

УДК 547.546.131

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСА САМАРИЯ С 1,3,5-ТРИ-(ТРЕТБУТИЛ)-БЕНЗОЛОМ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

В. Е. Боченков, В. В. Загорский, Г. Б. Сергеев

(кафедра химической кинетики)

Комплексы нульвалентного самария с 1,3,5-три-(третбутил)-бензолом (ТТБ) получены соконденсацией паров металла и лиганда при температуре 80 К в вакууме. Методом ИК-спектроскопии показано, что комплекс, имеющий максимум поглощения при 967 см^{-1} , менее устойчив, чем комплекс с поглощением 973 см^{-1} . Установлена полихронность кинетики распада низкотемпературного (967 см^{-1}) комплекса. По начальным скоростям оценена минимальная величина энергии активации разложения комплекса Sm–ТТБ.

Одной из интересных и быстро развивающихся областей современной металлоорганической химии лантаноидов является химия металлов в низших степенях окисления. В первую очередь это связано с возможностью применения таких соединений в катализе. Первый комплекс лантаноида с нулевой степенью окисления ($[\text{Gd}(\eta\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2]$) был получен металлопаровым синтезом. Рентгеноструктурный анализ показал, что комплекс имеет «сэндвичевую» структуру [1]. Впоследствии были получены и спектроскопически охарактеризованы относительно стабильные комплексы других лантаноидов в нулевой степени окисления с 1,3,5-три-(*трет*-бутил)-бензолом (ТТБ) [2, 3]. Ранее с участием авторов метод низкотемпературной ИК- и УФ-спектроскопии был использован для идентификации ряда нестабильных комплексов типа $\text{Ln}(0)$ – ароматический лиганд, где Ln – Sm, Tm, Eu и Yb [4]. В данной работе проведено детальное исследование термической стабильности комплексов самария с ТТБ и изучена кинетика термического разложения одного из комплексов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали металлический самарий (Sm 99,9%) и органический лиганд (ТТБ) (Aldrich Chem. Co, 97%).

Для приготовления пленочных образцов и записи ИК-спектров применяли криостат, описанный в работе [5]. На использованном в работе криостате можно регистрировать ИК-спектры в вакууме при температуре 80–300 К, что позволяет получать и изучать нестабильные соединения. Для регистрации УФ-спектров компоненты конденсировали на охлаждаемую жидким азотом кварцевую поверхность; запись спектров производили в диапазоне 200–900 нм на приборе «Specord 40». Комплекс Sm–ТТБ получали методом низкотемпературной соконденсации паров металлического самария и лиганда в вакууме порядка 10^{-4} мм рт. ст. на охлаждаемую жидким азотом поверхность полированного медного куба. Самарий испаряли с использованием внешнего нагревателя при температуре 750–780°, органический лиганд сублимировали при комнатной температуре. После окончания соконденсации для получения ИК-спектров медный блок разворачивали рабочей плоскостью к оптическому окошку из КВг и записывали ИК-спектры в диапазоне 4000–400 cm^{-1} на приборе «Specord 75 IR».

Индивидуальный ТТБ, конденсируемый в течение 20 мин на охлажденный до 80 К медный блок, давал бесцветную пленку толщиной около 2 мкм. Был получен обзорный ИК-спектр лиганда (ν_{max} при 80 К: 715, 837, 898, 1296, 1357, 1388 и 1592 cm^{-1}). Нагрев матрицы до 300 К не приводил к изменениям в спектре. Отмечено только общее увеличение абсолютного поглощения базисной линии на 8% от высоты максимального пика, что рассматривалось нами как результат структурных перестроек в системе и учитывалось при анализе результатов. Калориметри-

ческие исследования ТТБ показали наличие при температуре около 160 К эндотермического перехода, связанного с размораживанием вращения *трет*-бутильных групп.

Кинетические исследования проводили в температурном интервале 140–240 К. Полосы поглощения ИК-спектров в системе Sm–ТТБ при нагреве сохраняли свою форму. Это позволяло следить за кинетикой процесса по изменению их интенсивности. Пленку соконденсата нагревали до определенной температуры и регистрировали зависимость интенсивности от времени. Затем повышали температуру и снова регистрировали изменения интенсивности ИК-полосы от времени.

Совместная конденсация паров самария и лиганда на охлажденный до температуры 80 К медный блок в течение 25 мин при соотношении металл:лиганд = 1:50 приводит к образованию сине-зеленой пленки и появлению новых (по сравнению со спектром индивидуального ТТБ) полос поглощения. В ИК-спектре регистрируются новые полосы поглощения при 1280, 973 и 967 cm^{-1} . При нагреве пленки до 300 К эти полосы исчезают. Последующее охлаждение образца до 77 К не приводит к их повторному появлению. Фрагмент ИК-спектра приведен на рис. 1. В видимой части спектра наблюдали две полосы поглощения с $\lambda = 657$ нм и $\lambda = 690$ нм, что согласуется с литературными данными [3]. УФ спектры рассматриваются как результат переноса заряда с лиганда на металл, что характерно для *bis*-ареновых комплексов лантаноидов с ТТБ [6]. Полосы полностью исчезают при разогреве пленки до 300 К.

Результаты и их обсуждение

Поскольку в ИК-спектрах и спектрах видимой области мы имеем по две близкие полосы поглощения, которые исчезают при нагреве образцов до 300 К (967/973 cm^{-1} и 657/690 нм соответственно), то можно сделать предположение о существовании двух комплексов, которые различаются стабильностью. Действительно, при нагревании от

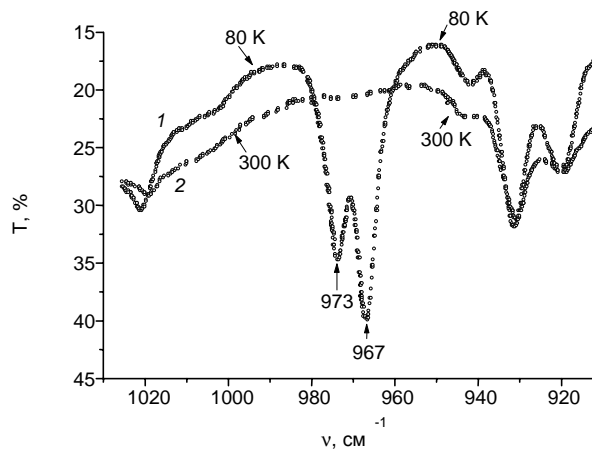


Рис. 1. Фрагмент ИК-спектра пленки соконденсата ($\text{Sm/Bz}^*=1:50$). 1 – при 80 К, 2 – после разогрева до 300 К

140 до 160 К площадь полосы при 973 см^{-1} практически не изменяется, в то время как площадь пика 967 см^{-1} заметно уменьшается. При дальнейшем разогреве, начиная с температуры 180 К, наблюдается одновременное уменьшение площадей обоих пиков. Комплексы предположительно отличаются соотношением металл/лиганд. Установление состава комплексов требует дополнительных исследований.

На рис. 2 приведен пример кинетической кривой разложения комплекса при температурах 140, 180 и 200 К. Полученные кинетические кривые не описываются простыми уравнениями первого порядка, типичными для процессов в газовой или жидкой фазе. В изотермических условиях процесс сильно замедляется при определенной степени превращения. Повышение температуры приводит к возникновению другой кривой, и процесс замедляется на более глубокой степени превращения. Подобная кинетика получила название «заторможенной» [8, 9]. Такие кинетические закономерности могут свидетельствовать о полихроматичности, или полихронности, процесса, т.е. о существовании распределения эффективных констант скорости реакции разложения, или, что то же самое, распределения свободной энергии активации. Это распределение возникает в твердой фазе при быстром охлаждении из-за различий в структуре окружения реакционных центров. Подход к заторможенной кинетике рассмотрен в литературе [7, 8, 9]. В его рамках уравнение кинетической кривой описывается уравнением (1)

$$\frac{C(t)}{C(0)} = \frac{k_{max}}{k_{min}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} \varphi(k) f(kt) dk, \quad (1)$$

где $\varphi(k)$ – весовая функция распределения по реакционной способности, $f(kt)$ – кинетический закон, которому подчиняется кинетика реакции при постоянной константе скорости, k_{max} и k_{min} – максимальная и минимальная

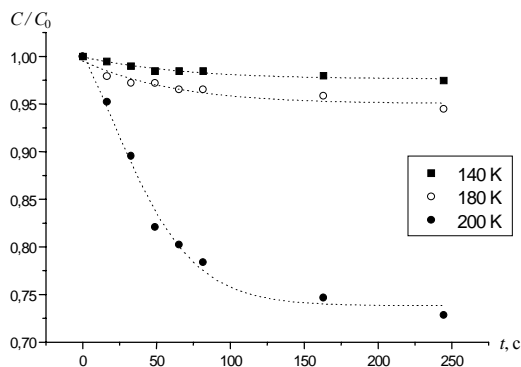


Рис. 2. Зависимость относительного поглощения полосы ($n = 967 \text{ см}^{-1}$) комплекса от времени для разных температур. Начальная концентрация C_0 соответствует моменту времени $t = 0$, относящемуся к концу отжига образца

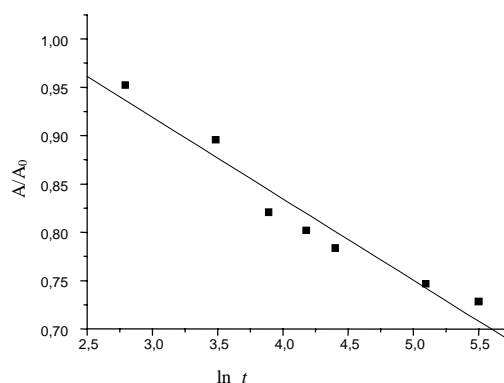


Рис. 3. Зависимость относительного поглощения полосы ($n = 967 \text{ см}^{-1}$) комплекса от $\ln(t)$, $T = 140 \text{ К}$

константы скорости. Представление константы скорости в виде $k = v_0 \exp(-G/RT)$, где $v_0 = k_B T/h$, k_B – константа Больцмана, h – постоянная Планка, G – свободная энергия активации реакции, позволяет перейти к функции распределения

$$\varphi(G) = \varphi(k) \frac{dk}{dG}$$

Тогда уравнение кинетической кривой (1) может быть преобразовано в вид (2)

$$\frac{C(t)}{C(0)} = \int_{G_{min}}^{G_{max}} f(v_0 t \exp(-G/RT)) \varphi(G) dG, \quad (2)$$

а в случае широкого распределения по G ($\frac{\Delta G}{RT} > 10$) – в выражение (3)

$$\frac{C(t)}{C(0)} = \int_{G^* = RT \ln(v_0 t)}^{G_{min}} \varphi(G) dG, \quad G_{min} < G^* < G_{max}. \quad (3)$$

Переход к координатам C/C_0 (или A/A_0) – $\ln(t)$ для кинетических кривых разложения комплекса, как это видно из рис. 3, позволяет получить зависимости, описываемые линейной функцией с коэффициентом корреляции $R = -0,97$. С учетом уравнения (4) это означает, что функция распределения свободной энергии активации $\varphi(G^*)$ является прямоугольной [7].

$$\frac{1}{C_0} \frac{dC}{d \ln t} = -\varphi(G^*) \frac{dG^*}{d \ln t} = -RT \varphi(G^*). \quad (4)$$

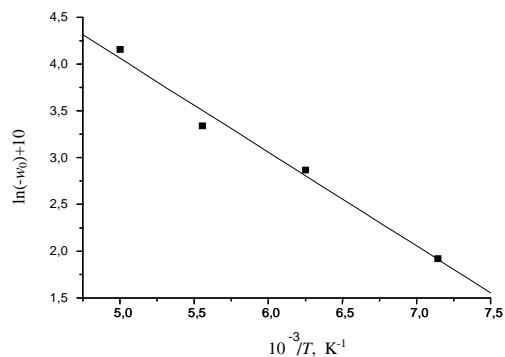


Рис.4. Зависимость логарифма начальных скоростей от обратной температуры

В этих условиях

$$\varphi(G) = \begin{cases} \frac{1}{G_{max} - G_{min}}, & G_{min} \leq G^* \leq G_{max}, \\ 0, & G < G_{min}; G > G_{max}, \end{cases} \quad (5)$$

а функция распределения по константам скорости

$$\varphi(k) = \varphi(G) \frac{dG}{dk} = \frac{1}{k \ln \frac{k_{max}}{k_{min}}}. \quad (6)$$

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 99-03-32206.

Отсюда следует

$$\frac{C}{C_0} = \frac{(-\ln k_{min}) - \ln t}{\ln k_{max} - \ln k_{min}}. \quad (7)$$

Используя выражение (7), оценили значения минимальной и максимальной констант скорости реакции разложения комплекса при разных температурах. Для температуры 200 К значение k_{min} составило $9,3 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, $k_{max} = 0,13 \text{ с}^{-1}$, что подтверждает предположение о широком распределении частиц по G .

Определение эффективной энергии активации разложения комплекса проводили по начальным скоростям при разных температурах. Результаты приведены на рис. 4. Рассчитанное таким образом значение оказалось равным $E = 8 \pm 1 \text{ кДж/моль}$. Эта величина отвечает минимальному значению для имеющегося в системе распределения. Такая величина энергии активации характерна для диффузионных движений, связанных с процессами перестройки и распада молекулярных комплексов донорно-акцепторного типа [10].

Таким образом, показано, что полученный в низкотемпературной реакции комплекс самария с ТГБ ($v_{max} = 967 \text{ см}^{-1}$) термодинамически нестабилен и может существовать только при температуре ниже 140 К в твердой матрице в избытке лиганда. Впервые проведенные для систем нульвалентный лантаноид – органический лиганд кинетические исследования показали, что кинетика разложения комплекса является заторможенной, а оцененное по начальным скоростям значение энергии активации составило $8 \pm 1 \text{ кДж/моль}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brennan J.G., Cloke F.G.N., Sameh A.A., Zalkin A. // J. Chem. Soc. Chem. Com. 1987. 1668.
2. Anderson D.M., Cloke F.G.N., Cox P.A., Edelstein N. // J. Chem. Soc. Chem. Com. 1989. P. 53.
3. Cloke F.G.N. // Chemical Society Reviews. 1993. P. 17.
4. Arnold P.L., Bochenkov V.E., Vovk E.V., Petrukhina M.A., Shabatina T.I., Zagorskii V.V., Cloke F.G.N., Sergeev G.B. // J. Organomet. Chem (в печати).
5. Sergeev G.B., Smirnov V.V., Zagorsky V.V. // J. Organomet. Chem., 1980. **201**. P. 9.
6. Arnold P.L., Phil D. Thesis, University of Sussex. 1997.
7. Лебедев Я.С. // Кинетика и катализ. 1978. **19**, вып.6. С. 1367.
8. Tolkachev V.A. // Kinetics of the Simplest Radical Reactions in Solids, in Reactivity of Solids: Past, Present and Future. A Chemistry fo 21st Century' monograph., ed. V. Boldyrev, Blackwell Science, Oxford, 1996, P. 185.
9. Tolkachev V.A. / Kinetic Descriptions of the Simplest Bimolecular Reactions in Organic Solids, in Reactivity of Molecular Solids / E. Boldyreva, V. Boldyrev. Chichester, 1999. P. 175.
10. Сергеев Г.Б., Смирнов В.В. // Молекулярное галогенирование олефинов. М., 1985.

Поступила в редакцию 19.12.99