه توزیع ترازهای

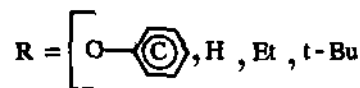
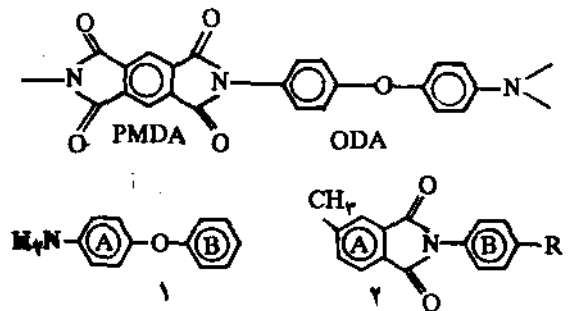
آلی فلزی می‌توانند یک اتم فلزی نفوذی را به دام اندازند. در شرایط کاملاً مشخص، چنین واکنش‌هایی بر پلیمر شدنهای اتم رقیب، ترجیح داده می‌شود.

رشد و تجزیه خوشه‌های فلزی در پلی سیلوکسانها به طور کمی بررسی شده است [49] و یک مدل واکنش نفوذ مثبت (diffusion - plus reaction model) برای رشد خوشه در سطح و در نزدیکی ناحیه سطحی یک فیلم پلیمری توسعه پیدا کرده است [50]. در مجموع، مطالعات نشان می‌دهند که شیمی آلی فلزی در سطح مشترک پلیمر / خلاء می‌تواند آثار قابل توجهی هم بر دینامیک زنجیرهای پلیمر در سطح و هم در رشد خوشه‌های کم هسته داشته باشد [50, 51].

توانایی کمپلکس‌های فلزی II - آرن به کوئوردینانس کردن اتمهای فلزی اضافی، ممکن است در مراحل آغازی فلزدار کردن بعضی از پلیمرهای پرفیل، قابل توجه باشد. در کمترین پوششها، برای مثال کروم روی استیرن، ممکن است Cr (آرن) تشکیل شود. در ادامه انباشتگی فلز، ممکن است این ترکیبات به سرعت به گونه‌های خوشه‌ای آلی فلزی تبدیل شوند که در برابر گرما ناپایدارند و سرانجام مغز فلزی را بیرون می‌رانند. خلاصه اینکه خوشه‌های کم هسته از اتمهای فلزی در شرایط ویژه دمایی و بار فلزی دز میزبانهای الیگومری و پلیمری عامل دار شده با آرن، پایدار می‌شوند. حد رشد و پایداری گونه‌های دارای بیش از دو اتم در کمپلکس مشابه، پلیمرهایی هستند که در دمای اتاق تحرک زیادی دارند و دارای کوئوردیناسیون مقدماتی یک اتم فلزی برای تشکیل یک کمپلکس ساندویچی پایدار می‌باشند و همچنین امکان رشد همزمان شبکه‌ای از زنجیرهایی را دارند که به وسیله اتمهای فلزی از طریق تشکیل این کمپلکس‌های ساندویچی دارای پیوند عرضی شوند.

واکنش‌های Cr با ایمیدها و ترکیب‌های وابسته

ناندی و سن مشاهده کردند (طرح ۸) که Cr(CO)_۳ به هر دو حلقه A و B با اولویت ۲:۱، برای حلقه B در مشتق فتالیمید پیوند می‌دهد (۲). ما



طرح ۸

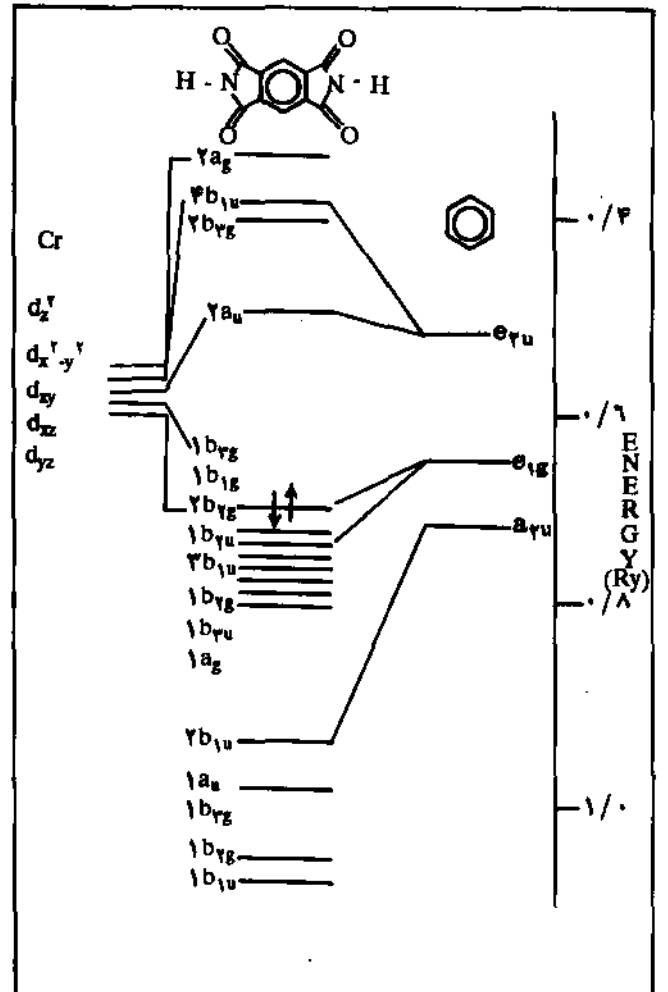
(ODA) بستگی ندارد، و در این معنا، بسط شیمی ترکیبات مدل و جداسازی ماتریس با سرمزایی وابسته، فاز محلول و کار سنتزی اتم فلزی مجاز است.

با این نمودار ترازهای انرژی پیش روی ما، می توانیم درک کنیم که چگونه یک اتم کروم، وقتی به طور مستقیم روی قسمت آرن PMDA قرار گیرد می تواند به آن پیوند شود. اوربیتال $2a_g$ در PMDA/Cr برای اختلاط با تراز $3d$ کروم به درستی جور فاز (phase - match) شده است. این واقعیت قبلا توسط روسی [55] و سیلورمن [56] خاطر نشان شده است. شکل ۲ به تفصیل چند شاخه‌ای اسپین (spin manifold) ترازهای PMDA واقع بین اوربیتالهای مولکولی شبه بزنی $1b_{1g}$ ، $1b_{2g}$ و $2b_{1u}$ را نشان می دهد. می توانیم ماهیت تعاونی برهم کنش پیوندی Cr/آرن - PMDA را پیش بینی کنیم. به یاد آورید که برای یک حلقه C_6 - معین، چگالی بار از سیستم اشغال شده Π آرن، به اوربیتالهای $d-\Pi$ پذیرنده (d_{xy}) مرکز فلزی، از جلو اهدا می شود. بار انباشته شده توسط بازپس دهی (back - donation) که از اتم فلزی سیستم Π ضد پیوندی خالی آرن صورت می گیرد، کاهش می یابد. به بیان نظریه میدان لیگاند شبه مسحوری (pseudo - axial ligand field theory)، این مجموعه اوربیتالهای $d-d$ ($d_{x^2-y^2}$ ، d_{xy}) هستند که بار را به آرن بازپس می دهند. اوربیتالهای d_{xy} ، d_{yz} کروم به عنوان اوربیتالهای پذیرنده در PMDA، با همان روشی که در مورد کمپلکسهای بتزن روباز (open - faced benzen complexes) عمل می کنند، شرکت دارند ولی ترازهای پر شده $d_{x^2-y^2}$ و d_{xy} نمی توانند به طور مؤثری چگالی بار را به PMDA اهدا کنند. برای درک این مسئله، توجه کنید که ترازهای $3e_{2g}$ بتزن در PMDA $2a_g$ به ترازهای پر انرژی $3b_{1u}$ و کم انرژی $2a_u$ شکافته می شوند. در بتزن کروم، تراز ضد پیوندی کم انرژی e_{2g} بتزن، به شدت با هر دو اوربیتال مجموعه هم تراز (degenerate) $d-d$ برهم کنش می دهد. در PMDA، تراز $3b_{1u}$ پر انرژی تراز آن است که بتواند با اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ کروم برهم کنش قوی داشته باشد.

مراجع

- [1] Yamamoto, A. Organotransition Metal Chemistry, John Wiley and Sons: New York, 1986.
- [2] Andrews, M.P.; Ozin, G.A. Chem. Materials 1989, 1, 174.
- [3] Thin Films from Free Atoms and Particles; Klabunde, K.J., Ed.: Academic Press: New York, 1985.
- [4] Andrews, M.P. in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; 2nd Ed., Wiley: New York, 1987, Vol.9, p 623, and references cited therein.

انرژی و چگالیهای بار برای مولکول D_{2h} مورد استفاده قرار گرفته است. نتیجه در شکل ۳ نمایش داده شده است. برای ارائه تصویری ساده از خصیلت گرهی حلقه آرن مرکزی در دی ایمید، ارتباطها با ترازهای بالای بتزن نیز نشان داده شده اند. اوربیتال پذیرنده برای کاهش الکترونی می تواند به سادگی با تراز واقعی $2a_u$ نزدیک $0.52 Ry$ - شناسایی شود. این تراز، تنها روی چهار اتم از اتمهای مرکزی کرین - آرن، یعنی اتمهای کریونیل - کرین و اکسیژن، غیر مستقر می شود. بیشترین فاصله اوربیتالی در چهار کرین حلقه آرن اتفاق می افتد. ضمن انباشتگی در اتمهای اکسیژن، انباشتگی کمتری نیز در کرینهای کریونیل وجود دارد. این نتیجه، اظهارات پیشین ما را در مورد اینکه توابع موجی الکترونی مربوط به حالت پایه و نخستین حالت برانگیخته آبیونهای مونومر و پلیمر، به شدت روی گروه پیروملیتیک دی ایمید مستقرند را تأیید می کند. بدین ترتیب اطمینان حاصل می شود که شیمی PMDA به همسایه اش $4,4'$ - اکیسی دی آیلین



شکل ۳ - توزیع ترازهای انرژی برای پیروملیتیک دی ایمید. بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده $1b_{1g}$ است. ترازهای کروم تنها برای این آمده اند که چگونگی برهم کنش آنها با پیروملیتیک دی ایمید از لحاظ تقارن نشان داده شود.

- [21]Koemer von Gustorf, E.A.; Jaenicke, O.; Wolfbeis, O.; Eady, C.R. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 1975, 14, 278; Skell, P.S.; McGlinchey, M.J.*ibid.*, 195.
- [22]Nuzzo, R.G.; Wong, Y.H.; Schwartz, G.P.*Langmuir* 1987, 3, 1136.
- [23]Davis, S.C.; Klabunde, K.J.*J.Am.Chem.Soc.* 1978, 100, 5973.
- [24]Andrews, M.P.; Lamberti, V.E.*Amer.Chem.Soc.Meeting*, New Orleans, LA, 1987.
- [25]Skell, P.S. U.S. Government Report, AFOSR-75-0200, 1975.
- [26]Skell, P.S.; McGlinchey, M.J.*Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 1975, 14, 195, and references cited therein.
- [27]Young, D.; Green, M.L.H.*J.Appl.Chem.Biotechnol.* 1975, 25, 641.
- [28]Andrews, M.P.; Galvin, M.E.; Heffner, S.A., unpublished results.
- [29]Skell, P.S.; Van Dam, E.M.; Silvon, M.P.*J.Am.Chem.Soc.* 1974, 96, 626.
- [30]Timms, P.L.*Chem.Comm.* 1969, 1033.
- [31]Nguyen Hao; McGlinchey, M.J.*J.Organomet.Chem.* 1978, 161, 381.
- [32]Blackborow, J.R.; Eady, C.R.; von Gustorf, K.; Scrivanti, A.; Wolfbeis, O.J.*J.Organomet.Chem.* 1976, 108, C32.
- [33]Fischer, E.O.; Hafner, W.Z.*Naturforsch.* 1955, 10B, 665.
- [34]Graves, V.; Lagowski, J.J.*Inorg.Chem.* 1976, 15, 577; Graves, V.; Lagowski, J.J.*J.Organomet.Chem.* 1976, 120, 397.
- [35]Tan, T.-S.; McGlinchey, M.J.*J.Am.Chem.Soc.* 1976, 98, 2271.
- [36]Tan, H.-S.; McGlinchey, M.J.*J.Chem.Soc., Chem. Commun.* 1976, 155; Agarwal, A.; Tan, H.-S.; McGlinchey, M.J.*J.Organomet.Chem.* 1978, 141, 85.
- [37]Canestari, M.; Green, M.L.H.; Izquierdo, I.J.*Chem.Soc., Dalton Trans.* 1984; Cloke F.G.N.; Green, M.L.H.; Morris, G.E.J.*Chem.Soc., Chem.Comm.* 1978, 72.
- [38]Francis, C.F.; Timms, P.L.*J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1980, 1402.
- [39]Skell, P.; Williams-Smith, D.L.; McGlinchey, M.J.*J.Am.*
- [5]Andrews, M.P. in *Experimental Organometallic Chemistry*; Wayda, A.L.; Darensbourg, M. Y.; Eds.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1987; Vol.357, p.158; Klabunde, K.J. *Chemistry of Free Atoms and Particles*; Academic Press: New York, 1980; Blackborow, J.R.; Young, D., *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*, Springer Verlag: New York, 1979.
- [6]Ozin, G.A.; Andrews, M.P.; Francis, C.G.; Huber, H.X.; Molnar, K. *Inorg. Chem.* 1990, 20, 201.
- [7]Ozin, G.A.; Francis, C.G.; Huber, H.X.; Andrews, M.P.; Nazar, L.F.*J.Am.Chem.Soc.* 1981, 103, 2453; Ozin, G.A.; Francis, C.G.; Huber, H.X.; Nazar, L.F. *Inorg.Chem.* 1981, 20, 3635.
- [8]Heffner, S.A.; Andrews, M.P.; Galvin, M.E. *Polym.Comm.* 1988, 29, 335.
- [9]Klabunde, K.J.*Ann.New York Acad.Sci.* 1977, 295, 83.
- [10]Pearson, A.J. *Metallo-organic Chemistry*; Wiley: New York, 1985, p.29.
- [11]Klabunde, K.J.; Anderson, B.B.; Neuenschwander, K. *Inorg.Chem.* 1980, 19, 3719.
- [12]Klabunde, K.J. *Chemistry of Free Atoms and Particles*; Academic Press: New York, 1980.
- [13]Lin, S.T.; Klabunde, K.J.*Inorg.Chem.* 1985, 24, 1961.
- [14]Timms, P.L. *Proc.Roy.Soc.Ser A* 1984, 396, 1.
- [15]Blackborow; J.R.; Young, D. *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin, 1979.
- [16]Burkstrand, J.M.J.*Appl.Phys.* 1981, 52, 4795; *ibid.*, *Phys. Rev.* 1979, B20, 4853; *ibid.*, *J.Vac.Sci.Vac.Technol.* 1982, 20, 440.
- [17]Chou, N.J.; Dong, D.W.; Kim, J.; Liu, A.C.J. *Electrochem. Soc.* 1984, 131, 2335.
- [18]Jordan, J.L.; Kovac, C.A.; Morar, J.F.; Pollak, R.A. *Phys. Rev.* 1987, B36, 1369.
- [19]Gladysz, J.A.; Fulcher, J.G.; Togashi, S.J.*Org.Chem.* 1976, 41, 3647; Togashi, S.; Fulcher, J.G.; Cho, B.R.; Hasegawa, M.; Gladysz, J.A.*J.Org.Chem.* 1980, 45, 3044.
- [20]Ledon, H.; Tkatchenko, I.; Young, D. *Tetrahedron Lett.* 1979, 173.

- [50] Andrews, M.P.; Ozin, G.A.J. *Phys.Chem.* 1986, 90, 2938.
- [51] Andrews, M.P.; Ozin, G.A.J. *Phys.Chem.* 1986, 90, 3140;
Andrews, M.P.; Ozin, G.A. *Inorg.Chem.* 1986, 25, 2587;
Andrews, M.P.; Ozin, G.A.; Francis, C.G. In *Inorganic Syntheses*; Holt, S.L., Jr., Ed.; Wiley: New York, 1983; Vol.22, p.116.
- [52] Chou, N.J.; Tang, C.H.J. *Vac.Sci.Technol.* 1984, A2, 751;
Clabes, J.G.; Goldberg, M.J.; Viehbeck, A.; Kovac, C.A.J. *Vac.Sci.Technol.* 1988, 6, 991.
- [53] Mazur, S.; Lugg, P.S.; Yarnitzky, C.J. *Electrochem.Soc.* 1987, 134, 346.
- [54] Clabes, J.C.; Goldberg, M.J.; Viehbeck, A.; Kovac, C.A.J. *Vac.Sci.Technol.* 1988, A6, 985.
- [55] Rossi, A.R.; Sanda, P.N.; Silverman, B.D.; Ho, P.S. *Organometallics* 1987, 6, 580.
- [56] Silverman, B.S. *Macromolecules* 1989, 22, 3768.
- [57] Bulgarovskaya, I.V.; Novakovskaya, L.A.; Zvonkava, Z.V. *Sov.Phys.Crystallogr.* 1976, 21, 285.
- Chem.Soc.* 1973, 95, 3337.
- [40] Andrews, M.P.; Galvin, M.E. *Heffner, S.H. Mat. Res. Symp. Proc.* 1989, 131, 21.
- [41] Kundig, E.P.; Timms, P.L.J. *Chem.Soc.Chem.Commun.* 1977, 912.
- [42] Francis, C.G.; Moran, P.D.; Spare, N.J. *Organometallics* 1985, 4, 1958.
- [43] Francis, C.G.; Ozin, G.A.J. *Macromol.Sci.* 1981, 16, 167.
- [44] Francis, C.G.; Huber, H.X.; Ozin, G.A. *Inorg.Chem.* 1980, 19, 214.
- [45] Ozin, G.A.; Andrews, M.P. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 1982, 1255; *Angew.Chem.* 1982, 94, 402.
- [46] Andrews, M.P.; Ozin, G.A.J. *Phys.Chem.* 1986, 90, 1245.
- [47] Lamanna, W.M.; Gleason, W.B.; Britton, D. *Organometallics* 1987, 6, 1583.
- [48] Andrews, M.P.; Ozin, G.A. *Inorg.Chem.* 1986, 25, 2587.
- [49] Andrews, M.P.; Ozin, G.A.J. *Phys.Chem.* 1986, 90, 3353;
Andrews, M.P.; Ozin, G.A.J. *Phys.Chem.* 1986, 90, 3140.