

Journal of Organometallic Chemistry, 135 (1977) 125-135
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDES CALORIMETRIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DU COBALTOCENE ET
DU RUTHENOCENE ENTRE 77 ET 298 K *

C. Azokpota, C. Pommier,

*Laboratoire de Chimie Physique, C.S.P., Université Paris-Nord, 93430 Villetaneuse
(France)*

J.F. Berar et G. Calvarin

*Laboratoire de Chimie Physique du Solide, Ecole Centrale des Arts et Manufactures,
92290 Chatenay-Malabry (France)*

(Reçu le 21 mars 1977)

SUMMARY

Two metallocenes $M(C_5H_5)_2$, ($M = Co, Ru$), with an ordered structure at room temperature have been investigated by calorimetry and X-ray diffraction measurements between 77 and 300 K. They show no phase transition in this temperature range, in contrast to the disordered metallocenes ($M = Fe, Ni, Cr$). Values of thermodynamic function and crystallographic parameters are given for the temperature range studied.

RESUME

Deux métallocènes $M(C_5H_5)_2$, ($M = Co, Ru$) dont la structure est ordonnée à température ambiante ont été étudiés par calorimétrie et radiocristallographie entre 77 et 300 K. Ils ne montrent aucune transition de phase dans ce domaine de température, contrairement aux métallocènes désordonnés ($M = Fe, Ni, Cr$). Les valeurs des fonctions thermodynamiques et les paramètres cristallographiques sont donnés dans le domaine de température étudié.

1 - INTRODUCTION

Il est bien établi que certains métallocènes $M(C_5H_5)_2$, isomorphes à température ambiante, cristallisent dans le système monoclinique avec deux molécules par maille et présentent une structure désordonnée. Ce désordre serait dû, dans le cas du ferrocène, à la présence dans le réseau de deux configurations moléculaires antiprismatiques (symétrie D_{5d}) se déduisant l'une de l'autre dans une rotation de $\frac{\pi}{5}$ autour de l'axe C_5 de la molécule (1).

Ainsi, de récentes études radiocristallographiques (2) et calorimétriques (3) ont montré que le nickelocène présente une transition ordre-désordre entre 170 et 240 K. Le comportement du ferrocène est plus complexe puisque, en plus d'une variation anormale du volume de la maille entre 220 et 130 K, pouvant être interprétée par une réorganisation de structure par un processus coopératif de type ordre-désordre, on observe à 164 K une transition structurale (monoclinique-triclinique) de première espèce (4). Les mesures de chaleur spécifique (3, 5) confirment bien l'existence de ces deux types de transitions dans un même domaine de température.

La courbe de chaleur spécifique du chromocène (6) montre, entre 160 et 240 K, une anomalie qui peut aussi être reliée à la présence d'une transition ordre-désordre.

Nous avons étudié le comportement du cobaltocène, isomorphe du ferrocène mais ordonné à température ambiante (7), et du ruthénocène, aussi ordonné à température ambiante, mais non isomorphe du ferrocène puisque orthorhombique avec 4 molécules par maille (8).

2 - RESULTATS ET DISCUSSION

a) Cobaltocène.

Les courbes d'analyse enthalpique différentielle enregistrées à différentes vitesses de chauffage ou de refroidissement ($0,5$ à 2 K.mn^{-1}) entre 120 et 300 K ne présentent aucune anomalie laissant présumer la présence d'une transition de phase.

Les résultats des mesures de chaleurs spécifiques sont reportés fig. 1. La courbe $C_p = f(T)$ ne présente aucune anomalie et l'équation suivante, valable entre 118 et 298 K a été déterminée (C_p en $\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$) :

$$C_p = 62,92 - 0,4636 T + 6,063.10^{-3} T^2 - 9,523.10^{-6} T^3$$

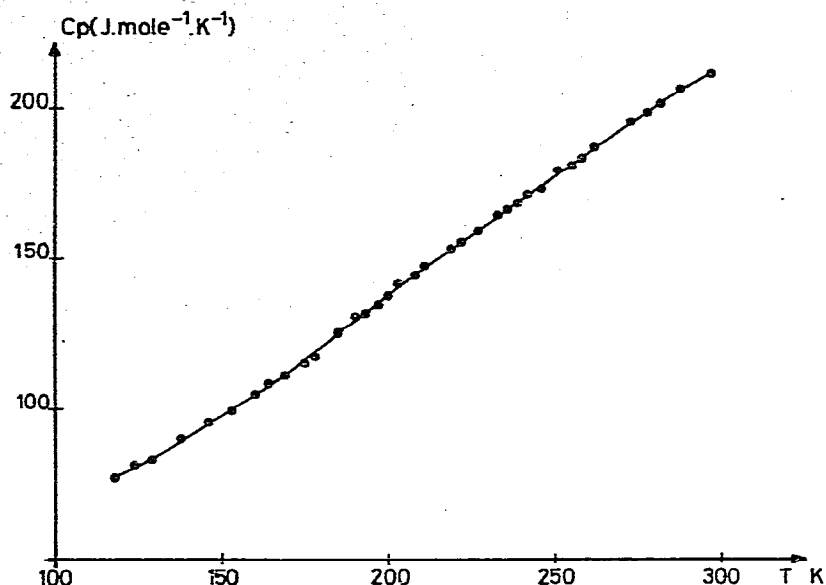


Figure 1. Courbe de chaleur spécifique du cobaltocène

- points expérimentaux.
- courbe calculée.

Dans ce même domaine de température, les fonctions thermodynamiques $H_{298} - H_T$ et $S_{298} - S_T$ ont été calculées et sont reportées Tableau I.

Nous avons enregistré les diagrammes de diffraction X à 4 températures entre 77 et 295 K. La comparaison des 4 diagrammes ne montre pas d'anomalie dans l'évolution des profils et des intensités des différentes raies. Le Tableau II donne les valeurs des paramètres de la maille. En fonction de la température, on observe une variation régulière des trois coefficients principaux de dilatation thermique déterminés selon la méthode décrite Réf. 12 (Tableau III). L'orientation de $\vec{\alpha}_1$ et $\vec{\alpha}_3$ est semblable à celle rencontrée dans le nickelocène (2) et diffère d'environ 60° de celle dans le ferrocène (4) pour lequel la direction de grande dilatation ($\vec{\alpha}_1$) est colinéaire à l'axe \vec{a} .

RABIONVICH et coll. (9) ont récemment indiqué la présence d'une transition "de type λ " entre 70 et 120 K, transition qu'aucun de nos résultats ne permet de confirmer. La structure du cobaltocène étant ordonnée à température ambiante (7), l'absence d'une transition de type ordre-désordre est tout à fait normale : le comportement du cobaltocène à basse température est différent de ceux du ferrocène et du nickelocène.

(Suite sur la page 131)

TABLEAU 1. Fonctions thermodynamiques calculées du cobaltoène.

T (K)	C_p (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)	$H_{298,15} - H_T$ (10 ³ J.mole ⁻¹)	$S_{298,15} - S_T$ (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)	T (K)	C_p (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)	$H_{298,15} - H_T$ (10 ³ J.mole ⁻¹)	$S_{298,15} - S_T$ (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)
118	76,9	25,9	123	208	143	16,1	63,6
123	79,9	25,5	120	213	147	15,4	60,2
128	82,9	25,1	117	218	151	14,7	56,7
133	86,1	24,7	113	223	155	13,9	53,2
138	89,4	24,2	110	228	159	13,1	49,7
143	92,8	23,8	107	233	164	12,3	46,2
148	96,2	23,3	104	238	168	11,5	42,7
153	99,8	22,8	100	243	172	10,6	39,2

158	104	22,3	97,2	248	176	9,75	35,6
163	107	21,8	93,9	253	180	8,85	32,1
168	111	21,2	90,6	258	183	7,94	28,6
173	115	20,6	87,3	263	187	7,02	25,0
178	119	20,1	83,9	268	191	6,07	21,4
183	123	19,5	80,6	273	195	5,11	17,9
188	127	18,8	77,2	278	198	4,13	14,3
193	131	18,2	73,9	283	202	3,13	10,8
198	135	17,5	70,5	288	205	2,11	7,2
203	139	16,8	67,0	293	208	1,08	3,6
				298,15	211	0	0

TABLEAU 2. Paramètres de la maille du cobaltocène entre 77 et 295 K.

T(K)	77	150	224	295
$a(\text{Å}) (\sigma_a)$	5,858 (2)	5,869 (2)	5,885 (2)	5,926 (2)
$b(\text{Å}) (\sigma_b)$	7,730 (2)	7,727 (1)	7,726 (2)	7,727 (2)
$c(\text{Å}) (\sigma_c)$	10,507 (3)	10,518 (2)	10,552 (3)	10,617 (3)
$\beta(^{\circ}\theta) (\sigma_\beta)$	121,53 (3)	121,46 (2)	121,30 (3)	121,14 (3)
$V(\text{Å}^3)$	405,56	406,85	409,97	416,16

TABLEAU 3. Coefficients de dilatation principaux du cobaltocène entre 77 et 295 K (10^{-6} K^{-1}).

T_1 (K)	T_2 (K)	T_m (K)	$\alpha_1(\sigma_{\alpha_1})$	$\alpha_2(\sigma_{\alpha_2})$	$\alpha_3(\sigma_{\alpha_3})$	$\alpha_V(\sigma_{\alpha_V})$	$\phi(\sigma_\phi)$ ($^{\circ}\theta$)
				(2)			(1)
77	150	113	35 (6)	-5 (3)	12 (6)	42 (9)	47 (3)
150	224	187	73 (7)	-4 (4)	31 (8)	99 (12)	66 (4)
224	295	160	130 (13)	7 (7)	81 (4)	218 (4)	52 (8)
77	295	176	78 (2)	-1 (1)	41 (2)	119 (3)	56 (1)

(1) angle entre \vec{a}_1 et \vec{a} .(2) $\alpha_2 = \alpha_b$.

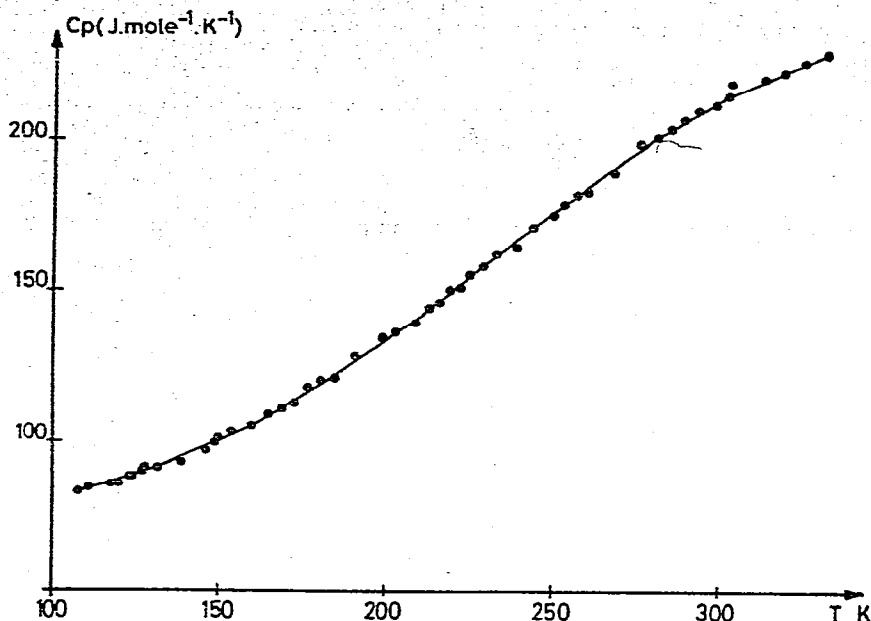


Figure 2. Courbe de chaleur spécifique du ruthénocène

- points expérimentaux
- courbe calculée.

b) Ruthénocène.

Comme dans le cas du cobaltocène, les courbes d'analyse enthalpique différentielle ne présentent aucune anomalie entre 100 et 330 K.

Les résultats des mesures de chaleur spécifique sont reportés fig. 2.

La courbe $C_p = f(T)$ ne présente aucun accident et l'équation suivante, valable pour $108 < T < 330$ K a été déterminée (C_p en $J.mole^{-1}.K^{-1}$).

$$C_p = 74,31 + 2,587.10^{-2} T - 1,506.10^{-3} T^2 + 2,307.10^{-5} T^3 - 4,389.10^{-8} T^4$$

Les fonctions thermodynamiques $H_T - H_{298}$ et $S_T - S_{298}$ ont été calculées et sont reportées Tableau IV.

Nous avons enregistré les diagrammes de diffraction des rayons X à 8 températures entre 77 et 295 K. Comme dans le cas du cobaltocène, aucune anomalie dans l'évolution des intensités et des profils des raies n'a été observée. Le Tableau V donne les valeurs des paramètres de la maille. A température ambiante, ces valeurs sont en bon accord avec celles

TABLEAU 4. Fonctions thermodynamiques calculées du ruthénocène.

T (K)	C_p (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)	$H_{298,15} - H_T$ (10 ³ J.mole ⁻¹)	$S_{298,15} - S_T$ (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)	T (K)	C_p (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)	$H_{298,15} - H_T$ (10 ³ J.mole ⁻¹)	$S_{298,15} - S_T$ (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)
108	82,6	26,7	131	203	136	16,7	66,5
113	84,1	26,3	127	208	140	16,0	63,2
118	85,8	25,9	124	213	144	15,3	59,8
123	87,6	25,4	120	218	148	14,6	56,4
128	89,6	25,0	117	223	152	13,8	53,0
133	91,7	24,5	113	228	156	13,0	49,6
138	93,9	24,1	110	233	161	12,3	46,1
143	96,3	23,6	106	238	165	11,4	42,7
148	98,9	23,1	103	243	170	10,6	39,2
153	102	22,6	100	248	174	9,75	35,7
158	104	22,1	96,3	253	178	8,86	32,2
163	107	21,6	93,0	258	182	7,96	28,6
168	111	21,0	89,7	263	187	7,04	25,1
173	114	20,4	86,4	268	191	6,10	21,5
178	117	19,9	83,1	273	195	5,13	18,0
183	121	19,3	79,8	278	199	4,15	14,4
188	124	18,7	76,5	283	202	3,15	10,8
193	128	18,0	73,2	288	206	2,13	7,2
198	132	17,4	69,8	293	209	1,09	3,7
				298,15	213	0	0

TABLEAU 5. Paramètres de la maille du ruthénocène entre 77 et 295 K.

T(K)	a(Å) (σ_a)	b(Å) (σ_b)	c(Å) (σ_c)	V(Å ³)
77,2	6,988 (4)	8,794 (5)	12,741 (4)	783,0
100,5	6,999 (2)	8,809 (5)	12,743 (4)	785,7
130,9	7,012 (2)	8,823 (5)	12,748 (4)	788,7
160,4	7,027 (3)	8,842 (7)	12,748 (6)	792,1
189,6	7,042 (3)	8,871 (7)	12,752 (5)	796,6
226,3	7,064 (2)	8,901 (6)	12,758 (5)	802,2
260,3	7,086 (3)	8,934 (7)	12,761 (6)	807,8
295,0	7,113 (2)	8,974 (5)	12,771 (4)	815,2

proposées par HARDGROVE et TEMPLETON (8) : $a = 7,13 \text{ \AA}$, $b = 8,99 \text{ \AA}$ et $c = 12,81 \text{ \AA}$.

La maille du ruthénocène étant orthorhombique, les directions de dilatation principales sont les directions des axes cristallographiques. Les valeurs expérimentales des paramètres a , b , c ont été lissées par un polynôme de degré deux en fonction de la température. A partir de ces équations, les coefficients de dilatation ont été déterminés :

$$\alpha_a = (34,60 + 0,246 T) 10^{-6}$$

$$\alpha_b = (25,49 + 0,368 T) 10^{-6}$$

$$\alpha_c = (0,918 + 0,491 T) 10^{-6}$$

Ainsi, le ruthénocène, comme le cobaltocène, ordonné à température ambiante, ne présente aucune transition dans le domaine de température étudié, contrairement aux métallocènes $M(C_5H_5)_2$ désordonnés à température ambiante ($M = Fe, Ni, Cr$) (3, 6).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les composés étudiés sont des produits commerciaux (Fluka) purifiés par deux sublimations successives sous vide.

Les études calorimétriques sont réalisées sur un microcalorimètre MCB (Arion, Grenoble, France). Cet appareil, de type fluxmètre permet des analyses enthalpiques différentielles à des vitesses d'échauffement ou de refroidissement de 0,1 à 5 K.mn⁻¹. Son utilisation à des mesures de chaleur spécifique a été préconisée par BARBERI (10). Afin d'appliquer cette méthode à l'étude de composés moléculaires peu conducteurs et d'améliorer la précision obtenue, nous avons mélangé à l'échantillon (environ 1g) des morceaux de fines feuilles d'aluminium. Une masse équivalente d'aluminium (environ 5 % de la masse d'échantillon) est placée dans la cellule de référence. De plus, les mesures sont effectuées à température constante. L'erreur sur les valeurs de C_p est alors d'environ 3 %.

Les diagrammes de diffraction X des échantillons en poudre ont été obtenus sur un ensemble diffractomètre-cryostat prototype (11).

Le diffractomètre permet des déterminations très précises (3.10⁻³ degré θ sur les mesures relatives des angles de BRAGG) grâce à son grand rayon de focalisation (500 mm) et à la grande précision mécanique des déplacements du goniomètre et du porte-échantillon. Le cryostat permet de maintenir l'échantillon à des températures constantes comprises entre 4 et 300 K à $\pm 0,03$ K.

Les longueurs d'onde des rayonnements sont $\lambda(\text{Co}, K_{\alpha})$ pour l'étude du cobaltocène et $\lambda(\text{Cu}, K_{\alpha})$ pour celle du ruthénocène. Le domaine angulaire exploré s'étend de 6 à 22° θ , au-delà de cet angle les pics de diffraction ont en général une intensité trop faible.

Les paramètres cristallins ont été déterminés à partir des valeurs expérimentales des angles θ selon une méthode des moindres carrés (12). Les écarts types des Tableaux II et V traduisent la cohérence des valeurs des dix θ expérimentaux utilisées dans les calculs.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B.T.M. Willis, A.E.R.E. Report (Harwell), R 3708, (1961).
- 2 G. Calvarin et D. Weigel, J. Appl. Cryst., 9 (1976), 212.
- 3 C. Azokpota, G. Calvarin et C. Pommier, J. Chem. Thermodyn., 8 (1976), 283.
- 4 G. Calvarin et J.F. Berar, J. Appl. Cryst., 8 (1975), 380.

- 5 J.W. Edwards et G.L. Kington, *Trans. Farad. Soc.*, 58 (1962), 1334.
- 6 C. Azokpota et C. Pommer, *J. Chem. Thermodyn.* à paraître.
- 7 E.W. Bunder et E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975), 65.
- 8 G.L. Hardgrove et D.H. Templeton, *Acta Cryst.*, 12 (1959), 28.
- 9 V.P. Nistratov, M.S. Shejman, V.A. Maslova, G.V. Burchalova, A.N. Lineva et I.B. Rabinovich, *Trudy Khim. Khim. Tekhnol.*, (1974), 64.
- 10 P. Barberi et J.T. Senevat, Journées de calorimétrie et d'analyse thermique, Rennes, France, 9-10 Mai 1974.
- 11 G. Calvarin, D. Weigel, F. Mirski et J.F. Bérrar, 3^{ème} Coll. Internat. sur les méthodes analytiques par rayonnement X, Nice, France, Septembre 1974.
- 12 J.F. Berar, Thèse de 3^{ème} cycle, Paris, 1974.