

Член-корреспондент АН СССР Г. Г. ДЕВЯТЫХ, С. Г. КРАСНОВА,
Г. К. БОРИСОВ, Н. В. ЛАРИН, П. Е. ГАЙВОРОНСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ π -КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА, ПРАЗЕОДИМА И НЕОДИМА

Переходные металлы способны образовывать комплексные соединения, подобные ферроцену. Такие соединения известны и для редкоземельных металлов. В работах (1, 2) кратко сообщалось о синтезе циклопентадиенильных производных лантаноидов, работа (3) содержит результаты масс-спектрометрического исследования трициклопентадиенильных комплексов празеодима, гольмия, тулия, иттербия и лютеция. Целью настоящей работы являлось получение трициклопентадиенилов лантана, празеодима и неодима, изучение их масс-спектров, измерение потенциалов появления наиболее характерных ионов и энергии связи между атомом металла и циклопентадиенильным кольцом.

Трициклопентадиенилы были синтезированы по обменной реакции циклопентадиенида натрия с соответствующими безводными хлоридами в растворе тетрагидрофурана. Все работы проводились в вакууме или в среде чистого аргона, так как исходные вещества и трициклопентадиенилы лантаноидов чрезвычайно чувствительны к влаге и кислороду воздуха. Аргон очищался от кислорода до $7 \cdot 10^{-4}\%$ и от влаги до $1 \cdot 10^{-4}\%$. Используемый в качестве растворителя тетрагидрофуран тщательно обезвоживался перегонкой над металлическим натрием. Безводные хлориды р.з.э. были получены хлорированием их окислов четыреххлористым углеродом (4). Дополнительной очистки хлоридов не проводилось, так как суммарное содержание в исходных окислах примесей окислов других металлов не превышало 0,5%, а присутствие окислов и оксихлоридов основного вещества, практически нерастворимых в тетрагидрофуране, не должно оказывать существенного влияния на ход реакции. Циклопентадиенид натрия получался из металлического натрия и циклопентадиена в среде тетрагидрофурана.

Получение циклопентадиенильных комплексов р.з.э. проводилось по следующей методике. Смесь циклопентадиенида натрия (0,25 г-мол.) и безводного хлорида лантаноида (0,05 г-мол.) перемешивалась в 200 мл тетрагидрофурана при температуре 60°C в течение 7—8 час. Дальнейшее увеличение времени прохождения реакции не приводило к повышению выхода продукта. По окончании опыта растворитель отгонялся и трициклопентадиенилы р.з.э. отделялись сублимацией от непрореагировавших исходных веществ и побочных продуктов реакции при температуре $240\text{—}250^\circ$ и остаточном давлении 10^{-3} тор. Окислы и оксихлориды редкоземельных металлов при этой температуре практически не летучи. Более летучи по сравнению с ними хлориды лантаноидов и циклопентадиенид натрия, однако в возгоне они не были обнаружены. Полученные π -комплексы лантана, празеодима и неодима имеют ярко выраженный кристаллический характер. Трициклопентадиениллантан окрашен в светло-желтый, трициклопентадиенилпразеодим — в светло-зеленый, а трициклопентадиенилнеодим — в красно-фиолетовый цвета. Выход составлял соответственно 65, 80 и 75% от теоретического.

Таблица 1

Масс-спектры трициклопентадиенилов лантана, празеодима и неодима.
Относительная активность, %

Ионы	La (C ₅ H ₅) ₂	Pr (C ₅ H ₅) ₂	Nd (C ₅ H ₅) ₂	Ионы	La (C ₅ H ₅) ₂	Pr (C ₅ H ₅) ₂	Nd (C ₅ H ₅) ₂
(C ₅ H ₅) ₂ M ⁺	17	21,0	20,9	C ₅ H ₅ M ⁺	6	3,5	
(C ₅ H ₅) ₂ M ⁺	100	100	100	MC ₅ H ₅ ⁺	4,2	6,6	4,6
C ₅ H ₅ MC ₅ H ₅ ⁺	—	—	—	MC ₅ H ₅ ⁺	3,5	4,3	2,8
(C ₅ H ₅) ₂ M ⁺	4,6	7,5	5,2	MC ₅ H ₅ ⁺	0,2	0,3	—
C ₅ H ₅ MC ₅ H ₅ ⁺	2,6	0,6	0,2	MC ₅ H ₅ ⁺	2,2	3,3	4,5
C ₅ H ₅ MC ₅ H ₅ ⁺	0,5	0,3	—	M ⁺	6,0	6,8	10,9
C ₅ H ₅ MC ₅ H ₅ ⁺	3,4	3,5	2,7	(C ₅ H ₅) ₂ M ²⁺	3,4	3,7	2,2
C ₅ H ₅ MC ₅ H ₅ ⁺	1,2	0,6	—	C ₅ H ₅ MC ₅ H ₅ ⁺	6,6	6,4	4,1
C ₅ H ₅ M ⁺	25	63	57,7	C ₅ H ₅ M ²⁺	1,3	0,9	0,2

Таблица 2

Потенциалы появления основных ионов в масс-спектрах трициклопентадиенилов лантана, празеодима и неодима

Ион	Процессы, приводящие к образованию ионов	Потенциалы появления, эВ			
		La (C ₅ H ₅) ₂	Pr (C ₅ H ₅) ₂		Nd (C ₅ H ₅) ₂
			(*)	наши данные	
(C ₅ H ₅) ₂ M ⁺	(C ₅ H ₅) ₂ M + e → (C ₅ H ₅) ₂ M ⁺ + 2e	7,9±0,3	7,68±0,1	8,2±0,2	8,0±0,2
(C ₅ H ₅) ₂ M ⁺	(C ₅ H ₅) ₂ M + e → (C ₅ H ₅) ₂ M ⁺ + C ₅ H ₅ + 2e	10,2±0,3	8,48±0,2	10±0,2	9,8±0,2
C ₅ H ₅ M ⁺	(C ₅ H ₅) ₂ M + e → C ₅ H ₅ M ⁺ + 2C ₅ H ₅ + 2e	17,3±0,3	17±0,4	17±0,4	16,8±0,2
M ⁺	(C ₅ H ₅) ₂ M + e → M ⁺ + 3C ₅ H ₅ + 2e	24,4±0,4	5,45	24,1±0,4	23,6±0,4
M	M + e → M ⁺ + 2e (*)	5,6	—	5,8	6,3

Масс-спектрометрические исследования проводились на масс-спектрометре МИ 1311 при следующих условиях: ускоряющее напряжение 3000 в, ток эмиссии 1,5 ма, ионизирующее напряжение 50 в. Пары исследуемых соединений из обогреваемой термостатированной системы напуска вводились прямо в ионизационную камеру. Исследования трициклопентадиенилов празеодима и неодима проводились при температуре источника ионов 180° и температуре системы напуска 185°, а менее летучего трициклопентадиенила лантана при 215 и 250° соответственно. Полученные масс-спектры приведены в табл. 1. Моноизотопный масс-спектр трициклопентадиенила неодима вычислен из полученного нами полиизотопного масс-спектра, в котором изотопные соотношения хорошо согласуются с табличными (5).

Из данных табл. 1 видно, что между масс-спектрами исследованных веществ наблюдается качественное сходство, что отмечается также автором работы (3) для аналогичных соединений других редкоземельных элементов. В масс-спектрах исследуемых веществ есть интенсивные пики, соответствующие линиям в масс-спектре циклопентадиена, образующегося при термическом разложении трициклопентадиенильных комплексов перед ионизацией. Это имело место и в работе (3).

Из зависимости массовых линий от энергии ионизирующих электронов были определены потенциалы появления наиболее характерных ионов. При этом для калибровки шкалы вольтметра применялась ртуть, потенциал ионизации которой принимался равным 10,434 (5). Потенциалы появления молекулярных и осколочных ионов, а также потенциалы ионизации металлов по данным работы (5) приведены в табл. 2. Из этих данных были вычислены значения энергии связи металл — циклопентадиенильное кольцо для нейтральных молекул и ионов (см. табл. 3). Значение потенциала появления иона M⁺ (см. табл. 2) существенно отличается от приведенного в работе (3). Причина расхождения не ясна.

Из табл. 3 видно, что средние значения энергии связи металл — лиганд для исследованных веществ близки между собой и лежат в интервале 5,4—6,3 эв, что соответствует 133—145 ккал/моль. Это выше, чем средние значения энергии связи в дициклопентадиенильных комплексах переходных металлов, и значительно выше, чем в их ареновых л-комплексах. По масс-спектрометрическим измерениям средняя энергия связи металл — лиганд в дициклопентадиенилах железа, ванадия, хрома, кобальта и никеля составляет 106, 139, 108, 95 и 77 ккал/моль⁽⁶⁾. Средняя энергия связи металл — лиганд в бис-бензолхроме составляет 39 ккал/моль⁽⁷⁾, а в бензолдифенилхроме, бисдифенилхроме, бис-мезитиленхроме и бис-гексаметилбензолхроме 55, 63, 61,83 ккал/моль, соответственно⁽⁸⁾.

Таблица 3

Значения энергии диссоциации, эв

Процессы	La· (C ₅ H ₅) ₂	Pr (C ₅ H ₅) ₂		Nd (C ₅ H ₅) ₂
		(*)	наши данные	
(C ₅ H ₅) ₂ M → M + 2C ₅ H ₅	18,8	—	18,9	17,3
(C ₅ H ₅) ₂ M ⁺ → (C ₅ H ₅) ₂ M ⁺ + C ₅ H ₅	2,3	0,8	1,8	1,8
(C ₅ H ₅) ₂ M ⁺ → C ₅ H ₅ M ⁺ + C ₅ H ₅	7,1	8,5	7,0	7,0
C ₅ H ₅ M ⁺ → M ⁺ + C ₅ H ₅	7,1	—	7,1	6,8

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
2 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. M. Birmingham, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 78, № 1, 42 (1956).
² E. O. Fischer, H. Fischer, J. Organomet. Chem., 3, № 3, 181 (1965). ³ J. Müller, Chem. Ber., 102, № 1, 152 (1969). ⁴ Г. И. Новиков, В. Д. Толмачев, ЖПХ, 38, № 5, 1160 (1965). ⁵ Справочник химика, 1, 1963, стр. 327. ⁶ L. Fridman, A. P. Irsa, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 77, № 14, 3689 (1955). ⁷ Г. Г. Девятых, Н. В. Ларин, П. Е. Гайворонский, ЖОХ, 39, № 8, 1823 (1969).
⁸ G. E. Herberlich, J. Müller, J. Organomet. Chem., 16, 111 (1969).