

На правах рукописи

А.И. ГУСЕВ

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
 π -АЦЕТИЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ V ГРУППЫ
(078 - физическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Ю.Т.СТРУЧКОВ

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте
элементоорганических соединений АН СССР.

Научный руководитель: кандидат химических
наук Ю.Т. СТРУЧКОВ.

Официальные оппоненты: доктор физико-матема-
тических наук, профессор М.А. ПОРАЙ-КОШИЦ (Ордена
Ленина Институт общей и неорганической химии им.
Н.С. Курнакова АН СССР); доктор химических наук
М.Е. ВОЛЫНИН (Ордена Ленина Институт элементоор-
ганических соединений АН СССР).

Ведущее предприятие: филиал Ордена Ленина
Института химической физики АН СССР.

Автореферат разослан "___" _____ 1970г.

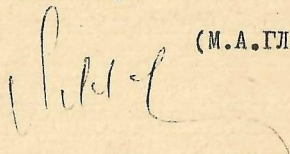
Защита диссертации состоится _____
1970г. на заседании Секции строения простых и
комплексных соединений Ученого Совета ИОНХ АН СССР

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Отделения химических наук АН СССР (Ленинский про-
спект, 31).

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИОНХ АН СССР
кандидат химических наук

(М.А. ГЛУШКОВА)



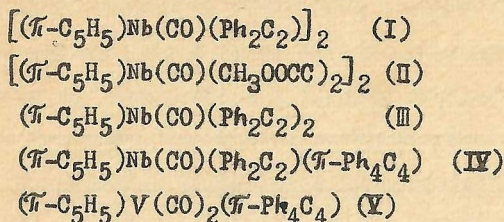
В последние годы наряду с бурным развитием химии π -комплексных соединений переходных металлов происходит интенсивный количественный и качественный рост физических исследований, посвященных установлению строения и характера связи в этих своеобразных молекулах. Видное место в этих исследованиях занимают дифракционные методы, в особенности, рентгеноструктурный анализ, позволяющий устанавливать детальную стереохимию и межатомные расстояния в молекулах практически любой сложности, даже если об их строении нет достоверных сведений.

Применительно к π -комплексам данные рентгеноструктурного анализа могут во многих случаях служить основой для понимания их свойств и реакционной способности, а также для проведения квантово-химических расчетов. Поэтому не удивительно, что число работ, посвященных структурному исследованию π -комплексов, постоянно растет, и к настоящему времени их насчитывается порядка полутысячи.

Однако π -ацетиленовые комплексы, представляющие очень интересный и своеобразный класс соединений, структурно исследованы пока очень слабо, причем, по-видимому, главным образом из-за трудности их выделения в индивидуальном состоянии. Поэтому нам представлялось целесообразным провести рентгеноструктурное исследование ряда стабильных π -ацетиленовых комплексов переходных металлов V группы,

которые являются продуктами замещения карбонильных групп в π -циклопентадиенил-тетракарбонилах $(\pi-C_5H_5)M(CO)_4$ ($M = V, Nb$) на π -ацетиленовый или π -циклобутадиеновый (образующийся при циклизации двух молекул ацетилена) лиганды *).

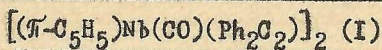
Настоящая работа посвящена определению кристаллических структур пяти таких комплексов:



Диссертация состоит из трех глав. Первая глава представляет литературный обзор по стереохимии π -ацетиленовых и π -олефиновых комплексов. Вторая посвящена описанию расшифровки исследованных структур и анализу точности их определения. В третьей проведено обсуждение полученных экспериментальных результатов структурного исследования π -ацетиленовых комплексов переходных металлов V группы.

I. РАСШИФРОВКА И ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУР

1. Кристаллическая структура бис(π -циклопентадиенил- μ -дифенилацетилен-ниобий-карбонила)



Фиолетовые призматические кристаллы I принадлежат к триклинной сингонии: $a = 10,43$, $b = 9,60$, $c = 9,12 \text{ \AA}$, $\alpha = 110,3$,

*) Эти комплексы впервые синтезированы в лаборатории карбониллов металлов ИГиОС АН СССР А.Н.Несмеяновым, К.Н.Анисимовым, П.Е.Колобовой и А.А.Пасынским.

$\beta = 71,1$, $\gamma = 114,1^\circ$, $d_{\text{изм.}} = 1,54 \text{ г/см}^3$, $d_{\text{выч.}} = 1,58 \text{ г/см}^3$, $N = 2$, пространственная группа $\bar{P}1$. Трехмерный набор отражений (слоевые линии $hk0$ - $hk5$ и hol) собран на эквинаклонном рентгенгонометре Вейссенберга с использованием неотфильтрованного медного излучения. Оценка интенсивностей (всего 1400 независимых ненулевых отражений) производилась визуально по маркам почернения. При пересчете в структурные факторы учтены факторы Лорентца и поляризационный, а также поправка на растяжение и сжатие пятен.

Расшифровка структуры проведена методом тяжелого атома, уточнение - методом наименьших квадратов в полноматричном изотропном приближении. На начальной стадии с целью ускорения процесса уточнения накладывались дополнительные геометрические условия по Вазеру. На заключительной стадии уточнения дополнительные условия были полностью сняты и применялась весовая схема Крукшенка *).

Окончательное значение R-фактора 11,5% при $V_{\text{общ.}} = 2,4 \text{ \AA}^2$. Координаты атомов, их индивидуальные температурные факторы и погрешности в определении тех и других, рассчитанные в ходе уточнения структуры методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1.

Погрешности определения длин связей равны: Nb-Nb 0,004, Nb-C 0,02, C-O и C-C 0,03 \text{ \AA}, валентных углов: NbNbC 1, NbCO 3 и CCC 3°.

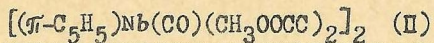
*) Таким же был ход получения и обработки экспериментальных данных, а также расшифровки и уточнения структур и для четырех других исследованных комплексов.

Таблица 1

Атом	Координаты X)			Атом	Вj	Координаты			Вj
	X	Y	Z			X	Y	Z	
Nb	0,3895 I	0,0355 I	0,9876 2	C(12)	2,1 0	0,7939 I6	0,3872 20	0,6033 26	4,1 3
C(2)	0,1422 I7	0,0097 2I	1,0968 30	C(13)	3,3 3	0,8661 I6	0,3008 20	0,4797 27	3,9 3
C(3)	0,1569 I7	-0,0245 22	0,9310 30	C(14)	3,2 2	0,8657 I6	0,1561 20	0,4997 26	3,5 3
C(4)	0,2514 I7	0,1184 2I	0,8822 29	C(15)	3,8 3	0,7895 I6	0,1031 20	0,6282 26	3,3 3
C(5)	0,2854 I7	0,2389 22	1,0277 28	C(16)	3,9 3	0,6549 I6	0,3708 20	1,1418 26	2,7 3
C(6)	0,2229 I7	0,1744 2I	1,1667 28	C(17)	3,6 3	0,8042 I6	0,4283 20	1,1227 27	2,9 3
C(7)	0,4378 I7	-0,0759 22	0,7471 30	C(18)	3,1 3	0,8698 I6	0,5744 20	1,2233 26	3,5 3
C(8)	0,5866 I6	0,2109 20	1,0396 27	C(19)	2,3 3	0,7931 I6	0,6629 20	1,3391 26	3,8 3
C(9)	0,6389 I6	0,1303 20	0,8942 26	C(20)	2,6 3	0,6452 I6	0,6063 20	1,3596 26	3,8 3
C(10)	0,7203 I6	0,1878 20	0,7528 26	C(21)	2,6 3	0,5756 I6	0,4589 20	1,2591 26	3,4 3
C(11)	0,7256 I6	0,3309 20	0,7426 27	0	3,3 3	0,4661 I1	-0,1351 I4	0,6124 I9	3,7 2

*) Хотя реальная точность определения относительных координат атомов С и О составляет только три знака после запятой, значения координат и погрешностей (вторые строчки в таблице) приведены до четвертого знака. Это сделано, чтобы показать, насколько незначительной является вариация погрешностей для одноименных атомов.

2. Кристаллическая структура бис(π -циклопентадиенил-
- μ -дикарбонметоксиацетилен-ниобий-карбонила)

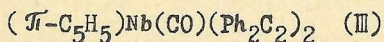


Темнофиолетовые призматические кристаллы II принадлежат к триклинной сингонии: $a = 9,81$, $b = 8,53$, $c = 8,26 \text{ \AA}$, $\alpha = 99,5$, $\beta = 105,9$, $\gamma = 107,5^\circ$, $d_{\text{изм.}} = 1,67 \text{ г/см}^3$, $d_{\text{выч.}} = 1,73 \text{ г/см}^3$, $N = 2$, пространственная группа $P\bar{1}$.

Структура уточнена до R-фактора $1f,3\%$ при $V_{\text{общ.}} = 1,7 \text{ \AA}^2$ (метод Вейссенберга, $\lambda \text{ CuK}$, $h k 0 - h k 4$, 1200 независимых, ненулевых отражений). Координаты атомов, их индивидуальные температурные факторы и погрешности приведены в табл. 2.

Погрешности определения длин связей равны: Nb-Nb $0,005$, Nb-C $0,02$, C-O и C-C $0,03 \text{ \AA}$, валентных углов: NbNbC 1 , NbCO 3 , OCO, OCC, CCC 3° .

3. Кристаллическая структура π -циклопентадиенил-
бис-дифенилацетилен-ниобий-карбонила



Желтые призматические кристаллы III принадлежат к триклинной сингонии: $a = 11,72$, $b = 11,80$, $c = 10,05 \text{ \AA}$, $\alpha = 100,5$, $\beta = 103,4$, $\gamma = 78,6^\circ$, $d_{\text{изм.}} = 1,37 \text{ г/см}^3$, $d_{\text{выч.}} = 1,38 \text{ г/см}^3$, $N = 2$, пространственная группа $P\bar{1}$.

Структура уточнена до R-фактора $14,0\%$ при $V_{\text{общ.}} = 4,8 \text{ \AA}^2$ (метод Вейссенберга, $\lambda \text{ CuK}$, $h k 0 - h k 5$, 1600 независимых, ненулевых отражений). Координаты атомов, их индивидуальные температурные факторы и погрешности приведены в табл. 3.

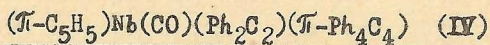
Таблица 2

АТОМ	КООРДИНАТЫ			АТОМ	КООРДИНАТЫ			Б, J
	X	Y	Z		X	Y	Z	
МЬ	0,4200 2	0,0278 2	0,3514 4	С(9)	0,7712 17	-0,0322 21	0,3665 31	1, 3
С(1)	0,4252 24	0,2353 29	0,2024 40	С(10)	0,8347 20	-0,2549 24	0,2390 34	3, 8
С(2)	0,3558 22	0,0744 28	0,0718 38	С(11)	0,9856 19	0,5592 24	0,7650 34	3, 5
С(3)	0,2128 21	-0,0038 26	0,1019 37	С(12)	0,3988 18	-0,2119 22	0,2055 33	3, 1
С(4)	0,2096 18	0,1126 22	0,2472 32	0(1)	0,3869 15	-0,3428 18	0,1240 24	2, 1
С(5)	0,3440 23	0,2620 27	0,3075 39	0(2)	0,7326 12	-0,1944 15	0,3178 22	3, 3
С(6)	0,6642 15	0,0158 19	0,4464 28	0(3)	0,8778 12	0,0706 15	0,3464 21	3, 3
С(7)	0,6500 16	0,1676 19	0,4887 30	0(4)	0,8710 13	0,3846 15	0,7052 22	1, 3
С(8)	0,7673 19	0,3468 24	0,5542 34	0(5)	0,7691 14	0,4444 18	0,4599 22	2, 4

Таблица 3

Атом	Координаты			B _j 02 A	Атом	Координаты			B _j 02 A
	X	Y	Z			X	Y	Z	
НЬ	0,1071 2	0,1759 2	0,8103 3	4,8 1	С(18)	0,4604 19	-0,1167 20	1,1722 30	6,0 4
С(1)	-0,0893 19	0,1652 20	0,8399 30	6,5 4	С(19)	0,3881 19	-0,0872 20	1,0408 30	5,5 4
С(2)	-0,0151 20	0,1798 21	0,9734 31	6,0 4	С(20)	0,1924 19	0,2829 20	0,7112 34	4,0 4
С(3)	0,0156 19	0,2887 20	1,0020 29	6,2 4	С(21)	0,2260 19	0,3019 20	0,8494 32	3,9 4
С(4)	-0,0387 19	0,3427 20	0,8807 30	5,4 4	С(22)	0,2877 19	0,3812 20	0,9496 28	5,3 4
С(5)	-0,0999 20	0,2686 20	0,7902 31	7,1 4	С(23)	0,3778 19	0,3338 20	1,0570 28	6,2 4
С(6)	0,2296 19	0,0452 20	0,9210 31	4,4 4	С(24)	0,4401 19	0,4134 20	1,1555 28	6,5 4
С(7)	0,2115 19	0,0010 20	0,7859 30	4,9 4	С(25)	0,4153 19	0,5347 19	1,1455 28	6,3 4
С(8)	0,2438 19	-0,1088 20	0,7028 30	4,6 4	С(26)	0,3307 19	0,5798 20	1,0455 29	5,9 4
С(9)	0,2108 19	-0,2161 20	0,7175 27	5,6 4	С(27)	0,2632 19	0,5031 20	0,9432 27	5,4 4
С(10)	0,2487 19	-0,3157 20	0,6314 29	5,6 4	С(28)	0,2062 19	0,3221 20	0,5887 31	4,8 4
С(11)	0,3070 19	-0,3146 20	0,5260 30	4,7 4	С(29)	0,3147 19	0,3282 20	0,5637 31	5,4 4
С(12)	0,3356 19	-0,2122 20	0,5075 27	6,5 4	С(30)	0,3253 19	0,3632 20	0,4400 31	5,7 4
С(13)	0,2939 20	-0,1064 20	0,5939 30	5,2 4	С(31)	0,2265 19	0,4011 20	0,3492 28	5,4 4
С(14)	0,3015 19	0,0144 20	1,0477 31	5,0 4	С(32)	0,1143 19	0,3969 20	0,3727 31	5,5 4
С(15)	0,2861 19	0,0818 20	1,1689 30	5,6 4	С(33)	0,1015 19	0,3577 20	0,4944 30	5,4 4
С(16)	0,3565 19	0,0492 20	1,2938 29	6,6 4	С(34)	0,0734 19	0,1286 20	0,6156 29	4,7 4
С(17)	0,4498 19	-0,0521 20	1,2957 29	5,9 4	0	0,0645 13	0,0936 14	0,4878 21	6,3 3

4. Кристаллическая структура $\bar{\pi}$ -циклопентадиенил-
-дифенилацетилен- $\bar{\pi}$ -тетрафенилциклобутadiен-
-ниобий-карбонила

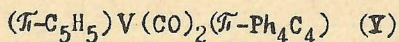


Оранжевые кристаллы IV, имеющие форму удлиненных призм, принадлежат к моноклинной сингонии: $a = 24,79$, $b = 13,98$, $c = 11,52 \text{ \AA}$, $\beta = 115,5^\circ$, $d_{\text{изм.}} = 1,32 \text{ г/см}^3$, $d_{\text{выч.}} = 1,33 \text{ г/см}^3$, $N = 4$, пространственная группа $P2_1/a$.

Структура уточнена до R-фактора 12,4% при $V_{\text{общ.}} = 4,0 \text{ \AA}^3$ (метод Вейссенберга, $\lambda \text{ Cu K}$, $hk0-hk5$, 1750 независимых, ненулевых отражений). Координаты атомов, их температурные факторы и погрешности приведены в табл. 4. Обращает на себя внимание значительная вариация величин B_j , что, по-видимому, является следствием громоздкости и сильной перегруженности молекулы IV.

Погрешности определения длин связей равны: Nb-C 0,03, C-O 0,04, C-C 0,04 \AA , валентных углов: NbCO 3, C-C 3°.

5. Кристаллическая структура $\bar{\pi}$ -циклопентадиенил-
- $\bar{\pi}$ -тетрафенилциклобутadiен-ванадий-дикарбонила



Оранжевые игольчатые кристаллы V принадлежат к ромбической сингонии: $a = 20,93$, $b = 12,39$, $c = 10,05 \text{ \AA}$, $d_{\text{изм.}} = 1,33 \text{ г/см}^3$, $d_{\text{выч.}} = 1,35 \text{ г/см}^3$, $N = 4$, пространственная группа $P2_1^2 2_1$.

Таблица 4

Атом	Координаты			B _j 0,2 A	Атом	Координаты			B _j 0,2 A
	X	Y	Z			X	Y	Z	
Nb	0,1842 1	0,1986 2	0,2807 3	3,8 1	C(25)	0,1862 12	-0,0156 18	0,0761 30	4,8 5
C(1)	0,2748 11	0,1846 18	0,2571 29	4,6 5	C(26)	0,1963 11	-0,0903 18	0,0027 30	4,7 5
C(2)	0,2315 11	0,2273 17	0,1384 29	5,0 5	C(27)	0,1535 11	-0,1036 18	-0,1215 29	5,7 5
C(3)	0,2142 11	0,3192 17	0,1689 31	4,8 5	C(28)	0,1015 11	-0,0544 18	-0,1682 31	6,0 5
C(4)	0,2478 12	0,3363 17	0,3050 31	5,1 5	C(29)	0,0901 11	0,0175 19	-0,0917 31	4,4 5
C(5)	0,2868 11	0,2545 17	0,3593 29	5,0 5	C(30)	0,0821 11	0,2703 18	-0,0211 30	4,2 5
C(6)	0,1696 11	0,2941 17	0,4164 28	4,2 5	C(31)	0,0579 11	0,3590 19	-0,0017 34	4,3 5
C(7)	0,1904 11	0,2187 17	0,4793 29	3,8 5	C(32)	0,0496 11	0,4321 18	-0,0879 29	5,5 5
C(8)	0,2209 11	0,1864 19	0,6120 30	3,5 5	C(33)	0,0569 11	0,4161 19	-0,1967 35	6,2 5
C(9)	0,2767 11	0,2266 19	0,6865 31	7,9 6	C(34)	0,0802 11	0,3274 17	-0,2209 31	5,7 5
C(10)	0,3017 12	0,2148 19	0,8225 30	7,7 6	C(35)	0,0938 11	0,2589 19	-0,1249 30	5,1 5
C(11)	0,2832 11	0,1305 18	0,8672 32	6,8 5	C(36)	0,0291 11	0,2332 18	0,2188 30	2,9 5
C(12)	0,2235 11	0,0988 18	0,7955 31	7,2 5	C(37)	0,0375 12	0,2375 18	0,3469 32	4,1 5
C(13)	0,2024 11	0,1109 19	0,6592 32	6,8 5	C(38)	-0,0073 12	0,2779 19	0,3757 34	5,0 5
C(14)	0,1440 11	0,3853 18	0,4217 30	4,0 5	C(39)	-0,0603 11	0,3098 18	0,2768 31	4,2 5
C(15)	0,1242 11	0,4499 18	0,3205 29	5,2 5	C(40)	-0,0668 11	0,3045 18	0,1488 30	5,8 5
C(16)	0,1075 11	0,5445 19	0,3424 33	6,0 5	C(41)	-0,0224 12	0,2633 18	0,1209 32	4,2 5

Продолжение таблицы 4

Атом	Координаты			B _j 0,2 Å	Атом	Координаты			B _j 0,2 Å
	X	Y	Z			X	Y	Z	
C(17)	0,1008 11	0,5604 18	0,4590 30	6,0 5	C(42)	0,0865 11	0,0048 19	0,2680 30	2,8 5
C(18)	0,1217 11	0,4946 18	0,5567 31	6,2 5	C(43)	0,0799 11	0,0082 18	0,3808 30	5,3 5
C(19)	0,1391 11	0,4014 18	0,5359 31	5,5 5	C(44)	0,0660 11	-0,0735 18	0,4345 30	6,2 5
C(20)	0,1019 11	0,0916 18	0,2184 30	3,7 5	C(45)	0,0606 11	-0,1626 18	0,3725 29	5,2 5
C(21)	0,0771 11	0,1890 18	0,1940 32	3,6 5	C(46)	0,0678 11	-0,1670 19	0,2572 31	5,0 5
C(22)	0,0933 11	0,1970 18	0,0876 30	3,7 5	C(47)	0,0772 11	-0,0810 18	0,2006 29	5,0 5
C(23)	0,1196 11	0,1021 18	0,1129 30	3,7 5	C(48)	0,2121 11	0,0721 18	0,3810 29	3,8 5
C(24)	0,1338 12	0,0341 18	0,0319 30	3,9	0	0,2322 7	0,0018 13	0,4356 20	5,0 4

Структура уточнена до R-фактора 9,5% при $V_{\text{общ.}} = 3,9 \text{ \AA}^3$ (метод Вейсенберга, $\lambda \text{ Cu K}$, $h k 0-h k 6$, 1000 независимых, ненулевых отражений). Координаты атомов, их индивидуальные температурные факторы и погрешности приведены в табл. 5.

Погрешности определения длин связей равны: V-C 0,02, C-O 0,02, C-C 0,03 Å, валентных углов: VCO 2, CCC 3°.

Таблица 5

Атом	Координаты			B _j 0 ₂ A	Атом	Координаты			B _j 0 ₂ A
	X	Y	Z			X	Y	Z	
V	0,1044 ₁	0,1999 ₂	0,1943 ₃	3,6 ₁	C(19)	-0,0392 ₈	0,0044 ₁₄	-0,1844 ₂₅	4,3 ₄
C(1)	0,1371 ₉	0,0594 ₁₆	0,0840 ₂₄	3,0 ₄	C(20)	-0,0492 ₈	0,0748 ₁₄	-0,2876 ₂₆	5,1 ₄
C(2)	0,1010 ₁₀	0,1278 ₁₅	-0,0121 ₂₂	3,2 ₄	C(21)	-0,0144 ₈	0,1736 ₁₄	-0,2929 ₂₃	4,8 ₄
C(3)	0,1532 ₉	0,2085 ₁₆	-0,0036 ₂₂	4,0 ₄	C(22)	0,0324 ₈	0,1935 ₁₄	-0,1935 ₂₃	3,8 ₄
C(4)	0,1887 ₉	0,1335 ₁₆	0,0831 ₂₃	3,3 ₄	C(23)	0,1715 ₈	0,3004 ₁₅	-0,0915 ₂₃	3,3 ₃
C(5)	0,2565 ₈	0,1297 ₁₆	0,1136 ₂₄	4,1 ₄	C(24)	0,1862 ₈	0,2869 ₁₄	-0,2225 ₂₄	4,3 ₃
C(6)	0,2975 ₈	0,2189 ₁₆	0,0816 ₂₃	4,4 ₄	C(25)	0,2086 ₈	0,3666 ₁₅	-0,3083 ₂₅	5,0 ₃
C(7)	0,3630 ₈	0,2036 ₁₇	0,0977 ₂₃	4,5 ₄	C(26)	0,2194 ₉	0,4648 ₁₅	-0,2480 ₂₂	4,1 ₄
C(8)	0,3869 ₈	0,1063 ₁₅	0,1392 ₂₃	4,2 ₄	C(27)	0,2075 ₉	0,4860 ₁₅	-0,1152 ₂₅	4,2 ₄
C(9)	0,3489 ₈	0,0214 ₁₅	0,1675 ₂₄	4,0 ₄	C(28)	0,1827 ₉	0,4043 ₁₄	-0,0342 ₂₄	3,7 ₄
C(10)	0,2800 ₈	0,0301 ₁₅	0,1507 ₂₄	4,3 ₄	C(29)	0,1667 ₈	0,1722 ₁₄	0,3764 ₂₂	5,5 ₄
C(11)	0,1330 ₈	-0,0570 ₁₆	0,1039 ₂₅	2,7 ₃	C(30)	0,1811 ₈	0,2759 ₁₄	0,3172 ₂₁	5,2 ₄
C(12)	0,1186 ₈	-0,1020 ₁₅	0,2244 ₂₄	3,9 ₄	C(31)	0,1255 ₈	0,3431 ₁₄	0,3281 ₂₂	5,1 ₃
C(13)	0,1156 ₈	-0,2177 ₁₆	0,2380 ₂₃	5,1 ₄	C(32)	0,0746 ₈	0,2850 ₁₅	0,3817 ₂₂	5,0 ₄
C(14)	0,1298 ₈	-0,2797 ₁₆	0,1307 ₂₄	4,5 ₄	C(33)	0,1011 ₉	0,1817 ₁₄	0,4141 ₂₁	4,0 ₄
C(15)	0,1436 ₁₀	-0,2379 ₁₆	0,0088 ₂₇	4,8 ₄	C(34)	0,0529 ₈	0,3102 ₁₅	0,1054 ₂₂	4,1 ₄
C(16)	0,1464 ₉	-0,1227 ₁₆	-0,0055 ₂₅	4,2 ₄	C(35)	0,0303 ₈	0,1130 ₁₅	0,2165 ₂₃	4,2 ₃
C(17)	0,0468 ₈	0,1185 ₁₅	-0,1014 ₂₃	3,4 ₄	O(1)	0,0212 ₅	0,3733 ₁₀	0,0541 ₁₃	5,0 ₂
C(18)	0,0127 ₈	0,0222 ₁₅	-0,0948 ₂₃	3,7 ₄	O(2)	-0,0175 ₆	0,0607 ₁₀	0,2228 ₁₅	5,2 ₂

П. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ ИССЛЕДОВАННЫХ π -КОМПЛЕКСОВ

г. Строение $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{C}_2)]_2$ (I)

Геометрия молекулы I, расположенной в центре симметрии, показана на рис. 1, где даны также важнейшие длины связей и валентные углы.

Атомы Nb связаны между собой непосредственно двойной связью металл-металл и, кроме того, объединены посредством мостиковых лигандов- молекул дифенилацетиленов за счет их тройных связей $\text{C}(8)\equiv\text{C}(9)$ и $\text{C}(8')\equiv\text{C}(9')$.

Ранее был структурно исследован только один металлорганический комплекс ниобия - $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$, причем никаких межатомных расстояний в оригинальной работе не приведено. Были также исследованы три комплекса Co и Ni с мостиковой координацией одного ацетиленового лиганда - $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{Ph}_2\text{C}_2)$, $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{F}_6)$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2(\text{Ph}_2\text{C}_2)$.

Таким образом, комплекс I является первым структурно изученным π -комплексом со связью Nb-Nb и первым π -комплексом с двумя мостиковыми ацетиленовыми лигандами, каждый из которых использует для связи с двумя атомами Nb обе свои взаимно-перпендикулярные π -орбитали тройной связи и является, следовательно, четырехэлектронным донором.

Молекулы дифенилацетиленов, линейные и плоские в свободном состоянии, в результате координации сильно деформировались (рис. 1) и приобрели конформацию цис-стильбена с валентными углами при "ацетиленовых" атомах углерода 129° и 130° , торсионным

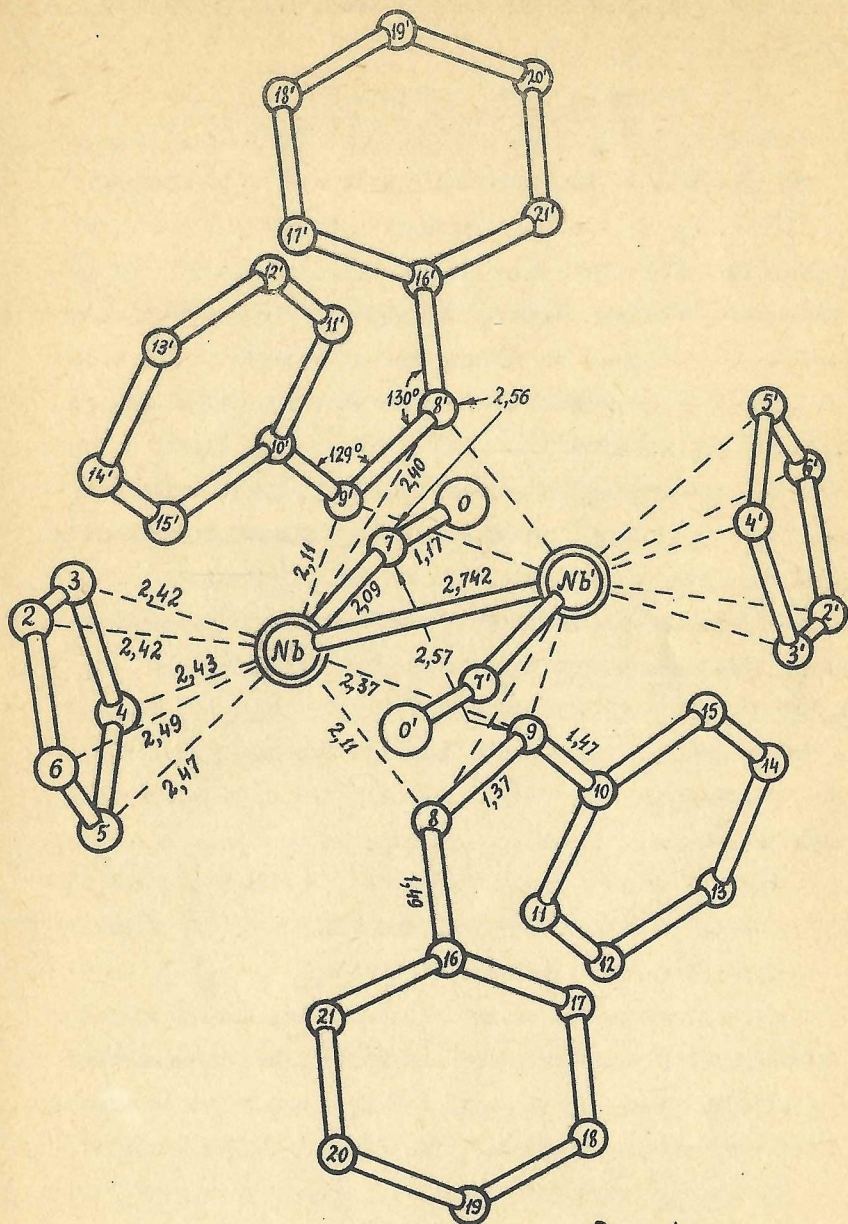


Рис. 1

углом C(10)C(8)C(9)/C(9)C(8)C(16) 44° и углом между плоскостями фенильных колец 48°.

Длина координированной тройной связи C(8)≡C(9) 1,37 Å значительно превышает стандартную длину "свободной" тройной связи (1,205 Å) и даже длиннее "свободной" двойной связи (1,333 Å). Найденная величина близка к установленной в ранее исследованных комплексах с мостиковой координацией одного ацетиленового лиганда: 1,369 Å в Co₂(CO)₆(Ph₂C₂), 1,35 Å в (π-C₅H₅)₂Ni₂(Ph₂C₂) и 1,36 Å в Co₂(CO)₆(C₆F₆).

Из-за наличия коротких внутримолекулярных невалентных расстояний с участием атома C(7) карбонильной группы и атомов C(9) и C(8') тройных связей (C(7)...C(9) 2,57 Å и C(7)...C(8') 2,56 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3,60 Å) эти связи расположены не перпендикулярно, как это должно быть при идеальной координации ацетиленового лиганда по мостиковому типу, а под углом 72° к вектору Nb-Nb. Такой поворот приводит к существенному неравенству расстояний от атома Nb до "ацетиленовых" атомов C(8) и C(9) (2,11 и 2,37 Å соответственно), а также C(8') и C(9') (2,11 и 2,40 Å соответственно).

Помимо уже указанных, в молекуле I имеется ряд других сильно сокращенных невалентных расстояний, что свидетельствует о ее перегруженности. Необходимо отметить также, что молекула не только перегружена, но и напряжена, поскольку координационный многогранник атома Nb сильно искажен по сравнению с исходным комплексом (π-C₅H₅)Nb(CO)₄; тем не менее комплекс I очень устойчив и плавится с разложением только при 265°C.

Высокая устойчивость, а также сам факт размещения двух мостиковых ацетиленовых лигандов около связи металл-металл,

по-видимому, свидетельствуют о большой координирующей способности атомов переходных металлов V группы (в частности Nb) по отношению к тройной связи углерод-углерод.

Как интересную структурную особенность, вызванную действием межмолекулярных сил, отметим "наклон" плоского π-циклопентадиенильного лиганда, который заключается в закономерном варьировании расстояний Nb-C (циклопентадиенил) от 2,42 до 2,49 Å при среднем значении 2,45 Å.

2. Строение $[(\pi-C_5H_5)Nb(CO)(CH_3OOC)_2]_2$ (II)

Строение centrosymmetric молекулы II (рис. 2) очень близко к строению I. Эти комплексы отличаются только заместителями при координированной тройной связи. Целью исследования было выяснение влияния степени электроотрицательности заместителей (карбометоксильные более электроотрицательны, чем фенильные) на характер координации и геометрические параметры тройной связи, а также на стереохимию комплекса.

Длина двойной связи Nb-Nb $2,732 \pm 0,005$ Å практически совпадает с найденной в I величиной $2,742 \pm 0,004$ Å. Сопоставление углов, характеризующих координационный многогранник атома Nb в I и II (табл. 6) показывает, что атом металла в обоих комплексах имеет очень сходную координацию.

Можно отметить некоторое увеличение угла $\angle KNbN'$ в II (88°) по сравнению с I (83°), благодаря чему стерическое отталкивание между атомом углерода карбонильной группы и ближайшими атомами углерода тройной связи в II ($\angle C(12)...C(7)$ $2,71$ Å, $\angle C(12)...C(6)$ $2,68$ Å) меньше, чем в I, где соответствующие

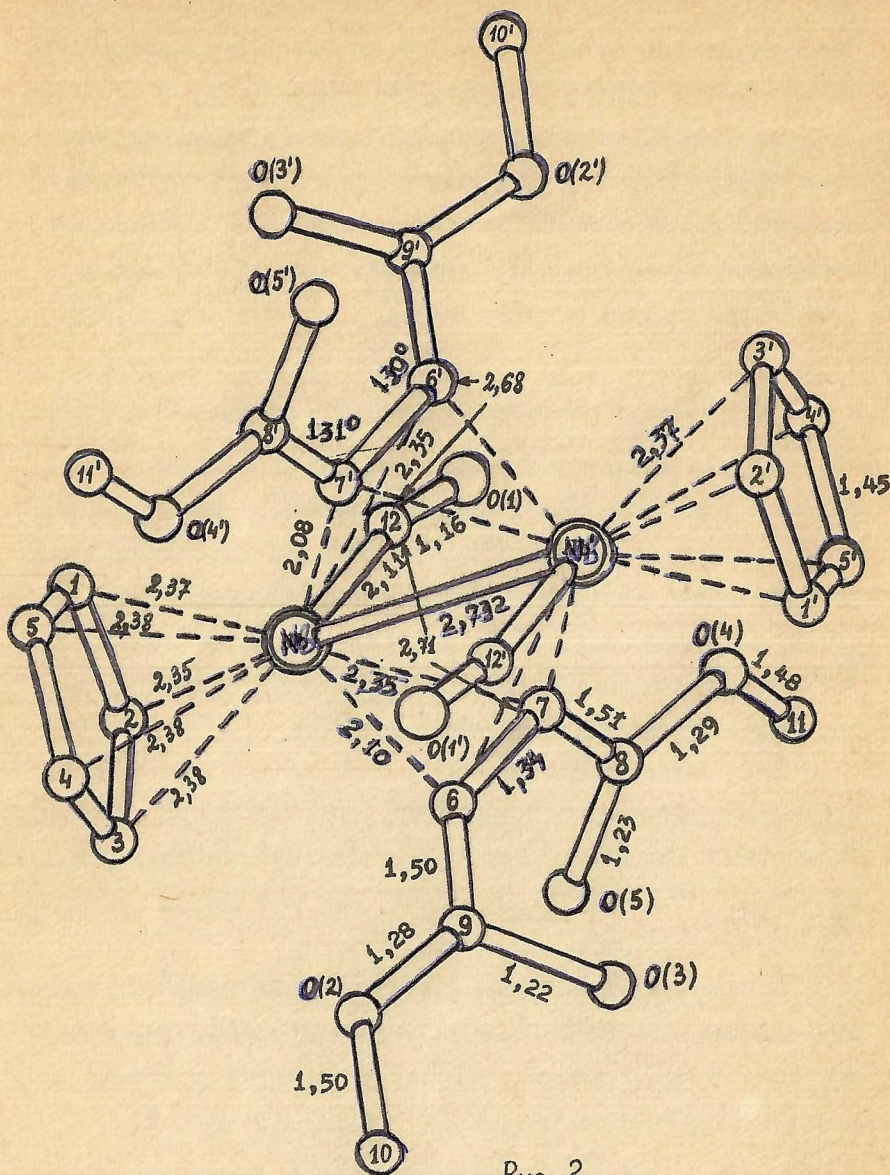


Рис. 2

Таблица 6

Угол α)	I	II	Угол	I	II
MbNb'	168	166	NbNb'A	50	50
MbNA	131	129	KNbA	85	90
MbNA'	126	126	KNbA'	86	88
MbNK	108	111	ANbA'	101	100
Nb'NbA	50	50	KNbNb'	83	88

*) Приняты следующие обозначения: М - центр циклопентадиенильного кольца; А - середина координированной тройной связи; А' - середина другой тройной связи; К - атом углерода карбонильной группы.

расстояния равны 2,56 и 2,57 Å. Тем не менее поворот тройной связи от идеального положения (перпендикулярно вектору Nb-Nb') в II равен 17°, т.е. лишь на 1° меньше, чем в I.

Молекулы дикарбметоксиацетиленового комплекса искажились при координации примерно так же, как молекулы дифенилацетиленового комплекса в I, и приобрели цис-стильбенную конфигурацию с валентными углами при "ацетиленовых" атомах углерода 130 и 131°, торсионным углом относительно тройной связи 34° и углом между плоскостями карбонильных групп 88,5°.

Обращает на себя внимание заметное сокращение среднего расстояния Nb-C (циклопентадиенил) в II до 2,37 Å (в I 2,45 Å), что, по-видимому, связано с большим электроноакцепторным действием дикарбметоксиацетиленовых лигандов по сравнению с дифенилацетиленовыми в I. Различия в электроноакцепторной способности сравниваемых лигандов проявляется также в том, что частота связанной с металлом карбонильной группы $\nu_{C\equiv O}$ в II

больше, чем в I (2030 и 1978 см⁻¹) *). В соответствии с этим можно было бы ожидать ослабления и удлинения связи Nb-CO в II по сравнению с I. Найденная в II длина связи Nb-C(12) $2,11$ Å действительно несколько превышает длину связи Nb-C(7) $2,09$ Å в I, однако с учетом точности определения этих расстояний ($0,02$ Å) разница между ними не может быть признана реальной.

Это же замечание относится и к геометрическим параметрам координированной тройной связи. Длина ее $1,34$ Å и среднее расстояние Nb-C (ацетиленовый) $2,23$ Å в II близки к соответствующим величинам в I ($1,37$ и $2,26$ Å соответственно). Таким образом, нельзя с достаточной определенностью заключить, повлияла или нет замена фенильных заместителей на более электроноакцепторные карбометоксильные на геометрические параметры координированной тройной связи (более подробно см. ниже).

Интересно, что расстояния от атома Nb до атомов углерода плоского циклопентадиенильного кольца практически одинаковы ($2,35$ - $2,38$ Å), т.е. в отличие от I "наклона" этого лиганда не обнаружено. В полном соответствии с этим в структуре II нет сильно сокращенных межмолекулярных расстояний с участием атомов углерода циклопентадиенильного кольца, подобных тем, которые вызывают "наклон" лиганда в I.

*) Частоты $\nu_{C=O}$, а также $\nu_{C\equiv C}$ (см. ниже) взяты из кандидатской диссертации А.А.Пасынского, ИФЗОС, 1969.

3. Строение $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{C}_2)_2$ (III)

Геометрия молекулы III изображена на рис. 3. Атом Nb координирован π -циклопентадиенильным лигандом, карбонильной группой C(34)-O и тройными связями C(6) \equiv C(7) и C(20) \equiv C(21) двух молекул дифенилацетилена. Кратчайшее расстояние между атомами углерода тройных связей равно 3,25 Å, что исключает возможность обменного взаимодействия между молекулами дифенилацетилена, и, таким образом, эти молекулы координированы атомом ниобия полностью независимо.

Отметим, что комплекс III является первым структурно изученным π -комплексом с двумя π -ацетиленовыми лигандами, независимо координированными одним атомом переходного металла. Трудность получения комплексов этого типа заключается в том, что обычно происходит циклизация двух ацетиленовых лигандов с образованием циклобутадиенового, циклопентадиенового (с включением одной карбонильной группы) или хинонового (с включением двух карбонильных групп) лигандов.

Молекулы дифенилацетилена, как и в I, имеют конформацию цис-стильбена, однако, средняя величина валентного угла при "ацетиленовых" атомах углерода $\angle 38^\circ$ несколько больше, чем в I ($\angle 29,5^\circ$). Для одной молекулы дифенилацетилена торсионный угол C(6)C(7)C(8)/C(7)C(6)C(14) равен $\angle 1^\circ$, а угол между плоскостями фенильных колец 65° , для другой - торсионный угол C(20)C(21)C(22)/C(21)C(20)C(28) равен 7° , угол между плоскостями фенильных колец 75° .

Обе независимо координированные тройные связи C(6) \equiv C(7) и C(20) \equiv C(21) имеют практически одинаковую длину (средн. \bar{l} , 35 Å)

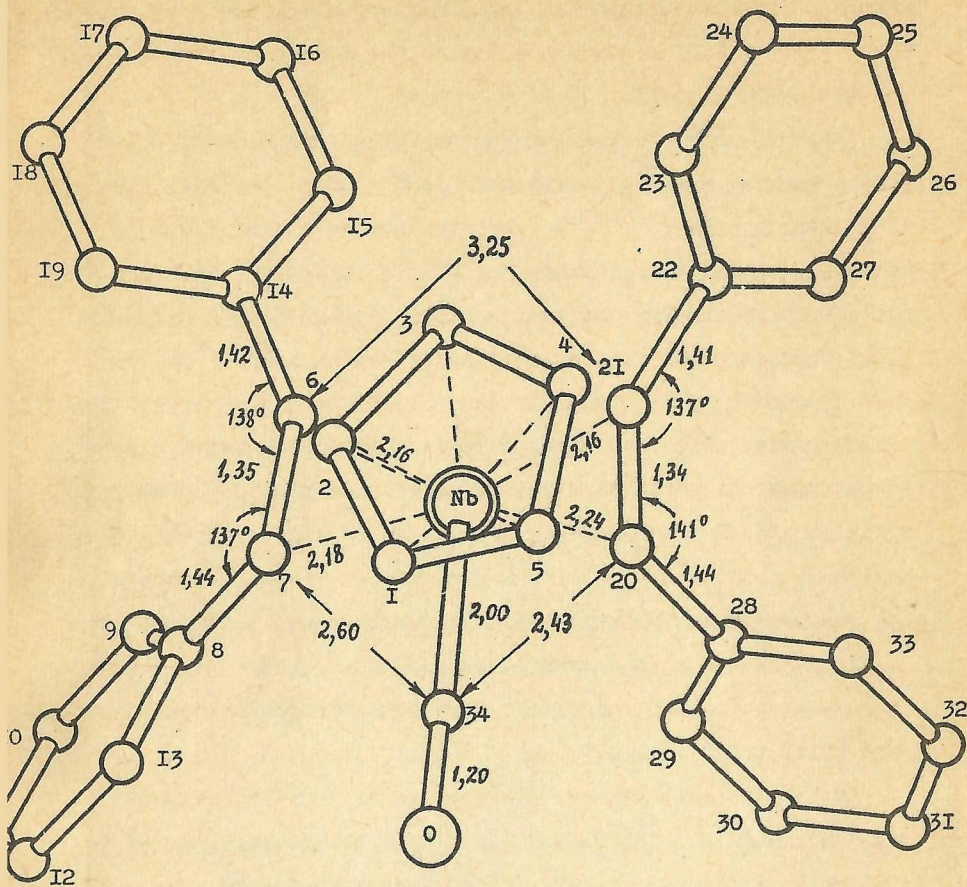


Рис. 3

которая близка к стандартной длине свободной двойной связи углерод - углерод $\overset{\text{O}}{\text{1,333 \text{ \AA}}}$ и значительно превышает стандартную длину тройной связи $\overset{\text{O}}{\text{1,205 \text{ \AA}}}$.

Частота координированных тройных связей $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1730 \text{ см}^{-1}$ сильно смещена от $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} 2190-2260 \text{ см}^{-1}$ в производных ацетилена к частоте 1623 см^{-1} в свободном этилене. Таким образом, тройные связи в результате координации с атомом Nb претерпевают такие изменения, что по своим структурным и спектральным характеристикам они приближаются к двойной связи.

Из простых геометрических соображений наиболее естественно предположить, что в комплексе III только одна π -орбиталь каждой координированной тройной связи донирует электроны атому Nb, а вторая, перпендикулярная ей π -орбиталь во взаимодействии с атомом Nb не участвует. При таком рассмотрении каждая молекула дифенилацетилена является двухэлектронным донором, а атом Nb обладает незавершенной 16-электронной оболочкой (пять своих электронов, пять от π -циклопентадиенильного лиганда и по два от карбонильной группы и двух координированных тройных связей).

Однако не исключена возможность частичного участия во взаимодействии с атомом металла и второй π -орбитали каждой из двух тройных связей, как это уже обсуждалось ранее для комплексов типа $\text{W}(\text{CO}) (\pi\text{-ацетилен})_3$ *). При этом для приобретения атомом ниобия 18-электронной оболочки инертного газа каждая тройная связь должна быть донором трех электронов.

Таким образом, комплекс III может рассматриваться или как электронодефицитный 16-электронный или как электрононасыщенный 18-электронный, причем сопоставление геометрических параметров

*) R. V. King. *Inorgan. Chem.*, 7, 1044 (1968).

координированной тройной связи в исследованных π -ацетиленовых комплексах (см. ниже) говорит в пользу второго рассмотрения. В любом случае целесообразно считать, что координированная тройная связь занимает одно координационное место, т.е. координационное число атома Nb в III равно 6, в отличие от I и II (а также IV - см. ниже), где оно равно 7.

4. Строение $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{C}_2)(\pi\text{-Ph}_4\text{C}_4)$ (IV)

Одной из основных целей структурного исследования комплекса IV, который образуется в результате присоединения к комплексу III, содержащему две молекулы дифенилацетилена Ph_2C_2 , третьей молекулы Ph_2C_2 , было объективное установление его стереохимии.

На основании химических данных было известно, что при координации третьей молекулы Ph_2C_2 две молекулы Ph_2C_2 взаимодействуют между собой. Наиболее вероятной считалась структура, в которой молекулы дифенилацетилена димеризованы в бутадиеновый фрагмент, образующий пятичленный металлоцикл за счет σ -связей концевых атомов углерода с атомом Nb.

Однако структурное исследование показало (рис. 4), что две молекулы Ph_2C_2 димеризовались с образованием π -тетрафенилциклобутадиенового лиганда. Циклобутадиеновый фрагмент C(20)...C(23), координированный атомом Nb, плоский, длины связей в нем практически одинаковы, что указывает на полную делокализацию π -электронов.

Комплекс IV структурно может рассматриваться как клинообразный сэндвич, в котором угол между плоскостями π -циклопентадиенильного и π -циклобутадиенового лигандов равен 51° . Однако

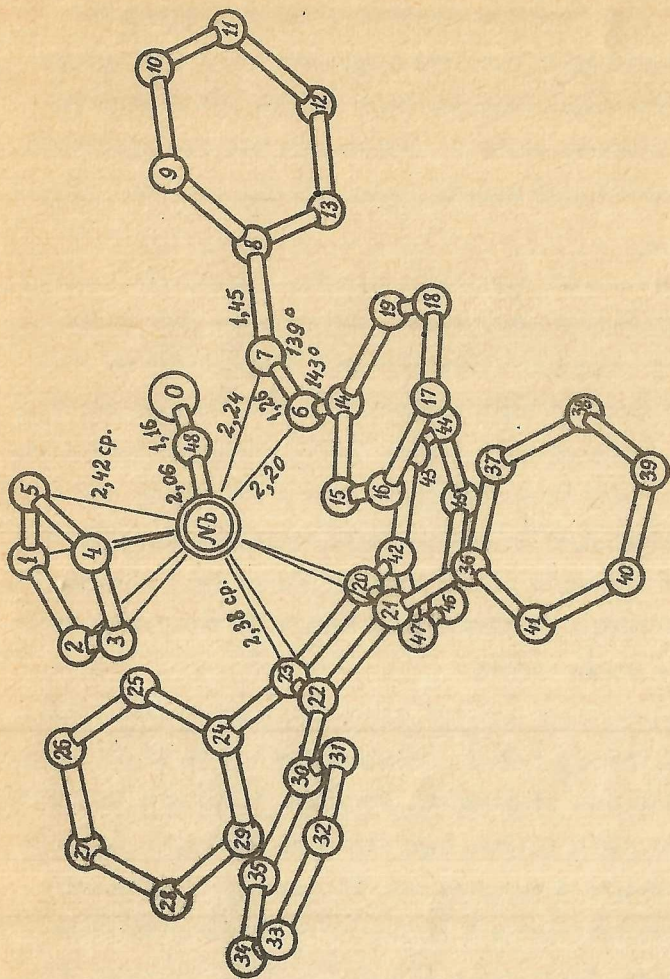


Рис. 4

более логичным кажется рассмотрение его как полусэндвичевого π -циклопентадиенильного комплекса - производного $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$, полученного замещением одной карбонильной группы на монодентатный π -ацетиленовый лиганд, а двух других - на бидентатный π -циклобутадиеновый лиганд. При этом сохраняется координационное число 7, характерное для $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ (π -циклопентадиенильный лиганд, как и обычно, является тридентатным).

Как показал анализ внутримолекулярных невалентных расстояний, молекула **IV** сильно перегружена, тем не менее расстояния металл - лиганд нормальные, как явствует из сравнения со значительно менее перегруженной молекулой **III**. Так, среднее расстояние Nb-C (циклопентадиенил), равное $2,42 \overset{\circ}{\text{A}}$, возможно даже меньше, но во всяком случае не больше (с учетом точности), чем в **III**, где оно составляет $2,44 \overset{\circ}{\text{A}}$. По-видимому, стерическая перегруженность в первую очередь и весьма заметно влияет на конформацию молекулы π -комплекса, и значительно меньше на расстояния металл - лиганд и длины связей.

Поэтому значительно меньшую длину координированной тройной связи в **IV** (равную $1,26 \overset{\circ}{\text{A}}$) по сравнению с **III** ($1,35 \overset{\circ}{\text{A}}$), нельзя объяснить влиянием стерических факторов. Вероятнее, различие в длине тройной связи вызвано тем, что в соответствии со стремлением атома металла к приобретению 18-электронной оболочки молекулы дифенилацетилена в **III** скорее всего являются трехэлектронными донорами, тогда как в **IV** молекула Ph_2C_2 не может донорить больше двух электронов.

Интересной особенностью молекулы является примерно параллельное расположение координированной тройной связи $\text{C}(6)\equiv\text{C}(7)$

и одной из связей C(20)-C(21) циклобутандиенового кольца. Расстояния C(6)...C(21) и C(7)...C(20) равны 2,99 и 3,42⁰ Å. Известно, что при нагревании происходит распад IV с образованием гексафенилбензола, поэтому естественно предположить, что гексафенилбензол образуется путем внутримолекулярного присоединения молекулы дифенилацетилена по связи C(20)-C(21) с образованием в качестве промежуточного продукта гексафенилированного дьваровского бензола.

5. Строение $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_2(\pi\text{-Ph}_4\text{C}_4)$ (V)

Геометрия молекулы V показана на рис. 5, где приведены также наиболее важные длины связей.

Комплекс V структурно близок IV, от которого он отличается лишь атомом металла и заменой одного карбонильного лиганда на дифенилацетиленовый.

Циклопентадиенильное и циклобутандиеновое кольца, как и в структуре IV плоские, угол между их плоскостями составляет 43° (в IV 51°). Так же как и в IV, среднее расстояние от атома V до атомов углерода π -циклобутандиенового лиганда (2,22⁰ Å) несколько меньше, чем до атомов углерода π -циклопентадиенильного лиганда (2,25⁰ Å). В IV эти расстояния 2,38 и 2,42⁰ Å соответственно.

Среднее расстояние V-C (циклопентадиенил), равное 2,25⁰ Å, близко к найденному в комплексах $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)$ (2,23⁰ Å), $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CF}_3\text{COO})_2]_2$ (2,28⁰ Å) и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ (2,28⁰ Å). Расстояния от атома V до карбонильных атомов углерода 1,96 и 1,90⁰ Å близки к найденным в $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$, где среднее зна-

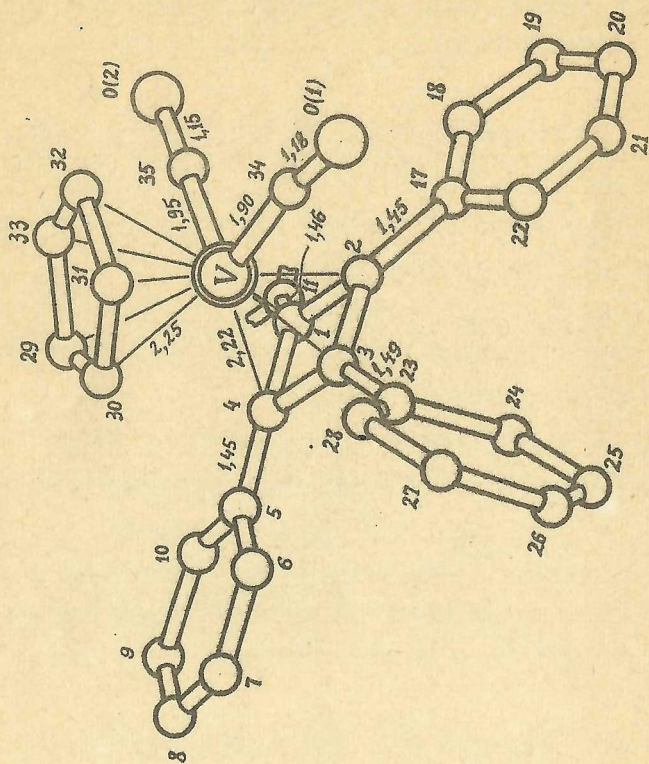


Рис. 5

чение равно $1,91^0 \text{ \AA}$.

Так же как и **IV**, молекула **V** сильно перегружена. В результате стремления к уменьшению стерического отталкивания молекула приобретает конформацию с приблизительной некристаллографической плоскостью симметрии, перпендикулярной плоскостям циклопентадиенильного и циклобутадиенового колец и проходящей через атомы V, C(2), C(4), C(32) и середину связи C(29)-C(30) (рис. 5).

Геометрия π -тетрафенилциклобутадиенового лиганда несколько отличается от найденной в **IV**, причем углы отклонения фенильных заместителей из плоскости четырехчленного цикла, величины которых определяются в основном электронными эффектами, изменяются мало, а углы поворота фенильных колец, зависящие в основном от стерических факторов, являются существенно иными.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОДНОСВЯЗНЫХ КОВАЛЕНТНЫХ РАДИУСОВ ВАНАДИЯ И НИОБИЯ

Как уже неоднократно отмечалось, атомные радиусы Полинга неприменимы для анализа межатомных расстояний в π -комплексах, поскольку полинговские радиусы атомов и ионов переходных металлов сильно занижены. Поэтому в последнее время рядом авторов были предложены различные способы более точной оценки ковалентных радиусов переходных металлов.

Одним из этих способов является следующий *): из расстояния металл-углерод π -циклопентадиенильного лиганда в полусэндвичевых π -циклопентадиенильных комплексах вычитается радиус

*) M. J. Bennett, R. Mason. *Nature*, 205, 760 (1965).

$(0,77 \text{ \AA}) \text{ sp}^3$ -гибридизованного атома углерода. Мы применили этот способ для нахождения ковалентных радиусов ванадия и ниобия, причем были использованы расстояния металл - углерод π -циклопентадиенильного кольца, усредненные по всем структурно исследованным полусэндвичевым π -циклопентадиенильным комплексам этих металлов.

Для ванадия структурно исследовано три комплекса - $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5) \text{V}(\text{CO})_2(\pi\text{-Ph}_4\text{C}_4)$ (данная работа), $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5) \text{V}(\text{CO})_4$ и $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5) \text{V}(\text{CF}_3\text{COO})_2]_2$ (среднее расстояние $2,27 \text{ \AA}$), для ниобия - четыре комплекса (данная работа; среднее расстояние $2,42 \text{ \AA}$). Вычитая из средних расстояний величину $0,77 \text{ \AA}$, получаем значения односвязных ковалентных радиусов V и Nb $1,50$ и $1,65 \text{ \AA}$, в то время как величины этих радиусов по Полингу равны $1,22$ и $1,34 \text{ \AA}$ соответственно.

Заметное различие полученных радиусов (на $0,15 \text{ \AA}$) элементов-аналогов V и Nb имеет интересные стереохимические следствия и проявляется, в частности, в различии реакций $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5) \text{V}(\text{CO})_4$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5) \text{Nb}(\text{CO})_4$ с дифенилацетиленом. Так, не удастся получить ванадиевых комплексов типа ниобиевых аналогов I или IV из-за сильного возрастания стерического отталкивания между лигандами при уменьшении ковалентного радиуса металла.

Что касается тантала - другого аналога ниобия, то благодаря лантаноидному сжатию радиусы Nb и Ta должны быть близки. В полном соответствии с этим ход реакций $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5) \text{Ta}(\text{CO})_4$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5) \text{Nb}(\text{CO})_4$ с дифенилацетиленом совершенно одинаков, а соответственные π -ацетиленовые комплексы этих металлов оказались изоструктурными.

IV. ХАРАКТЕР КООРДИНАЦИИ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ В ИССЛЕДОВАНЫХ π -АЦЕТИЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ НИОБИЯ

В табл. 7 сопоставлены геометрические параметры координированной тройной связи (ее длина, среднее расстояние от атома Nb до "ацетиленовых" атомов углерода, средний валентный угол при "ацетиленовых" атомах углерода) в четырех исследованных нами π -ацетиленовых комплексах Nb. Здесь же приведены частоты валентных колебаний $\nu_{C\equiv C}$ в этих комплексах.

Таблица 7

Соединение	$C \equiv C$, Å	$Nb-C$, Å	Угол $C \equiv C-C$, °	$\nu_{C\equiv C}$, см ⁻¹
I	1,37	2,26	130	1500
II	1,34	2,23	130	1443
III	1,35	2,19	138	1730
IV	1,26	2,22	141	1780

Общие для всех рассматриваемых комплексов особенности таковы:

1) длина координированной тройной связи заметно превышает стандартную длину свободной тройной связи углерод-углерод ($1,205 \text{ Å}$);

2) валентные углы при "ацетиленовых" атомах углерода сильно отличаются 180° , т.е. ацетиленовые лиганды сильно искажены (оба заместителя отогнуты от атома металла), что свидетельствует о значительном вкладе дативного взаимодействия металл \rightarrow \rightarrow тройная связь;

3) расстояния Nb-C заметно сокращены по сравнению с суммой ($2,39 \overset{0}{\text{Å}}$) односвязных ковалентных радиусов Nb ($1,65 \overset{0}{\text{Å}}$) и углерода в состоянии sp^2 -гибридизации ($0,74 \overset{0}{\text{Å}}$);

4) частота $\nu_{C\equiv C}$ сильно понижена по сравнению с найденной в производных ацетилена $2190-2260 \text{ см}^{-1}$, и это понижение (как и искажение ацетиленовых лигандов) обусловлено в основном дативным взаимодействием.

Интересным представляется соотношение между длиной координированной тройной связи и частотой ее валентного колебания $\nu_{C\equiv C}$. Если бы изменения, которые тройная связь претерпевает при координации, можно было описать как простую регибридизацию "ацетиленовых" атомов углерода с уменьшением s-характера (постепенный переход от sp - к sp^3 -гибридизации), то увеличение длины тройной связи должно было сопровождаться симбатным уменьшением ее частоты. Однако анализ данных табл. 7 не подтверждает такого предположения. Например, в II и III длины "ацетиленовых" связей почти равны, а $\nu_{C\equiv C}$ различаются очень сильно. Напротив, в III и IV длины тройных связей существенно различны, а $\nu_{C\equiv C}$ близки между собой.

Наблюдаемая несимбатная зависимость изменений длины тройной связи и ее частоты может быть объяснена в рамках модели Дьюара-Чатта-Дункансона при следующих предположениях:

1) на уменьшение $\nu_{C\equiv C}$ влияет в основном дативное взаимодействие металл \longrightarrow алкин;

2) на удлинение тройной связи влияют как донорно-акцепторное взаимодействие алкин \longrightarrow металл, так и обратное дативное взаимодействие, однако, влияние первого, по-видимому, сильнее.

У. СТРОЕНИЕ ИССЛЕДОВАННЫХ η -АЦЕТИЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИОБИЯ И МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТРИМЕРИЗАЦИИ АЦЕ- ТИЛЕНОВ

Исследованные комплексы I, III и IV являются продуктами последовательного замещения карбонильных групп в $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Nb}(\text{CO})_4$ на молекулы дифенилацетилена или продукт их конденсации - η -тетрафенилциклобутadiеновый лиганд и содержат одну, две и три молекулы дифенилацетилена соответственно на один атом Nb.

Интересно, что последний комплекс IV разлагается при нагревании с образованием гексафенилбензола - типичного продукта каталитической тримеризации дифенилацетилена, а строение этого комплекса дает основание считать, что гексафенилбензол образуется путем внутримолекулярной конденсации молекулы дифенилацетилена и η -тетрафенилциклобутadiенового лиганда с образованием в качестве промежуточного продукта координационно-электроно-дефицитного комплекса Nb с гексафенилированным дьюаровским бензолом.

Хотя образование гексафенилбензола в результате реакций $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Nb}(\text{CO})_4$ с Ph_2C_2 не является каталитическим процессом, однако, последовательное присоединение молекул дифенилацетилена к атому Nb может служить моделью каталитической тримеризации ацетиленов на соединениях переходных металлов.

VI. В В О Д И

1. Проведено полное рентгеноструктурное исследование пяти впервые синтезированных η -ацетиленовых комплексов переходных металлов V группы - ванадия и ниобия, представляющих продукты замещения карбонильных групп в $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{M}(\text{CO})_4$, где

M = V, Nb, на ацетиленовые молекулы.

2. Структурным исследованием показано, что бис-(η -циклопентадиенил- μ -дифенилацетилен-ниобий-карбонил)

$[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{C}_2)]_2$ (I) димерен и является первым металлоорганическим комплексом со связью Nb-Nb и с двумя мостиковыми η -ацетиленовыми лигандами.

3. Весьма сходное строение установлено для бис-(η -циклопентадиенил- μ -дикарбометоксиацетилен-ниобий-карбонила)

$\{(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})[\mu\text{-(CH}_3\text{OOC)}_2]\}_2$ (II), отличающегося от I заменой фенильных групп при ацетиленовых атомах углерода на карбометоксильные. Рассмотрено влияние электроотрицательности этих заместителей на характер координированной тройной связи и другие особенности строения комплексов I и II.

4. Показано, что в молекуле η -циклопентадиенил-бис-дифенилацетилен-ниобий карбонила $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})(\eta\text{-Ph}_2\text{C}_2)_2$ (III) две молекулы дифенилацетилена координированы независимо как таковые. Это - первый структурно изученный комплекс с независимой координацией двух ацетиленовых лигандов одним атомом переходного металла.

5. Структурным исследованием установлено, что при вхождении в координационную сферу атома Nb еще одной молекулы дифенилацетилена две из них димеризуются с образованием тетрафенилциклобутана, и соответствующий комплекс представляет собой η -циклопентадиенил- η -дифенилацетилен- η -тетрафенилциклобутан-ниобий-карбонил $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})(\eta\text{-Ph}_2\text{C}_2)(\eta\text{-Ph}_4\text{C}_4)$ (IV).

6. С целью выяснения причин различия строения и свойств η -ацетиленовых комплексов металлов-аналогов (ниобия и ванадия) проведено структурное исследование бис-дифенилацетиленового ком-

плекса ванадия. Показано, что в отличие от комплекса ниобия два ацетиленовых лиганда координированы не независимо, а димеризованы, так что изученный комплекс представляет собой η^5 -циклопентадиенил- η^4 -тетрафенилциклобутadiен-ванадий-карбонил ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)V(CO) $_2$ ($\eta^4\text{-Ph}_4\text{C}_4$) (V).

7. Настоящим исследованием объективно установлены структурные формулы всех 5 комплексов, причем для комплекса IV опровергнуто строение, предлагавшееся на основании химических данных.

8. Все изученные комплексы диамагнитны и являются координационно насыщенными, а атомы переходного металла в них имеют t_8 -электронную оболочку инертного газа. При этом тридентатный η^5 -циклопентадиенильный лиганд является донором 5 электронов, монодентатный карбонильный - 2 электронов, бидентатный η^4 -циклобутadiеновый - 4 электронов. Что касается η^5 -ацетиленового лиганда, то в I и II он является бидентатным мостиковым донором 4 электронов, в III - монодентатным донором 3 электронов, в IV - монодентатным донором 2 электронов. В соответствии с этим координационное число атома переходного металла равно 7 в I, II, IV и V и 6 в III.

9. Исходя из среднего расстояния металл-углерод η^5 -циклопентадиенильного лиганда, определены односвязные ковалентные радиусы ванадия и ниобия, равные $t,50$ и $t,65$ Å соответственно.

10. Различие радиусов позволяет объяснить различие строения комплексов этих двух металлов-аналогов. Из-за больших пространственных затруднений между лигандами при меньшем радиусе атома металла невозможно образование V-аналогов биядерных комплексов типа I и II и трис-дифенилацетиленового комплекса типа IV. В то же время близость радиусов Nb и Ta (обусловлен-

ная лантанидным сжатием) приводит к изоструктурности их ацетиленовых комплексов, что показано на примере Та-аналога комплекса III.

11. В биядерных комплексах I и II впервые обнаружена двойная связь $\text{Nb}=\text{Nb}$ длиной $2,74_2$ и $2,73_2$ Å соответственно, т.е. существенно сокращенная против длины ординарной связи $3,31$ Å в $[\alpha\text{-NbI}_4]_n$.

12. Показано, что при координации атомом Nb ацетиленовый лиганд претерпевает существенные изменения, заключающиеся в значительном растяжении координированной тройной связи (до $1,37$ Å в комплексе I), нарушении линейности расположения связей ацетиленовых атомов углерода (валентные углы $130-141^\circ$ вместо 180°) и нарушении планарности лиганда (торсионный угол относительно координированной тройной связи до 44° вместо 0°). В то же время расстояния Nb-ацетиленовый углерод оказываются существенно сокращенными (до $2,19$ Å вместо суммы радиусов $2,39$ Å).

13. Сопоставление с литературными данными по ИК-спектрам показывает, что изменение геометрии ацетиленового лиганда при координации может быть описано в рамках квантово-химической модели Дьюара-Чатта-Дункансона в предположении, что длина координированной тройной связи определяется в основном донорно-акцепторным взаимодействием лиганд \rightarrow металла, а углы при ацетиленовых атомах углерода и частота тройной связи - дативным взаимодействием металл \rightarrow лиганд.

14. Рассмотрены внутримолекулярные невалентные (стерические) взаимодействия и показано их большое влияние на геометрию молекул исследованных комплексов.

15. Полученные структурные результаты позволили впервые предложить конкретную модель каталитической тримеризации ацетиленов по циклобутадиеновому механизму - конденсацию циклобутадиенового и ацетиленового лигандов в координационной сфере атома металла с промежуточным образованием дьваровского бензола.

Отдельные части этой работы были доложены на симпозиуме по превращениям лигандов при комплексообразовании (Ленинград, декабрь 1968 г.) и на IV международной конференции по металлорганической химии (Англия, Бристоль, август 1969 г.).

Основные результаты настоящего исследования опубликованы в статьях:

1. А.И.Гусев, В.Т.Стручков. Кристаллическая и молекулярная структура η -комплексов переходных металлов V группы с ацетиленовыми лигандами. Часть I. Бис-(η -циклопентадиенил-ниобий-толан-карбонил) $[(\eta-C_5H_5)Nb(CO)(Ph_2C_2)]_2$. Ж.структ. химии, **10**, 107 (1969).
2. А.И.Гусев, В.Т.Стручков. Кристаллическая и молекулярная структура η -комплексов переходных металлов V группы с ацетиленовыми лигандами. Часть II. η -Циклопентадиенил-ниобий-дитолан-карбонил $(\eta-C_5H_5)Nb(CO)(Ph_2C_2)_2$. Ж.структ. химии, **10**, 294 (1969).
3. А.И.Гусев, В.Т.Стручков. Кристаллическая и молекулярная структура η -комплексов переходных металлов V группы с ацетиленовыми лигандами. Часть III. η -Циклопентадиенил-ниобий-толан-карбонил- η -тетрафенилциклобутадиен $(\eta-C_5H_5)Nb(CO)(Ph_2C_2)(\eta-Ph_4C_4)$. Ж.структ.химии, **10**, 515 (1969).

4. А.И.Гусев, Г.Г.Александров, Ю.Т.Стручков. Кристаллическая и молекулярная структура η -циклопентадиенил- η -тетрафенилциклобутadiен-ванадий-дикарбонила $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_2(\eta\text{-Ph}_4\text{C}_4)$. Ж.структ. химии, 10, 655 (1969).
5. А.И.Гусев, Н.И.Кириллова, Ю.Т.Стручков. Кристаллическая и молекулярная структура η -комплексов переходных металлов V группы с ацетиленовыми лигандами. Часть IV. Бис- $(\eta\text{-циклопентадиенил-ниобий-дикарбометоксиацетилен-карбонил}) [(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OOC})_2]_2$. Ж.структ.химии, 11, 68 (1970).
6. A.N.Nesmeyanov, A.I.Gusev, A.A.Pasynskii, K.N.Anisimov, N.E.Kolobova, Yu.T.Struchkov. Chem. Commun., 1365 (1968) Crystal Structure of Dicarbonylbiscyclopentadienylbis- μ -diphenylacetylenediniobium.
7. A.N.Nesmeyanov, A.I.Gusev, A.A.Pasynskii, K.N.Anisimov, N.E.Kolobova, Yu.T.Struchkov. Crystal Structure of Carbonylbis-diphenylacetylene- η -cyclopentadienylniobium. Chem. Commun., 277 (1969).
8. A.N.Nesmeyanov, A.I.Gusev, A.A.Pasynskii, K.N.Anisimov, N.E.Kolobova, Yu.T.Struchkov. Crystal Structure of η -Cyclopentadienyl- η -tetraphenylcyclobutadiene- η -diphenylacetyleneniobium Carbonyl. Chem. Commun., 739 (1969).