

ОХИ

Академия наук СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова

На правах рукописи

УДК 546. 88Г. 4

Васютинская Екатерина Анатольевна

ПРЕВРАЩЕНИЯ КООРДИНИРОВАННОГО АЗОБЕНЗОЛА
В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(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 - 1990

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

Научный руководитель: доктор химических наук
И.Л.Еременко

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Д.А.Леменовский
доктор химических наук
М.Н.Варгафтик

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова АН СССР

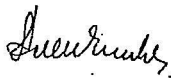
Защита диссертации состоится " _____ " июня 1990 г.
в _____ час. на заседании Специализированного Совета по при-
суждению ученой степени кандидата наук К 002.37.01 в Ордена
Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
АН СССР по адресу: П17907, Москва, ГСП-1, Ленинский пр. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН АН СССР.

Автореферат разослан " _____ " 1990 г.

Ученый секретарь

Специализированного Совета
кандидат химических наук



И.Ф.Аленчикова

Общая характеристика работы.

Актуальность темы. Одним из увлекательных направлений координационной химии является моделирование отдельных стадий практически важных реакций путем изучения химии координированных лигандов. В частности, азобензол можно рассматривать как аналог координированного димина, образующегося на одной из начальных стадий восстановления молекулярного азота на кластерных центрах металлоферментов. При этом особенно интересным является изучение путей и закономерностей преобразования азобензола в присутствии комплексов переходных металлов и рассмотрение превращений двойной связи азот-азот вплоть до её полного расщепления на нитреновые фрагменты и конечного образования амидных группировок. Также актуально сопоставление координации фрагментов NRh с изоэлектронными атомами O, S, Se, Te в халькогенидах, позволяющее предсказывать стабильность и особенности геометрии кластеров с нитреновыми мостиками — аналогов соответствующих оксо- или халькоген-содержащих систем.

Цель работы. 1) Изучение взаимодействия PhN=NPh с карбоксил- и циклопентадиенил-содержащими комплексами V, Cr, Mo, Re, Fe и Ni, с получением продуктов в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного установления строения^{*}). 2) Установление корреляций между геометрией и электронным строением комплексов.

Научная новизна. Впервые синтезированы 14 новых комплексов — производных азобензола с циклопентадиенилкарбонильными, алкогولاتными и карбонилтиолатными фрагментами, содержащими V, Cr, Mo.

^{*}) Рентгеноструктурные исследования всех соединений проведены научным руководителем, д.х.н. И.Л.Еременко, совместно с к.х.н.С.Е.Нефедовым (ИОНХ АН СССР), к.х.н. А.И.Яновским (ИНЭОС АН СССР) и проф.Ю.Т.Стручковым (ИНЭОС АН СССР) в Центре рентгеноструктурных исследований ОИХ АН СССР.

Re, Fe, Ni, а также трехъядерными циклопентадиенильными кластерами хрома, причем строение II комплексов однозначно доказано рентгеноструктурным анализом.

Установлено, что направление реакций и характер продуктов определяется цис- или транс-формой исходного азобензола, а также степенью электронодефицитности металлофрагментов в соответствии с "принципом электронной компенсации".

Обнаружено легкое расщепление связи N=N с образованием нитреновых фрагментов. Установлено, что укорочение связей нитреновых лигандов с атомами металла вызывается дополнительным π -связыванием за счет неподеленных электронных пар на атомах азота и незаполненных орбиталей атомов металла.

Впервые обнаружено внедрение молекулы CO в молекулу азобензола с разрывом связей N=N и C-N фенильного кольца и образованием остатка анилида антралиловой кислоты в координационной сфере дижелезного комплекса.

Впервые получены биядерные комплексы $Cr_2Cr_2X_2(M-NRn)_2$ (где X = OSMe₃ или O), которые антиферромагнитны, в отличие от диамагнитного $Cr_2Mo_2(O)_2(M-NRn)_2$.

Научно-практическое значение работ. Развиваемый в диссертации принцип электронокомпенсирующих превращений позволяет вести направленный синтез новых комплексов производных азобензола с различными металлофрагментами. Установление корреляций между геометрией и электронным строением комплексов может быть применено для оценки факторов, регулирующих превращения малых молекул на активных центрах металлоферментов.

Одностадийное образование фрагмента анилида антралиловой кислоты при взаимодействии координированной молекулы азобензола с CO в биядерном электрононасыщенном комплексе Fe, возникновение бидентатных и тридентатных нитреновых группировок, а также воз-

возможность восстановления нитреновых бидентатных мостиков до амидных важны для моделирования каталитического превращения димина в аммиак.

Получение необычных димерных комплексов хрома и молибдена, содержащих нитреновые мостики и концевые кислородные лиганды и сочетающихся, в случае Cr(IV) и Cr(V), прочное металл-металл связывание с антиферромагнитными свойствами, важно для предсказания новых типов магнитно-активных комплексов.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались на III и IV Всесоюзных конференциях по химии кластеров (Одесса, 1987 г.; Душанбе, 1989 г.), IV Всесоюзной конференции по металлорганической химии (Казань, 1988 г.) и на VI Всесоюзном совещании по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений (Ростов-на-Дону, 1987 г.). Отдельные части работы отмечены II премиями на конференциях-конкурсах молодых ученых ИОНХ АН СССР в 1989 и 1990 гг.

По теме диссертации опубликовано 4 статьи и 4 тезиса докладов.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части и библиографии (наименований). Общий объем стр., в том числе рисунков, таблиц.

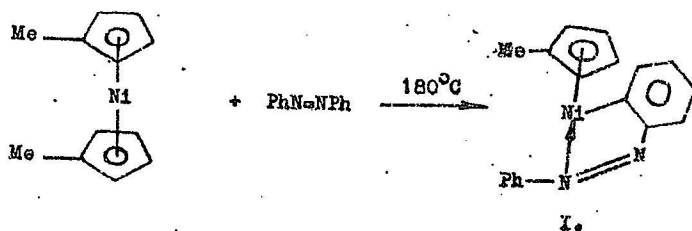
Основное содержание работы.

В зависимости от электронного строения металлофрагмента возможно несколько путей превращения исходного азобензола. Так, никеледен, имеющий два лишних электрона на разрыхляющих орбиталях, при взаимодействии с PhN=NPh теряет одно кольцо и дает электрононасыщенный продукт ортометаллирования азобензола $\text{CrNi} - (\text{C}_6\text{H}_4\text{N=NPh})$, но сохраняя связь N=N (1,302 Å) /J.Organometal.Chem. 1989. v.362 P.225. /. С другой стороны, электронодефицитные

ванадопен и титанопен присоединяют азобензол по \bar{L} -типу с образованием угловых сэндвичей $Cr_2M(N_2Ph_2)$ *J. Organometal. Chem.*, 1973, v.57,с51 /, строение которых, однако, не было установлено. Наконец, $CrTiCl_3$ в реакции с N_2Ph_2 дает биядерный комплекс $Cr_2Ti_2(Cl)_2(NPh)(N_2Ph_2)$ без связи Ti-Ti (Ti...Ti 2,829 Å; N-N 1,423 Å) / *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982, 1015-1017/. При этом в работе Варенкампа и соотр. / *Inorg. Chem.*, 1989, v.28, p.3564/ отмечалась бесперспективность использования N_2Ph_2 в реакциях кластерообразования из-за легкого орто-металлирования Ph-кольца с образованием устойчивых мономеров.

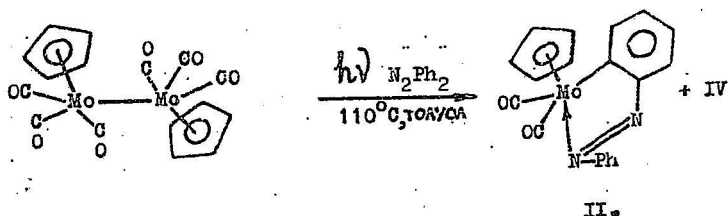
I. Моноядерные производные никели и молибдена.

Использование нами в реакции с обычным транс-азобензолом метилированного никелепена $(MeC_5H_4)_2Ni$ (вместо Cr_2Ni) показало, что основным продуктом также является ортометаллированный мономер $(MeC_5H_4)Ni(C_6H_4N=NPh)$ (I), выделенный в виде фиолетово-синих кристаллов:



В ИК-спектре диамагнитного 18-электронного I присутствуют полосы валентных колебаний MeC_5H_4 (1015 , 790 cm^{-1}) и фенильных колеб (1075 ; 690 cm^{-1}). При этом двойная связь N=N оказывается неактивной по отношению к другим металлофрагментам. В частности, I не реагирует с $Co_2(CO)_8$ или Cr_2O_3 . Ранее неизвестный аналог I, в котором фрагмент $(MeC_5H_4)Ni$ заменен на

$\text{CrMo}(\text{CO})_2$, получается с небольшим выходом (5 %) в реакции $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ с азобензолом при УФ-облучении в кипящем толуоле (основным продуктом реакции является биядерный комплекс IV, - рассматриваемый ниже):



В ИК-спектре комплекса II содержатся полосы валентных колебаний двух концевых CO групп (1920 и 1980 cm^{-1}). По данным рентгено-структурного анализа (рис. I) в комплексе атом молибдена связан с пентациклопентадиенильным кольцом ($\text{Mo}-\text{C}_{\text{ср.}}$ 2,332 Å), двумя CO-группами ($\text{Mo}-\text{C}$ 1,976 и 2,008 Å; $\text{C}-\text{O}$ 1,147 и 1,146 Å), атомом углерода фенильного кольца ($\text{Mo}-\text{C}$ 2,148 Å) и атомом азота ($\text{Mo}-\text{N}$ 2,142 Å) группировки $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh}$ ($\text{N}=\text{N}$ 1,304 Å). В итоге, у атома металла достигается 18-электронное окружение, что определяет диамагнетизм II.

Следует отметить, что низкий выход II в этой реакции, вероятно, определяется образованием, в основном, цис-азобензола при УФ-облучении реакционной смеси, тогда как строение фрагмента в орто-металлированных комплексах соответствует транс-азобензолу.

2. Биядерные комплексы переходных металлов, содержащие мостиковые группы NPh и N_2Ph_2 .

Как уже отмечалось во Введении, ванадопен в реакции с N_2Ph_2 сохраняет сэндвичевую структуру и образует мономер $\text{Cr}_2\text{V}(\text{N}_2\text{Ph}_2)$. С целью получения полиядерных комплексов, содержащих моноцикло-

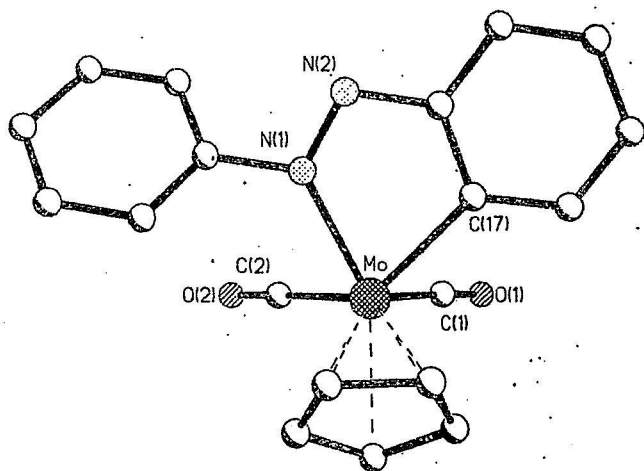


Рис. 1. Молекулярная структура $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh})$ (II).

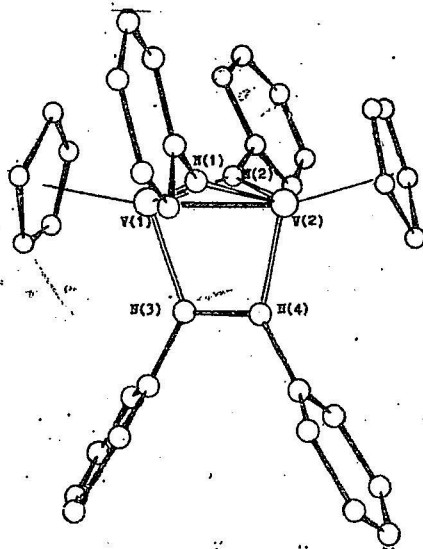
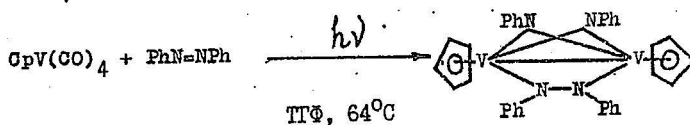


Рис. 2. Молекулярная структура $\text{Cp}_2\text{V}_2(\text{NPh})_2(\text{N}_2\text{Ph}_2)$ (III).

пентаденил-ванадиевый фрагмент, мы провели окислительное декарбонилирование $\text{CrV}(\text{CO})_4$ под действием азобензола при УФ-облучении в кипящем ТФ. Наблюдалось отщепление всех CO-групп и образование диамагнитных зеленых кристаллов биядерного комплекса $\text{Cr}_2\text{V}_2(\text{M-NPh})_2(\text{M}, \eta^1\text{-N}_2\text{Ph}_2)$ (III):



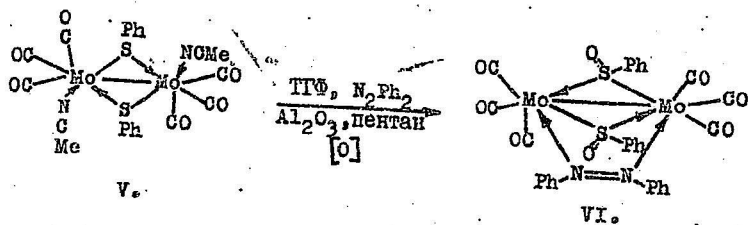
III.

По данным рентгеноструктурного анализа (рис.2) в III имеется короткая ординарная связь между ионами $\text{V}(\text{IV})$ с электронной конфигурацией d^1 (V-V 2,420 Å), два нитреновых мостиковых лиганда NPh (V-N 1,83 - 1,87 Å) и мостиковая группа *cis*- PhN=NPh , расположенная вдоль связи V-V (V-N 1,96 Å) и содержащая лишь ординарную связь N-N (1,41 Å). Цикл $\sqrt{\text{N-N-V}}$ для $\text{V}_2(\text{N}_2\text{Ph}_2)$ практически плоский, тогда как фрагмент $\text{V}_2(\text{NPh})_2$ неплоский (двугранный угол между плоскостями V_2N равен $147,2^\circ$). Неэквивалентность мостиковых лигандов приводит к небольшому отклонению лигандов C_5H_5 от оси V-V (угол (центр Cr)- V-V $167,2^\circ$) и наличию невалентных контактов между атомами углерода C_5H_5 и атомами азота мостиковых групп ($\text{C}\cdots\text{N}_{\text{NPh}}$ 2,98; $\text{C}\cdots\text{N}_{\text{N}_2\text{Ph}_2}$ 2,94 Å). Атомы ванадия в III формально электронодефицитны, получая от лигандов лишь по 8 электронов вместо 13, необходимых для электронного насыщения. Это приводит к взаимодействию незаполненных орбиталей атомов ванадия с неподеленными электронными парами на атомах азота. В итоге, наблюдается заметное укорочение длин связей $\text{V-N}_{(\text{NPh})}$ (ср. 1,85 Å) и $\text{V-N}_{(\text{N}_2\text{Ph}_2)}$ (ср. 1,96 Å) по сравнению с суммой ковалентных радиусов ванадия (1,49 Å) и азота (0,7 Å).

Известно, что $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ в реакциях окислительного декарбонилирования во многом подобен $\text{CrV}(\text{CO})_4$. Из-за близких координационных возможностей фрагментов CrM в этих соединениях (например, при действии S_2R_2 образуются комплексы $\text{Cr}_2\text{M}_2(\text{SR})_4$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Mo}$)).

Поэтому неудивительно, что основным продуктом реакции $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ с азобензолом является биядерный комплекс $\text{Cr}_2\text{Mo}_2 = (\text{M-NPh})_2(\text{N}_2\text{Ph}_2)$ (IV), выделенный в виде мелких зелено-коричневых кристаллов и охарактеризованный масс-спектром, содержащим молекулярный ион P^+ (m/z 686). ИК-спектр IV практически совпадает со спектром вышеописанного рентгеноструктурно охарактеризованного ванадий-содержащего комплекса III. Вероятно, структуры комплексов также близки.

В качестве другого молибден-содержащего исходного был использован полученный ранее в нашей лаборатории биядерный $(\text{CO})_6\text{Mo}_2 = (\text{MeCN})_2(\text{SPh})_2$ (V), который содержит плоский фрагмент $\text{Mo}_2(\text{M-SPh})_2$ и прямую связь Mo-Mo (2,960 Å). Его реакция с азобензолом (ТФ, 64°C) при УФ-облучении (необходимом для превращения транс-азобензола в цис-форму) приводит к замене двух молекул ацетонитрила на мостиковую молекулу цис-азобензола:



Однако наблюдалось несладанное окисление мостиковых тиофенольных групп до сульфоксидных, вероятно, в процессе хроматогра -

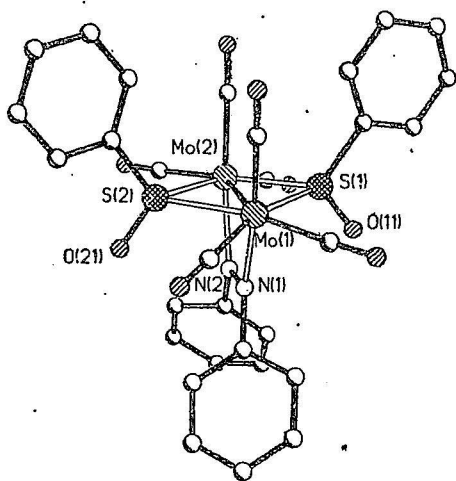


Рис. 3. Молекулярная структура $(\text{CO})_6\text{Mo}_2(\text{S}(\text{O})\text{Ph})_2(\text{N}_2\text{Ph}_2)$ (VI).

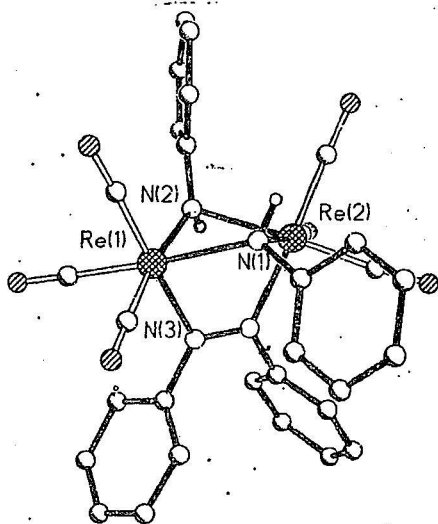
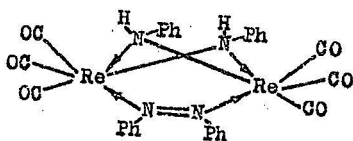
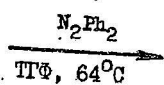
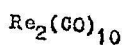


Рис. 4. Молекулярная структура $(\text{CO})_6\text{Re}_2(\text{NHPh})_2(\text{N}_2\text{Ph}_2)$ (VII).

фирования на колонке с Al_2O_3 . В итоге, образуется биядерный комплекс $(CO)_6Mo_2(\mu-S(O)Ph)_2(\mu-N_2Ph_2)$ (VI), в котором формально сохраняются те же атомы лигандного окружения каждого атома молибдена и то же число электронов, донируемых лигандами, что и в исходном У, хотя атомы азота группы N_2Ph_2 оказываются в пис-положении относительно связи Mo-Mo, в отличие от транс-расположения координированных молекул MeCN в исходном У.

По данным рентгеноструктурного анализа (рис.3) в VI весьма мало изменяются длины обычных связей Mo-Mo (2,906 Å) и Mo-S (2,440 ; 2,450 Å) по сравнению с У (Mo-Mo 2,986 Å; Mo-S 2,468, 2,478 Å). Кроме того, сохраняется плоская геометрия цикла Mo_2S_2 причем фенильные заместители у атома серы направлены в одну сторону (от координированной молекулы N_2Ph_2), а атомы кислорода - в другую (S-O 1,406 и 1,414 Å; угол OSc_{Ph} 106,6, 108,3°). Координированная молекула азобензола, сохранившая двойную связь N=N (1,289 Å), ориентирована вдоль связи Mo-Mo (Mo-N 2,179, 2,185 Å), угол между линиями N-N и Mo-Mo 2,9°.

Аналогичного типа координация азобензола осуществляется в биядерном комплексе рения, $(CO)_6Re_2(\mu-N(Ph)N)_2(\mu-\eta^1-N_2Ph_2)$ (VII), который получается фотохимической реакцией $Re_2(CO)_{10}$ с двумя молями азобензола в тетрагидрофуране. При этом происходит разрыв связи N=N в одной молекуле N_2Ph_2 с присоединением атомов водорода (вероятно, отрываемых от растворителя) к каждому атому азота нитреновых группировок.



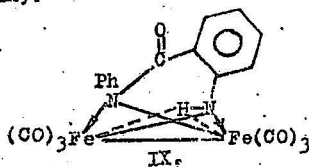
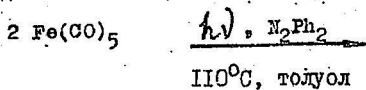
VII.

По данным рентгеноструктурного анализа (рис.4) в VII группировки $(CO)_3Re$ соединены двумя мостиковыми группами $NHPh$ с ординарными связями $Re-N$ (2,218-2,220 Å; угол $Re-N-Re$ $96,4^\circ$; угол между плоскостями Re_2N $134,19^\circ$) и мостиковой группой $PhN-NPh$ ($Re-N$ 2,138 и 2,101 Å), в которой, как и в VI, сохраняется двойная связь $N=N$ (1,293 Å), почти параллельная оси $Re...Re$ (угол между осями $N=N$ и $Re...Re$ составляет $2,67^\circ$). В итоге, каждый атом рения находится в степени окисления + I, типичной для его карбонильных комплексов, и имеет 18-электронное окружение в отсутствие связи рений-рений ($Re...Re$ 3,3093 Å).

Аналогичная картина наблюдалась ранее для $Re_2(CO)_6(\mu-Br)_2(\mu-Ph_2S_2)$, имеющего изоэлектронные лиганды / *Gazzetta Chimica Italiana*. 1976. V.106. P.971/.

Ситуация повторяется при замене фрагмента $Re(CO)_3$ на изообальный фрагмент $CrFe$ при использовании $Cr_2Fe_2(CO)_2(\mu-SPh)_2$ в качестве исходного для фотохимической реакции с транс-азобензолом. Образуется биядерный комплекс $Cr_2Fe_2(\mu-SPh)_2(N_2Ph_2)$ (VIII), в ИК-спектре которого наблюдаются полосы ν_{C-H_5} (998, 803 cm^{-1}) и $\nu_{C_6H_5}$ -колец (700 cm^{-1}). По данным рентгеноструктурного анализа молекула пнс-азобензола присоединена по μ, η^1 -типу ($Fe-N$ 1,988 и 2,003 Å) с расположением нерасщепленной двойной связи $N=N$ (1,31 Å) параллельно оси $Fe...Fe$ с несвязывающим расстоянием между атомами железа (3,223 Å).

Наконец, самой неожиданной модификации подвергается молекула азобензола в реакции с $Fe(CO)_5$ при УФ-облучении в кипящем толуоле. Оказалось, что в этом случае с низким выходом образуется комплекс $(CO)_6Fe_2(\mu-PhNC(O)C_6H_4NH)$ (IX):



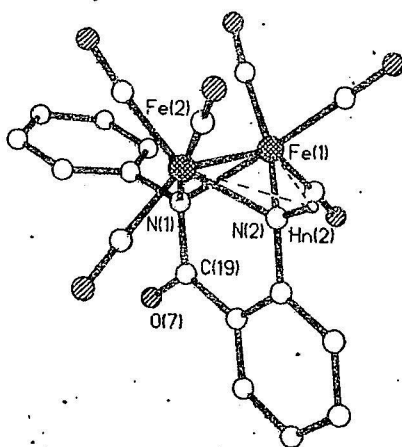


Рис. 5. Молекулярная структура $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhNO}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})$ (IX).

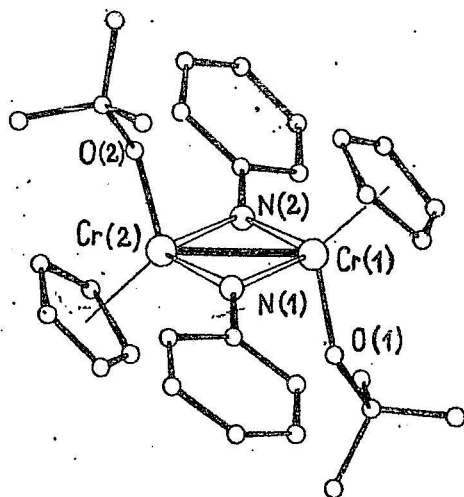


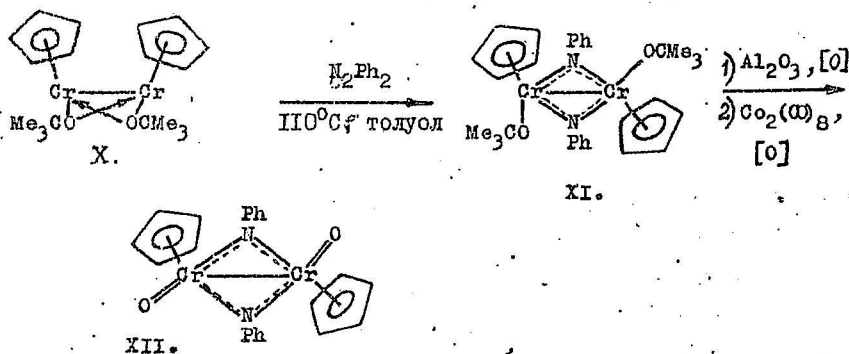
Рис. 6. Молекулярная структура $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{OSiMe}_3)_2(\text{NPh})_2$ (XI).

IX представляет собой координированный с $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ фрагмент анилида антраиловой кислоты, который в ИК-спектре дает полосу $\nu_{\text{CO}} = 1625 \text{ см}^{-1}$. По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 5) в IX два атома Fe образуют очень короткую ординарную связь длиной 2,401 Å и связаны мостиковыми атомами фрагментов NPh и $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$ (Fe-N 2,047-2,061 и 1,982-1,984 Å, соответственно, для каждого из фрагментов). Эти группировки соединены между собой группой CO (C-O 1,242 Å) за счет связей C-NPh (1,424 Å) и C-C₆H₄NH (1,479 Å). При этом атом водорода образующейся группировки NH слабо взаимодействует с обоими атомами металла (Fe...H 2,46 и 2,49 Å). Вероятно, реакция идет через интермедиат $(\text{CO})_6\text{Fe}_2$ (N-PhNC₆H₄NH) / J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1966. V.20. P.707/ с последующим внедрением CO по связи N-N.

В рассмотренных примерах взаимодействия азобензола с электрононасыщенными комплексами элементов V - VIII групп, превращения PhN=NPh подчиняются "принципу электронной компенсации", а именно, молекулы N_2Rh_2 трансформируются таким образом, чтобы донорить на атом металла необходимое число электронов для покрытия их убыли при отщеплении лигандов в исходных электрононасыщенных соединениях. При этом разрыв связи N=N позволяет существенно увеличить число электронов, донируемых лигандом.

3. Синтез, строение и свойства биядерных комплексов хрома и молибдена с фенилнитреновыми мостиками.

В биядерном антиферромагнитном комплексе $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{OCMe}_2)_2$ (X) каждый атом хрома имеет лишь по 14 электронов, и его термическая реакция с транс-азобензолом приводит к разрыву связи N=N и образованию двух нитреновых мостиков, заменивших алкоголитные мостики, ставшие концевыми группами:



В масс-спектре $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{OСMe}_3)_2(\text{M-NPh})_2$ (XI) присутствует пик молекулярного иона (m/z 562)^ж, а в ИК-спектре имеются обычные полосы колебаний C_5H_5 (795, 1000 и 3040 cm^{-1}), C_6H_5 (765, 1060 и 3060 cm^{-1}) и CMe_3 (1170, 2840, 2910, 2955 cm^{-1}). Рентгеноструктурное исследование XI показало, что возникающие нитреновые мостики имеют очень короткие (хотя заметно неэквивалентные) связи Cr-N (1,796 и 1,934; 1,807 и 1,926 Å). Цикл Cr_2N_2 практически плоский. При этом лиганды C_5H_5 оказываются в транс-конфигурации вместо цис-расположения в X (угол (центр C_5H_5) Cr-Cr равен 134,6°). Концевые группы OСMe_3 , которые, по-видимому, вследствие дополнительного π -связывания находятся на укороченном расстоянии от атомов хрома (Cr-OСMe₃ 1,832 и 1,830 Å), также имеют транс-расположение относительно связи Cr-Cr. При этом между атомами хрома имеется такое же короткое расстояние (2,627 Å), как и в исходном X, несмотря на изменение степени окисления от Cr(II) до Cr(IV)_{ср.б.} XI антиферромагнитен, величина $M_{\text{эфф}}$ уменьшается от 2,27 до 0,96 М.Б. в интервале 293-77 К. Такое поведение

^ж) Масс-спектры сняты к.х.н. Д.В. Загоревским (ИМЗОС АН СССР), к.х.н. В.А. Богдановым, А.В. Воробьевым (ИОНХ АН СССР)

описывается в рамках димерной модели Гафзенберга-Дирака-ван Флека при обменном параметре $-2J = 140 \text{ см}^{-1}$. При этом суммарные величины обменных взаимодействий ($-2J_{\Sigma} = -2J \cdot 4S_1 S_2$) для XII и XI оказываются практически одинаковыми (540 см^{-1} и $140 \cdot 4 = 560 \text{ см}^{-1}$, соответственно), в согласии с близостью геометрии их остовов и различием лишь величин спинов ионов Cr(V) и Cr(IV) ($1/2$ и 1 , соответственно).*)

При хроматографировании на Al_2O_3 или при последовательном действии карбонила кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и кислорода воздуха в XI происходит обмен транс-алкоксидных лигандов на оксо-группы с образованием $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{O})_2(\text{M-NPh})_2$ (XII).

Рентгеноструктурный анализ крупных фиолетовых призм показал, что в XII два атома Cr(V) (электронная конфигурация d^1), кроме прямой связи Cr-Cr ($2,532 \text{ \AA}$), укороченной по сравнению с XI, соединены мостиковыми лигандами NPh , причем связи Cr-N , в отличие от XI, выравнены ($1,844$; $1,845 \text{ \AA}$). Лиганды C_5H_5 или O находятся в транс-положении относительно оси Cr-Cr (Cr-O $1,609 \text{ \AA}$) (рис. 7). Отметим укороченность связей Cr-O и Cr-N по сравнению с суммой ковалентных радиусов Cr и O или N , соответственно, что указывает на сильное дополнительное π -связывание Cr-O и Cr-N . Особенно неожиданным является наличие антиферромагнитных свойств ($-2J = 540 \text{ см}^{-1}$), поскольку до сих пор все известные бидерные циклопентадиенильные комплексы переходных элементов со спином $1/2$, находящихся на коротком расстоянии, были диамагнитными. Для выяснения причин столь необычного поведения комплекса XII был проведен расчет электронного строения расширенным методом Хьюкеля. По данным расчета, в алкоксидном производном XI имеется

*) Магнитные измерения и расчеты обменных параметров проведены к.х.н. О.Г.Эллерт и д.х.н. В.М.Новоторцевым (ИОНХ АН СССР).

**) Расчет проведен к.ф.-м.н. А.Ф.Шестаковым (ИХФ АН СССР).

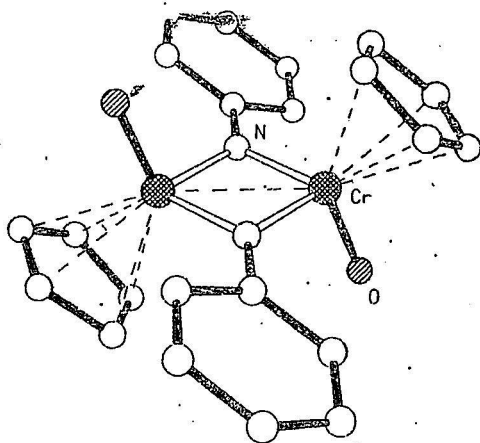


Рис. 7. Молекулярная структура $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{O})_2(\text{NPh})_2$ (XII).

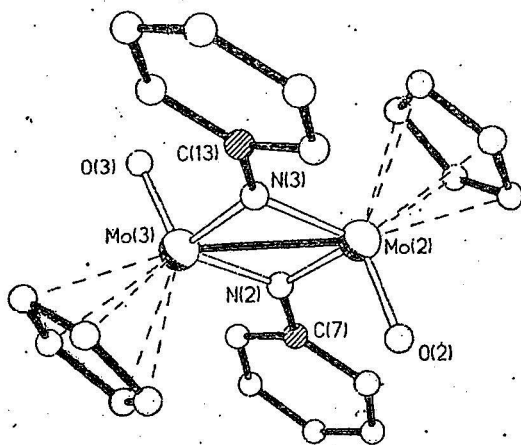
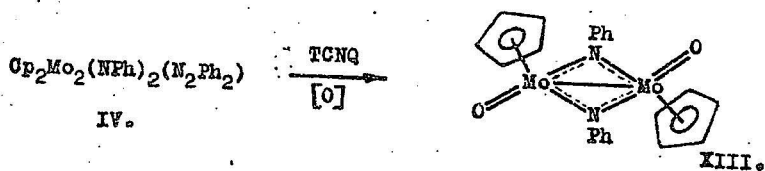


Рис. 8. Молекулярная структура $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\text{NPh})_2$ (XIII).

σ -связь Cr-Cr, а два неспаренных электрона располагаются на d -орбиталях атомов металла. В XII же, где имеется только два электрона, из-за уменьшения ΔE между σ -связывающей орбиталью и блоком δ -орбиталей до величины, сопоставимой с энергией Гунда, происходит распаривание электронов с σ -связывающей орбитали на δ -орбиталь. Можно было ожидать, что при замене атомов хрома на атомы молибдена, обладающие большей диффузностью d -орбиталей, расщепление ΔE будет увеличиваться, что должно приводить к диамагнетизму комплекса.

Действительно, действие на $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{NPh})_2(\text{N}_2\text{Ph}_2)$ (IV) сильного одноэлектронного окислителя тетрапиперидиметана (TCNQ) в присутствии кислорода воздуха, приводит к комплексу $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2 - (\text{M-NPh})_2$ (XIII), который оказался диамагнитным.



При этом, по данным рентгеноструктурного анализа (рис.8), XIII имеет геометрические характеристики, близкие к XII, с учетом равенств в ковалентных радиусах молибдена и хрома. Так, в XIII атомы молибдена находятся на коротком расстоянии 2,685 Å, причем каждый из них двоексидирован с атомом кислорода ($\text{Mo}=\text{O}$ 1,697 Å) и координирован с лигандом $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ (угол (центр Cr)-Mo-Mo 131,15°). Между двумя атомами металла располагаются два нитреновых мостика со связями Mo-N (1,946 и 1,950 Å), сильно укороченными за счет дополнительного π -взаимодействия. Цикл Mo_2N_2 плоский, угол Mo-N-Mo 87,1°.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что возможно существование магнитноактивных биядерных комплексов $3d$ -элементов.

Таблица 1. Геометрические, магнитные и спектральные характеристики бидентрических комплексов.

| Соединение | M-M | M-NPh | M-N (M ₂ Ph) ₂ | Угол M-N-N | φ | | Diam. |
|---|--------|---|---|---------------|---|---------------------|-------|
| | | | | | (°) | (cm ⁻¹) | |
| Cr ₂ V ₂ (NPh) ₂ (M ₂ Ph ₂) (III) | 2,420 | 1,84-1,88 | 1,90 1,96 | 3,06 | - | - | Diam. |
| (CO) ₆ Mo ₂ (S(O)Ph) ₂ (M ₂ Ph) ₂ (VI) | 2,906 | - | 2,179 2,185 | 2,9 | 1980,1940 | Diam. | Diam. |
| (CO) ₆ Re ₂ (NPh) ₂ (M ₂ Ph ₂) (VII) | 3,3093 | 2,205-2,220 ^Ж | 2,138 2,101 | 2,67 | 1890,1910 ^Ж 1925,2000 2035 | Diam. | Diam. |
| (CO) ₆ Fe ₂ (PhNC(O)NHC ₆ H ₄) (VIII) | 2,401 | 2,047-2,061 ^{ЖЖ} 1,982-1,984 ^{ЖЖЖ} | - | - | 1625 | Diam. | Diam. |
| Cr ₂ Cr ₂ (OOME ₃) ₂ (NPh) ₂ (X) | 2,627 | 1,796-1,934 1,807-1,926 | - | - | 140 | Diam. | Diam. |
| Cr ₂ Cr ₂ (O) ₂ (NPh) ₂ (XII) | 2,5322 | 1,845-1,844 | - | - | 540 | Diam. | Diam. |
| Cr ₂ Mo ₂ (O) ₂ (NPh) ₂ (XIII) | 2,685 | 1,946-1,950 | - | - | Diam. | Diam. | Diam. |
| Cr ₂ Fe ₂ (SPh) ₂ (M ₂ Ph ₂) (VIII) | 3,223 | - | 1,988 2,003 | 2,8 | - | Diam. | Diam. |

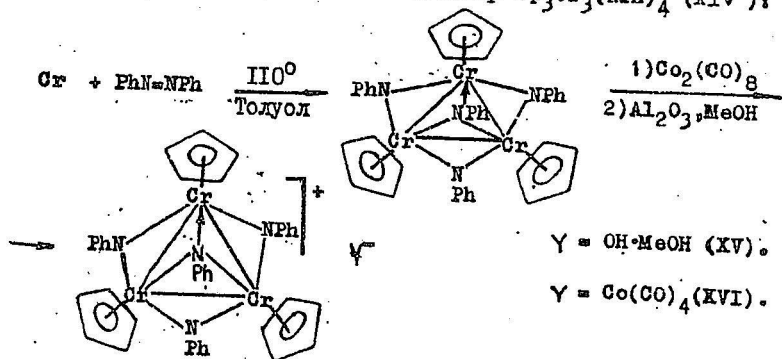
Ж) Значения Re - NPh.

ЖЖ) Значения Fe-N в фрагменте Fe-NPh. ЖЖЖ) Значения Fe-N в фрагменте Fe - C₆H₄NH.

тов даже с конфигурацией d^1 при коротком расстоянии между атомами металла, если этот комплекс с формальной точки зрения является сильно электродефицитным и имеет низколежащие вакантные орбитали.

4. Трехъядерные кластеры хрома с нитреновыми мостиками.

Ввиду легкой генерации нитреновых фрагментов NPh , изоэлектронных атомам халькогенов, из азобензола, мы, по аналогии с синтезом кластеров $Cr_4Cr_4E_4$ ($E = O, S, Se$) из хромопена и O_2 или E_8 ($E = S, Se$), провели реакции Cr_2Cr с азобензолом. Образовался трехъядерный антиферромагнитный кластер $Cr_3Cr_3(NPh)_4$ (XIV):



В масс-спектре XIV присутствует пик молекулярного иона P^+ (m/z 715) и продукты его фрагментации, среди которых наибольшую интенсивность имеют ионы $Cr_2Cr_3(NPh)_4^+$ (m/z 650), $Cr_3Cr_3(NPh)_3^+$ (m/z 624), $Cr_2Cr_2(NPh)_3^+$ (m/z 507), $Cr_2Cr_2(NPh)_2^+$ (m/z 416). Магнитные свойства XIV ($\mu_{эфф}$ 2,05(290K)–1,79(77K) М.Б.) описаны в виде тримерной модели Гайзенберга-Дирака-ван Флека для атомов Cr (III), Cr (IV) и Cr (IV) с обменным параметром $-2J = 160 \text{ см}^{-1}$. XIII устойчив на воздухе, однако при хроматографировании раствора на Al_2O_3 с элюированием метанолом наблюдается его окисление до диамагнитного катиона $Cr_3Cr_3(NPh)_4^+ OH^-$ (XV), который кристаллизуется в виде сольвата с молекулой $MeOH$ и 0,5 молекулы C_5H_6 (ве-

роятно, образующейся при частичном разложении XIV). По данным рентгеноструктурного анализа в XV остовом молекулы является почти равносторонний треугольник из атомов хрома (Cr-Cr 2,530-2,561 Å) (рис. 9), стороны которого^а связаны тремя мостиковыми группами NPh, причем наблюдается некоторая неэквивалентность связей Cr-N (1,78-1,90 Å). При этом четвертая группа NPh имеет тридентатную координацию и располагается под плоскостью Cr₃ (Cr-N 1,82; 1,98 и 1,96 Å). В целом, в XV можно выделить фрагмент Cr₃(μ-NPh)₃, который имеет геометрию "коронн", подобно известному изоэлектронному кластеру Cr₃Mo₃(μ-S)₃(μ₃-S)⁺ / JACS. 1971. V. 93, 6327/, который легко присоединяет четвертый фрагмент CrMo, связывавшийся с тремя сульфидными мостиками с образованием тетраэдра Cr₄Mo₄S₄⁺. Однако для XIV или XV такое взаимодействие стерически невозможно из-за наличия фенильных заместителей, экранирующих полость "коронн" от координации четвертого фрагмента CrCr. Более того, оказалось, что даже линейный фрагмент CoCO не может встроиться в кластер: реакция XIV с Co₂(CO)₈ привела лишь к аналогу XV - трехъядерному катионному кластеру Cr₃Cr₃(μ-NPh)₃(μ₃-NPh)⁺Co(CO)₄⁻ (XVI). XVI, как и XV, диамагнитен, и, как показал рентгеноструктурный анализ (рис. 10), геометрий остовов катионов практически не различаются (табл. 2).

Таблица 2. Геометрические характеристики кластерных катионов.

| | Cr ₃ Cr ₃ (NPh) ₄ ⁺ ·OH ⁻ (XV) | Cr ₃ Cr ₃ (NPh) ₄ ⁺ Co(CO) ₄ ⁻ |
|-----------------------------------|---|--|
| Cr - Cr (Å) | 2,530; 2,550; 2,561 | 2,544; 2,565; 2,575 |
| Cr - μ-NPh (Å) | 1,78 - 1,90 | 1,827 - 1,855 |
| Cr - μ ₃ -NPh (Å) | 1,81 - 1,96 | 1,954 - 1,963 |
| Cr-Cr-Cr (°) | 59,35; 60,10; 60,5 | 59,32; 60,14; 60,54 |
| Cr - μ-N(Ph)-Cr (°) | 86,2 - 90,1 | 87,5 - 88,2 |
| Cr - μ ₃ -N(Ph)-Cr (°) | 79,9 - 85,3 | 81,1 - 82,4 |

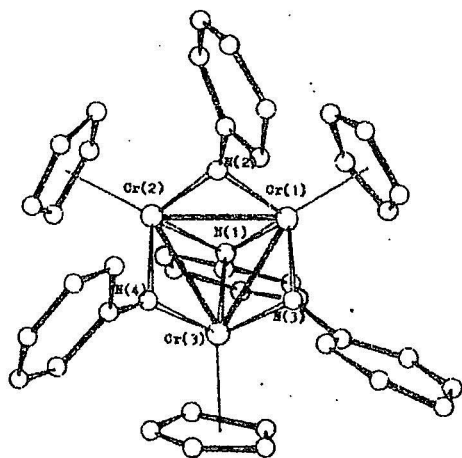


Рис. 9. Строение кластерного катиона $\text{Cr}_3\text{Cr}_3(\text{NPh})_4^+$ в комплексе $\text{Cr}_3\text{Cr}_3(\text{NPh})_4^+\text{OH}^-$ (XV).

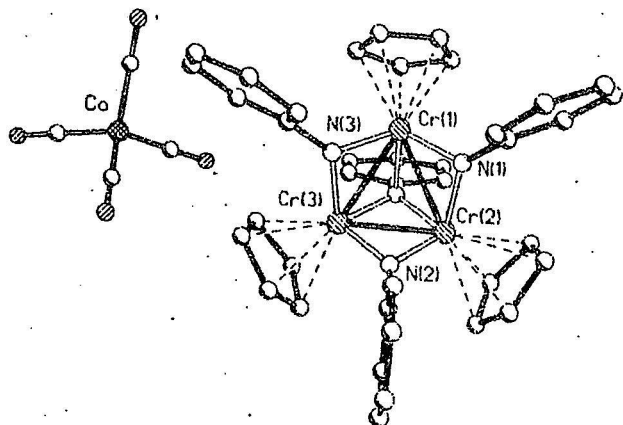


Рис. 10. Молекулярная структура $\text{Cr}_3\text{Cr}_3(\text{NPh})_4^+\text{Co}(\text{CO})_4^-$ (XVI).

Выводы

1. Установлена способность азобензола вступать в реакции с циклопентаденильными и карбонильными комплексами переходных металлов (V, Cr, Mo, Re, Fe, Ni) с сохранением двойной связи N=N, или с её восстановлением до ординарной связи, или с её полным разрывом и образованием координированных нитреновых фрагментов. Синтезировано 14 новых комплексов, из которых 11 охарактеризованы рентгеноструктурным анализом.

2. Показано, что термические реакции приводят к орто-металлированию исходного транс-азобензола или к образованию нитреновых фрагментов, тогда как в фотохимических реакциях возможна координация цис-азобензола с сохранением двойной или ординарной связей N=N.

3. Показано, что глубина превращений азобензола определяется электронным дефицитом присоединяемого металлофрагмента:

а) В биядерном комплексе $\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})_2(\mu, \eta^1\text{-N}_2\text{Ph}_2)$ каждый атом железа использует только неподеленную электронную пару одного атома азота молекулы цис-азобензола (N=N 1,31 Å), расположенной параллельно оси Fe...Fe (3,24 Å). Аналогичная координация азобензола в биядерном карбонильном электрононасыщенном комплексе молибдена $(\text{CO})_6\text{Mo}_2(\mu, \eta^1\text{-N}_2\text{Ph}_2)(\mu\text{-S(O)Ph})$, сопровождается окислением мостиков SPh до S(O)Ph.

б) В биядерном формально электронодефицитном комплексе V(IV) $\text{Cr}_2\text{V}_2(\mu\text{-NPh})_2(\mu\text{-N}_2\text{Ph}_2)$, содержащем связь V-V (2,42 Å), наблюдается образование ординарной связи N-N в одной молекуле N_2Ph_2 и полный разрыв N=N во второй молекуле с образованием нитреновых мостиков. Отмечена укороченность связей V-N за счет дополнительного π-взаимодействия неподеленных пар азота с вакантными орбиталями металла.

в) В биядерном электрононасыщенном комплексе Re(I), $(\text{CO})_6\text{Re}_2(\mu\text{-NHPh})_2(\mu, \eta^1\text{-N}_2\text{Ph}_2)$, не имеющем связи Re-Re, одна молекула азобензола сохраняет связь N=N, а вторая испытывает не толь-

ко разрыв N=N , но и превращение нитреновых мостиков в амидные.

г) В моноядерных комплексах $\text{CrMo}(\text{CO})_2$ (транс- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh}$) и $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ni}$ (транс- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh}$) электронное насыщение металла достигается за счет орто-металлирования фенильной группы и N-координации азобензола.

4. Установлен легкий разрыв N=N при координации азобензола с сильно электронодефицитными пиклопентаденильными комплексами хрома и молибдена, причем биядерные нитреновые комплексы хрома, $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{OSMe}_3)_2(\mu\text{-NPh})_2$ и $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-NPh})_2(\text{O})_2$, проявляют необычные антиферромагнитные свойства в присутствии связи Cr-Cr , в отличие от диамагнетизма аналогичного комплекса Mo(Y).

5. Показана легкость образования трехъядерных кластеров хрома с μ_2 и μ_3 -нитреновыми мостиками и осуществлено внешнесферное окисление комплексов с образованием кластерных катионов.

6. Обнаружено необычное внедрение молекулы CO в молекулу азобензола в координированной сфере фрагмента $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ с образованием фрагмента анилида антралиловой кислоты.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Еременко И.Л., Васютинская Е.А., Шапошникова А.Д., Пасынский А.А., Яновский А.И., Стручков Ю.Т., "Синтез и структура первых пиклопентаденил- нитреновых кластеров хрома $\text{Cr}_3\text{Cr}_3(\text{NPh})_4^{n+}$ ($n = 0, +1$)" // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. №8. С.1907.

2. Еременко И.Л., Пасынский А.А., Васютинская Е.А., Нефедов С.Е., Шапошникова А.Д., Элерт О.Г., Новоторцев В.М., Яновский А.И., Стручков Ю.Т., "Антиферромагнитные пиклопентаденильные комплексы хрома с мостиковыми нитреновыми лигандами. Молекулярные структуры трехъядерного катионного кластера $\text{Cr}_3\text{Cr}_3(\mu\text{-NPh})_3(\mu_3\text{-NPh})^+$ и биядерного комплекса $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{OSMe}_3)_2(\mu\text{-NPh})_2$ " // Металлорг. химии. 1988. Т.1. №2. С.372.

3. Васютинская Е.А., Еременко И.Л., Нефедов С.Е., Катугин А.С., Пасынский А.А., Словохотов Ю.Л., Стручков Ю.Т. "Первый пример циклопентадиенильного комплекса ванадия с нитреновыми мостиками. Синтез и молекулярная структура диамагнитного $\text{Cr}_2\text{V}_2(\mu\text{-NPh})_2(\mu\text{-N}_2\text{Ph}_2)$ " // Металлорган. химия. Т.2. №4. С.934.
4. Катугин А.С., Пасынский А.А., Еременко И.Л., Васютинская Е.А., Стручков Ю.Т., Яновский А.И. "Молекулярная структура биядерного комплекса $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-PhNC(O)C}_6\text{H}_4\text{NH})$, полученного из $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и азобензола". // J. Organometal. Chem. 1989, V.33. P.175.
5. Нефедов С.Е., Еременко И.Л., Пасынский А.А., Оразсахатов Б., Васютинская Е.А., Катугин А.С., Новоторцев В.М., Эллерт О.Г. "Влияние взаимного расположения фрагментов Cr-Cr на связывание Cr-Cr и на магнитные свойства биядерных антиферромагнитных комплексов". // Тез. докладов Всесоюзной конф. "Дифракционные методы в химии". Суздаль, декабрь 1988 г. С.244.
6. Васютинская Е.А., Нефедов С.Е., Катугин А.С., Еременко И.Л., Стручков Ю.Т. "Циклопентадиенильные соединения хрома с нитреновыми мостиками". // Тез. докладов IV Всес. конф. по металлорганической химии, Казань, июнь 1988 г. С.268.
7. Катугин А.С., Васютинская Е.А., Еременко И.Л., Пасынский А.А. "Необычные превращения фенилмидных лигандов в карбонильных комплексах железа". // Тез. докладов IV Всес. конф. по металлорганической химии. Казань, июнь 1988 г. С.269.
8. Нефедов С.Е., Пасынский А.А., Еременко И.Л., Васютинская Е.А., Оразсахатов Б., Капер С.Б., Аннышкина А.С., Новоторцев В.М., Эллерт О.Г. "Антиферромагнитные производные биядерных циклопентадиенил-алкоголятов Cr(III) , содержащие связи Cr-Cr ". // Тез. докладов XVI Всес. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, Красноярск, июнь 1987 г. С.465.

Т-02685 от 19.04.90 г. Формат 60x84 1/16
 Объем 1,5 в.л. Зак. 80/у. Тир. 100.

Издательство "Исторический институт" Красноярского а.д.