

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

СИНТЕЗ, ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ТОРОЦЕНА

Ди[η^8 -циклооктатетраен]торий (тороцен) $\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ был синтезирован по обменной реакции хлорида тория (IV) с дикалийциклооктатетраеном в тетрагидрофуране при 195 К. Соединение было очищено сублимацией в вакууме. Тороцен идентифицирован по ИК спектру и методом элементного анализа. В интервале температур 600—680 К определено давление на-

сыщенного пара тороцена, $\lg P$ (Па) = $(11.498 \pm 0.201) - (5257 \pm 130)/T$; уравнение получено для 28 пар точек (P , T) методом наименьших квадратов, статистика Стьюдента, доверительная вероятность 0.95; уравнение соответствует процессу сублимации тороцена: $\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ (к) \rightleftharpoons $\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ (г). Средняя энтальпия сублимации тороцена в интервале 600—680 К составляет 100.6 ± 2.5 кДж·моль⁻¹. Тороцен выше 683 К претерпевает термораспад. Проведено сравнение летучести тороцена и ураноцена.

Известно, что интерес к химии металлоорганических соединений актиноидов усилился после успешного синтеза бис[η^8 -циклооктатетраен]урана (ураноцена) $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ [1]. Близким аналогом ураноцена является бис[η^8 -циклооктатетраен]торий (тороцен), $\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$. Тороцен получают прямым синтезом из тория и циклооктатетраена [2, 3] или по обменной реакции хлорида тория (IV) с дикалийциклооктатетраеном [4].

Кристаллическая структура, форма молекулы тороцена [5], а также его масс-спектр [4], спектры ИК и КР [6, 7], He(I) фотоэлектронный спектр [8, 9] и растворимость в органических растворителях [4] достаточно полно изучены. Известны данные об электронной структуре молекулы [10–12], некоторые химические свойства тороцена [4, 11, 13] и упоминается спектр ЯМР [4]. Однако полностью отсутствуют термодинамические характеристики соединения, лишь указывается в ряде работ, что тороцен сублимируется в вакууме [4, 12, 8, 9, 14]. Недавно опубликована статья о синтезе и свойствах некоторых производных тороцена [15].

Целью настоящей работы явилось получение тороцена по обменной реакции хлорида тория (IV) с дикалийциклооктатетраеном, изучение давления насыщенного пара и термостабильности тороцена.

Экспериментальная часть

Синтез и идентификация тороцена. Тороцен $\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ был получен по обменной реакции ThCl_4 с $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$ по методике [16]. Тетрагидрофурановая (ТГФ) суспензия хлорида тория (IV) (6 г, 16 ммоль) была добавлена при температуре

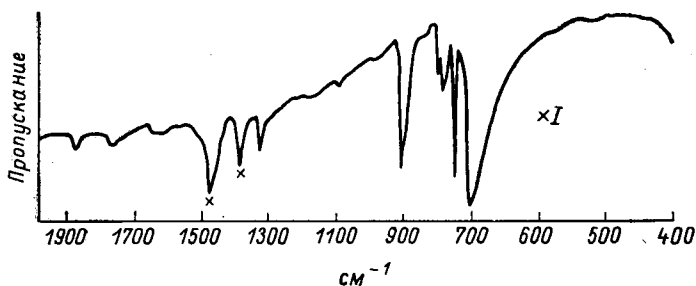
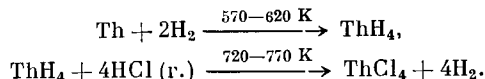


Рис. 1. ИК спектр тороцена; I — полосы поглощения вазелинового масла.

195 К к раствору дикалийциклооктатетраена (5.85 г, 32 ммоль) в сухом и свободном от кислорода ТГФ. Тороцен был выделен экстракцией толуолом с выходом 50—60 молн.%. Дополнительно соединение было очищено возгонкой в вакууме 1 мПа при температуре 430—450 К. Тороцен был идентифицирован по ИК спектру (рис. 1) и методом элементного анализа

Элемент	Th	C	H
Рассчитано, масс.%	52.69	43.67	3.64
Найдено, масс.%	52.95	43.27	3.78

Исходный ThCl_4 для синтеза тороцена был приготовлен по схеме



Белый порошок хлорида тория (IV), чувствительный к кислороду и влаге, подвергался очистке сублимацией при температуре 1030—1070 К в вакууме (≈ 1 Па). Элементный анализ вещества:

Элемент	Th	Cl
Рассчитано, масс. %	62.06	37.94
Найдено, масс. %	61.90	37.66

Измерение давления пара тороцена. Способ очистки тороцена многократной сублимацией и методика загрузки вещества в кварцевый манометр Бурдона не отличались от изложенных в работе [17], посвященной синтезу и изучению давления пара ураноцена.

В интервале температур 600—680 К в постоянной по объему камере манометра давление газовой фазы, образующейся над кристаллическим тороценом, воспроизводилось при охлаждении и нагревании вещества до заданной температуры и не зависело от исходной массы тороцена. ИК спектр сконденсированной газовой фазы тороцена полностью совпадал с ИК спектром исходного вещества (рис. 1).

Выше 683 К давление пара над твердой фазой вещества не воспроизводилось при достижении заданной температуры, неуклонно возрастало со временем, на стенках камеры манометра появлялась графитоподобная пленка, и чистый желтый цвет, характерный для кристаллического тороцена, исчезал.

Обсуждение результатов

Температурная зависимость экспериментальных значений давления насыщенной газовой фазы тороцена с точностью около 3% описывается уравнением

$$\lg P \text{ (Па)} = (11.498 \pm 0.201) - (5257 \pm 130)/T \quad (1)$$

(температурный интервал 600—680 К, соответствующий интервал давлений 0.6—6.8 кПа; уравнение (1) получено для 28 пар точек (P , T) методом наименьших квадратов; статистика Стьюдента, доверительная вероятность 0.95).

Изложенные закономерности по изучению давления пара тороцена и результаты изучения фазовых переходов циклооктатетраена [18] и ураноцена [17]

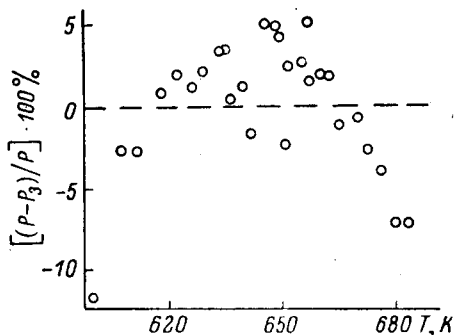


Рис. 2. Разброс экспериментальных значений давления насыщенного пара тороцена P_0 относительно уравнения (1), выраженный в процентах.

позволяют сделать вывод, что уравнение (1) соответствует равновесию $\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_8)_2 \text{ (к)} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{C}_8\text{H}_8)_2 \text{ (г)}$.

Любое экспериментальное значение давления (P_0) насыщенного пара тороцена не отклоняется при соответствующей температуре более чем на 10% от значения давления P , рассчитанного по уравнению (1), около 70% экспериментальных точек имеют $|(P - P_0)/P| \cdot 100\% \leq 3\%$ (рис. 2).

Средняя энтальпия сублимации тороцена в интервале 600—680 К, вычисленная по уравнению (1), составляет 100.6 ± 2.5 кДж·моль⁻¹, а средняя энтропия равна 156.8 ± 3.9 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Соответствующие величины для ураноцена $\overline{\Delta H}_{\text{субл}} = 126.6 \pm 5.7$ кДж·моль⁻¹, $\overline{\Delta S}_{\text{субл}} = 201.0 \pm 9.0$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ получены из уравнения [17]

$$\lg P \text{ (Па)} = (13.551 \pm 0.342) - (6588 \pm 211)/T. \quad (2)$$

Вычитая из уравнения (2) уравнение (1), получаем температурную зависимость логарифма отношения давления насыщенного пара ураноцена P_1 к давлению насыщенного пара тороцена P_2 в интервале 600—680 К, в котором справедливы оба исходных соотношения (1) и (2):

$$\lg (P_1/P_2) = 2.053 - 1331/T. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что отношение P_1/P_2 меняется от 0.68 при 600 К до 1.24 при 680 К, а при 648 К $P_1=P_2$. Следовательно, давление насыщенного пара тороцена зависит от температуры в меньшей степени, чем давление насыщенного пара ураноцена. Этот факт, поскольку $U(C_8H_8)_2$ и $Th(C_8H_8)_2$ изоструктурны [5], свидетельствует о меньшем значении абсолютной величины энергии межмолекулярного взаимодействия в кристаллическом тороcene, чем в кристаллическом ураноcene (см. также сравнение энергий кристаллических решеток ураноцена и 1,1'-диметилураноцена [19]).

Л и т е р а т у р а

- [1] Streitwieser A., Müller-Westerhoff U. — J. Amer. Chem. Soc., 1968, vol. 90, N 26, p. 7364.
- [2] Starks D. F., Streitwieser A. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, N 10, p. 3423, 3424.
- [3] Organometallic Chemistry Reviews. By ed. D. Seyferth et al. — Amsterdam—New York: Elsevier Scient. Publ. Co., 1977, p. 189—222.
- [4] Streitwieser A., Yoshida N. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, N 26, p. 7528.
- [5] Avdeef A., Raymond K. N., Hodgson K. O., Zalkin A. — Inorg. Chem., 1972, vol. 11, N 5, p. 1083—1088.
- [6] Goffart J., Fuger J., Gilbert B., Kanellakopoulos B., Duyckaerts G. — Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1972, vol. 8, N 4, p. 403—412.
- [7] Hocks L., Goffart J., Duyckaerts G., Teyssie P. — Spectrochim. Acta, 1974, vol. 30A, N 4, p. 907—914.
- [8] Clark J. P., Green J. C. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 112, N 1, p. C14—C16.
- [9] Fragalà I., Condorelli G., Zanella P., Tondello E. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 122, N 3, p. 357—363.
- [10] Rösch N., Streitwieser A. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 145, N 2, p. 195—200.
- [11] Marks T. J. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 158, Sept, p. 325—343.
- [12] Clark J. P., Green J. C. — J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, N 5, p. 505—508.
- [13] Grant C. B., Streitwieser A. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, N 8, p. 2433—2440.
- [14] Starks D. F., Parsons T. C., Streitwieser A., Edelstein N. — Inorg. Chem., 1974, vol. 13, N 6, p. 1307, 1308.
- [15] Levanda C., Streitwieser A. — Inorg. Chem., 1981, vol. 20, N 3, p. 656—659.
- [16] Streitwieser A., Müller-Westerhoff U., Sonnichsen G. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, N 26, p. 8644—8649.
- [17] Севастьянов В. Г., Соловьев В. П., Суглобов Д. Н., Волков В. А. — Радиохимия, 1981, т. 23, № 1, с. 66—72.
- [18] Севастьянов В. Г., Соловьев В. П. — ЖФХ, 1979, т. 53, № 7, с. 1660—1662.
- [19] Севастьянов В. Г., Соловьев В. П., Леонов М. Р., Ильюшенков В. А. — Радиохимия, 1981, т. 23, № 1, с. 78—81.

(Получено 6 IX 1982)