

ДИМЕРИЗАЦИЯ ЦЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединения ценового ряда с характерным взаимодействием атома металла со всеми пятью атомами углерода циклопентадиенильного кольца не имеют аналогов. Разумеется, этот характер взаимодействия должен осуществляться и в димерной молекуле, что будет способствовать проявлению особых структурных свойств. К основным факторам, влияющим на полимеризацию ценов, можно отнести радиусы и заряды атома металла и циклопентадиенильных колец; структуру мономерной молекулы; энергию связи $Me-C_5H_5$.

Нами экспериментально обнаружено завышение среднего молекулярного веса по сравнению с рассчитанным из формулы дициклопентадиенилов первой вставной декады и подгруппы железа в области ненасыщенного пара. Исследование процессов парообразования проводилось статическим методом с мембранным нуль-манометром. Наиболее существенное расхождение между $M_{\text{средн}}$ и $M_{\text{моном}}$ (до 12 у.е.) наблюдалось у рутеноцена и осмоцена.

Масс-спектрометрическое изучение однозначно указало на существование димерных форм молекул этих соединений в газовой фазе (рис. 1) [1].

Известным димерным формам молекул свойственно образование мостиковых связей $Me-L-Me$ или связей $Me-Me$. На рис. 2 приведены варианты димерных молекул ценов с металл-металл связью (а) и мостиковой связью (б).

Двухъядерные осколки $Me_2(C_5H_5)_3^+$, $Me_2(C_5H_5)_2^+$, $Me_2(C_5H_5)^+$ в масс-спектрах ценовых соединений рутения и осмия могут соответствовать обеим структурам. Однако реальность модели (а), помимо энергетических соображений, трудно обосновать существованием в масс-спектрах ионов $Me(C_5H_5)_3^+$, происхождение которых можно приписать разрушению димерных молекул с мостиковыми связями (б). Кроме того, при образовании модели со связью $Me-Me$ все четыре циклопентадиенильных кольца будут отклоняться от оси симметрии мономерных молекул, что приведет к значительному проигрышу в энергии и уменьшению стабильности димера. Поэтому более реальной представляется модель с мостиковыми связями.

Длины связей $C-C$ и $C-H$ и углы между ними в циклопентадиенильных группах мало отличаются у всех ценов [3]. Небольшое отклонение связи углерод-водород от плоскости кольца в сторону атома металла (3–8 град) также свойственно для ценовых соединений [2]. В то же время из-за различий в типе химической связи в ценах, размерах и зарядах атомов металлов в них существенно изменяются расстояния между металлом и циклопентадиенильными кольцами в молекулах разных ценов [4, 5].

Ромбическая гранецентрированная кристаллическая решетка рутеноцена и осмоцена с симметрией D_{5h} отличается от решетки ферроцена [4]. Большее расстояние между кольцами в $(C_5H_5)_2Ru$ и $(C_5H_5)_2Os$ по сравнению с $(C_5H_5)_2Fe$ дает возможность атому водорода одной молекулы расположиться между четырьмя атомами углерода другой. На рис. 3 изображена схема расположения молекул дициклопентадиенилов подгруппы железа в кристалле

(компонент 1) и относительно друг друга (ферроцен – 2; рутеноцен, осмоцен – 3).

Вклинивание C_5H_5 – кольца одной молекулы цикlopентадиенильными группами другой позволяет взаимодействовать атомам металла каждой молекулы с тремя лигандами. Образование димера сопровождается отклонением

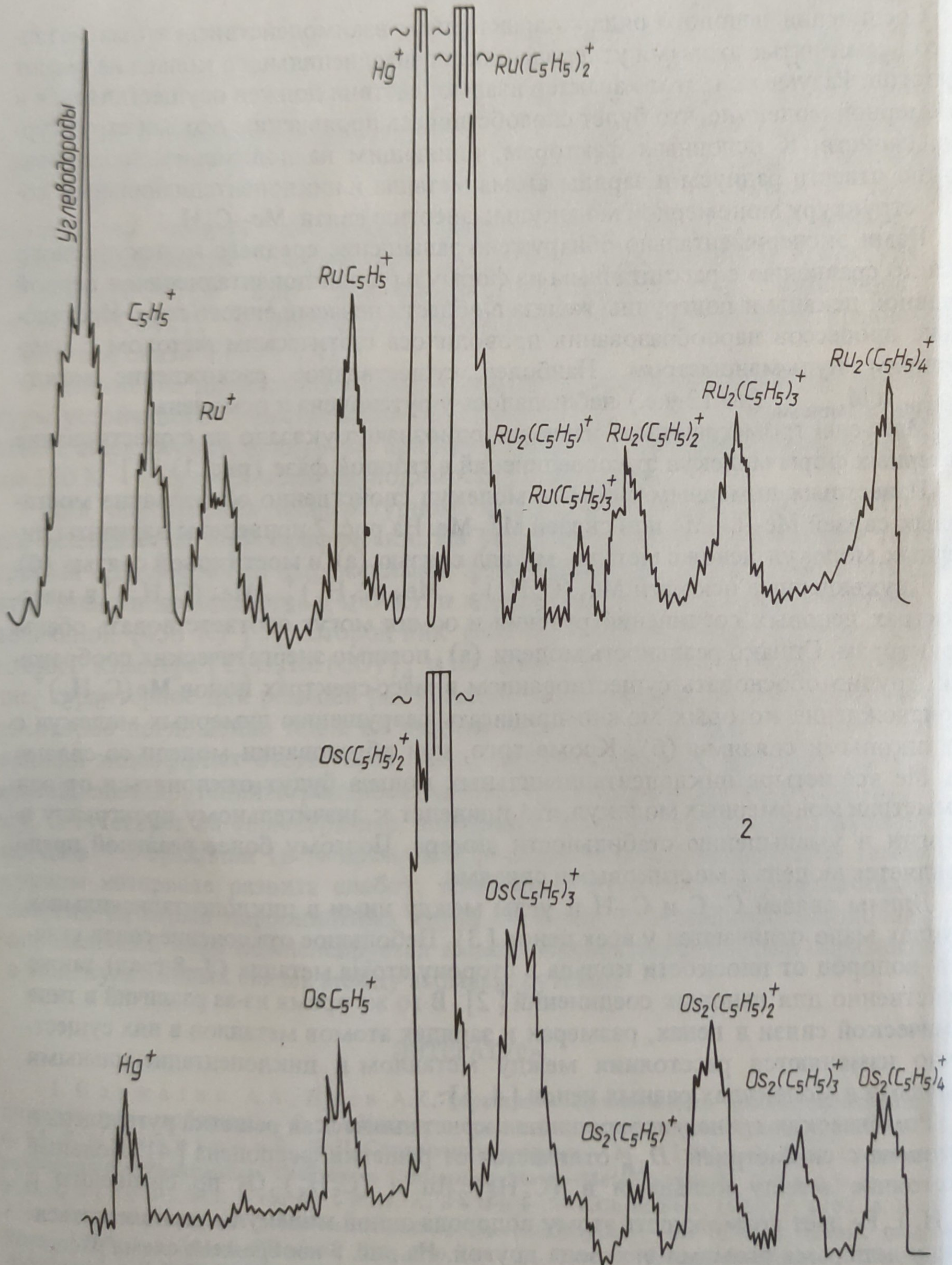


Рис. 1. Масс-спектры рутеноцена (1) и осмоцена (2).

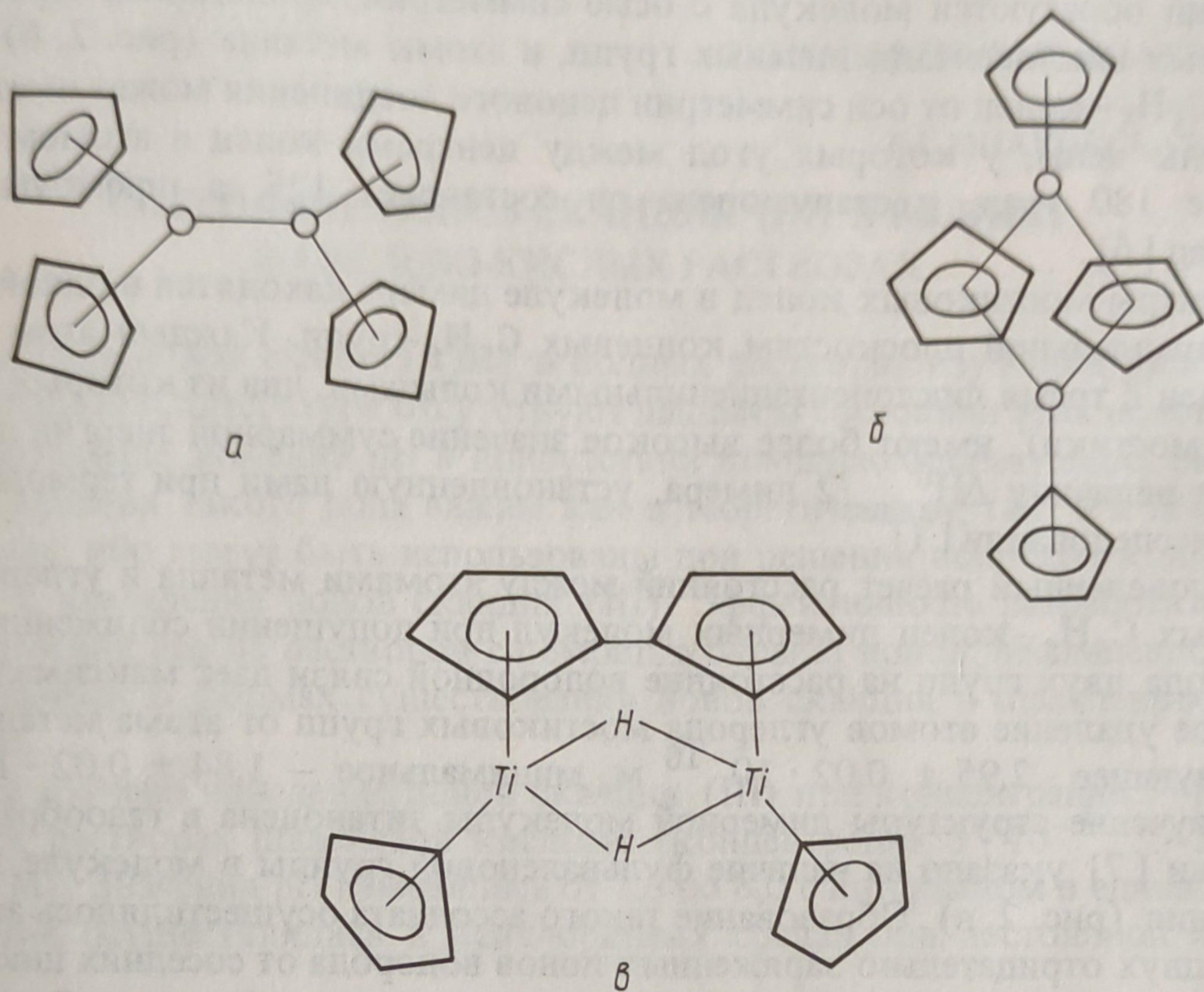


Рис. 2. Структуры димерных молекул рутеноцена и осмоцена (а,б) и титаноцена (в).

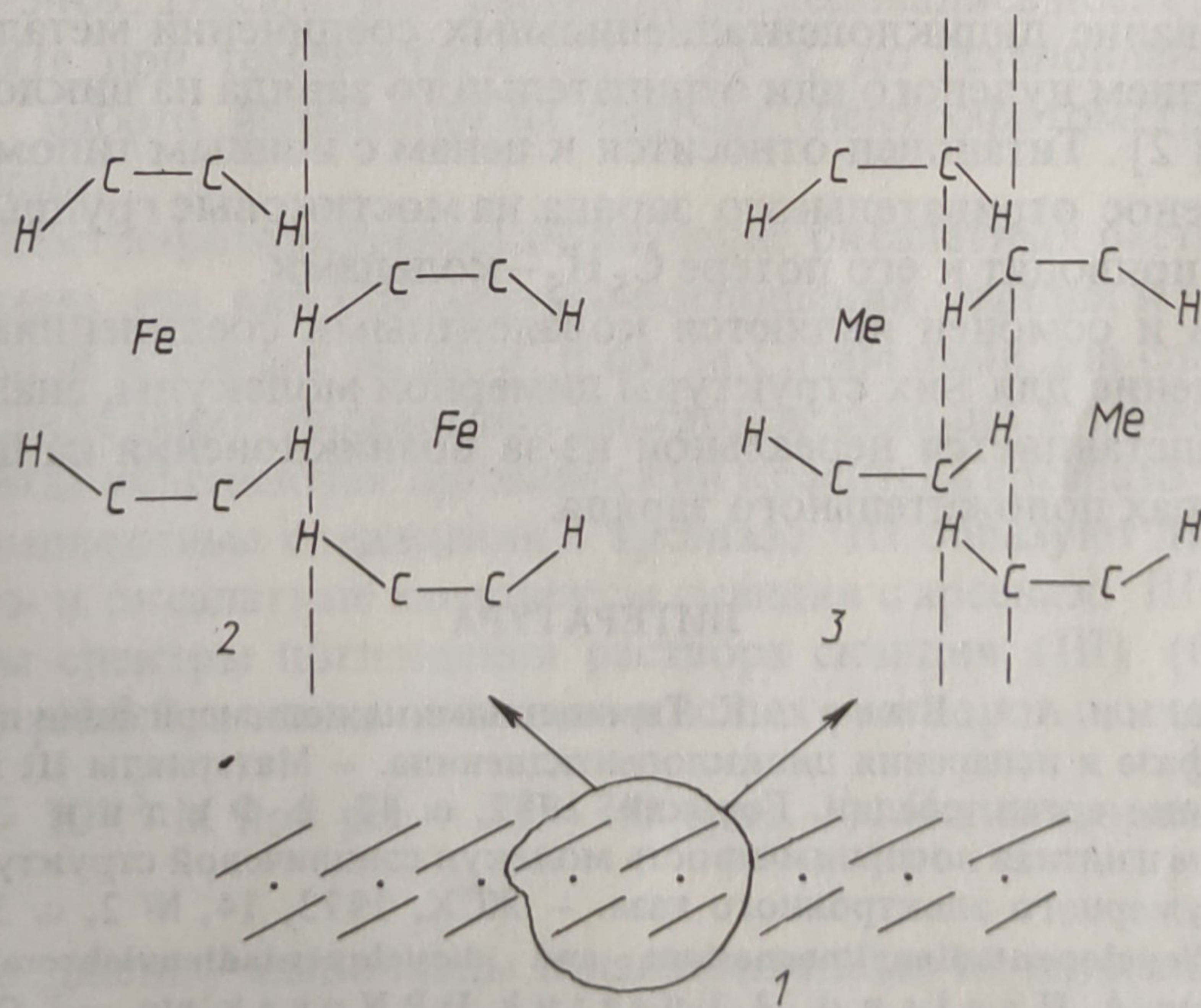


Рис. 3. Схема расположения молекул в кристаллах ценов железа, рутения, осмия (1) и относительно друг друга: 2 - ферроцен; 3 - рутеноцен, осмоцен.

мостиковых колец обеих молекул от оси симметрии. В результате таких перемещений образуются молекула с осью симметрии, проходящей через центры концевых циклопентадиенильных групп, и атомы металла (рис. 2, б). Отклонение C_5H_5 -колец от оси симметрии ценового соединения может иметь место. Известны цены, у которых угол между центрами колец и атомом металла меньше 180 град, у станумоцена он составляет 125, а пльумбуоцена — 135 град [6].

Центры мостиковых колец в молекуле димера находятся в одной плоскости, параллельной плоскостям концевых C_5H_5 -групп. Каждый атом металла соединен с тремя циклопентадиенильными кольцами, два из которых (образующих мостики), имеют более высокое значение суммарной энергии диссоциации на величину $\Delta H_{T, \text{дис}}^0/2$ димера, установленную нами при термодинамическом исследовании [1].

Проведенный расчет расстояний между атомами металла и углерода мостиковых C_5H_5 -колец димерных молекул при допущении сближения атомов водорода двух групп на расстояние водородной связи дает максимально возможное удаление атомов углерода мостиковых групп от атома металла, соответствующее $2,95 \pm 0,02 \cdot 10^{-10}$ м, минимальное — $1,84 \pm 0,02 \cdot 10^{-10}$ м.

Изучение структуры димерной молекулы титаноцена в газообразном состоянии [7] указало на наличие фульваленовой группы в молекуле этого соединения (рис. 2, в). Образование такого ассоциата осуществлялось за счет отрыва двух отрицательно заряженных ионов водорода от соседних циклопентадиенильных колец разных молекул титаноцена и миграции их с образованием двух мостиковых связей между атомами титана. При этом C_5H_5 -кольца фульваленовой группы теряют отрицательный заряд, который имеется в мономерных формах.

Существование дициклопентадиенильных соединений металлов предопределяется наличием нулевого или отрицательного заряда на циклопентадиенильных кольцах [2]. Титаноцен относится к ценам с ионным типом связи. Следовательно, перенос отрицательного заряда на мостиковые группы в молекулах дититаноцена приводит к его потере C_5H_5 -кольцами.

Рутеноцен и осмоцен являются ковалентными соединениями [4, 5]. Поэтому применение для них структуры димерной молекулы, аналогичной дититаноцену, представляется нереальной из-за возникновения на циклопентадиенильных группах положительного заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баркати́н А.А., Баев А.К. Термодинамика полимеризации ценовых соединений в газовой фазе и испарения дициклопентадиенила. — Материалы III Всесоюзн. конф. по термодинамике орган. соедин. Горький, 1982, с. 47.
2. Федин Э.И., Чистяков А.Л. Диаметрная восприимчивость молекул сэндвичевой структуры и модификация модели двумерного электронного газа. — ЖСХ, 1973, 14, № 2, с. 345.
3. Molecular structure of dicyclopentadienylmagnesium and dicyclopentadienylchromium by gas-phase electron diffraction/A. Haaland, J. Luszruk, D.P. Novak, etc. — J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, N 2, p. 54.
4. Hardgrove Gt.L., Templeton D.H. The crystal structure of ruthenothene. — Acta crystallogr., 1959, 12, p. 28.
5. Jellinek F. Die Structure des Osmocens. — Z. Naturforsch., 1959, 14 b, N 11, p. 737.
6. Haaland A. Organometallic Compounds Studied by Gas — Phase Electron Diffraction. — Top. Current Chem., 1974, 53, p. 3.
7. Davison A., Wreford S.S. Structure of titanocene. Clarification by carbon — 13 nuclear magnetic resonance. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, p. 3017.