

УДК 547.1'13 : 546.831

ХИМИЯ

Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, Л. И. ВЫШИНСКАЯ,
В. П. МАРЫН, В. И. ХРУЛЕВА

ТЕРМОЛИЗ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ

В последнее время возрос интерес к поверхностной защите материалов с целью повышения их твердости, износоустойчивости путем нанесения пленок карбидов титана и циркония, которые могут быть получены пиролизом соответствующих металлоорганических соединений.

Было установлено, что карбид титана образуется при термоллизе бисциклопентадиенильных соединений титана: Cr_2Ti , Cr_2TiCl_2 , Cr_2TiR_2 (¹). Отсутствие данных о получении карбида циркония с использованием цирконийорганических соединений побудило нас изучить термораспад цирконийорганических производных. Объектами исследования явились бисциклопентадиенильные производные циркония типа Cr_2ZrR_2 , где $\text{R}=\text{H}$, Me , Ph . Выбор соединений подобного типа позволил нам проследить, как природа центрального атома влияет на термическую стабильность Cr_2MR_2 и установить возможность образования карбида циркония при пиролизе цирконийорганических соединений в интервале температур 200–900°С.

Начальным этапом работы было установление температурного интервала разложения с помощью метода дифференциально-термического анализа (д.т.а.) (рис. 1).

Для Cr_2ZrH_2 термограмма показывает необратимый эндотермический эффект при 232°, который связан с разложением вещества и выделением водорода. Cr_2ZrPh_2 дает более сложную термограмму. Разложение начинается при температуре выше 110° с экзотермическим эффектом, который при 130–135° переходит в ярко выраженный эндозффект разложения с максимумом при температуре 150°. Специально проведенные измерения скорости выделения продуктов распада в процессе нагревания показывают, что разложение проходит с наибольшей скоростью в области эндозффекта при температуре 135–150°.

В отличие от рассмотренных соединений, распад Cr_2ZrMe_2 происходит с предварительным плавлением вещества (эндотермический эффект в интервале 150–190°), а разложение вещества в расплаве наблюдается при температуре выше 195° с максимумом экзотермического эффекта при 215°.

Ранее полученные нами данные по термической стабильности Cr_2ZrR_2 и Cr_2TiR_2 свидетельствуют о том, что диметильное производное циркония значительно стабильнее своего титанового аналога, который разлагается уже при 90° без предварительного плавления. Фенильные производные

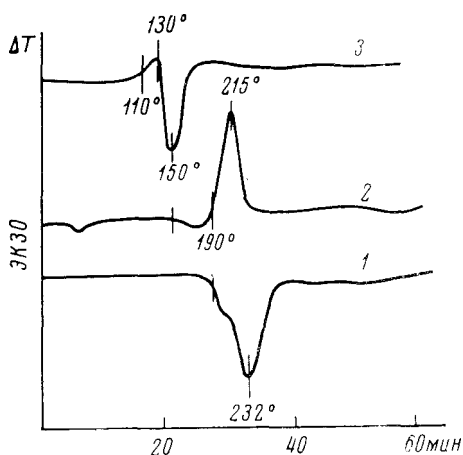


Рис. 1. Дифференциально-термический анализ Cr_2ZrR_2 . Скорость нагрева 6° в 1 мин. Атмосфера аргона. 1 – Cr_2ZrH_2 ; 2 – Cr_2ZrMe_2 ; 3 – Cr_2ZrPh_2

циркония и титана близки по своей термической стабильности, их разложение проходит в области 150°.

Следует отметить, что для соединений Cr_2TiR_2 фенильное производное устойчивее метильного, в то время как для циркониевого ряда наблюдается обратная закономерность.

Термолиз Cr_2ZrH_2 и Cr_2ZrPh_2 был проведен в квазипроточной системе с вымораживанием продуктов распада. Ввиду большой летучести Cr_2ZrMe_2 разложение его изучалось в вакуумированной запаянной ампуле.

Во всех случаях основными продуктами при температурах разложения были RH , и выход их составил для $\text{R}=\text{H}$ — 1,55; $\text{R}=\text{Me}$ — 1,85; $\text{R}=\text{Ph}$ — 1,62 моля в расчете на 1 моль исходного вещества. Выделение указанных

Таблица 1

Алкоголиз продуктов термораспада Cr_2ZrR_2 этиловым спиртом с этилатом натрия (мол. % на 1 моль исходного соединения)

R	H_2	C_2H_6	CH_4
H	63	58	1
Me	36	68	9
Ph	35	43	—

количеств RH закапчивается за 0,5—1,0 часа и увеличение длительности нагревания не увеличивает выход RH . Выход продуктов также практически не изменяется и при повышении температуры разложения.

Кроме RH в продуктах распада найдены циклопентадиен 0,01—0,05 и водород 0,03—0,08 (для $\text{R}=\text{Me}$, Ph) моля на 1 моль исходного Cr_2ZrR_2 .

Многочисленными исследованиями термораспада соединений типа Cr_2TiR_2 в твердой фазе и растворах

было показано, что основными продуктами распада являются RH , а продукты димеризации радикалов отсутствуют. На основании изучения термораспада дейтерированных производных: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{D}_5)_2$ и $(\text{C}_5\text{D}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ было установлено следующее. Первоначальным актом распада является гомолиз связи Ti — углерод и образующиеся R — радикалы внутримолекулярно отрывают водород от Cr -кольца или соседней R -группы исходного соединения (^{2, 3}).

Полученные экспериментальные данные по распаду Cr_2ZrR_2 (значительные количества RH , отсутствие продуктов димеризации $\text{R}-\text{R}$) позволяют считать, что схема распада цирконийорганических соединений подобна схеме распада аналогичных титановых производных.

В результате термораспада образуются черные продукты, чувствительные к кислороду и влаге, которые нерастворимы в органических растворителях и содержат небольшое количество парамагнитных примесей.

И.-к. спектры этих продуктов в области 400—2000 см^{-1} идентичны между собой. Спектры характеризуются наличием полос поглощения при 800 и 1430 см^{-1} , которые принадлежат π -связанным Cr -группам. Однако Cr_2Zr -структура не сохраняется, так как при действии на темный остаток хлористым водородом в диоксане не были обнаружены ни Cr_2ZrCl_2 , ни $(\text{Cr}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$.

В результате обработки продуктов распада этиловым спиртом с этилатом натрия, освобожденным от кислорода, выделяются водород и циклопентадиен, которые свидетельствуют о том, что продукты распада содержат цирконий низших валентностей и Cr -группы (табл. 1).

Кроме того, в и.-к. спектрах присутствуют также полосы поглощения при 1050—1060 см^{-1} , которые ряд авторов относят к мостиковым C_5H_5 -группам (^{2, 4}).

Вышеизложенное позволяет предположить, что полученные продукты содержат в своем составе C_5H_5 -, C_5H_4 -группы и не являются каким-либо индивидуальным соединением. Карбид циркония в этих условиях не был обнаружен. Поэтому мы изучили дальнейший последовательный пиролиз продуктов распада до 900° (табл. 2). Основными продуктами в интервале 400—900° были H_2 , C_2H_4 и C_5H_6 . По всей видимости, при этих температурах происходят в основном процессы дегидрирования и пиролиза C_5H_5 - и C_5H_4 -

Таблица 2

Последовательный пиролиз продуктов термораспада Cp_2ZrR_2

R	Т. разл., °С	Продукты распада, мол.% на 1 моль исходного соединения		
		H_2	CH_4	C_5H_8
H	400–410	94,0	5,8	0,5
	560–570	70,2	31,8	След
	700	90,1	14,1	—
	900	35,1	0,6	—
Me	400–410	37,0	3,2	0,9
	560–570	105,0	35,5	0,3
	700	118,1	10,8	—
	900	33,6	0,6	—
Ph	430	57,2	2,7	1,5
	560	72,1	10,3	—
	700	102,5	8,2	—
	900	39,0	1,2	—

лигандов с образованием H_2 , CH_4 и углерода. Наибольшие количества этих продуктов найдены при температурах 560–700°.

Процесс разложения заканчивается при 900° за 1–2 часа, о чем свидетельствовало прекращение выделения газообразных продуктов. Конечные продукты пиролиза представляют собой черные порошки, устойчивые на воздухе.

На основании элементного анализа продуктов были рассчитаны эмпирические формулы:

Соединение	Cp_2ZrH_2	Cp_2ZrMe_2	Cp_2ZrPh_2
Продукт распада	$\text{C}_{9,45}\text{H}_{11,44}$	$\text{C}_{9,58}\text{H}_{11,45}$	$\text{C}_{11,10}\text{H}_{11,17}$

Продукты распада содержат в своем составе водород, и попытки удаления его при нагревании образцов в вакууме при 900° в течение продолжительного времени не увенчались успехом. По-видимому, образуется тройная система $\text{Zr}-\text{C}-\text{H}$, способная прочно удерживать водород. Используя метод Дебая — Шеррера, мы установили, что конечные продукты содержат карбид циркония и свободный углерод. Однако этот вывод нельзя считать однозначным, поскольку из литературных данных известно, что параметры решетки карбонидов циркония близки к параметрам решетки карбидов циркония (³).

Для выяснения природы тройной фазы необходимо комплексное исследование свойств и электронной структуры таких систем.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
22 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Пат. Англ. № 878508, 1961. ² C. P. Bockel, J. H. Teuben, H. I. de Liefde Meijer, J. Organomet. Chem., v. 81, 371 (1974). ³ J. Dvorak, R. J. O'Brien, W. Santo, Chem. Commun., 1970, 411. ⁴ J. H. Teuben, J. Organomet. Chem., v. 69, 241 (1971). ⁵ Г. В. Самсонов, Н. М. Антонова, В. В. Морозов, Порошковая металлургия, № 4, 66 (1970).