

А.А.БАРКАТИН, канд.хим.наук,  
А.К.БАЕВ, д-р хим.наук (БТИ),  
Н.А.АКУЛИЧ (ИОНХ АН БССР)

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛДИРУТЕНИЙТЕТРАКАРБОНИЛА

Исследование термораспада дициклопентадиенилдирутенийтетракарбонила проводилось статическим методом с мембранным нуль-манометром. Цель работы — установление механизма термического разложения в широком интервале температур и анализ продуктов термолиза. Чтобы избежать влияния продуктов разложения на процесс распада  $[C_5H_5Ru(CO)_2]_2$ , в предварительных опытах определялись массы навесок исходного вещества, из которого образовывались газообразные соединения, создававшие давление в системе не более  $10^5$  Па.

Термодинамическое изучение исследуемого соединения не представлялось возможным из-за его невысокой летучести. Давление паров дициклопентадиенилдирутенийтетракарбонила при температуре начала разложения (463К) составляет всего 50–70 Па. Температура начала разложения определялась по необратимому увеличению давления в системе в изотермических условиях. На рис. 1 показана зависимость изменения давления газообразных продуктов разложения димерного циклопентадиенилкарбонильного комплекса рутения от температуры.

При разложении  $[C_5H_5Ru(CO)_2]_2$  в интервале 463–553 К прирост давления в системе прекращается при соотношении двух молей газообразных продуктов к одному молю исходного вещества. Скорость разложения существенно зависит от температуры, при которой проводится термолиз. Так, при температурах, близких началу разложения, давление увеличивается чрезвычайно медленно (70–130 Па в сутки). Увеличение температуры реакции повышает скорость разложения. Однако даже при температуре 553 К скорость процесса остается невысокой, а прирост давления сводится к нулю лишь по истечении 3 сут, в отличие от  $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ , который на верхнем участке температурного интервала первичного распада (528 К) разлагается за 12 ч [1].

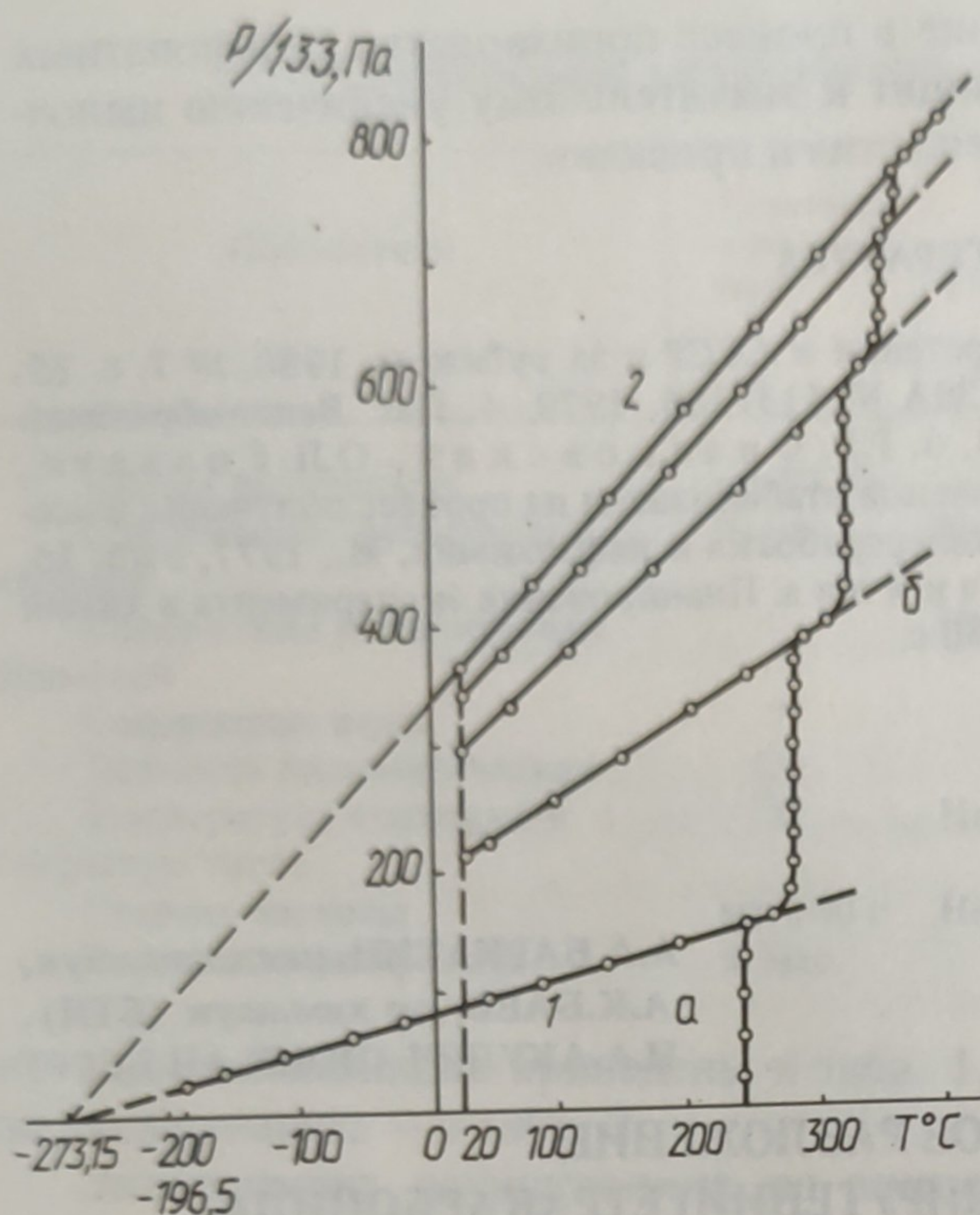


Рис. 1. Зависимость изменения давления газообразных продуктов распада  $[C_5H_5Ru(CO)_2]_2$  от температуры: а — разложение исходного соединения; б — распад промежуточных продуктов.

После завершения процесса систему охлаждали до 76,5 К. Как видно из рис. 1, давление газов уменьшалось по линейному закону [1]. Это позволило предположить, что давление в камере способствует образованию окиси углерода, находящейся в ненасыщенном паре при температуре кипения азота [2]. Хроматографический анализ подтвердил данное предположение: на хроматограмме имеется только один пик, соответствующий СО. Стенки стеклянной мембранной камеры после первичного распада дициклопентадиенилдирутенийтетракарбонила оставались прозрачными. На них отсутствовали следы осадка или пленки, а исследуемое вещество изменило светло-оранжевую окраску на пурпурно-красную. Нами было проведено весовое определение массы навески полученного соединения. Потери составляли в среднем 13–15%. Молекулярный вес  $[C_5H_5Ru(CO)_2]_2$  равнялся 444,4 у.е. Следовательно, потери соответствуют 55–65 у.е. Масса двух молекул окиси углерода равна 56 у.е.

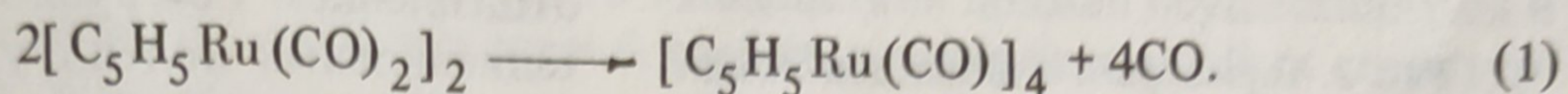
Из полученного количественного результата можно сделать вывод, что из каждого моля  $[C_5H_5Ru(CO)_2]_2$  образуется два моля СО. В работе [3] получен кластер интенсивно-красного цвета, образующийся при термоллизе дициклопентадиенилдирутенийтетракарбонила в растворе и содержащий четыре атома рутения в молекуле  $[C_5H_5Ru(CO)]_4$ .

Если предположить, что в нашем эксперименте образуется аналогичный кластер, то можно сопоставить результаты проведенного элементного анализа твердого продукта разложения с рассчитанным из формулы  $[C_5H_5Ru(CO)]_4$  (табл. 1). Спектроскопический анализ подтвердил предположение об образовании четырехъядерного кластера.

На основе полученных результатов можно составить схему процесса термоллиза  $[C_5H_5Ru(CO)_2]_2$ :

Данные элементного анализа твердого продукта термолиза  
 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})]_4$ , %

Определение процентного состава	Ru	C	H	O
Рассчитано из формулы	52,06	37,11	2,58	8,25
Найдено при анализе твердого продукта термолиза	51,35	35,96	2,82	7,09



После завершения первой стадии термолиза  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$  температуру поднимали выше 553 К на 20–25 °С. При этом имело место необратимое отклонение от закона Гей-Люссака. После некоторого увеличения давление в реакционной камере стабилизировалось. Понижение температуры до 293 К вызывало уменьшение давления газообразных продуктов, согласно газовому закону (кр. 2, рис. 1). Повторное увеличение температуры выше предыдущего этапа распада приводило к необратимому возрастанию давления в системе. По окончании прироста давления температуру понижали до комнатной. Такие операции продолжали до тех пор, пока после очередного повышения температуры не наблюдалось необратимого увеличения числа газовых молей. На рис. 1 виден ступенчатый рост давления при последовательном повышении температуры. Линия 2 на графике свидетельствуют об отсутствии в составе продуктов термолиза рутеноцена. При высокой же летучести имело бы место отклонение от линейного характера изменения давления в системе при понижении температуры до 383 К.

Из 1 моль исходного вещества образуется 5,6–5,8 моль газообразных продуктов. В составе газа не была обнаружена двуокись углерода. Следовательно, процесс диспропорционирования СО не протекал, и уменьшение давления в системе могло быть связано с реакциями соединения: углеводородных радикалов, молекул водорода с окисью углерода аналогично распаду  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  [1].

Как показал хроматографический анализ, количество кислородсодержащих соединений в продуктах распада невелико (около 5%). В основном присутствуют парафины и олефины с содержанием от 1 до 4 атомов углерода в молекуле. Из всего этого следует, что при разложении  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$  в вакууме наблюдается менее глубокий крекинг циклопентадиенильных групп, чем при распаде дициклопентадиенилдижелезотетракарбонила вследствие меньшего каталитического действия рутения по сравнению с железом. В то же время однозначно утверждать, что рутений каталитически менее активен, чем железо, нельзя, так как при термолизе  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  образующийся ферроцен распадается из газовой фазы, выделяя в зону реакции активное атомарное железо, а дициклопентадиенилдирутенийтетракарбонил преобразуется вначале в нелетучий четырехъядерный кластер, распад которого осуществляется из твердой фазы. В дополнение необходимо отметить меньшую скорость разложения циклопентадиенильных групп на второй стадии термолиза  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ , чем у аналогичного железового комплекса.

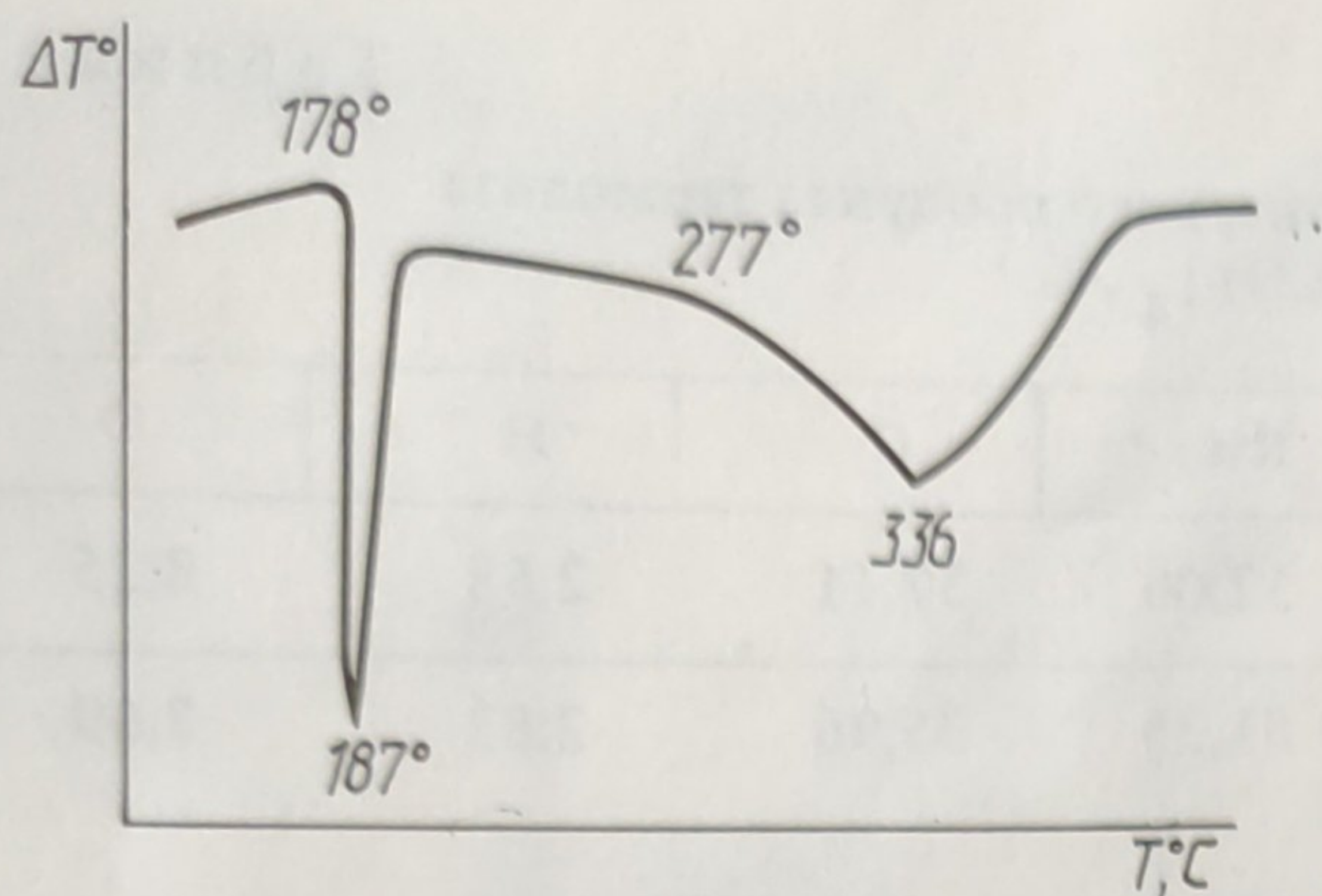


Рис. 2. Термограмма дициклопентадиенилдирутенийтетракарбонила.

Комплексов железа и рутения может быть связано, во-первых, с более интенсивным увеличением содержания немостиновой структуры у  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$  при повышении температуры по сравнению с  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ , во-вторых, с большей энергией связи Ru—Ru по сравнению с энергией связи Fe—Fe [4].

Разложение дициклопентадиенилдирутенийтетракарбонила выше температуры устойчивого существования  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})]_4$  — 553 К приводит к веществам, аналогичным продуктам при двухстадийном термоллизе, разложение выше 550 К — к худшей воспроизводимости результатов.

Для определения температурного фазового перехода  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$  его исследовали термографически. На рис. 2 представлена полученная термограмма с двумя четко выраженными эндозффектами. Первый пик соответствует плавлению вещества (460 К) и хорошо согласуется с ранее полученной величиной (458 К) [5]. Второй пик (609 К) отвечает разложению промежуточного кластера  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})]_4$  и начиная с 550 К, имеет широкое основание, характерное для реакций разложения. Хотя на термограмме наблюдается некоторое поглощение тепла на участке 473—550 К, однако отчетливо выраженный эндозффект отсутствует. Пик, соответствующий переходу дициклопентадиенилдирутенийтетракарбонила в четырехъядерный кластер, по-видимому, отсутствует на термограмме, во-первых, из-за высокой скорости нагрева образца — 6 град/мин (в то время как реакция разложения в данном температурном интервале развита слабо), во-вторых, из-за того, что затрачиваемая энергия на отрыв карбонильных групп от молекул исходного соединения в определенной мере компенсируется выделяющейся энергией при образовании в молекулах новых связей между атомами рутения.

Твердофазные продукты распада  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$  состоят из металлического рутения и углерода. Химический анализ указал на соответствие содержания рутения стехиометрическому составу.

Разложение промежуточного кластера  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})]_4$ , по-видимому, протекает последовательным отщеплением СО-групп и циклопентадиенильных колец с увеличением числа атомов рутения в молекуле. Различие в механизмах распада

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Баркатин А.А., Баев А.К. Термическое разложение дициклопентадиенилдижелезотетракарбонила. — В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1983, вып. 18, с. 61.
2. Никольский Б.П. Справочник химика. — М. — 1091 с.
3. Some Dicarboxyl-cyclopentadienylruthenium Complexes Containing Metal—Metal Bonds/T. Blackmore, F.D. Cotton, M.I. Bruce, F. G. A. Stone. — J.Chem.Soc., 1968, p. 2931.
4. Bruce M.I. Some carbonyl metal halides and cyclopentadienyls. — Int. J. Mass. Spectr. and Ion Phys., 1968, 1, p. 141.
5. Fisher E.O., Vogler A. Demeres Cyclopentadienyl—ruthenium—dicarbonyl. — Z.Naturforsch., 1962, 17b, N 6, p. 421.