

УДК 547'13:539.124.143

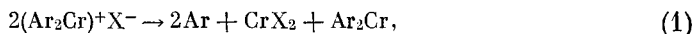
ХИМИЯ

Б. Г. ГРИБОВ, Б. И. КОЗЫРКИН, А. Д. КРИВОСПИЦКИЙ, Г. К. ЧИРКИН
**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БИС-АРЕНОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА МЕТОДОМ Э.П.Р.**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 18 XI 1971)

Ранее было показано (¹, ²), что метод э.п.р. является удобным при изучении бис-ареновых π -комплексов хрома. В настоящей работе методом э.п.р. исследовалось термическое разложение галоидных производных бис-ареновых соединений хрома: иодидов бис-бензол-, бис-*m*-ксилол-, бис-мезитилен-, бис-дифенилхрома, хлоридов бис-бензол, бис-толуолхрома и тетрафенилбората бис-бензолхрома. Все галоидные производные были получены по методу Фишера и выделены в индивидуальном виде путем многократной перекристаллизации.

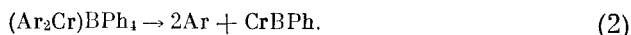
Исходные вещества подвергались термическому разложению непосредственно в резонаторе радиоспектрометра в вакууме при давлении 10^{-2} мм рт. ст. Распад бис-ареновых соединений хрома в окисленной форме изучался в температурном интервале $140 \div 250^\circ \text{C}$. Во всех случаях для галоидных производных бис-ареновых соединений хрома наблюдали исчезновение сигнала э.п.р. ($g = 1,988 \pm 0,005$, $\Delta H = 25$ гс) катиона бис-аренового комплекса и появление другого сигнала э.п.р. ($g = 2,03 \pm 0,01$ и $\Delta H = 1600$ гс), причем расчет показал, что количество парамагнитных центров в два раза меньше исходного. Такой характер изменения сигнала э.п.р. находится в соответствии с данными, полученными в работе (³, ⁴), где показано, что термическое разложение галоидных производных бис-ареновых соединений хрома протекает через стадию диспропорционирования по схеме:



по которой из двух исходных парамагнитных молекул получается одна парамагнитная молекула. Наблюдаемый сигнал э.п.р. ($g = 2,03$) мы отнесли к соединению двухвалентного хрома. На воздухе двухвалентный хром окисляется до трехвалентного, и спектр э.п.р. изменяется ($g = 1,98 \pm 0,01$, $\Delta H = 400$ гс).

При термическом разложении бис-ареновых соединений хрома, когда в качестве аниона был использован тетрафенилборат, наблюдался другой характер распада. Так, при термическом разложении тетрафенилбората бис-бензолхрома образование двухвалентного хрома не было зафиксировано. Вместо сигнала э.п.р. исходного тетрафенилбората бис-бензолхрома ($g = 1,988 \pm 0,002$, $\Delta H = 40$ гс) * появлялся более узкий сигнал э.п.р. ($g = 1,988 \pm 0,002$, $\Delta H = 10$ гс) одинаковой интенсивности.

На основании этих данных можно предположить, что термоспад тетрафенилбората бис-бензолхрома происходит с образованием одновалентного соединения хрома, что хорошо согласуется с данными, полученными в работе (⁵), в которой показано, что распад протекает по схеме

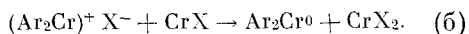


* Ширина линии тетрафенилбората бис-бензолхрома и тетрафенилбората хрома измерялась при температуре 200° .

Исходя из полученных данных по термическому разложению бис-ареновых соединений в окисленной форме с различными анионами, можно сделать вывод, что распад галогенидов дибензолхрома по схеме (1) является суммарным и состоит из следующих стадий: разложение исходного соединения с образованием одновалентного хрома и ароматического углерода



и последующей реакции образовавшегося чрезвычайно реакционноспособного одновалентного производного хрома с исходным хроморганическим соединением, приводящей к получению нейтрального бис-аренхрома и соединения двухвалентного хрома



Такая схема термического разложения окисленных форм бис-ареновых соединений хрома позволяет проследить разные направления реакции термораспада в зависимости от характера аниона. Она объясняет не только поведение галогенидов, но и термораспад бис-ареновых соединений в окисленной форме, когда в качестве аниона используется тетрафенилборат. Однако образующееся одновалентное соединение хрома CrBPh_4 , вероятно, менее реакционноспособно, чем соответствующие галогенидные производные хрома, а связь хром — анион более прочная, что приводит к затруднению разрыва этой связи по сравнению с галоидами; поэтому процесс разложения заканчивается на первой стадии приведенной схемы. Предложенный механизм позволяет также объяснить особенности кинетических кривых термического разложения исследуемых соединений в зависимости от лигандов. На рис. 1 приведена зависимость изменения концентрации иодидов бис-мезитилен, бис-толуол- и бис-дифенилхрома от времени термораспада. О концентрации исходных иодидов судили по интенсивности сигнала э.п.р. Из рис. 1 видно, что характер кривых термического разложения иодидов бис-ареновых соединений хрома меняется от монотонной к кривой с характерным изгибом при переходе от бис-мезитилен и бис-м-ксилохром иодидов к бис-дифенил- и бис-толуол-хром иодидам. Это можно объяснить следующим: по-видимому, по мере уменьшения количества донорных алкильных заместителей в ареновом лиганде хроморганических соединений прочность связи $(\text{Ar}_2\text{Cr})-\text{J}$ возрастает: при этом возрастает вероятность протекания термораспада по уравнению (а), т. е. разрыв связи лигандов с хромом становится предпочтительней, чем разрыв связи $(\text{Ar}_2\text{Cr})-\text{J}$. В результате такого процесса происходит накопление CrJ , ибо скорость его взаимодействия с исходным веществом по уравнению (б) определяется скоростью разрыва связи $(\text{Ar}_2\text{Cr})-\text{J}$. Образующийся CrJ дает сигнал э.п.р., накладывающийся на сигнал э.п.р. исходного соединения, что проявляется в характерном изгибе кривой термического разложения. В соединениях, где связь $(\text{Ar}_2\text{Cr})-\text{J}$ менее прочна, увеличивается вероятность разрыва этой связи и образующийся (CrJ) по уравнению (а)

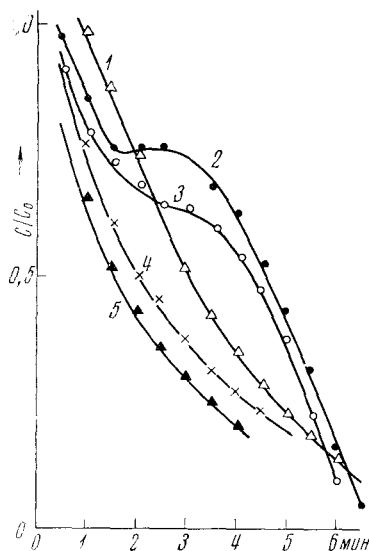


Рис. 1. Кинетические кривые зависимости изменения концентрации галогидных бис-ареновых соединений хрома от времени. 1 — хлорид бис-толуолхром при 152°, 2 — иодид бис-толуолхром при 195°, 3 — иодид бис-дифенилхром при 165°, 4 — иодид бис-м-ксилолхром при 189°, 5 — иодид бис-мезитиленхром при 215° С

не накапливается в системе, и наблюдается монотонное изменение концентрации от времени при термораспаде этих соединений.

При термическом разложении бис-толуолхром хлорида наблюдается монотонное изменение концентрации исходного соединения от времени (рис. 1). Такое поведение объясняется, вероятно, тем, что CrCl более реакционноспособен, чем аналогичный иодид, и его невозможно зарегистрировать в процессе измерения.

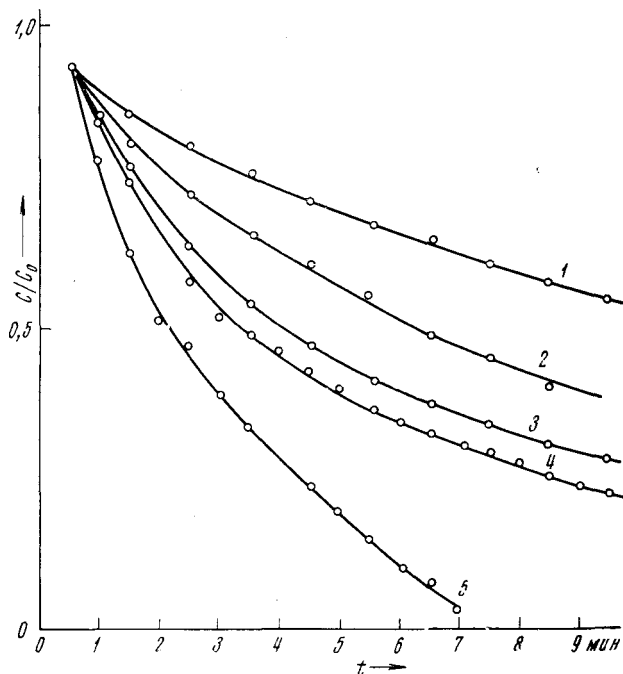


Рис. 2. Кинетические кривые зависимости изменения концентрации иодида бис-*м*-ксилолхрома от времени при разных температурах: 1 — 174°, 2 — 176°, 3 — 182°, 4 — 184°, 5 — 189° C

На рис. 2 показана зависимость изменения концентрации иодида бис-*м*-ксилолхрома от времени при разных температурах. Исходя из кинетических кривых термораспада, методом трансформации коэффициентов была определена энергия активации диспропорционирования иодида бис-*м*-ксилолхрома, которая составляет (30 ± 3) ккал. Величина энергии активации реакций диспропорционирования других изученных в данной работе иодидов бис-ареновых соединений хрома близки к этому значению.

Поступило
22 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Г. Грибов, Б. И. Козыркин и др., ДАН, 193, № 1, 91 (1970). ² Б. Г. Грибов, Б. И. Козыркин и др., ДАН, 197, № 6, 1329 (1971). ³ Б. Г. Грибов, Н. Н. Травкин и др., ДАН, 187, № 2, 330 (1969). ⁴ Н. Н. Травкин, В. П. Румянцева, Б. Г. Грибов, ЖОХ, 41, 186 (1971). ⁵ Г. А. Разуваев, А. А. Кокшарова и др., ДАН, 187, 821 (1969).