

В. Г. СЕВАСТЬЯНОВ, В. П. СОЛОВЬЕВ, М. Р. ЛЕОНОВ, В. А. ИЛЬЮШЕНКОВ

1,1'-ДИМЕТИЛУРАНОЦЕН: СИНТЕЗ, ЛЕТУЧЕСТЬ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Получен 1,1'-диметилциклооктатетраенуран (1,1'-диметилураноцен), $U(C_8H_7CH_3)_2$, обменной реакцией UCl_4 с дикалийметилциклооктатетраеном, $K_2C_8H_7CH_3$. Вещество идентифицировано (ИК, электронный и масс-спектры $U(C_8H_7CH_3)_2$; ИК спектр, газохроматографический и элементный анализ $C_8H_7CH_3$). Статическим методом с использованием кварцевого манометра Бурдона изучено равновесие $U(C_8H_7CH_3)_{2(тв.)} \rightleftharpoons U(C_8H_7CH_3)_{2(газ)}$, для которого $\lg p$ (Па) = $(11.091 \pm 0.062) - (4520 \pm 35)/T$ и $\Delta H_{субл} = 86.53 \pm 0.67$ кДж·моль⁻¹ (520—620 К). Выше 620 К (350° С) вещество термически не стабильно.

Проведено сравнение летучести, термической стабильности, энергии кристаллических решеток и плотности ураноцена и 1,1'-диметилураноцена на основе тензиметрических результатов.

Среди данных о производных ураноцена общей формулы $U(C_8H_7R)_2$, полученных по реакции замещенного циклооктатетраена C_8H_7R с UCl_4 [1, 4], отсутствуют сведения о получении этим путем 1,1'-диметилураноцена (бис-метилциклооктатетраен урана), $U(C_8H_7CH_3)_2$. Названное соединение было синтезировано [4, 5] при обработке бистриметиламмоний иодида ураноцена, $[(CH_3)_3NC_8H_7J^-]_2U$ метиллитием в гексане при 273 К. Продукт выделен сублимацией при 373 К и 1 Па с 52%-м выходом.

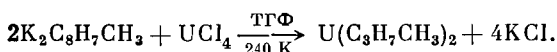
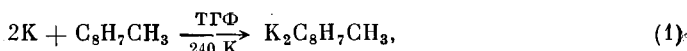
Физико-химическая характеристика 1,1'-диметилураноцена в литературе отсутствует.

Нами для изучения свойств, в том числе летучести и термической стабильности (исследуемых с позиции применимости их для глубокой очистки урана и его соединений), 1,1'-диметилураноцен был синтезирован по обменной реакции UCl_4 с дикалийметилциклооктатетраеном, $K_2C_8H_7CH_3$.

Поскольку $U(C_8H_7CH_3)_2$ и $U(C_8H_8)_2$ сходные неполярные соединения с близкими молекулярными массами и в наших условиях синтеза образуется смесь 1,1'-диметильных изомеров ураноцена различной симметрии, которые должны обладать менее плотной кристаллической решеткой (относительно ураноцена), можно ожидать, что $U(C_8H_7CH_3)_2$ будет более летуч, чем $U(C_8H_8)_2$ (ураноцен при температуре 680 К, близкой к границе термор спада соединения, обладает $P_{насыщ, пара} = 7400$ Па [6]).

Экспериментальная часть

Синтез и идентификация 1,1'-диметилураноцена. $U(C_8H_7CH_3)_2$ получали обменной реакцией $K_2C_8H_7CH_3$ с безводным UCl_4 (приготовлен по [7]) при пониженной температуре в тетрагидрофуране (ТГФ) по схеме:



По окончании реакции растворитель удаляли, остаток сушили и в токе аргона переносили в вакуумный экстрактор. 1,1'-диметилураноцен экстрагировали бензолом и выделяли в виде зеленых кристаллов. Выход — 80% в пересчете на UCl_4 . Высокая степень очистки достигалась сублимацией зеленых кристаллов в вакууме 10^{-2} Па и 375—385 К. Техника эксперимента аналогична получению ураноцена [8].

Были сняты ИК, электронный и масс-спектры 1,1'-диметилураноцена. ИК спектр содержит полосы поглощения, близкие к наблюдаемым в ИК спектре ураноцена (рис. 1, см. также [9]). Кроме того, появляются полосы

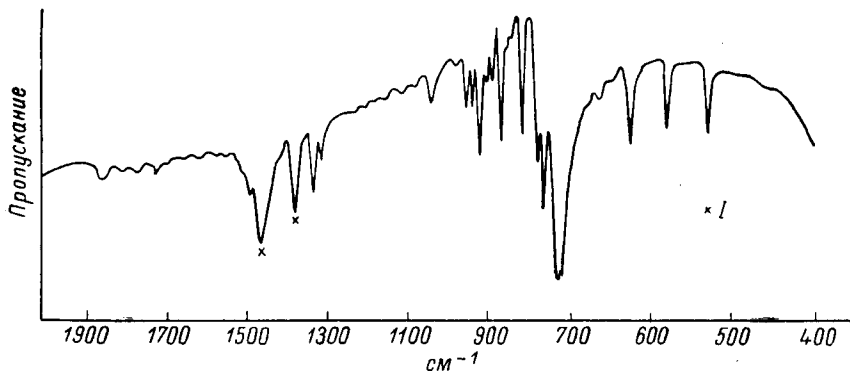


Рис. 1. ИК спектр 1,1'-диметилураноцена.

I — полосы вазелинового масла.

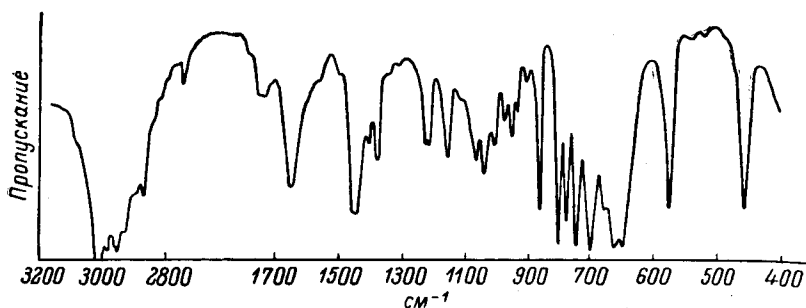


Рис. 2. ИК спектр метилциклооктатетраена.

1335, 950, 940, 920, 760, 725 $см^{-1}$, которые не наблюдаются в спектре ураноцена, но близкие к полосам поглощения в ИК спектрах других алкильных производных ураноцена [10]. Последнее может служить доказательством понижения симметрии комплекса за счет введения метильной группы.

Электронный спектр поглощения содержит четыре полосы в области 400—700 нм, характеризующие ураноценовую структуру, и имеет место небольшой батохромный сдвиг по сравнению с ураноценом.

Масс-спектрометрический анализ 1,1'-диметилураноцена показывает, что кроме основного вещества возможно присутствие $C_8H_8UC_8H_7CH_3$ в количестве, не превышающем 10%.

Метилциклооктатетраен $C_8H_7CH_3$ для осуществления реакций (1) получен при взаимодействии бромциклооктатетраена [11] с эфирным раствором метиллития в ТГФ около 210 К. Дистилляция (298 К и 20 Па) дала бледно-желтую жидкость $n_D^{298K} = 1.5255$ с выходом 35% в пересчете на бромциклооктатетраен ([12]: $T_{кип} = 318-323$ К при 1600 Па, $n_D^{298K} = 1.5250$). Содержание основного вещества не менее 90%. Анализировали газохроматографическим методом: колонка 300×0.3 см, хроматон с 5% Carbowax-6000.

Получен ИК спектр $C_8H_7CH_3$ (между пластинами KBr) (рис. 2). УФ спектр $C_8H_7CH_3$ совпадает с известным [12].

Измерения давления паров. Давление паров 1,1'-диметилураноцена в равновесии с твердой фазой изучали с применением кварцевого манометра Бурдона. Методика эксперимента при дополнительной очистке вещества возгонкой (в данном случае около 450 К и 10^{-2} Па) в процессе загрузки его в манометр изложена ранее [6].

Измерения давления газовой фазы над твердым 1,1'-диметилураноценом проводили в интервале температур 520—630 К, и в пределах точности стабилизации температуры величина давления паров воспроизводилась при охлаждении и нагревании до заданной температуры, не превышающей 620 К, выше которой равновесных значений давления не получено и визуально зафиксировано образование продуктов термораспада соединения (серо-зеленый налет на стенках рабочей камеры манометра).

Обсуждение результатов

Опираясь на ранее полученные данные о термическом поведении ураноцена [6], имеем достаточные основания полагать, что полученные для 1,1'-диметилураноцена значения, равновесных с твердой фазой давлений газовой фазы в зависимости от температуры, соответствуют процессу



и

$$\lg p \text{ (Па)} = (11.091 \pm 0.062) - (4520 \pm 35)/T \quad (2)$$

(температурный интервал 520—620 К, соответствующий интервал давлений 280—6150 Па; уравнение получено для 35 пар точек (p , T) методом наименьших квадратов, статистика Стьюдента, доверительная вероятность 0.95). Определена средняя энтальпия сублимации 1,1'-диметилураноцена (в интервале 520—620 К) $\overline{\Delta H}_{\text{субл.}} = 86.53 \pm 0.67$ кДж·моль $^{-1}$, энтропия сублимации в середине интервала $\overline{\Delta S}_{\text{субл.}} = 151.8 \pm 1.2$ Дж·моль $^{-1}$ К $^{-1}$. Аналогично для ураноцена [6]: $\overline{\Delta H}_{\text{субл.}} = 126.6 \pm 5.7$ кДж·моль $^{-1}$ и $\Delta S_{\text{субл.}} = 201.0 \pm 9.0$ Дж·моль $^{-1}$ К $^{-1}$.

Данные о термическом поведении 1,1'-диметилураноцена и ураноцена позволяют провести некоторые сравнения свойств указанных соединений а). Ураноцен термически стабилен до 680 К, поэтому распад 1,1'-диметилураноцена выше 620 К обусловлен, по-видимому, разрывом связи $H_3C - \text{кольцо}$.

б). Соответственно для ураноцена и его диметильного производного при температурах начала термораспада (680 и 620 К) максимальные равновесные давления насыщенных паров 7400 и 6200 Па. Анализ уравнения (2) с учетом [6] показывает, что 1,1'-диметилураноцен значительно более летуч, чем ураноцен.

в). Поскольку оба вещества характеризуются молекулярной кристаллической решеткой, то $\overline{\Delta H}_{\text{субл.}}$ равна (с точностью до знака) энергии кристаллической решетки ($E_{\text{рем.}}$); таким образом, $E_1 = E_{\text{рем.}} \{U(C_8H_8)_2\} = -127$ кДж·моль $^{-1}$, $E_2 = E_{\text{рем.}} \{U(C_8H_7CH_3)_2\} = -87$ кДж·моль $^{-1}$. Рассматриваемые вещества различаются по структуре молекул только двумя неполярными группами CH_3 , изменяющими молекулярную массу одного вещества относительно другого незначительно, поэтому можно ожидать, что плотность (ρ) 1,1'-диметилураноцена будет составлять около $E_2 \simeq 87/127 = 0.7$ плотности ураноцена (равной 2.29 г·см $^{-3}$ [10]), т. е. $\rho \{U(C_8H_7CH_3)_2\} \simeq 1.6$ г·см $^{-3}$. Эта величина, согласуясь с расчетной плотностью (по кристаллографическим данным) бис-1,3,5,7-тетраметилциклооктатетраурана ($\rho = 1.74$ г·см $^{-3}$ [10]), подтверждает, что пониженная относительно ураноцена (на 40 кДж·моль $^{-1}$) $E_{\text{рем.}} = 1,1'$ -диметилураноцена обусловлена увеличением расстояний между молекулами в кристаллической решетке.

Л и т е р а т у р а

- [1] Streitwieser A., Harmon C. A. — Inorg. Chem., 1973, vol. 12, N 5, p. 1102.
- [2] Karraker D. G. — Inorg. Chem., 1973, vol. 12, N 5, p. 1108.
- [3] Templeton L. K., Templeton D. H., Walker R. — Inorg. Chem., 1976, vol. 15, N 12, p. 3000.
- [4] Harmon C. A. et al. — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, N 9, p. 2143.
- [5] Harmon M. A., Streitwieser A. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, N 25, p. 8926.
- [6] Севастьянов В. Г., Соловьев В. П., Суглобов Д. Н., Волков В. А. — Радиохимия, 1981, т. 23, N 1, с. 66.
- [7] Inorganic Syntheses, v. 5 (editor-in-chief T. Moeller. — New York etc.: McGraw—Hill Book Co., 1957, pp. 143—145.
- [8] Streitwieser A. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, N 26, p. 8644.
- [9] Hocks L. et al. — Spectrochim. Acta, 1974, vol. 30A, N 4, p. 907.
- [10] Cernia E., Mazzei A. — Inorg. Chim. Acta, 1974, vol. 10, N 3, p. 239.
- [11] Gasteiger Q. u. a. — Chem. Ber., 1971, Bd. 104, N 8, S. 2412.
- [12] Core A. C., Campbell H. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, N 1, p. 179.

(Получено 9 IX 1979)