

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

Ордена Ленина Институт элементоорганических соединений

---

А. А. ПАСЫНСКИЙ

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-  
КАРБОНИЛНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ  
И ТАНТАЛА, СОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНИЛАЦЕТИЛЕН И  
ДРУГИЕ ЛИГАНДЫ .

Москва - 1969

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт элементоорганических соединений

На правах рукописи

А.А.ПАСЫНСКИЙ

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-  
КАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ  
И ТАНТАЛА, СОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНИЛАЦЕТИЛЕН И  
ДРУГИЕ ЛИГАНДЫ .

Автореферат диссертации, представленной  
на соискание ученой степени кандидата  
химических наук.

Научные руководители -  
доктор хим. наук К.Н. АНИСИМОВ,  
кандидат хим. наук Н.Е.КОЛОВОВА

Москва - 1969

Работа выполнена в ордена Ленина Институте  
элементоорганических соединений Академии наук СССР.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения,  
интересующихся темой диссертации, принять участие в  
заседании Ученого Совета или послать свои отзывы.

О дне и времени защиты будет сообщено за  
10 дней в газете "Вечерняя Москва".

Ориентировочная дата защиты

" " 1969 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Института элементоорганических соединений АН СССР  
/ Москва, ул. Вавилова, 28 /.

Дата рассылки реферата " " 1969 г.

Ученый секретарь ИНЭОС АН СССР

канд. хим. наук

Р.А.СОКОЛИК

Одна из важнейших задач химии металлогорганических соединений заключается в выявлении факторов, от которых зависит устойчивость и реакционная способность комплексов.

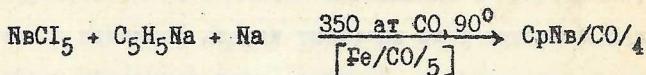
В системе металл - лиганд решающее влияние на свойства комплексов оказывает природа лиганда, что позволяет говорить о классах соединений, например, цены, арены, карбонилы и т.д. В случае же одинаковых лигандов  $\delta$  изоструктурных комплексов важную роль начинают играть различия в электронной конфигурации металла. Наконец, если комплексы изоструктурны и изоэлектронны / соединения металлов одной подгруппы /, то сказываются различия в радиусах металлов - комплексообразователей, их электроотрицательностях и, соответственно, в координационных числах.

Влияние последних факторов рассмотрено нами в обзоре литературы по металлогорганическим соединениям элементов  $\text{V}$  группы - ванадия, ниобия и tantalа. Оказалось, что в ряде случаев действительно наблюдается зависимость физических и химических свойств комплексов от величины радиуса и электроотрицательности металла. Однако надежному сопоставлению препятствовали, во-первых, чрезвычайно слабая изученность соединений ниобия и tantalа, во-вторых, отсутствие достоверных данных о размерах атомов металла в комплексах.

Предметом настоящей диссертационной работы явился синтез и исследование физических и химических свойств циклопентадиенилтетракарбонилов ванадия, ниобия и tantalа, а также их производных, полученных замещением карбонильных групп на  $\sigma$ - и  $\pi$ -донорные лиганды.

**I. Синтез циклопентадиенилтетракарбонилов  
ниобия и тантала**

Нами был разработан одностадийный метод синтеза  $\text{CpNb}(\text{CO})_4$  /ЦТН/ /  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5-$ , в котором достигается выход 50% / вместо 2% по методу, описанному в литературе / :



Аналогичным способом был впервые получен в одну стадию  $\text{CpTa}(\text{CO})_4$  /ЦТТ/, а также ранее неизвестные  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Nb}(\text{CO})_4$  /МЦТН/ и  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Ta}(\text{CO})_4$  /МЦТТ/. В этих же условиях легко получается  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  /ЦТВ/. Характеристики полученных комплексов приведены в табл. I.

Таблица I

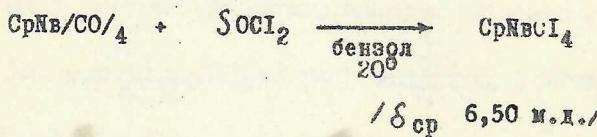
Свойства тетракарбонильных комплексов

№ п/п	Формула	Цвет и т.пл.	Выход %	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}} \text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{C}_5\text{H}_5\text{м.д.}}$
1.	$\text{CpV}(\text{CO})_4$ /ЦТВ/	оранжевый 139-140°	50	2030, 1928	5,08
2.	$\text{CpNb}(\text{CO})_4$ /ЦТН/	красный 144-146°	50	2036, 1928	5,50
3.	$\text{CpTa}(\text{CO})_4$ /ЦТТ/	красный 171-172°	8	2030, 1915	5,62
4.	$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Nb}(\text{CO})_4$ /МЦТН/	красный 40-42°	2	2034, 1925	5,44 $\delta_{\text{CH}_3} 2,05\text{м.д.}$
5.	$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Ta}(\text{CO})_4$ /МЦТТ/	оранжевый 70-71°	1	2031	5,45 $\delta_{\text{CH}_3} 2,12\text{м.д.}$

\* / в сероуглероде ; эталон - гексаметилдисилоксан.

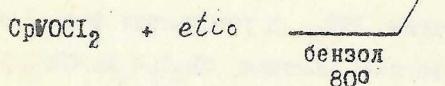
## 2. Реакции ЦТВ и ЦТН, идущие с изменением степени окисления металла

При взаимодействии ЦТВ и ЦТН с хлористым тиокарбонилом отщепляются все карбонильные группы, но сохраняется связь металл - кольцо, хотя, по данным ПМР, электронная плотность на кольце ослаблена.



Присоединение трех атомов СИ к ванадию и четырем – к ниобию, вероятно, может быть объяснено меньшим радиусом атома ванадия.

При реакции с хелатообразующим агентом этиопорфирином I / *etio* / вытесняются как карбонильные группы, так и цикlopентадиенильное кольцо:

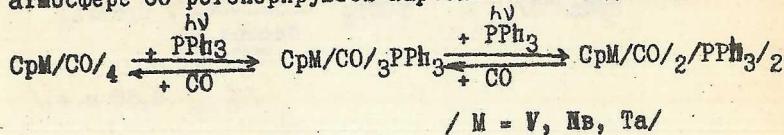


При реакции ЦТН и *etio* не наблюдается образования порфиринового комплекса.

3. Реакции замещения карбонильных групп в комплексах, идущие без окисления металла.

a/ Обратимые реакции фотохимического замещения CO-групп на трифенилfosфин.

Было установлено, что реакции ЦТВ, ЦТН и ЦТТ протекают под действием УФ-света с последовательным замещением одной и двух карбонильных групп. Эти процессы являются обратимыми, так как при УФ-облучении фосфиновых комплексов в атмосфере CO регенерируются карбонильные соединения:



/ M = V, Nb, Ta/

В комплексах ванадия, по сравнению с ниобием, присоединение второй PPPh<sub>3</sub>-группы происходит труднее и дифосфиновый комплекс менее устойчив, вероятно, вследствие меньшего размера атома ванадия. Для получения монозамещенного комплекса ниobia CpNb/CO/<sub>3</sub>PPPh<sub>3</sub> реакцию проводят в пентане, в котором этот продукт нерастворим, предотвращая таким образом, замещение второй карбонильной группы. Аналогично получены CpNb/CO/<sub>3</sub>M'Ph<sub>3</sub> / M' = As, Sb/. Наоборот, для синтеза дизамещенного комплекса CpNb/CO/<sub>2</sub>PPPh<sub>3</sub>/2 реакция ведется с избытком PPPh<sub>3</sub> в гомогенной фазе / в кипящем бензоле /. Аналогично получен CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Nb/CO/<sub>2</sub>PPPh<sub>3</sub>/2 .

Характеристики полученных соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

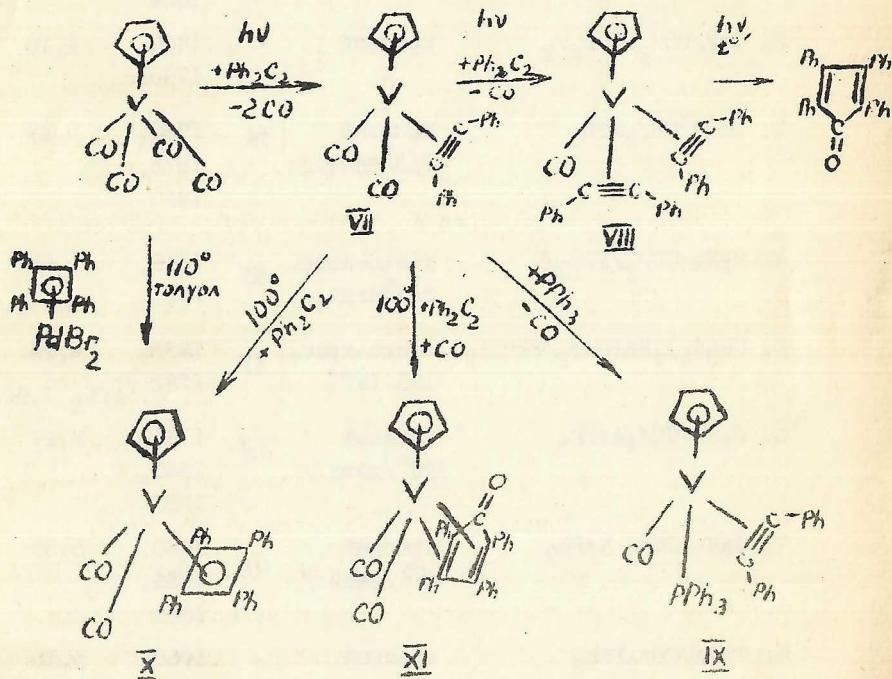
Свойства комплексов с  $\pi$ -донорами.

№ п/п	Формула	Цвет и т.пл.	Выход %	$\nu_{C=O} \text{ см}^{-1}$	$\delta C_5H_5 \text{ м.д.}$
1.	CpV/CO/ <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub>	оранжевый 169-170°	-	1960, 1880, 1864	4,60
2.	CpV/CO/ <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> / <sub>2</sub>	красный -	-	1880, 1790	4,10
3.	CpNb/CO/ <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub>	красный 213°/разл./	76	1968, 1878, 1863	5,25
4.	CpNb/CO/ <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> / <sub>2</sub>	темно-крас. 245°/разл./	85	1878, 1785	4,65
5.	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Nb/CO/ <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> / <sub>2</sub>	темно-крас. 195-197°	67	1873, 1782 / <sub>6</sub> CH <sub>3</sub> I, 92/	4,25
6.	CpNb/CO/ <sub>3</sub> AsPh <sub>3</sub>	красный 180°/разл./	68	1950, 1860, 1830	5,27
7.	CpNb/CO/ <sub>3</sub> SbPh <sub>3</sub>	красный 157°/разл./	58	1960, 1865, 1845	5,35
8.	CpTa/CO/ <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub>	красный -	-	1960, 1878, 1852	5,15
9.	CpTa/CO/ <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> / <sub>2</sub>	темно-крас. -	-	1878, 1775	4,50

6/ Реакции ЦТВ, ЦТИ и ЦТТ с ацетиленовыми углеводородами.

Взаимодействие ЦТВ с дифенилацетиленом /толаном/:

Схема превращений соединений ванадия выглядит следующим образом:



В отличие от реакций с  $\text{PPh}_3$ , толан под действием УФ-облучения легко замещает две карбонильные группы в ЦТВ, давая  $\text{CpV}/\text{CO}/_2\text{Ph}_2\text{C}_2 / \text{УП} /$ , причем не удается выделить продукт замещения одной карбонильной группы. Несколько медленнее замещается третья CO-группа на толан с образованием  $\text{CpV}/\text{CO}//\text{Ph}_2\text{C}_2/2 / \text{УП} /$ , который довольно легко распадается с выделением тетрациклона. Независимая координация двух молекул толана и CO-группы на атоме ванадия в УП показана ИК-спектроскопией и термографией комплекса. В переходе ЦТВ  $\longrightarrow$  УП  $\longrightarrow$  УП  $\longrightarrow$  тетрациклон наглядно представлен один из механизмов возникновения тетрациклона из толана и CO в присутствии комплексов переходных металлов.

Комплекс УП мономерен и характеризуется крайней чувствительностью к кислороду, пирофорен на воздухе. Высказано предположение, что толан является двухэлектронным донором и что, таким образом, комплекс УП электронодефицитен. Этим объясняется его неустойчивость на воздухе, а также способность к присоединению  $n$ - и  $\pi$ -донорных лигандов. Так, при нагревании УП и толана при  $100^\circ$  возникает устойчивый комплекс с тетрафенилцикlobутадиеном  $\text{CpV}/\text{CO}/_2/\pi\text{-Ph}_4\text{C}_4 / \text{Х} /$ . Его строение доказано ИК- и ПМР-спектрами, встречным синтезом путем переноса тетрафенилцикlobутадиенового лиганда с палладием на ванадий, а также полним рентгеноструктурным анализом / из расстояния  $\text{V}-\text{C}_{\text{C}_5\text{H}_5} 2,25 \text{ \AA}^0$  вычислен односвязанный ковалентный радиус ванадия  $1,49 \text{ \AA}^0 /$ .

Нагревание  $\text{CpV}/\text{CO}/_2\text{Ph}_2\text{C}_2$  /III/ и толана при  $100^{\circ}$  в атмосфере CO / 40 ат / приводит к образованию комплекса с тетрациклоном  $\text{CpV}/\text{CO}/_2/\text{Ph}_4\text{C}_4\text{CO}$  / XI/, строение которого доказано данными ИКС и термографии. Одновременно возникает комплекс X. Предположено, что комплексы X и XI образуются путем координации второй молекулы толана на атоме ванадия в /III/ с последующей димеризацией алкиновых группировок в диеновидный металлоцикл или непосредственно в тетрафенилцикlobутадиен.

В реакции III с  $\text{PPh}_3$  происходит замещение одной карбонильной группы при УФ-облучении в разбавленных растворах / по диссоциативному механизму / или без УФ-света при  $20^{\circ}$  в концентрированных растворах / вероятно, по ассоциативному механизму /. Образующийся комплекс  $\text{CpV}/\text{CO}/^*\text{PPh}_3 \cdot \text{Ph}_2\text{C}_2$  / IX / очень неустойчив на воздухе / вероятно, вследствие электронодефицитности / и по своим характеристикам резко отличается от соединения той же формулы, описанного в литературе / R. Tsumura, N. Hagihara, Bull. chem. Soc. Japan., 38, 1901 (1965) /.

Комплекс /IX/ возникает также при УФ-облучении  $\text{CpV}/\text{CO}/_3\text{PPh}_3$  в присутствии толана. Наряду с ним образуется  $\text{CpV}/\text{CO}/_2\text{Ph}_2\text{C}_2$  / III /, т.е. толан способен к фотохимическому замещению как CO, так и  $\text{PPh}_3$ .

Последнюю карбонильную группу не удается заместить фотохимически на толан или  $\text{PPh}_3$ , вероятно, из-за пространственных затруднений.

Характеристики полученных соединений ванадия приведены в табл. 3.

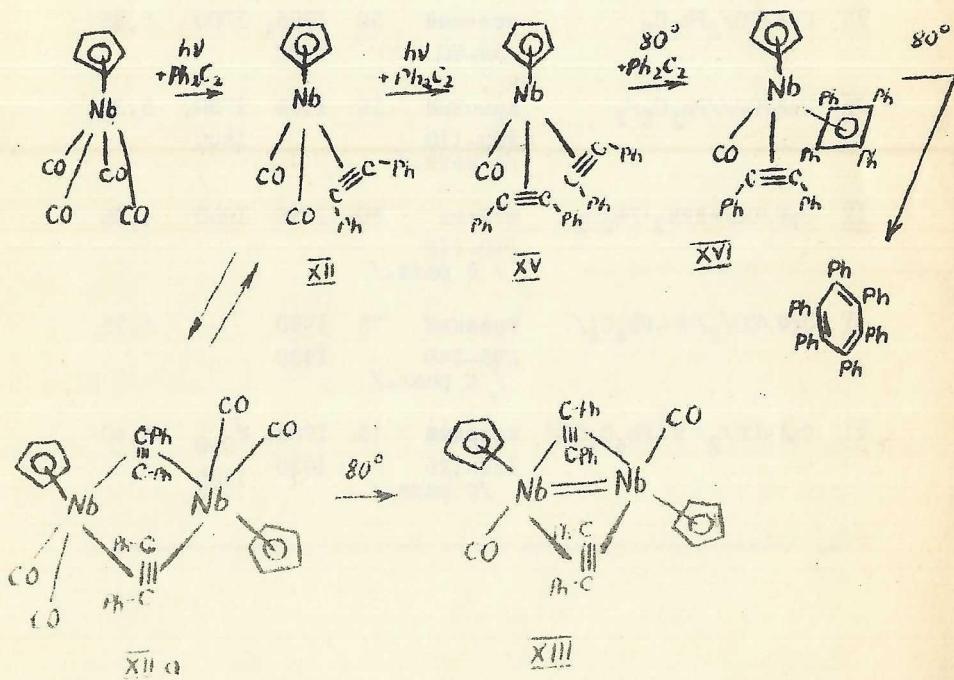
Таблица 3

№ ком- пл.	Формула	Цвет крист., и т.пл.	Выход %	ИК-спектр		$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ м.д.
				$\nu_{\text{C=O}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C=C}}$ $\text{cm}^{-1}$	
VII	$\text{CpV}/\text{CO}/_2\text{Ph}_2\text{C}_2$	зеленый 58-60	50	1995, 1700 1920	-	5,35
VIII	$\text{CpV}/\text{CO}//\text{Ph}_2\text{C}_2/2$	красный I05-I10 /с разл./	I6	1980	1730, 1800	5,28
IX	$\text{CpV}/\text{CO}/\cdot\text{PPh}_3\cdot\text{Ph}_2\text{C}_2$	желтый I10-I12 / с разл./	80	1870	1650	4,95
X	$\text{CpV}/\text{CO}/_2/\pi\text{-Ph}_4\text{C}_4/$	красный 235-240 / с разл./	75	1980 1930	-	4,75
XI	$\text{CpV}/\text{CO}/_2/\pi\text{-Ph}_4\text{C}_4\text{CO}/$	красный I23-I26 /с разл./	I5	1988, $\nu_{\text{C=O}}$ I930: 1605	-	4,40

Взаимодействие ЦТИ с толаном и бис/карбметокси-/ацетиленом.

Больший размер атомов ниобия по сравнению с ванадием приводит к существенному отличию свойств толановых комплексов ниобия и ванадия.

Схема превращений комплексов ниобия имеет следующий вид:



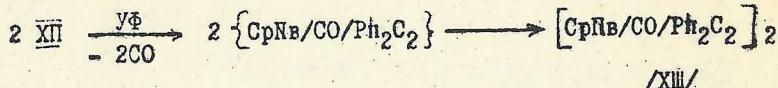
$\text{CpNb/CO/}_2\text{Ph}_2\text{C}_2$  /XII/, в отличие от  $\text{CpV/CO/}_2\text{Ph}_2\text{C}_2$  /III/, не плавится, плохо растворяется в гексане, в кристаллическом состоянии устойчив на воздухе и не дает в ИК-спектре полосы поглощения немостиковой координированной тройной связи в области  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , однако она появляется при растворении комплекса в хорошо координирующих растворителях.

При криоскопии в бензole с увеличением концентрации XII от I до 5% молекулярный вес возрастает от мономерного до полуторного. Для объяснения этих результатов предположено, что электронодефицитный XII в кристаллическом состоянии димеризован в  $[\text{CpNb/CO/}_2\text{Ph}_2\text{C}_2]_2$  /XIIa/ за счет толановых мостиков, а в растворах димер диссоциирует с переходом мостиковой координации алкина в немостиковую.

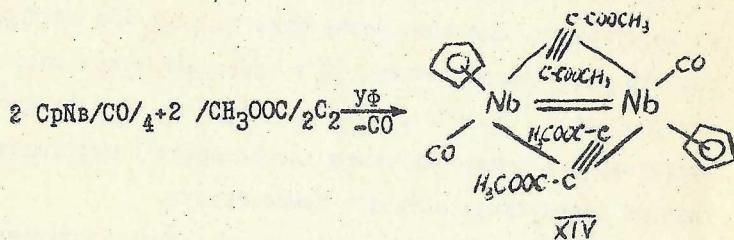
Такое предположение подтверждается легким превращением XII при нагревании в твердом состоянии или в концентрированных растворах в биядерный диамагнитный комплекс

$[\text{CpNb/CO/Ph}_2\text{C}_2]_2$  /XIII/, в котором два атома ниobia соединены двойной связью и двумя мостиковыми молекулами толана, что является первым случаем в ряду ацетиленовых комплексов. Структура комплекса установлена по данным ИКС, ПМР, масс-спектрометрии и криоскопии в камфаре и подтверждена полным рентгеноструктурным анализом / односвязанный ковалентный радиус ниobia  $1,68 \text{ \AA}^0$ ; расстояние Nb - Nb  $2,73 \text{ \AA}^0$ ; длина C ≡ C связи  $1,39 \text{ \AA}^0$ ; расстояние Nb - C<sub>c=c</sub>  $2,25 \text{ \AA}^0$ , угол Nb - середина C ≡ C - Nb  $80^\circ$  /.

Комплекс XIII возникает также при УФ-облучении  
 $\text{CpNb/CO/}_2\text{Ph}_2\text{C}_2$  /XII/:



Аналогичным образом, фотохимическая реакция ИТН с бис /карбометокси/ацетиленом приводит к  $[\text{CpNb/CO/CH}_3\text{OOC/}_2\text{C}_2]_2$  /XIV/, который подобен комплексу XIII:



Если облучать XII в присутствии толана или проводить фотохимическую реакцию ИТН с двумя молями толана, то образуется устойчивый мономерный комплекс  $\text{CpNb/CO/Ph}_2\text{C}_2/2$  /XV/, содержащий две независимо координированные молекулы толана. Его строение доказано данными ИКС, ПМР, термографии и химическими превращениями, и подтверждено полным рентгеноструктурным анализом / длина  $\text{C}=\text{C}$   $1,35 \text{ \AA}^0$ ; расстояние  $\text{Nb}-\text{C}_{\text{c=c}}$   $2,19 \text{ \AA}^0$  /.

Дитолановый комплекс XV легко возникает также при УФ-облучении  $\text{CpNb/CO/}_3\text{PPh}_3$  или  $\text{CpNb/CO/}_2\text{PPh}_3/2$  в присут-

ствии толана / замещаются и CO, и  $\text{PPh}_3$  /. В аналогичной реакции  $\text{CpV}/\text{CO}/_3\text{PPh}_3$  с толаном образуется монотолановый комплекс  $\text{CpV}/\text{CO}/_2\text{Ph}_2\text{C}_2$  / III /, поэтому высказано предположение о сильном влиянии пространственных факторов на свойства комплексов ванадия и ниobia. Большой размер атома ниobia /  $1,68 \text{ \AA}^0$  / по сравнению с ванадием /  $1,48 \text{ \AA}^0$  /, вероятно, объясняет легкость образования и устойчивость  $\text{CpNb}/\text{CO}//\text{Ph}_2\text{C}_2/2$  / XIV / по сравнению с  $\text{CpV}/\text{CO}//\text{Ph}_2\text{C}_2/2$  / VII /, а также димеризацию  $\text{CpNb}/\text{CO}/_2\text{Ph}_2\text{C}_2$  / XII / в твердом состоянии в отличие от мономерного  $\text{CpV}/\text{CO}/_2\text{Ph}_2\text{C}_2$  / III /.

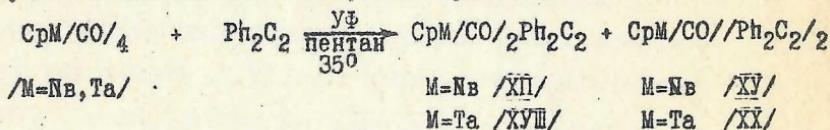
Комплекс XIV при повышенной температуре способен присоединять третью молекулу толана с образованием комплекса  $\text{CpNb}/\text{CO}//\text{Ph}_2\text{C}_2//\pi-\text{Ph}_4\text{C}_4$  / / XVI /, который при нагревании распадается с выделением гексафенилбензола / ГФБ /. В комплексе XVI одна молекула толана координирована независимо, а две другие димеризованы в диеновый лиганд, так что ГФБ возникает в результате внутримолекулярного взаимодействия толана и диена. Это было установлено по данным ИКС, ПМР и термографии / экзотермический эффект распада комплекса /.

Рентгеноструктурным анализом показано, что диеновый лиганд является тетрафенилцикlobутадиеном, причем координированная тройная связь молекулы толана / длина  $\text{C}=\text{C}$   $1,26 \text{ \AA}^0$ ; расстояние  $\text{Nb}-\text{C}_{\text{c=c}}$   $2,25 \text{ \AA}^0$  / расположена параллельно одной из сторон циклобутадиенового лиганда. Поэтому высказано предположение, что внутримолекулярное образование ГФБ идет через промежуточный комплекс с дьяровским бензолом, который возникает из толана и тетрафенилцикlobутадиена по реакции Дильса - Альдера.

Переход ЦТН  $\longrightarrow$  ХІІ  $\longrightarrow$  ХІУ  $\longrightarrow$  ХІІІ  $\longrightarrow$  ГФБ, где к атому ниобия последовательно присоединяются одна, две и три молекулы толана, является наглядной моделью одного из механизмов процессов тримеризации ацетиленов на переходных металлах.

#### Взаимодействие ЦТН с толаном.

Ввиду одинакового размера атомов ниобия и тантала свойства соединений этих элементов близки между собой, поэтому схема превращений толановых комплексов тантала совершенно аналогична вышеприведенной схеме для ниобия. Единственное существенное отличие в том, что в реакции:



для ниобия выход ХІІ 70% и ХІУ 10%, тогда как для тантала выход ХІІІ 10%, а ХХ 50%. Поэтому монотолановый комплекс тантала ХІІІ выделить в чистом виде не удается. При нагревании в бензоле ХІІІ, подобно ХІІ, превращается в биядерный диамагнитный комплекс  $[\text{CpTa/CO/Ph}_2\text{C}_2]_2$  /ХІХ/, который аналогичен  $[\text{CpNb/CO/Ph}_2\text{C}_2]_2$  /ХІI/ по данным ИКС, ПМР и ТСХ. Таким образом, в /ХІХ/ два атома тантала соединены двойной связью и двумя мостиковыми молекулами толана.

Дитолановый комплекс  $\text{CpTa/CO//Ph}_2\text{C}_2/2$  /ХХ/ образуется путем фотокатического замещения одной CO-группы в  $\text{CpTa/CO}_2\text{Ph}_2\text{C}_2$  /ХІІІ/ или при облучении ЦТН с двумя молекулами толана. ХХ аналогичен  $\text{CpNb/CO//Ph}_2\text{C}_2/2$  /ХІI/ по данным

ИКС, ПМР, ТСХ и термографии; изоструктурен по данным рентгеноструктурного анализа. При нагревании XX способен присоединять одну молекулу толана с последующим отщеплением  $\text{Ph}_2\text{C}_2$  / вероятно, промежуточно образуется  $\text{CpTa}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{C}_2)/\pi-\text{Ph}_4\text{C}_4$  /, количества которого недостаточны для идентификации /. При УФ-облучении фосфинкарбонильных комплексов тантала в присутствии толана замещаются как CO-группы, так и  $\text{PPt}_3$ , с образованием  $\text{CpTa}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{C}_2)_2/\text{XX}/$ . Характеристики комплексов ниobia и тантала приведены в таблице 4.

Таблица 4

ком- пл.	Формула	Цвет крист. и т.пл.	Выход %	ИК-спектр	$\delta \text{C}_5\text{H}_5$ м.д.
				$\nu_{\text{C=O}}$ см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{C=C}}$ см <sup>-1</sup>
XII	$\text{CpNb}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{C}_2)$	фиолетов.	70 $140^\circ/\text{разл.}/$	2030, 1500/тв/ 1870 1700/p-p/	5,20
XIII	$[\text{CpNb}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{C}_2)]_2$	темно- сиренев.	70 $265^\circ/\text{разл.}/$	1978 1500 /в $\text{CDCl}_3$ /	5,80
XIV	$\text{CpNb}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{C}_2)_2/2$	желтый $136-137^\circ$	84	2015 1700, 1730	5,70
XV	$\text{CpNb}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{C}_2)/\pi-\text{Ph}_4\text{C}_4$ $160^\circ/\text{разл.}/$	красный	4	2000 1780	5,10
XVI	$[\text{CpNb}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OOC})_2\text{C}_2]_2$	темно- сиренев. $255-260^\circ$	10	2030 1443	6,12
XVII	$[\text{CpTa}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{C}_2)]_2$	красно- сиренев. $270^\circ/\text{разл.}/$	10	1970 1500 /в $\text{CDCl}_3$ /	5,95
XVIII	$\text{CpTa}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{C}_2)_2/2$	желтый $139-140^\circ$	85	2010 1700	5,65

4. Изменения тройной связи при координации.

На основании данных рентгеноструктурного анализа и ИКС рассмотрены изменений тройной связи толана при трех типах координации на атоме ниобия: 1/ немостиковая координация в электрононасыщенном комплексе  $\text{CpNb/CO//Ph}_2\text{C}_2/\pi\text{-Ph}_4\text{C}_4/$  / XIV /; 2/ немостиковая координация в электронодефицитном комплексе  $\text{CpNb/CO//Ph}_2\text{C}_2/{}_2$  / X $\bar{Y}$  /; 3/ мостиковая координация в комплексе  $[\text{CpNb/CO/Ph}_2\text{C}_2]_2$  / XIII / табл. 5 /:

Таблица 5

Ж- ком- пл.	Формула	Длина $\text{C}=\text{C}$ , $\text{A}^{\circ}$	Угол откл. Ph от оси $\text{C}=\text{C}$ , ${}^{\circ}$	Рас- стоян. $\text{Nb-C}$ , $\text{A}^{\circ}$	Час- тота $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , $\text{cm}^{-1}$
XIV	$\text{CpNb/CO//Ph}_2\text{C}_2/\pi\text{-Ph}_4\text{C}_4/$	1,26	39	2,25	1780
X $\bar{Y}$	$\text{CpNb/CO//Ph}_2\text{C}_2/{}_2$	1,35	42	2,19	1700, 1730
XIII	$[\text{CpNb/CO/Ph}_2\text{C}_2]_2$	1,39	50	2,25	1500
толан		1,19	0	-	2200

Отмечено, что длина тройной связи сильно меняется при переходе от XIV к X $\bar{Y}$ , и мало – при переходе от X $\bar{Y}$  к XIII. Наоборот, угол отклонения Ph-группы от оси C = C и частота  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  относительно мало меняются от XIV к X $\bar{Y}$ , и очень заметно при переходе от X $\bar{Y}$  к XIII. Расстояние Nb – C<sub>c,c</sub> сокращено по сравнению с суммой ковалентных радиусов / 2,42 A<sup>0</sup> /,

вероятно, за счет наложения двух взаимодействий - донорной  $\sigma$ -связи и дативной  $\pi$ -связи.

В результате обсуждения экспериментальных и литературных данных высказано предположение, что углы отклонения фенильных групп и, соответственно, частоты  $\nu_{C \equiv C}$  зависят, главным образом, от вклада дативного взаимодействия  $\sigma$ -электронов ниобия с антисвязывающими орбиталами толана, тогда как длина  $C \equiv C$  зависит, в большей степени, от возможности подачи  $\pi$ -электронов тройной связи на пустые  $\sigma$ -орбитали ниобия:

5. Влияние  $n$ -и  $\pi$ -донорных лигандов  
на спектральные характеристики карбо-  
нильных групп и  $\pi$ -цикlopентадиенильных  
колец.

---

В ПМР-спектрах ЦТН и МЦТН наблюдается необычное уширение сигналов, которое мало зависит от растворителя и температуры. В комплексах ванадия и тантала уширение отсутствует. Вероятно, это явление связано с расщеплением сигнала на ядре  $Nb^{93}$  /  $I = 9/2$  /, чего не происходит на ядрах  $I^{121}$  и  $Ta^{181}$  /  $I = 7/2$  /. При замещении хотя бы одной карбонильной группы в ЦТН и МЦТН  $n$ -или  $\pi$ -донорным лигандом уширение исчезает, что, повидимому, объясняется рядом изменением распределения внутримолекулярных электрических полей.

Замена одной и, соответственно, двух карбонильных групп на  $PPh_3$  в комплексах  $CpM/CO/4 / M = V, Nb, Ta /$  приводит

к линейной зависимости между понижением химического сдвига протонов колец  $\delta_{C_5H_5}$  и частоты  $V_{CeO}$ . Повидимому, это означает, что на величину  $\delta_{C_5H_5}$  влияет только электронодонорная природа  $PPh_3$  и отсутствует влияние магнитной анизотропии фенильных ядер.

С другой стороны, в случае замены карбонильных групп на  $\pi$ -донорные лиганды / толан, тетрафенилциклогексадиен, тетрацикло / отсутствует корреляция между  $V_{CeO}$  и  $\delta_{C_5H_5}$ , что объясняено влиянием магнитной анизотропии кратных связей лигандов на  $\delta_{C_5H_5}$ .

### В И В О Д И

1. Разработан одностадийный метод синтеза циклопентадиениль- и метилцикlopентадиенилтетракарбонилов ниобия и tantalа.

2. Исследованы реакции циклопентадиенилкарбонильных комплексов ванадия, ниобия и tantalа с  $\pi$ - и  $\pi$ -донорными лигандами. Установлено, что лиганды, вызывающие окисление металла, полностью замещают карбонильные группы / хлористый тионил / и даже циклопентадиенильное кольцо / этилпорфирий I /.

3) При фотохимических реакциях  $CpM/CO/4/M = V, Nb, Ta$  в  $\pi$ -донорными лигандами типа трифенилфосфина последовательно замещаются одна и две карбонильные группы.

4) При УФ-облучении  $CpM/CO/4/M = V, Nb, Ta$  / с  $\pi$ -донорным лигандом / толаном / замещаются две CO-группы

на одну молекулу толана или три CO-группы на две молекулы толана с образованием электронодефицитных комплексов.

**3.** Установлено, что в электронодефицитных толановых комплексах металл способен ~~позвыжет координационное число,~~ присоединять электронодонорные лиганды / толан,  $\text{PPh}_3$ , CO /. Этот процесс, как правило, сопровождается внутримолекулярным взаимодействием координированных группировок, приводящим к образованию новых лигандов / тетрафенилциклобутадиен, тетрациклон /.

**4.** Установлено, что направление процессов и свойства комплексов сильно зависят от размеров атома металла. Найдено, что в изученных соединениях радиус атома ванадия /  $1,48 \text{ \AA}^0$  / меньше, чем радиусы ниобия и тантала, которые равны между собой /  $1,68 \text{ \AA}^0$  /. Соответственно, свойства соединений ниобия и тантала близки между собой и отличаются от свойств комплексов ванадия.

**5.** Получен новый тип ацетиленовых комплексов  $[\text{CpM}/\text{CO}/\text{Ph}_2\text{C}_2]_2$ , в которых два атома металла соединены двойной связью и двумя мостиковыми ацетиленовыми группировками.

**6.** Впервые получен комплекс  $\text{CpNb}/\text{CO}/\text{Ph}_2\text{C}_2//\pi\text{-Ph}_4\text{C}_4$ , в котором с одним атомом металла связаны ацетиленовая и циклобутадиеновая группировки, взаимодействующие с образованием производного бензола.

**7.** Выделены продукты последовательного присоединения одной, двух и трех молекул толана к одному атому ниobia,

Этот процесс заканчивается образованием гексафенилбензола и может быть рассмотрен как модель тримеризации ацетиленовых углеводородов на комплексах переходных металлов.

8. Рассмотрены изменения тройной связи толана при различных случаях координации на атоме ниобия и сопоставлено влияние  $\pi$ - и  $\pi$ -донорных лигандов на частоты  $\nu_{C=O}$  и величины  $\delta_{C_5H_5}$  в комплексах ванадия, ниобия и tantalа.

Отдельные части этой работы были доложены на конкурсе на лучшую работу ИНЭОС / июнь 1968 г./, молодежном конкурсе ИНЭОС / октябрь 1968 г./ и на Симпозиуме по превращениям лигандов при комплексообразовании / Ленинград, декабрь 1968 г./.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях:

1. А.Н.Несмеянов, К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, А.А.Пасынский, Изв. АН СССР, сер.хим., 774 / 1966 /.
2. А.Н.Несмеянов, К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, А.А.Пасынский, Изв. АН СССР, сер.хим., 2231 / 1966 /.
3. А.Н.Несмеянов, К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, А.А.Пасынский, ДАН СССР, 181, II42 / 1968 /.
4. А.Н.Несмеянов, К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, А.А.Пасынский, ДАН СССР, 182, II2 / 1968 /.
5. А.Н.Несмеянов, К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, А.А.Пасынский, Изв. АН СССР, 2814 / 1968 /.

6. А.Н.Несмейнов, К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, А.А.Пасынский, Изв. АН СССР, 100 / 1969 /.
7. А.А.Пасынский, К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, А.Н.Несмейнов, Изв. АН СССР, 183 / 1969 /.
8. А.А.Пасынский, К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, А.Н.Несмейнов, ДАН СССР, 185, 610 / 1969 /.
9. Н.Е.Колобова, А.А.Пасынский, Р.П.Евстигнеева, Г.В.Пономарев, Изв. АН СССР, 724 / 1969 /.
10. К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, А.А.Пасынский, Изв. АН СССР, 1969, ~~\_\_\_\_\_~~ 238.
- II. A.N.Nesmeyanov, A.I.Gusev, A.A.Pasynskii, K.N.Anisimov, N.E.Kelobova, Ju.T.Struchkov, Chem.Commun., 1365 (1968).
12. Тe же, Chem.Commun., 1969, в печати.
13. Тe же, Chem.Commun., 1969, в печати.
14. A.N.Nesmeyanov, G.G.Alexandrov, A.I.Gusev, A.A.Pasynskii, K.N.Anisimov, N.E.Kelobova, Ju.T.Struchkov, Chem. Commun., 1969, в печати.