

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
имени Н.С.Курнакова

---

На правах рукописи

ВОЛКОВ ОЛЕГ ГАВРИЛОВИЧ

УДК 546.763 - 386

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПРОИЗВОДНЫХ НИОБОЦЕНА, СОДЕРЖАЩИХ ПРЯМЫЕ СВЯЗИ  
НИОБИЙ - ОЛОВО И НИОБИЙ - ИНДИЙ

( 02.00.01 - неорганическая химия )

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 1983 г.

*Губколову Анастасию  
и доктору Даволовину  
Александрову  
за докторскую диссертацию  
сезонной работы*

Работа выполнена в Ордене Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Академии наук СССР.

Научный руководитель: доктор химических наук  
А.А. Пасынский

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор Р.Н. Щелоков  
доктор химических наук  
Б.М. Булычев

Ведущее предприятие: Физико-химический институт  
Академии наук УССР

Защита диссертации состоится " 18 " *сентябрь* 1934 г.  
в 10 час. на заседании Специализированного совета по присуж-  
дению ученой степени кандидата наук К 002.37.01 в Ордене Ленина  
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
АН СССР по адресу: П7071, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической  
литературы АН СССР.

Автореферат разослан " 19 " *декабрь* 1933 г.

Ученый секретарь  
Специализированного совета,  
кандидат химических наук *И.Ф. Аленикова* И.Ф. Аленикова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Исследование комплексов с гетероядерными связями металл-металл интересно как с точки зрения выяснения особенностей таких связей по сравнению с обычными связями металл-лиганд, так и с точки зрения использования этих соединений в качестве моделей сверхпроводящих материалов состава  $Nb_3Sn$  и  $Nb_3In$ . Известно, что системы  $Nb_3M$  имеют наивысшие известные температуры перехода в сверхпроводящее состояние ( $\sim 20$  K), что открывает возможность использовать жидкий водород вместо дорогого жидкого гелия в качестве охлаждающей системы. Однако характеристики материалов, реально получаемых традиционными методами (сплавлением металлов или разложением смесей хлоридов металлов) существенно ухудшены из-за плохой гомогенности, связанной с разделением металлических фаз.

Принципиально иной подход к обеспечению гомогенности систем состава  $Nb_3Sn$  и  $Nb_3In$  заключается в предварительном получении кластерных комплексов с металлоостовом  $Nb_3Sn$  или  $Nb_3In$ , где неперегородный металл окружен прочно связанными с ним атомами ниобия. При термораспаде такого комплекса можно ожидать отщепления органических группировок и сохранения металлоостова. В итоге, олово или индий не будут выделяться в отдельную фазу и сверхпроводящие свойства, вероятно, улучшатся.

Хотя перспективность такого подхода достаточно ясна, он пока остается почти неизученным и на данном этапе проблемой является даже само получение устойчивых ковалентных связей  $Nb-Sn$  и  $Nb-In$ . Поэтому изучение возможностей синтеза комплексов, содержащих связи  $Nb-Sn$  и  $Nb-In$ , представляется весьма актуальным.

Цель работ. Разработка методов синтеза и изучение физико-химических характеристик производных дициклопентаденилениобия (ниобцена), содержащих прямые связи  $Nb-Sn$  и  $Nb-In$ . Исследование зависимости физических параметров этих связей от лигандного окружения атомов металлов.

Научная новизна. 1. Получено в виде монокристаллов I7 ранее неизвестных гетероядерных комплексов на основе ниобцена, содержащих впервые наблюдаемые связи  $Nb-Sn$  и  $Nb-In$ , а также металлоцепи  $Nb-Sn-M$ , где  $M = Fe, Mn, Re, Co$ .

2. Установлено, что связи  $Nb-Sn$  не расщепляются при действии  $HCl$ , в отличие от связей  $Sn-Ph$ .



3. Обнаружено систематическое укорочение связей Nb - Sn , а также Nb - In по сравнению с суммой ковалентных радиусов Nb и Sn (или In ) при одновременном удлинении связей Sn - X ( X = Cl , Ph , Et или Co(CO)<sub>4</sub> ) или связей In - Cl .

Практическая значимость работы. Комплексы с прочными связями Nb - Sn и Nb - In в различном соотношении элементов важны, как модели сверхпроводящих составов типа Nb<sub>3</sub>M . Полученные в работе данные о частичном двое связывании Nb - M были использованы в курсах лекций, прочитанных на Всесоюзной металлоорганической школе и в Северо-Осетинском Госуниверситете.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на Московском металлоорганическом коллоквиуме (1983 г.), I Всесоюзной конференции по химии кластерных соединений (Новосибирск, 1983 г.), VIII Всесоюзном совещании по физическим и математическим методам в координационной химии (Киев, 1983 г.), конкурсе научных работ ИОНХ АН СССР (1983 г.). Работа отмечена I премией на молодежном конкурсе ИОНХ АН СССР в 1982 году.

Публикации. По результатам исследований опубликованы 3 научные работы в виде статей и тезисов доклада.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы 105 наименований, общий объем 72 стр., в том числе 9 рис. и 4 табл.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы. Глава I содержит обзор литературных данных по синтезу, строению и физико-химическим свойствам гетероядерных комплексов с прямой связью олово - переходный металл и литературные данные о взаимосвязи электронного строения и геометрии производных ниобцена.

### I. Характеристика исходных комплексов ниобия.

Удобным исходным комплексом для получения производных ниобцена является ниобценборгидрид (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NbBH<sub>4</sub> , который можно представить как аддукт Льюисового основания (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NbH с электроноакцепторной молекулой BH<sub>3</sub> . Последняя легко связывается сильными основаниями типа триэтиламина, высвобождая (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NbH , который, вероятно, имеет строение димера с двумя гидридными мостиками. В присутствии CO образуется известный комплекс (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Nb(CO)H (I),



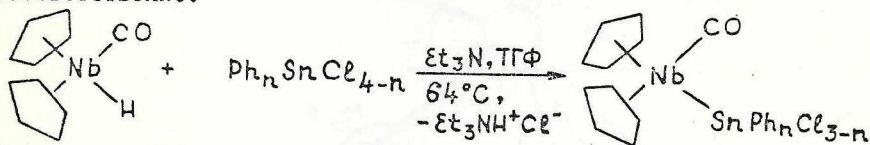
охарактеризованный уточненными данными рентгеноструктурного анализа<sup>\*)</sup>. Его геометрия, послужившая реперной точкой для сопоставления со структурами гетероядерных комплексов, приведена на рис. 1. По аналогичной схеме образуется ранее неизвестный комплекс  $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$  (Ia) ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) :



Обработка I хлороформом или обработка раствора I в ТГФ бутиллитием в гептане и раствором  $\text{GaCl}_3$  в толуоле в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  (см. ниже) приводит к образованию известного комплекса  $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\text{Cl}$  (VII). В данной работе он впервые выделен в виде монокристаллов, охарактеризованных данными рентгеноструктурного анализа (рис. 2). Очень малые структурные изменения фрагмента  $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})$  при замене гидридного атома на атом хлора указывают на близость электронных состояний Nb в этих соединениях (Nb(III), электронная конфигурация  $d^2$ ). Тем не менее, введение атома Cl, более крупного, чем H, приводит к увеличению двугранного угла между кольцами от 38 до 44,4°. Кроме того, в ИК-спектре VII полоса  $\nu_{\text{CO}}$  смещается к 1912  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению с 1890  $\text{cm}^{-1}$  для I.

## 2. Синтез и характеристика комплексов с изолированной связью Nb-Sn.

Нами установлено, что ковалентная связь Nb-H в I достаточно лабильна и взаимодействие I с эквимольным количеством  $\text{Ph}_n\text{SnCl}_{4-n}$  ( $n = 3 \div 0$ ) в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  приводит к отщеплению HCl и образованию прямой связи Nb-Sn в новых комплексах  $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\text{SnPh}_3$  (II),  $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\text{SnPh}_2\text{Cl}$  (III),  $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\text{SnPhCl}_2$  (IV),  $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\text{SnCl}_3$  (V), соответственно:



\*) Рентгеноструктурные исследования проведены в лаборатории кристаллохимии ИОНХ АН СССР А.С.Анцышкиной, Л.М.Дикаревой, В.Н.Остриковой под руководством чл.-корр. АН СССР М.А.Порай-Кошица, в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИНЭОС АН СССР И.Л.Еременко и Р.Г.Герром под руководством проф. Ю.Т.Стручкова, а также Г.Г.Александровым (Институт антибиотиков) и Ю.В.Скрипкиным (ИОНХ АН СССР).

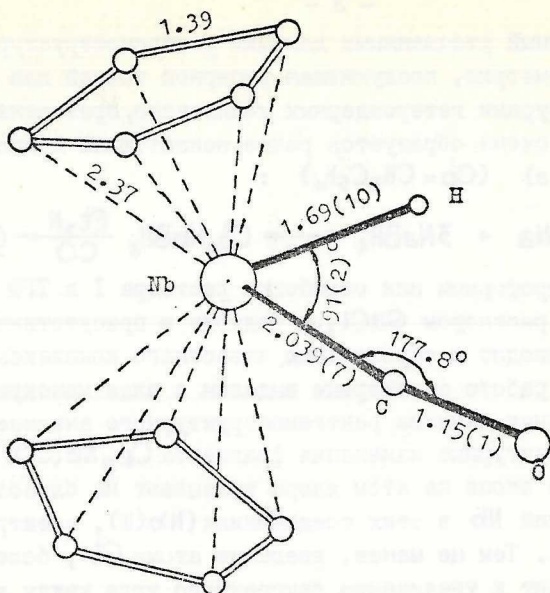


Рис. 1. Молекулярная структура  $(C_5H_5)_2Nb(CO)H$

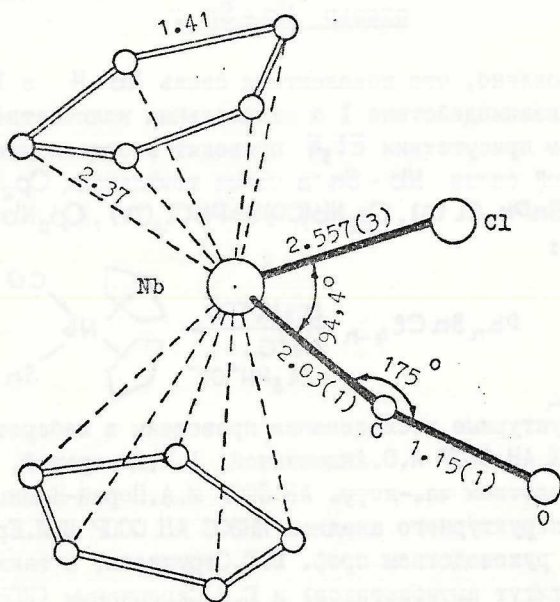


Рис. 2. Молекулярная структура  $(C_5H_5)_2Nb(CO)Cl$



По аналогичной реакции I с  $Et_2SnCl_2$  получен  $Cp_2Nb(CO)SnEt_2Cl(VI)$ .  
 II - VI - кристаллические вещества, свойства которых приведены в табл. I.

Таблица I. Свойства комплексов с прямой связью Nb - Sn.

№ № п/п	Комплекс	Цвет	$T^{\circ}$ разл.	$\nu CO$ ( $cm^{-1}$ )	$\delta C_5H_5$ (м.д.)	$J_{H-117/119}Sn$ (Гц)	$\delta C_6H_5$ (м.д.)
II.	$Cp_2Nb(CO)SnPh_3$	вишнево-красный	229-232	1890	5,08	8,8	7,22
III.	$Cp_2Nb(CO)SnPh_2Cl$	красно-оранж.	177-180	1920	5,29	11,0	7,28
IV.	$Cp_2Nb(CO)SnPhCl_2$	оранж.-красный	168-171	1929	5,50	14,5	7,41
V.	$Cp_2Nb(CO)SnCl_3$	оранж.	106-109	1940	5,64	19,0	--
VI.	$Cp_2Nb(CO)SnEt_2Cl$	красно-оранж.	109-112	1910	5,26	10,0	--
VIII.	$(CH_3C_5H_4)_2Nb(CO)SnCl_3$	красно-оранж.	127-130	1928	5,49 <sup>кж</sup>	--	--

к) - в  $d^7$ -ДМФА

кж) - центр мультиплета

/ ПМР-спектры изучены С.Г.Сахаровым в лаборатории чл.-корр.Ю.А.Буслаева/

Комплексы II - VI нерастворимы в насыщенных углеводородах, слабо растворимы в бензоле и хорошо в ДМФА и ТГФ. Исключением является V, плохая растворимость которого даже в ТГФ затрудняет получение его монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа.

Поэтому для повышения растворимости комплекса был синтезирован метилциклопентадиенильный аналог VIII из Ia и  $SnCl_4$  в присутствии  $Et_3N$ :



Свойства VIII, который хорошо растворим в ТГФ и толуоле, приведены в табл. I. Строение II и VIII было установлено рентгеноструктурным анализом, что впервые позволило объективно охарактеризовать изолированные связи Nb - Sn и оценить влияние лигандов.

Трифенилстаннильный комплекс II (рис. 3) представляет собой клинообразный сэндвич с углом между плоскостями колец  $38,93^{\circ}$ . Расстояния Nb -  $C_5H_5$  (2,34(5)А) обычны для подобных производных ниобена. В координационной сфере атома Nb также находятся концевая карбонильная группа и атом Sn, имеющий искаженное тетраэдрическое окружение за счет трех фенильных групп и атома Nb. Расстояние Sn -  $C_6H_5$ (средн.) 2,18 А, углы  $C_{Ph}-Sn-C_{Ph} = 101,7 -$

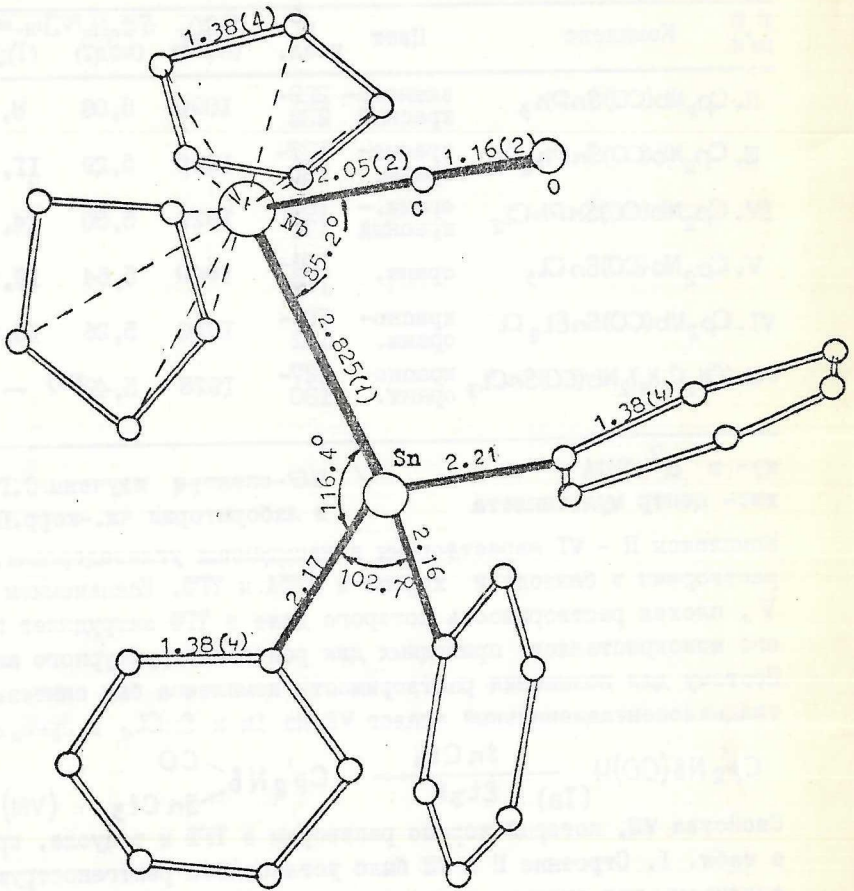


Рис. 3. Молекулярная структура  $(C_5H_5)_2Nb(CO)Sn(C_6H_5)_3$

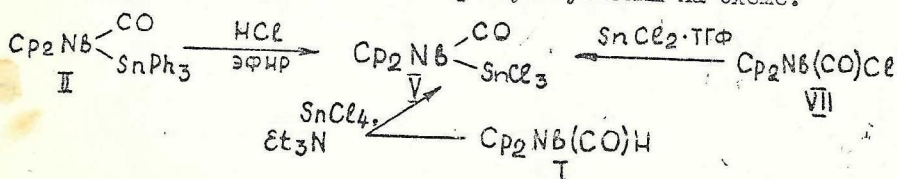


103,7°, угол Sn - Nb - CCo равен 85,2°. Обращает на себя внимание заметная укороченность связи Nb - Sn (2,828(1)Å) по сравнению с суммой ковалентных радиусов атомов Nb и Sn (1,66 + 1,40 = 3,06 Å). Еще более сильное укорочение этой связи (до 2,764(1)Å) наблюдается в структуре трихлорстанильного комплекса VIII (рис. 4). Одновременно произошло увеличение расстояний Nb - C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (до 2,40 Å), а также угла между плоскостями колец (до 42,2°) и угла Sn - Nb - CCo (до 88,8°). Также искажился полиэдр у атома Sn, приближаясь к тригональной пирамиде (углы Nb Sn Cl и Cl Sn Cl, в среднем, равны 121° и 96°, соответственно). Наконец, отметим заметное удлинение связей Sn - Cl (2,336(3), 2,391(2) и 2,400(3)Å) по сравнению с 2,31 Å для SnCl<sub>4</sub>. При этом молекула VIII, как и молекула II, не является стерически напряженной.

Можно полагать, что причиной укороченности связей Nb - Sn в II и VIII является частичная двоевязанность за счет дополнительного взаимодействия неподеленной электронной пары у атома Nb(III) с низколежащими вакантными орбиталями атома олова, которые являются разрыхляющими по отношению к орбиталям других связей Sn - X, приводя, например, к удлинению связей Sn - Cl. Аналогичный эффект недавно наблюдали Бульчев и др. (МГУ) в комплексе Cr<sub>2</sub>Mo<sup>-H</sup>-SnCl<sub>3</sub> (Mo - Sn 2,652 Å, Sn - Cl 2,33 Å).

Наличие прямых связей Nb - Sn проявляется также в ПМР-спектрах II - VI в виде спутанных сигналов при синглете от циклопентанильных протонов (табл. I) из-за взаимодействия H<sup>I</sup><sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub></sub> - Sn<sup>II7/II9</sup>. При этом величина  $\delta$  в ряду II - V растет симбатно увеличению числа атомов Cl при атоме олова, что означает увеличение  $\delta$ -электронной плотности на связи Nb - Sn. Одновременно увеличиваются значения  $\nu_{CO}$  в ИК-спектрах и  $\delta_{C_5H_5}$  в ПМР-спектрах в соответствии с оттягиванием электронной плотности от Nb к Sn.

Связь Nb - Sn в II оказывается устойчивой к действию HCl, поэтому при взаимодействии II в ТГФ с эфирным раствором HCl расщепляются только связи Sn - CPh<sub>3</sub> и образуется комплекс Cr<sub>2</sub>Nb(CO)SnCl<sub>3</sub> (V) (этот встречный синтез доказывает его строение). Третьим путем синтеза V является реакция внедрения SnCl<sub>2</sub> по связи Sn - Cl в вышеописанном комплексе VII. Все три пути указаны на схеме:







По-видимому, все эти реакции начинаются с нуклеофильной атаки атома олова (по типу  $S_N 2$ ) — гидридным атомом связи Nb-H в реакции I с  $SnCl_4$ , атомом хлора связи Nb-Cl в реакции VII с  $SnCl_2 \cdot TГФ$  или атомом хлора в HCl в случае реакции II с HCl в эфире. Далее, соответственно, отщепляется HCl (связываемый с  $Et_3N$ ); идет перегруппировка с переходом атома Cl от Nb к Sn; атакует протон карбанионный атом C в фенильной группе, поскольку неподеленная электронная пара на Nb(III) использована в дополнительном связывании  $Nb \xrightarrow{SnPh_3}$  (одновременно увеличивается нуклеофильность карбаниона в связи Sn -  $C_{Ph}$ ).

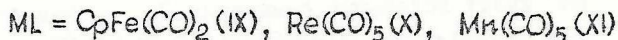
### 3. Синтез и характеристика комплексов, содержащих гетерометаллоцепь Nb-Sn-M.

Обнаружение зависимости длины связи Nb-Sn от природы заместителей (Ph, Et, Cl) при атоме Sn поставило вопрос о том, каким будет влияние металлкарбонильного заместителя. Кроме того, построение гетерометаллоцепей интересно с точки зрения катализа и получения смешанно-металлических порошков и покрытий.

Можно было представить три типа синтеза таких комплексов:

1. Использование в качестве оловосодержащего реагента комплексов  $MSnCl_3$  для реакций  $Cp_2Nb(CO)H$ .
2. Внедрение молекулы  $SnCl_2$  по связи Nb-M в гетеробиядерных комплексах  $Cp_2(CO)Nb-ML$ .
3. Замещение атома хлора в  $Cp_2Nb(CO)SnR_2Cl$  на карбонилметалланный анион.

Первый способ аналогичен вышеописанным реакциям  $Cp_2Nb(CO)H$  с  $R_nSnCl_{4-n}$  в присутствии  $Et_3N$ . В данном случае при  $n = 1$ , а  $R = ML = CpFe(CO)_2$ ,  $Re(CO)_5$  и  $Mn(CO)_5$  реакции идут по схеме:



Комплексы IX - XI - красно-оранжевые кристаллические вещества, которые умеренно устойчивы на воздухе в твердом виде, но быстро окисляются в растворах в TГФ и ДМФА, очень слабо растворимы в ароматических и нерастворимы в насыщенных углеводородах. Комплексы охарактеризованы данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектров (табл. 2).

Таблица 2. Свойства комплексов, содержащих гетерометаллоцепь Nb-Sn-M.

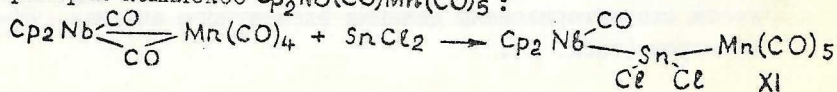
№ № п/п	Комплекс	Цвет	$\nu_{CO}$ (см <sup>-1</sup> ) в $Cp_2Nb(CO)$	$\nu_{CO}$ (см <sup>-1</sup> ) в ML	$\delta_{C_5H_5}$ (м.д.) <sup>ж)</sup>	$J_{H-Sn}$ (Гц)
IX.	$Cp_2(CO)Nb-SnCl_2-Fe(CO)_2Cp$	красный	1920	1950, 1978	(NB) 5,50 (F) 5,08	14,20 6,8
X.	$Cp_2(CO)Nb-SnCl_2-Re(CO)_5$	красно-оранж.	1914	1969-2030, 2100	5,50	14,0
XI.	$Cp_2(CO)Nb-SnCl_2-Mn(CO)_5$	красно-оранж.	1934	1963, 1980, 2015, 2081	5,56	15,0
XII.	$Cp_2(CO)Nb-SnCl_2-Co(CO)_4$	вишнев.	1926	1931, 1955, 2043	5,62	18,8
XIII.	$Cp_2(CO)Nb-SnPh_2-Co(CO)_4$	красно-оранж.	1916	1969, 2008, 2070	5,34 7,44	10,7

ж) в  $d^7$ -ДМФА

жж) центр мультиплета от протонов  $C_6H_5$ .

Для IX две полосы равной интенсивности при 1950 и 1978 см<sup>-1</sup> в карбонильной области ИК-спектра отнесены к  $\nu_{CO}$  фрагмента  $CpFe(CO)_2$ . Он соединен с атомом олова прямой связью Fe-Sn, что приводит к появлению сателлитов при синглетном сигнале ( $\delta$  5,08 м.д., интенсивность 5) от протонов  $C_5H_5Fe$  ( $J_{HI-Sn}$  117/119 6,8 Гц). С другой стороны с атомом олова соединен фрагмент  $Cp_2Nb(CO)$  ( $\nu_{CO}$  1920 см<sup>-1</sup>) связью Nb-Sn, проявляющейся сателлитными сигналами ( $J_{HI-Sn}$  117/119 14,20 Гц) при синглете от протонов групп  $(C_5H_5)_2Nb$  ( $\delta$  5,50 м.д., интенсивность 10). Интересно отметить, что значения  $J_{HI-Sn}$  117/119,  $\delta_{C_5H_5}$  и  $\nu_{CO}$  весьма близки к наблюдаемым для  $Cp_2Nb(CO)SnCl_2Ph$  (IV) (табл. I) - 14,5 Гц, 5,50 м.д. и 1929 см<sup>-1</sup>, соответственно. Таким образом, суммарный эффект фрагмента  $CpFe(CO)_2$  в этом комплексе близок к электронным эффектам от группы  $C_5H_5$ . Аналогичным эффектом обладает группа  $Re(CO)_5$  в X (соответствующие величины равны 14,0 Гц, 5,50 м.д., 1914 см<sup>-1</sup>), которая по данным ИКС имеет локальную симметрию  $C_{4v}$  и, как обычно, более основна, чем группировка  $Mn(CO)_5$  (15,0 Гц, 5,56 м.д. и 1934 см<sup>-1</sup>, соответственно) в аналогичном комплексе XI.

Комплекс XI был также получен встречным синтезом по реакции внедрения  $SnCl_2$  по связи Nb-Mn в ранее изученном в нашей лаборатории комплексе  $Cp_2Nb(CO)Mn(CO)_5$ :









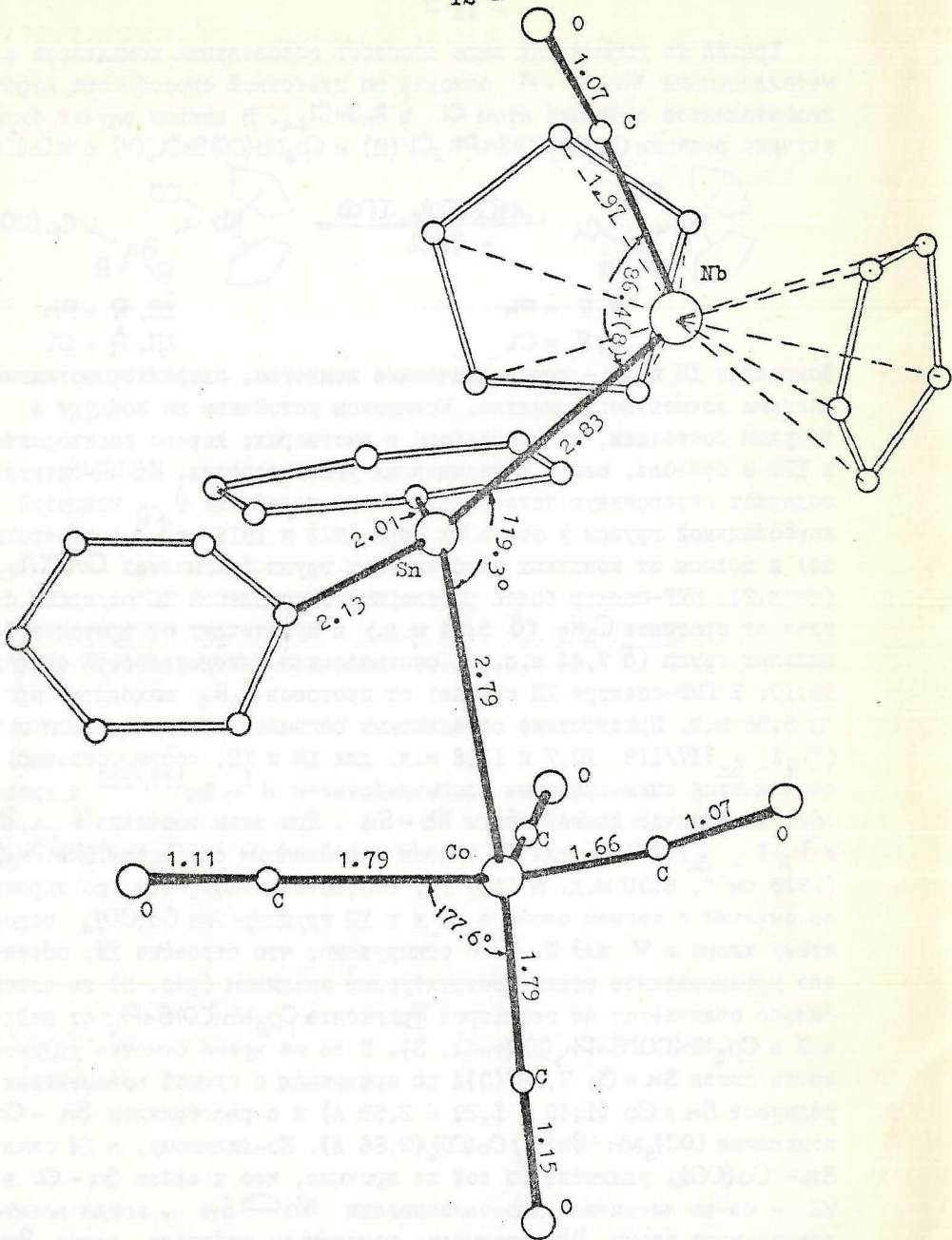


Рис. 5. Молекулярная структура  $(C_5H_5)_2Nb(CO)Sn(C_6H_5)Co(CO)_4$

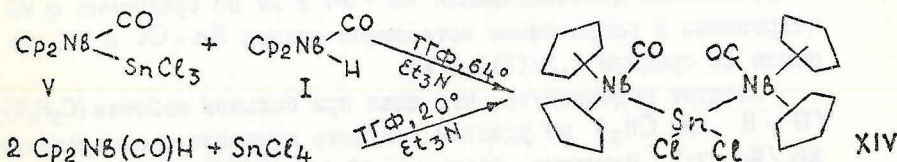
ношению к связи Sn-Co. Вероятно, такое дополнительное связывание малосуществимо в случае известного комплекса с металлоцепью Ni-Sn-Co, где у атомов кобальта и марганца имеются несколько электроноакцепторных групп CO. Поэтому связи Sn-Ni и Sn-Co близки к сумме ковалентных радиусов.

Таблица 3. Сопоставление геометрических характеристик комплексов  $\text{Cr}_2(\text{CO})\text{NbSnPh}_2\text{X}$  (II, X = Ph; III, X =  $\text{Co}(\text{CO})_4$ ).

Параметр	II	III	Параметр	II	III
Nb-Sn, Å	2,825(2)	2,832(2)	Nb-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , Å	2,34(5) <sub>ср</sub>	2,29(5)
Sn-C <sub>Ph</sub> , Å	2,18 <sub>ср</sub>	2,01 2,13	Nb-C <sub>CO</sub> , Å	2,05(2)	1,97
C <sub>Ph</sub> SnC <sub>Ph</sub> , °	102,7 <sub>ср</sub>	97,0(6)	C-O <sub>CO</sub> , Å	1,16(2)	1,07
NbSnC <sub>Ph</sub> , °	116 <sub>ср</sub>	112,0(4) 122,1(5)			

4. Синтез и характеристика комплексов, содержащих металлоцепь Nb-Sn-Nb.

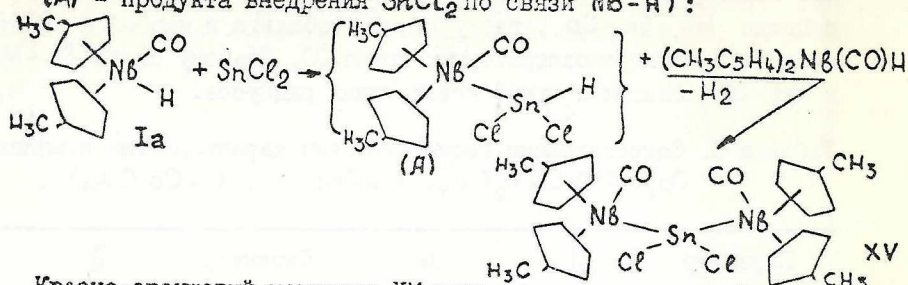
Задача получения комплексов, содержащих два ниобоценовых фрагмента, связанных с атомом олова, представлялась интересной как с точки зрения приближения к соотношению Nb/Sn 3:1, так и с точки зрения выяснения характера связей Nb-Sn в цепи Nb-Sn-Nb. Синтез был проведен по схеме ступенчатого наращивания металлоцепи (реакцию можно провести без предварительного выделения V):



XIV труднорастворим в ТГФ и выпадает в виде золотисто-коричневых кристаллов, которые диамагнитны и охарактеризованы элементарным анализом и ИК-спектром, содержащим характеристичные полосы  $\nu$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> и одну интенсивную полосу валентных колебаний концевых CO в области 1900 см<sup>-1</sup>. Из-за плохой растворимости XI не удастся определить молекулярный вес и вырастить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Поэтому мы синтезировали более растворимый аналог  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})]_2\text{SnCl}_2$  (XV) реакцией  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}]$  (Ia) с  $\text{SnCl}_2$  в



соотношении 2:1 (вероятно, с промежуточным образованием комплекса (A) - продукта внедрения  $\text{SnCl}_2$  по связи Nb-H):



Красно-оранжевый комплекс XV выпадает из реакционной смеси (выход 16%) и перекристаллизацией из смеси ТФБ-бензол (1:1) получены кристаллы, изученные методом РСА. Геометрия молекулы, важнейшие расстояния и углы представлены на рис. 6. Молекула XV содержит металлосеть Nb-Sn-Nb, в которой связи Nb-Sn (2,840(2)Å) заметно укорочены по сравнению с суммой ковалентных радиусов Nb и Sn (3,06 Å). Эти расстояния близки к 2,825(2)Å для связи Nb-Sn в  $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{SnPh}_3$  (II) и несколько превышают длину связи Nb-Sn 2,764(9)Å в  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Nb}(\text{CO})\text{SnCl}_3$  (VIII). С другой стороны угол Nb-Sn-Nb 140,69(5)° превышает 109° (для тетраэдрического угла), а связи Sn-Cl 2,518(6)Å сильно удлинены по сравнению с 2,31 Å для  $\text{SnCl}_4$ . Вероятно, как и в комплексах II-V, содержащих только одну связь Nb-Sn, это определяется частичным двоевязыванием Nb-Sn за счет неподеленной электронной пары у Nb(III) (электронная конфигурация  $d^2$ ) и вакантной орбитали атома Sn, являющейся разрыхляющей по отношению к связям Sn-Cl. Очевидно, связывание Sn не с одним, а с двумя атомами Nb должно приводить к отмеченному выше уменьшению двоевязывания Nb-Sn в XV по сравнению с VIII и одновременно к разрыхлению оставшихся связей Sn-Cl в XV по сравнению со средним 2,38(3)Å в VIII.

Следует подчеркнуть, что даже при большом избытке  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$  (R = H или  $\text{CH}_3$ ) не удастся получить комплекс с соотношением Nb/Sn 3:1. Возможно, фрагменты  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Nb}(\text{CO})$  слишком громоздки, чтобы можно было три таких группировки разместить вокруг тетраэдрического атома олова.

Поэтому мы изучили возможности образования связей между атомом олова и бескарбонильной ниобоценовой группировкой. Для этого мы ввели в реакцию с одним молем  $\text{Et}_2\text{SnCl}_2$  два моля промежуточного комплекса (B), который образуется в результате последовательной обработки  $\text{Cr}_2\text{NbBH}_4$  в ТФБ триэтиламин и гептановым раствором  $\text{BuLi}$ :



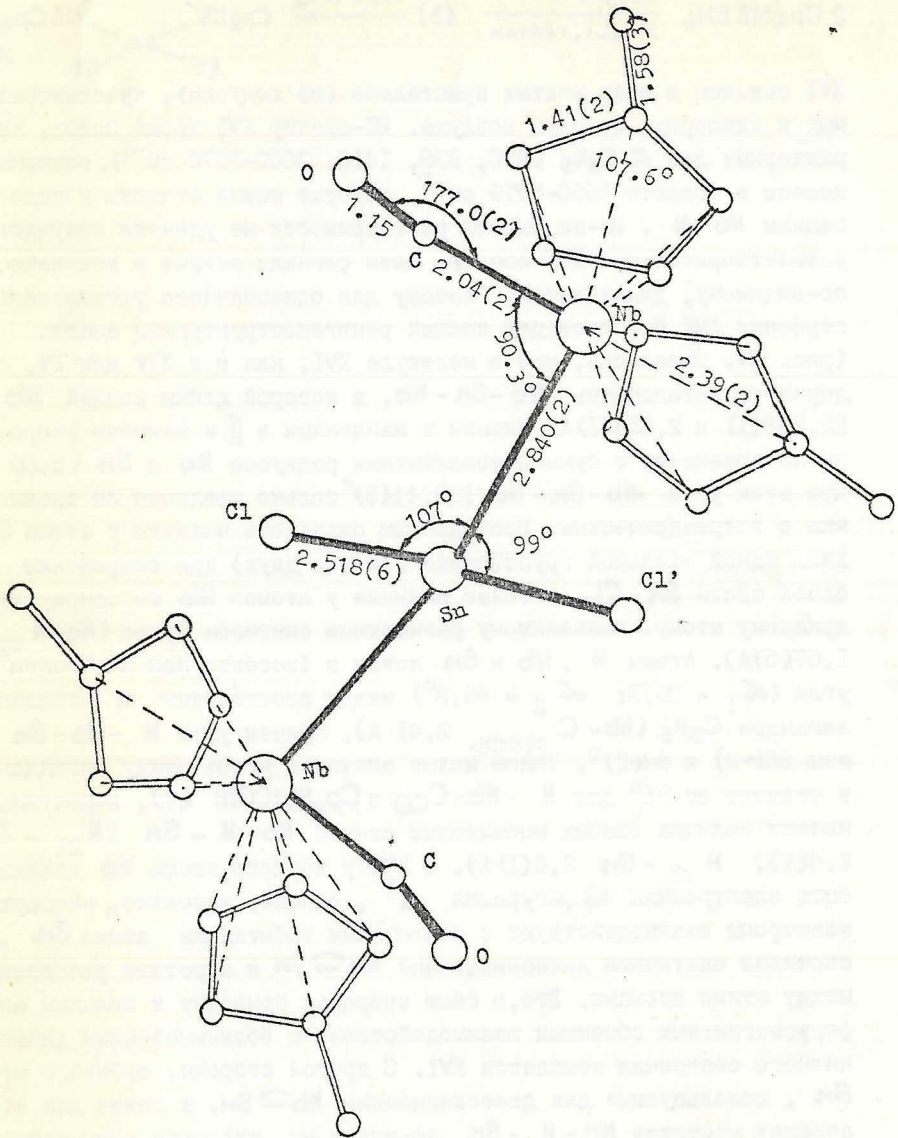
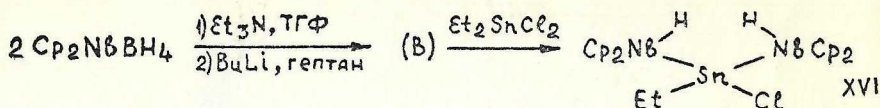


Рис. 6. Молекулярная структура  $[(CH_3C_5H_4)_2Nb(CO)]_2SnCl_2$

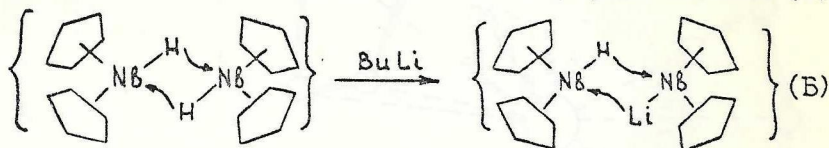
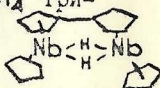


XVI выделен в виде желтых кристаллов (из толуола), чувствительных к кислороду и влаге воздуха. ИК-спектр XVI кроме полос, характерных для  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  (800, 998, 1418, 3050-3070  $\text{cm}^{-1}$ ), содержит полосы в области 1650-1719  $\text{cm}^{-1}$ , которые можно отнести к колебаниям Nb-H. Из-за плохой растворимости не удается получить удовлетворительный ПМР-спектр, хотя сигналы острые и комплекс, по-видимому, диамагнитен. Поэтому для однозначного установления строения XVI был проведен полный рентгеноструктурный анализ (рис. 7). Оказалось, что в молекуле XVI, как и в XIV или XV, содержится металлоцепь Nb-Sn-Nb, в которой длины связей Nb-Sn (2,868(I) и 2,856(I)A) близки к найденным в II и заметно укорочены по сравнению с суммой ковалентных радиусов Nb и Sn (3,06 A). При этом угол Nb-Sn-Nb 129,44(5) $^\circ$  сильно увеличен по сравнению с тетраэдрическим. Неожиданным оказалось наличие у атома Sn лишь одной этильной группировки (вместо двух) при сохранении одной связи Sn-Cl, а также наличие у атомов Nb по одному гидридному атому, выявленному разностным синтезом Фурье (Nb-H средн. 1,67(5)A). Атомы H, Nb и Sn лежат в биссекторной плоскости угла ( $\alpha_1 = 39,3$ ;  $\alpha_2 = 40,3^\circ$ ) между плоскостями  $\pi$ -связанных лигандов  $\text{C}_5\text{H}_5$  (Nb-C средн. 2,41 A), причем углы H-Nb-Sn равны 58(2) и 64(2) $^\circ$ . Такие малые значения углов между лигандами, в отличие от 91 $^\circ$  для H-Nb-CO в  $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$  (I), вероятно, означают наличие слабых мостиковых связей Nb-H-Sn (H<sub>21</sub>-Sn 2,4(I), H<sub>22</sub>-Sn 2,6(I)A). В XVI у каждого атома Nb должна быть электронная конфигурация  $d^1$ , однако, вероятно, неспаренные электроны взаимодействуют с вакантными орбиталями атома Sn, обеспечивая частичное двое связывание  $\text{Nb} \rightleftharpoons \text{Sn}$  и короткие расстояния между этими атомами. Это, в свою очередь, приводит к сильным антиферромагнитным обменным взаимодействиям с возникновением диамагнитного состояния комплекса XVI. С другой стороны, орбитали атома Sn, используемые для двое связывания  $\text{Nb} \rightleftharpoons \text{Sn}$ , а также для образования мостиков Nb-H-Sn, по-видимому, являются разрыхляющими относительно связей Sn-Cl и Sn-Et, которые, в результате, сильно удлиняются (до 2,600(4)A для Sn-Cl и до 2,25(2)A для Sn-C). Неожиданное отщепление этильной группы от Sn и наличие связей Nb-H ставит вопрос о характере промежуточных комплексов, в част-





ности, комплекса (Б). Не исключено, что диамагнитный ниобобенгидрид, первоначально образующийся при обработке  $\text{Cp}_2\text{NbBH}_4$  триэтиламино имеет димерное строение с двумя мостиковыми гидридными атомами, по аналогии с недавно полученным (Леменовский Д.А., МГУ). Вероятно, лишь один гидридный атом замещается на атом лития при действии  $\text{BuLi}$ , давая комплекс (Б):



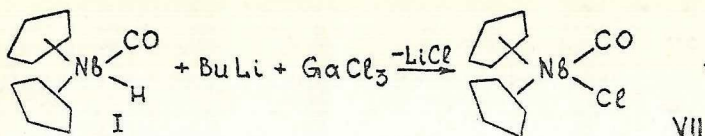
В дальнейшей реакции Б с  $\text{Et}_2\text{SnCl}_2$  атом  $\text{Li}$  замещается на фрагмент  $\text{Et}_2\text{SnCl}$  и после  $\beta$ -элиминирования молекулы этилена из одной этильной группы соседний атом ниобия внедряется по связи  $\text{Sn}-\text{H}$  с конечным образованием комплекса XVI.

### 5. Реакции производных ниобобена с треххлористым галлием.

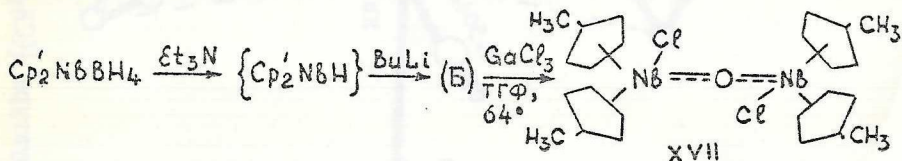
Несмотря на большую прочность связей  $\text{Nb}-\text{Sn}$  (как изолированных, так и металлоцепей  $\text{Nb}-\text{Sn}-\text{Nb}$ ), все попытки получить производные ниобобена с соотношением  $\text{Nb}/\text{Sn}$  3:1 оказались безуспешными даже при избытке ниобобенсодержащих реагентов ( $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}/\text{Et}_3\text{N}$  или  $\text{Cp}_2\text{NbBH}_4 / \text{BuLi}$ ). Можно предположить, что причиной этого является невозможность сгруппировать три громоздкие ниобобенные группировки вокруг тетраэдрического атома олова. Чтобы проверить эту гипотезу, мы попытались расположить три такие группировки вокруг атома непереходного металла с тригональным окружением, в частности, атома галлия.

По аналогии с синтезами комплексов  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})-\text{SnX}_3$  ( $\bar{\text{II}}$  и  $\bar{\text{V}}$ ) мы начали исследование с реакции  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$  (I) с  $\text{GaCl}_3$  в ТГФ в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$ . Однако оказалось, что образуется смесь коричнево-красных маслообразных веществ, которые не удается разделить дробной экстракцией или хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это могло быть связано с образованием  $\text{HCl}$  или сильных комплексных кислот  $\text{HMCl}_4$  в реакциях с участием ниобобенкарбонилгидрида.

С другой стороны, последовательная обработка раствора I в ТГФ гептановым раствором бутиллития и толуольным раствором  $\text{GaCl}_3$  (соотношение реагентов 3:3:1) позволила выделить лишь известный вышеописанный комплекс  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{Cl}$  (VII), охарактеризованный методом РСА (выход 17%) (другие продукты реакции представляют собой неидентифицированные масла):



Стабильность комплекса VII могла быть одной из причин, по которым не удается выделить комплексы со связями Nb-Ga. Поэтому мы попытались получить их в виде бескарбонильных соединений, по аналогии с  $(\text{Cp}_2\text{NbH})_2\text{Sn}(\text{Et})\text{Cl}$  (XVI). Однако, последовательная обработка раствора  $\text{Cp}'_2\text{NbBH}_4$  ( $\text{Cp}' = \text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4$ ) в ТГФ триэтиламин,  $\text{BuLi}$  и  $\text{GaCl}_3$  (соотношение реагентов 3:3:3:1) неожиданно привела к образованию черно-фиолетовых кристаллов диамагнитного комплекса  $(\text{Cp}'_2\text{NbCl})_2\text{O}$  (XVII), охарактеризованных данными рентгеноструктурного анализа (рис. 8).



В молекуле XVII два клинообразных сэндвича  $(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Nb}$  (с обычными C-C связями (1,45(4)Å) и Nb-C средн. (2,40(4)Å) соединены почти линейным мостиком Nb-O-Nb (угол Nb-O-Nb 172,77°) с очень короткими связями Nb-O (1,924(3)Å). Каждый атом Nb также связан с одним атомом Cl, находящимся в биссекторной плоскости угла между кольцами, причем длина связи Nb-Cl 2,504(8)Å близка к найденной в VII (2,557(3)Å). Атомы хлора находятся в транс-положении относительно фрагмента Nb-O-Nb (угол Cl-Nb-O 86,06°). В целом, геометрия XVII близка к ранее найденной для  $(\text{Cp}_2\text{NbBu})_2\text{O}$ , причем укорочение связей Nb-O, вероятно, указывает на частичную двосвязанность за счет взаимодействия неподеленных электронных пар кислорода с полузаполненными орбитальными двух атомов Nb(IV) с электронной конфигурацией  $d^1$ . Двосвязыванием в мостике Nb-O-Nb, вероятно, определяется сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие, приводящее к диамагнетизму комплекса XVII (аналогичный эффект наблюдался нами для  $(\text{Cp}_2\text{NbH})_2\text{Sn}(\text{Et})\text{Cl}$  (XVI)). Вторым продуктом в этой реакции явился полученный с выходом 15% парамагнитный комплекс  $(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{NbCl}_2$ , охарактеризованный данными магнитной восприимчивости, ЭПР- и ИК-спектроскопии.

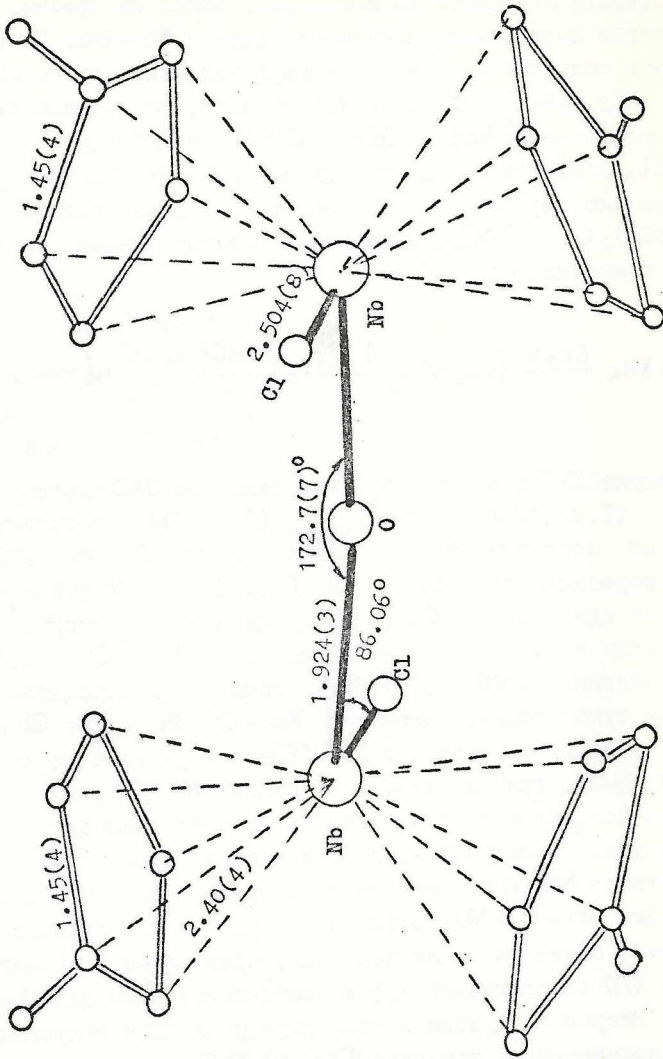
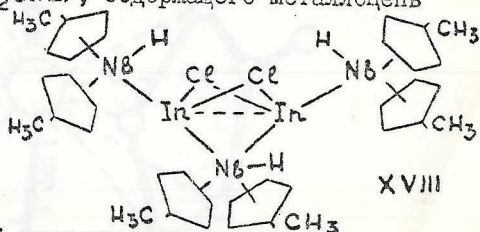
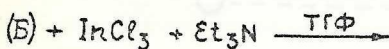


Рис. 8. Молекулярная структура  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbCl}]_2\text{O}$ .



6. Синтез и характеристика пентаядерного комплекса  
 $(Cp_2NbH)_3(InCl)_2$ , содержащего металлоцепь Nb-In-Nb-In-Nb.

Безуспешность наших попыток получения комплексов со связями Nb-Ga, вероятно, определяется принадлежностью солей Ga(III) к "жестким" кислотам Льюиса, которые хорошо координируются с "жесткими" основаниями Льюиса (OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> и т.д.), но не связываются с низковалентными ионами металлов типа Nb(III). Поэтому мы провели реакцию той же системы  $Cp_2NbBH_4 / Et_3N / BuLi$  с более мягкой кислотой Льюиса -  $InCl_3$ , что привело к образованию пентаядерного комплекса  $(Cp_2NbH)_3(InCl)_2$  (XVIII), содержащего металлоцепь Nb-In-Nb-In-Nb:



Комплекс XVIII представляет собой диамагнитные желто-коричневые кристаллы, хорошо растворимые в полярных растворителях и в бензоле и практически нерастворимые в алифатических углеводородах. XVIII весьма чувствителен к кислороду и влаге воздуха. Его строение было однозначно установлено рентгеноструктурным анализом (рис. 9). Комплекс XVIII представляет собой систему из двух концевых и одного центрального фрагментов  $(CH_2C_5H_4)_2Nb$ , которые через атомы In связаны с центральным фрагментом  $(CH_2C_5H_4)_2Nb$ . Впервые наблюдаемые расстояния Nb<sub>конц.</sub>-In (2,77(1)Å) укорочены по сравнению с Nb<sub>центр.</sub>-In (2,87(1)Å). Все эти связи заметно сокращены по сравнению с суммой ковалентных радиусов Nb и In (1,66 + 1,44 = 3,10 Å), что, вероятно, указывает на частичную двосвязанность Nb $\rightleftharpoons$ In. Металлоцепь Nb-In-Nb-In-Nb практически лежит в одной плоскости, причем углы при атомах In сильно отличаются от тетраэдрических (Nb-In-Nb 145 и 140°, соответственно). Эти значения близки к величине угла Nb-Sn-Nb в  $[(CH_2C_5H_4)_2Nb(CO)]_2SnCl_2$  (XIV) 140,69°, где также наблюдается частичное двосвязывание Nb $\rightleftharpoons$ Sn (2,84 Å). Эта аналогия дополняется наличием у атомов In псевдотетраэдрического окружения за счет координации с двумя мостиковыми атомами Cl. Расстояние In-Cl очень велико (2,97 Å), по-видимому, вследствие использования для двосвязывания Nb $\rightleftharpoons$ In орбиталей атома индия, являющихся разрыхля-

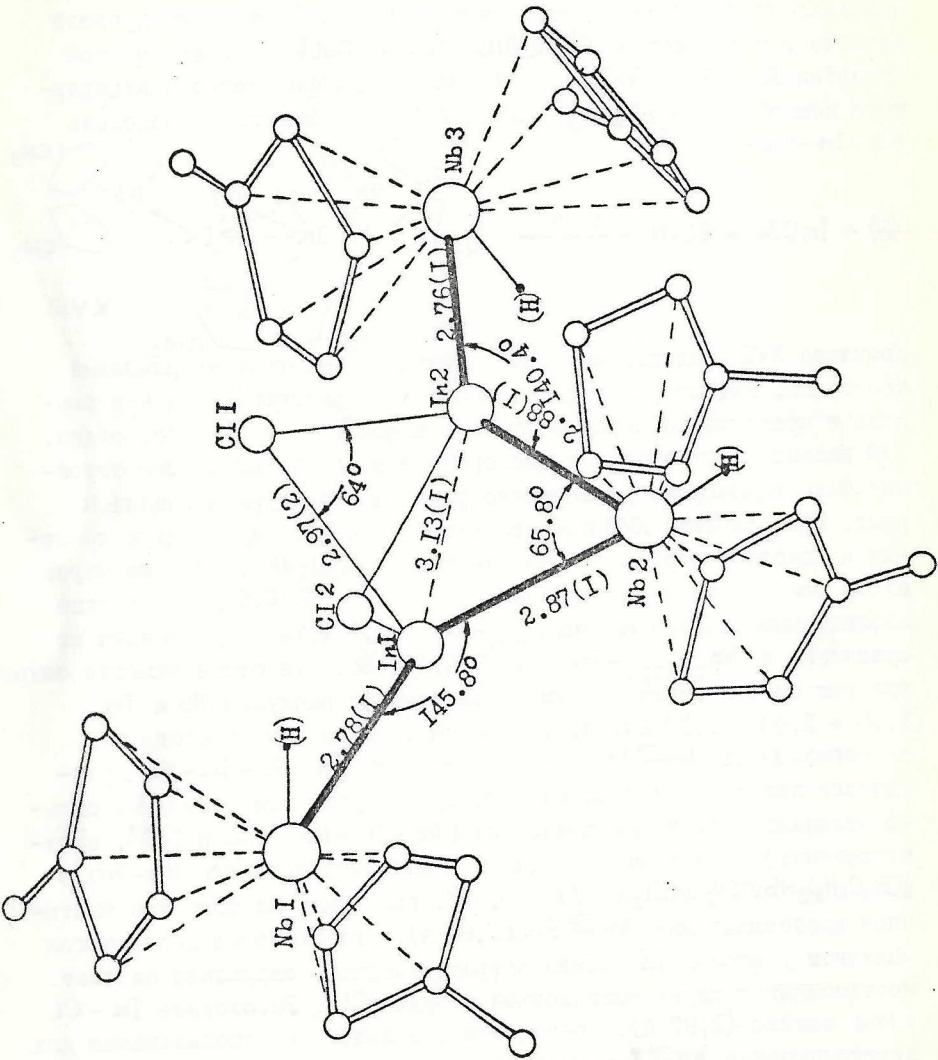


Рис. 9. Молекулярная структура  $[(\text{Cp})_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}]_3 (\text{I}_1\text{Cl})_2$



ющими относительно связей  $\text{In} - \text{Cl}$ . Расстояние  $\text{In} \dots \text{In}$  (3,13 Å), по-видимому, является несвязывающим, поэтому небольшая величина угла  $\text{Nb} - \text{In} - \text{Nb}$   $65^\circ$ , вероятно, объясняется присутствием гидридного атома, связанного с центральным атомом ниобия и лежащего в плоскости  $\text{NbIn}_2$ . К сожалению, данные РСА не позволили локализовать гидридные атомы как у центрального, так и у периферийных атомов ниобия. Однако ПМР-спектр комплекса XVIII содержит сигналы  $\delta_{\text{H}} - \text{Nb}$  конц. - 5,06 м.д.,  $\delta_{\text{H}} - \text{Nb}$  центр. - 3,43 м.д. с соотношением интенсивностей 2:1. Сигнал от протонов  $\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4$  проявляется мультиплетом с центром при  $\delta$  5,17 м.д.; сигнал от протонов метильных групп наблюдается при  $\delta$  1,81 и 2,13 м.д. (соотношение интенсивностей  $\text{C}_5\text{H}_4 / \text{CH}_3$  24:18). По-видимому, центральный атом Nb имеет электронную конфигурацию  $d^0$ , а периферийные атомы  $\text{Nb} - d^1$ . При этом сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия по металлоцепи  $\text{Nb} - \text{In} - \text{Nb} - \text{In} - \text{Nb}$ , вероятно, определяют наблюдаемый диамагнетизм комплекса. Неожиданное образование пентаядерной металлоцепи при сохранении гидридных атомов у атомов ниобия, вероятно, объясняется промежуточным образованием вышеупомянутого комплекса (Б) (стр. II), реакция которого с  $\text{InCl}_3$  приводит к замене атома Li на фрагмент  $\text{InCl}_2$  в интермедиате. Далее две молекулы интермедиата превращаются в комплекс XVIII, вероятно, с отщеплением вышеописанного устойчивого легкорастворимого комплекса  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{NbCl}_2$ .

## В В В О Д Н :

1. Разработаны методики получения комплексов с прямыми связями  $\text{Nb} - \text{Sn}$  :

а) взаимодействием гидридных комплексов ниобия с алкил-, арил-галогенидами  $\text{Sn}(\text{IV})$  ;

б) внедрением  $\text{SnCl}_2$  по связи  $\text{Nb} - \text{Cl}$  в рентгеноструктурно охарактеризованном  $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{Cl}$  ;

в) внедрением  $\text{SnCl}_2$  по связи  $\text{Nb} - \text{Mn}$  .

Получено в виде монокристаллов 17 ранее неизвестных гетероядерных комплексов на основе ниобцена, которые, по данным рентгеноструктурного анализа, содержат (для 6 комплексов) впервые наблюдаемую связь  $\text{Nb} - \text{Sn}$ , а также металлоцепи  $\text{Nb} - \text{Sn} - \text{M}$ , где  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Re}, \text{Mn}$  и  $\text{Co}$  .

2. Установлено, что связи  $\text{Nb} - \text{Sn}$  не расщепляются при действии  $\text{HCl}$ , в отличие от связей  $\text{Sn} - \text{Cr}$ .

3. Впервые получен комплекс со связями  $\text{Nb} - \text{In}$ . По данным РСА



комплекс содержит пентаядерную цепь Nb - In - Nb - In - Nb с укороченными расстояниями Nb - In и удлинёнными связями In - Cl .

4. Обнаружено систематическое укорочение связей Nb - Sn, а также Nb - In по сравнению с суммой ковалентных радиусов Nb и Sn (или In) при одновременном удлинении связей Sn - X (X = Cl, Ph, Et или Co(CO)<sub>4</sub>) или связей In - Cl. Предполагается, что эти свойства объясняются частичным двоевязыванием за счет дативного взаимодействия валентных электронов при атомах Nb(III) и Nb(IV) с вакантными орбиталями атомов Sn или In. По-видимому, эти орбитали являются разрыхляющими по отношению к другим связям Sn - X (X = Cl, Ph, Et или Co(CO)<sub>4</sub>) или In - Cl, приводя к их заметному ослаблению и повышению реакционной способности.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Ю.В.Скрипкин, А.А.Пасынский, О.Г.Волков, М.А.Порай-Кошиц, А.С.Андышкина, Л.М.Дикарева, В.Н.Острикова. Синтез и строение сэндвичевых комплексов с впервые наблюдаемой связью Nb - Sn, - Изв.АН СССР, серия химич., 1983, 1207.

2. Ю.В.Скрипкин, И.Л.Еременко, А.А.Пасынский, О.Г.Волков, М.А.Порай-Кошиц, А.С.Андышкина, Л.М.Дикарева, В.Н.Острикова, Ю.Т.Стручков. Синтез и молекулярная структура пентаядерного комплекса с впервые наблюдаемой связью ниобий-индий, - Изв.АН СССР, серия химич., 1983, 1927-1928.

3. Ю.В.Скрипкин, О.Г.Волков, А.Д.Шапошникова, А.А.Пасынский, А.С.Андышкина, Л.М.Дикарева, В.Н.Острикова, М.А.Порай-Кошиц. Структурные проявления двоевязывания Nb - Sn в производных ниобоцена. - Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по физическим и математическим методам в координационной химии, - Кишинев, 1983, с.190.