

А.А.Баркатин, канд. хим. наук,  
А.К.Баев, докт. хим. наук (БТИ)

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛДИЖЕЛЕЗОТЕТРАКАРБОНИЛА

Исследование термического разложения димерного циклопентадиенилкарбонильного комплекса железа проводилось ранее методами ДТА, масс-спектрометрии, распада из растворов и в атмосфере инертного газа [1 - 6]. Имеющиеся данные отличаются противоречивостью. Так, пиролиз исходного соединения в одних опытах приводит к образованию ферроцена [1], в других - четырехъядерного комплекса  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})]_4$  [4]. Существенно различаются приводимые температуры начала разложения  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  [1 - 6]. Не имеется единого мнения по поводу последовательности стадий процесса термораспада, температурных границ образования тех или иных продуктов.

Все это вызвало необходимость дополнительного исследования механизма термического разложения  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  в широком интервале температур. Работа проводилась статическим методом с мембранным нуль-манометром. Навеска вещества и объемы мембранных камер выбирались так, чтобы давление газообразных продуктов распада не превышало одну атмосферу. В таких условиях продукты реакции не влияли на процесс пиролиза [2].

Вследствие низкой летучести (7-8 мм рт. ст.) при температуре начала разложения  $149^\circ\text{C}$  исключалась возможность установления термодинамических характеристик из данных по дав-



лению пара исследуемого соединения. Полученная температура начала разложения оказалась ниже установленной ранее ( $235^{\circ}\text{C}$  [1] и  $165^{\circ}\text{C}$  [6]), так как исследования проводили менее точными методами не в изотермических условиях. Разложение  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  было замечено при длительном (24 ч) выдерживании образца при  $149^{\circ}\text{C}$ . Наблюдавшийся постоянный прирост давления в системе указывал на протекание необратимого процесса с увеличением числа газовых молей.

После стабилизации давления в мембранной камере ее охлаждали до комнатной температуры. Затем из данных по давлению пара, объема реактора и массы навески  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  рассчитывалось число газовых молей, образующихся из одного моля исходного вещества (оно соответствовало четырем). При дальнейшем понижении температуры в системе до точки кипения азота давление уменьшалось согласно закону Гей-Люссака. На основании этих результатов было сделано предположение о присутствии в газовой фазе окиси углерода. Хроматографический анализ газообразных продуктов пиролиза на хроматографе "Хром-41" подтвердил присутствие исключительно окиси углерода.

На рис. 1 представлена зависимость изменения давления газообразных продуктов разложения дициклопентадиенилдижелезотетракарбонила в вакууме от температуры. Как видно из рисунка, линейное увеличение давления наблюдалось в интервале от температуры кипения азота ( $-196,5^{\circ}\text{C}$ ) до  $80^{\circ}\text{C}$  (участок 3). Дальнейшее повышение температуры приводило к отклонению прироста давления по закону газового расширения (участок 4) и затем вновь росло в соответствии с законом Гей-Люссака (участок 5).

Отклонение давления от газового расширения является обратимым процессом, что указывает на испарение неизвестного вещества. По разности общего давления в камере и давления окиси углерода при каждой температуре была установлена зависимость давления насыщенного пара неизвестного соединения от температуры. Данная зависимость находится в полном соответствии с давлением насыщенного пара ферроцена. Значение среднего молекулярного веса, рассчитанного в области ненасыщенного пара (участок 5) за вычетом давления  $\text{CO}$ , удовлетворительно совпадает с молекулярным весом  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ . По внешним признакам полученный твердый продукт пиролиза  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  также соответствует ферроцену.

После завершения термораспада дициклопентадиенилдижелезотетракарбонила стенки мембранной камеры покрывались темным налетом (с характерным металлическим блеском), который легко растворялся в минеральных кислотах. Этот раствор вступал



во все качественные реакции, характерные для катионов железа. Полное растворение пленки указывало на отсутствие свободного углерода в продуктах пиролиза. Количественные определения образовавшихся металлического железа и ферроцена свидетельствуют о том, что из одного моля исходного вещества образуется такое же число молей Fe и  $(C_5H_5)_2Fe$ .

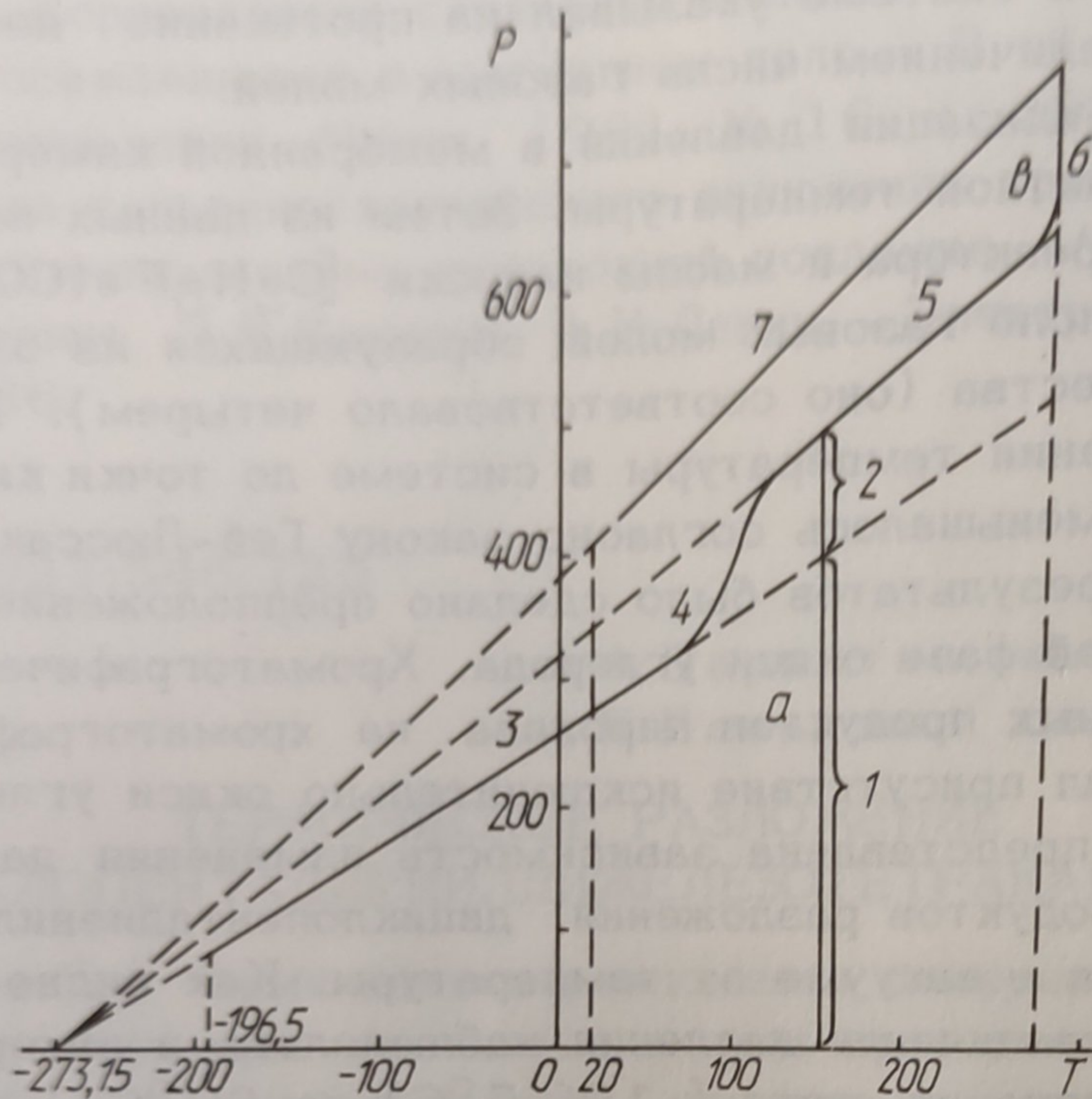
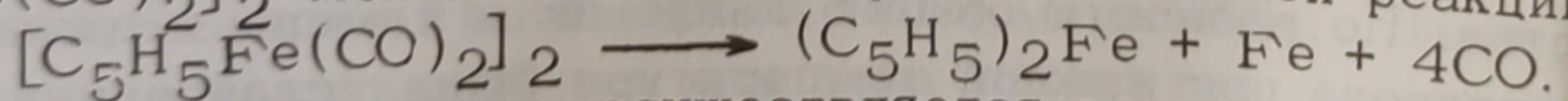


Рис. 1. Зависимость изменения давления (мм рт.ст.) газообразных продуктов распада  $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$  от температуры: а - первая стадия; в - вторая стадия процесса; 1 - давление окиси углерода; 2 - давление паров ферроцена.

На основании проведенного анализа продуктов разложения  $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$  можно составить уравнение данной реакции:



Распад по этому механизму осуществляется в интервале 149-255 °C.

Ранее пиролизом  $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$  в растворе ксилола получен  $[C_5H_5Fe(CO)]_4$  [2]. Аналогичный продукт выделен при разложении исходного соединения в инертной атмосфере [5]. В настоящей работе псевдооктаэдрический кластер  $[C_5H_5Fe(CO)]_4$  как продукт термораспада дициклопентадиенилдижелезотетракарбонила не обнаружен. Это, по-видимому, связано с тем, что образующийся в результате термолитического распада ферроцен чрезвычайно летуч и переходит в газовую фазу. Тем самым исключается возможность образования промежуточного кластера. Образованию и удалению ферроцена из реакционной зоны при пиролизе в растворе



в одном случае препятствует растворитель, в другом – высокое давление инертного газа.

После завершения разложения исходного соединения и полного перехода ферроцена в пар прирост давления в системе осуществляется по газовому закону до  $255^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 1, участок 5), выше этой температуры наблюдается отклонение от него (участок 6). При фиксированной температуре давление увеличивается необратимо до определенного предела. Затем его прирост прекращается. При понижении температуры давление уменьшается по закону Гей-Люссака вплоть до  $20^{\circ}\text{C}$  (участок 7). Это свидетельствует об исчезновении из системы  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ . В среднем прирост давления в реакторе соответствует давлению пара ферроцена.

Если из газовой фазы в стеклянных камерах ферроцен начинает распадаться при  $400^{\circ}\text{C}$ , то в реакционных сосудах, стенки которых покрыты металлическим железом, термораспад протекает уже при  $255^{\circ}\text{C}$ . Это, очевидно, связано с каталитическим действием металла на процесс пиролиза ферроцена.

Хроматографический анализ газообразных продуктов указал на присутствие окиси углерода, углеводородов (с числом атомов углерода в цепи от одного до четырех), кислородсодержащих парафинов (в основном муравьиного и уксусного альдегидов), следов ацетона. Молекулярный водород не обнаружен. Кислородсодержащие вещества, по-видимому, образуются взаимодействием окиси углерода, присутствующей в системе, с углеводородными радикалами, появляющимися при разрыве циклопентадиенильных колец. Повышение температуры термораспада ферроцена от  $272$  до  $332^{\circ}\text{C}$  приводит к получению тех же газообразных продуктов, с той лишь разницей, что содержание метана, этилена и муравьиного альдегида несколько увеличивается.

Твердофазные продукты разложения при растворении в минеральных кислотах дают нерастворимый осадок. Его анализ указывает на образование свободного углерода при распаде ферроцена.

При термическом разложении дициклопентадиенилдижелезотетракарбонила выше  $255^{\circ}\text{C}$ , когда промежуточный продукт термолитиза – ферроцен – неустойчив, распад протекает до окиси углерода, углеводородов, кислородсодержащих парафинов. Однако здесь преобладают более простые углеводороды, чем в опытах последовательного разложения  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  до ферроцена и дальнейшего более глубокого пиролиза. Количество молей газообразных продуктов на один моль исходного соединения увеличивается с шести до шести с половиной. Это, очевидно, связано с повышением содержания в системе каталитически актив-



ного железа по сравнению с компактной пленкой на стенках реакционной камеры.

Для уточнения результатов исследования термораспада, полученных статическим методом, было проведено термографическое изучение дициклопентадиенилдижелезотетракарбонила. На рис. 2 представлена термограмма этого соединения, имеющая три эндозффекта. Первый из них ( $177^{\circ}\text{C}$ ) соответствует плавлению исходного вещества. Вторым пик отвечает процессу пиролиза  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  до ферроцена, железа и окиси углерода ( $199^{\circ}\text{C}$ ), третий – несколько размыт. Здесь, вероятно, накладываются два процесса: 1) интенсивное испарение образовавшегося ферроцена (при  $211^{\circ}\text{C}$  давление насыщенного пара превышает 300 мм рт. ст.), 2) его пиролиз на каталитически действующей пленке железа ( $262^{\circ}\text{C}$ ).

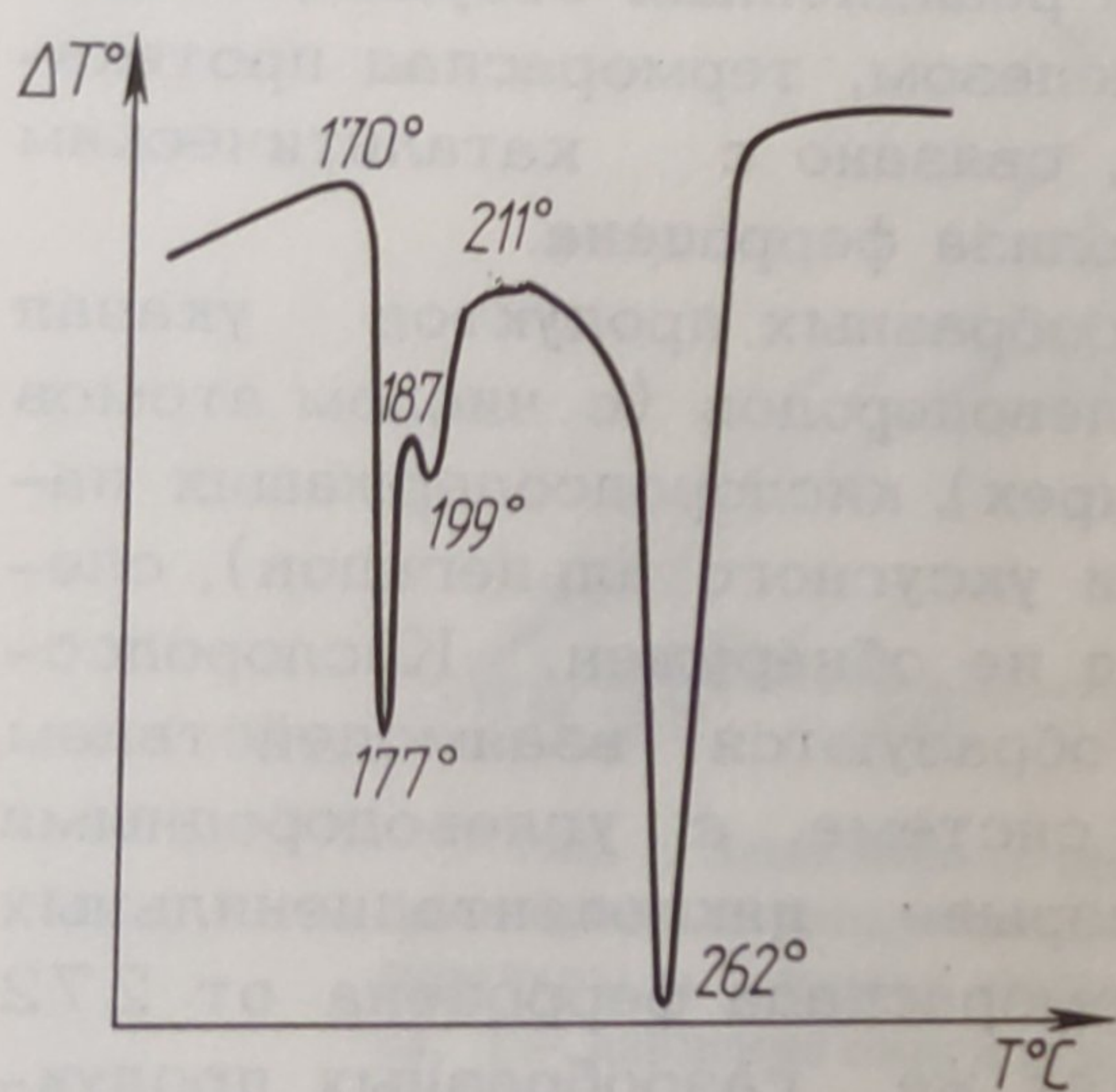


Рис. 2. Термограмма  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ .

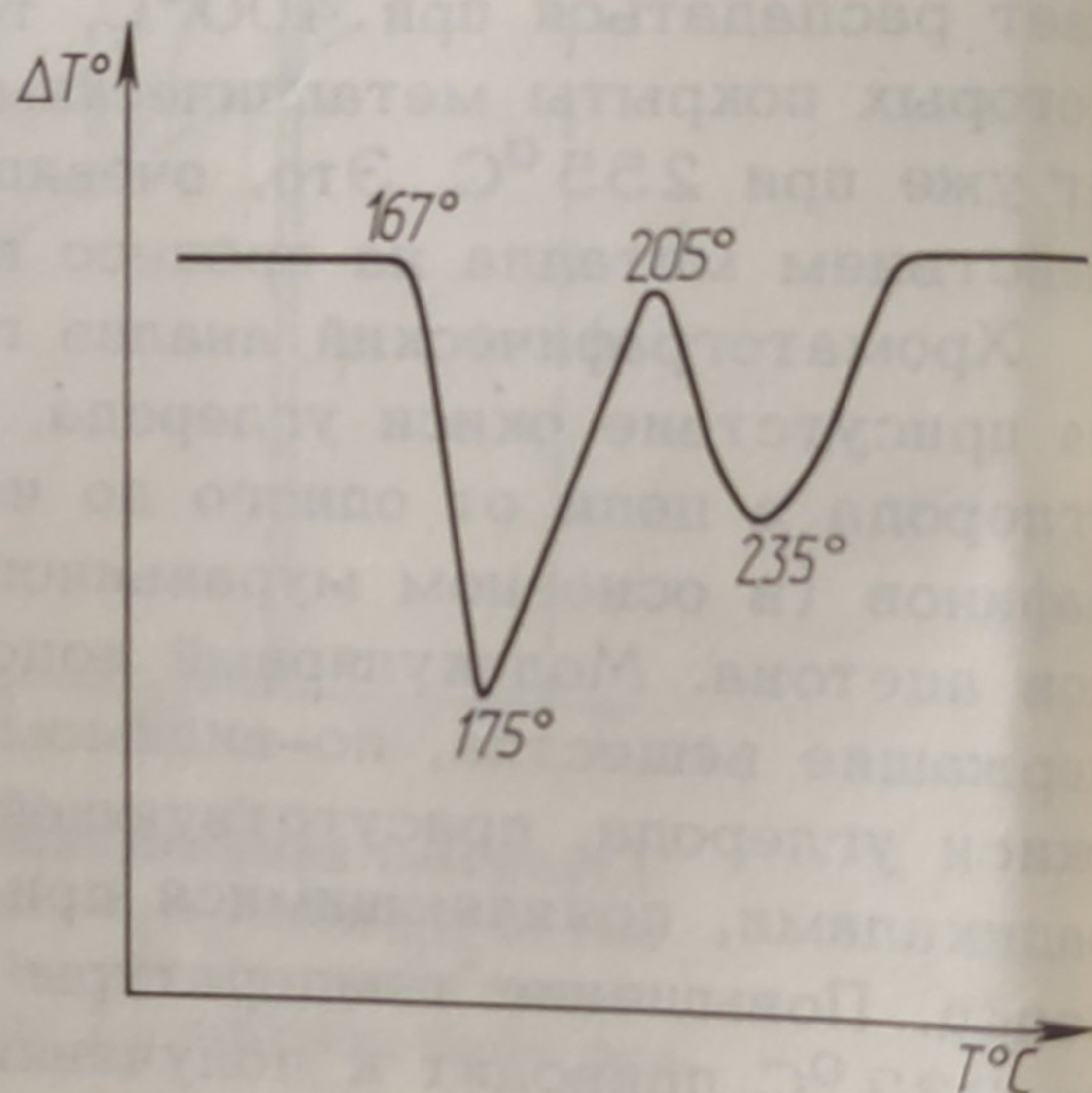


Рис. 3. Термограмма дициклопентадиенилдижелезотетракарбонила (данные работы [1]).

Хотя термораспад дициклопентадиенилдижелезотетракарбонила начинает протекать при  $149^{\circ}\text{C}$ , этот процесс при низких температурах развит слабо (несколько суток). Пиролиз становится интенсивным по мере повышения температуры до  $200^{\circ}\text{C}$ , что находит отражение на термограмме.

В работе [1] также проведено термографическое исследование  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ . На рис. 3 приведена термограмма, полученная в этой работе. Как видно из рисунка, на термограмме имеются два эндозффекта. Авторы связывают первый пик с плавлением исходного вещества, второй – с началом его разложения до ферроцена, железа и окиси углерода.

Сравнение двух термограмм (см. рис. 2 и 3) показывает, что в нашей работе установлен пик при  $199^{\circ}\text{C}$ . Это можно объяснить



нить различием скорости нагрева образца 10 град/мин при выполнении работы [1] и 6 град/мин - в настоящем исследовании. Высокая скорость нагрева привела к тому, что пик, отвечающий плавлению, сливается с пиком первичного разложения. Основание пика плавления, растянутое на 38° [1], для таких процессов не характерно.

Второй пик (235°С), вероятно, связан не с пиролизом  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ , а с испарением образовавшегося ферроцена. В [1] проводился анализ продуктов распада  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ , образовавшихся за один час пиролиза при 285-300°С. Были обнаружены ферроцен, железо и окись углерода.

При термоллизе навески дициклопентадиенилдижелезотетракарбонила в вакууме при 305°С в нашей работе полное разложение происходило через 11 ч. Естественно, что за 1 ч термораспад до конечных продуктов пройти не может. Вследствие этого в работе [1] найдены промежуточные продукты пиролиза исходного вещества.

#### Л и т е р а т у р а

1. Петухов Г.Г., Ермолаев В.И., Каплина Р.В. Термический распад циклопентадиенилкарбонильных соединений железа и никеля. - ЖОХ, 1968, 38, № 3, с. 465.
2. Гайдим И.Л. Кинетическое исследование термического разложения карбониллов металлов элементов седьмой-восьмой групп периодической системы. - Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Минск, 1975. - 186 с.
3. Barrett P.F., Sunkenneth K.W. The kinetics of the thermal insertion reaction of tin (II) halides with cyclopentadienyliron dicarbonyl dimer. - Can. J. Chem., 1970, 48, N 21, p. 3300.
4. Hallam B.F., Pauson P.L. Ferrocene Derivatives. Part III. - J. Chem. Soc., 1956, N 8, p. 3030.
5. McCleverty J. Iron, ruthenium and osmium. - J. Organometal. Chem., 1978, p. 1.
6. Decomposition thermique du di-( $\eta$ ) cyclopentadienyle dicarbonyle fer / Braunstein P. Dehand J., Gloss M., Lemoine P. - J. Therm. Anal., 1975, 8, N 1, p. 109.