

Академия Наук СССР  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
имени Н.С.Курнакова

---

на правах рукописи

САХАРОВ СЕРГЕЙ ГЕОРГИЕВИЧ

**n-ДОНОРНЫЕ ДВУХЦЕНТРОВЫЕ ЛИГАНДЫ, ИХ СТРОЕНИЕ И  
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

02.00.01 - неорганическая химия

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

*Александру Анатольевичу  
с глубоким уважением  
от автора  
Сахаров*

Москва - 1991

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии  
имени Н.С.Курнакова АН СССР.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор В.С.Петросян  
доктор химических наук, профессор В.А.Коган  
доктор химических наук, профессор Р.Н.Шелоков

Ведущая организация:

Всесоюзный научно-исследовательский институт химических  
реактивов и особо чистых химических веществ

Защита состоится "12" февраля 1992 г. в 10 час. на  
заседании специализированного Совета Д 002.37.01 при Институте  
общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу:  
117907 Москва, ГСП-1, В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической  
литературы АН СССР.

Автореферат разослан "10" января 1992 года.

Ученый секретарь специализированного Совета

кандидат химических наук

*М.А. Глушкова* М.А. Глушкова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В координационной химии большое теоретическое и прикладное значение имеет изучение реакционной способности координированных лигандов. В последнее время особый интерес у исследователей вызывают соединения переходных элементов V-VI групп, поскольку они играют важную роль в каталитических и биохимических процессах. Систематическое изучение строения, природы химической связи в комплексных соединениях переходных металлов и конформации органических лигандов необходимо для решения фундаментальных задач современной координационной химии.

В обширном классе хелатных комплексов в большей степени исследованы координационные соединения с бидентатными лигандами, где  $n$ -донорные атомы, т.е. атомы, донорные свойства которых обусловлены наличием неподеленных электронных пар, не связаны непосредственно. К таким лигандам относятся гликоли, этилендиамин,  $\beta$ -дикетоны, 8-оксихинолин и его производные, аминокислоты и т.д. В отличие от них координационные возможности лигандов с непосредственно связанными друг с другом  $n$ -донорными центрами (O, N, S и др.) изучены гораздо меньше. Взаимодействие орбиталей  $n$ -донорных атомов в такого рода лигандах, на наш взгляд, приводит к необходимости выделения их в особую группу в классе бидентатных лигандов.

Лиганды, содержащие  $-O-O-$ ,  $-O-N-$ ,  $-N-N-$  и другие группировки, с целью отличия их от бидентатных лигандов с центрами координации, разделенными одним или несколькими не способными к координации атомами, мы называем  $n$ -донорными двухцентровыми лигандами. К такому типу лигандов относятся оксими, гидразоны, гидразин, гидроксилламин, перекись водорода и их производные, молекулы которых содержат два непосредственно связанных друг с

другом  $n$ -донорных центра.

Среди координационных соединений переходных металлов V-VI групп с  $n$ -донорными двухцентровыми лигандами наиболее полно исследованы комплексы с перекисью водорода. Повышенный интерес к пероксокомплексам обусловлен их участием в ряде важных химических процессов и особенно в металлокомплексном катализе. Так, один из наиболее перспективных промышленных методов эпоксидирования олефинов, в первую очередь, пропилена, основывается на реакции олефина с координированной гидроперекисью.

Перспективными объектами исследования являются также комплексы переходных металлов с  $n$ -донорными N,N-двухцентровыми лигандами. Известно, что при фиксации молекулярного азота соединениями переходных металлов V-VI групп в мягких условиях процесс восстановления координированной молекулы азота протекает в несколько этапов, на одном из которых образуется гидразиновое промежуточное. Проведение реакций связывания азота в апротонных средах в присутствии различных органических веществ приводит в ряде случаев к возникновению комплексов с аминами и производными гидразина. Выяснение строения соединений, являющихся промежуточными в процессе восстановления координированной молекулы азота, изучение реакционной способности гидразидных и амидных комплексов переходных металлов V-VI групп могут привести к разработке принципиально новых путей синтеза органических азотсодержащих соединений непосредственно из молекулярного азота. Поиски путей решения проблемы фиксации молекулярного азота стимулировали в последнее время исследования строения комплексов переходных металлов с производными гидразина. Однако, имеющиеся в литературе данные по гидразидным комплексам ограничены, как правило, результатами рентгеноструктурного анализа. Изучению же комплексов в растворах уделено недостаточно внимания. Между тем,

именно исследования такого рода позволяют получить наиболее полную информацию об изомерии гидразидных комплексов, о реакционной способности и конформации координированных лигандов.

Имеющиеся в литературе данные о координационной способности простых оксимов, гидразонов, гидроксилamina и его производных носят отрывочный характер и обычно ограничиваются задачами аналитической химии. Однако, систематическое исследование координационной и реакционной способности двухцентровых лигандов, изучение и сопоставление условий образования и строения их комплексов представляют не только большой интерес в теоретическом плане, но и являются, на наш взгляд, необходимым этапом на пути практического использования указанных соединений.

Основная цель работы заключалась в изучении реакций галогенидов  $d^0$ -переходных металлов V-VI групп с  $n$ -донорными двухцентровыми лигандами (простыми оксимами,  $\beta$ -фенилгидроксилaminом, замещенными гидразинами и гидразонами) в среде ацетонитрила; выявлении общих закономерностей строения образующихся комплексов в растворе; исследовании реакционной способности, конформации и характера связывания в них органических лигандов; изучении стереоизомерных превращений комплексов с лигандами указанного типа и определении факторов, влияющих на устойчивость изомерных форм; поиске взаимосвязи между характером связи металл - лиганд и ЯМР-спектральными параметрами комплексов в растворе.

В качестве исходных соединений  $d^0$ -переходных металлов выбраны фториды W(VI) и Ta(V), что позволяет проводить исследование с помощью ЯМР  $^{19}\text{F}$ , который в совокупности с использованием метода ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  и применением современных импульсных последовательностей, таких как DEPT, INEPT, HX-COSY, NOE-diff и др., дает уникальную информацию не только о строении комплексов,

но и о конформации координированного органического лиганда в растворе. В ряде случаев для получения дополнительных данных были использованы методы ИК и ЭПР-спектроскопии, тонкослойной и колоночной хроматографии, масс-спектрометрии.

Для решения поставленных задач и с целью надежной интерпретации спектров ЯМР исследуемых растворов необходимо изучить кислотно-основные взаимодействия, происходящие в ацетонитриле с участием аминов и используемых галогенидов металлов; установить состав и строение образующихся комплексов; выявить зависимость между характером связывания органического лиганда и спектральными параметрами координационного соединения.

Настоящая работа, выполненная в ИОНХ АН СССР, вошла в число тем, включенных в планы фундаментальных исследований АН СССР.

Научная новизна и значимость. Установлены общие закономерности взаимодействия галогенидов  $d^0$ -переходных металлов с  $\pi$ -донорными двухцентровыми лигандами в апротонном растворителе и факторы, определяющие тип образующихся комплексов и характер связывания в них органических лигандов. Выявлено влияние донорной способности лигандов как на особенности реакции комплексообразования, так и на строение комплексов. Обнаружены ранее не известные фторокомплексы вольфрама и тантала с оксимидами,  $\beta$ -фенилгидроксиламином, замещенными гидразинами и гидразонами. Впервые установлена  $\eta^2$ -координация в них двухцентровых лигандов и предложена модель связывания лиганда с центральным атомом. Выявлена связь между параметрами спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и способом координации (моногапто- или дигапто-) органического лиганда во фторокомплексах  $d^0$ -переходных металлов. Впервые обнаружено заторможенное внутреннее вращение координированного лиганда вокруг связи металл - лиганд для оксофторокомплексов вольфрама с аминами и кетиминами, приводящее к появлению в растворе поворотных

изомеров. Найдены факторы, влияющие на относительную устойчивость изомерных форм и определены активационные параметры изомеризации. Для большинства исследованных комплексов  $W(VI)$  с  $n$ -донорными двухцентровыми лигандами установлено существование при низких температурах энантимеров, взаимно превращающихся друг в друга с повышением температуры. Предложен обоснованный механизм такой энантиомеризации. Впервые обнаружены изомерные формы для фторокомплексов вольфрама с  $N,N$ -двухцентровыми лигандами, различающиеся ориентацией заместителей при атомах азота. Разработаны подходы, основанные на использовании ЯМР-спектральных данных, для определения ориентации заместителей в координированном лиганде и установления строения геометрических изомеров фторокомплексов в растворе. Найден необычный тип связевой изомерии, при котором одинаковые по составу фторгидразидные комплексы вольфрама различаются способом связывания ( $\eta^1$  или  $\eta^2$ ) органического лиганда с центральным атомом. Впервые обнаружено, что в зависимости от состава среды реакция оксотетрафторида вольфрама с дизамещенными гидразонами ацетона приводит к образованию комплексов, в которых  $\eta^2$ -координированный лиганд может находиться как в гидразонной, так и в энгидразинной формах.

В целом, в настоящей работе развивается новое научное направление - химия координационных соединений  $d^0$ -переходных элементов с  $n$ -донорными двухцентровыми лигандами, имеющее важное значение для разработки как прикладных, так и фундаментальных проблем.

Научная и практическая ценность. Результаты данной работы представляют интерес в плане развития координационной химии  $d^0$ -переходных элементов и теории комплексообразования в растворах. Исследование особенностей стереохимии комплексов с  $n$ -донорными двухцентровыми лигандами имеет важное значение для выяснения

природы химической связи в соединениях этого класса и изучения взаимного влияния лигандов. Изученные комплексы W(VI) и Ta(V) с O,N- и N,N-двухцентровыми лигандами можно рассматривать в качестве модельных соединений при разработке новых путей активации оксимов, гидразонов, гидразина, гидроксилamina и их производных, осуществления каталитических синтезов на их основе. Закономерности и обобщения, сделанные при изучении процессов изомеризации и реакций внутрисферных лигандов, могут быть использованы при разработке методов целенаправленного синтеза комплексов d<sup>0</sup>-переходных металлов, а также при планировании и осуществлении каталитических процессов. Полученные данные о строении и поведении гидразидных и амидных комплексов вольфрама в растворе имеют важное значение для решения проблемы фиксации молекулярного азота в мягких условиях в апротонных средах. Предложенный в работе механизм распада тризамещенных гидразинов под действием галогенидов вольфрама может быть взят за основу при разработке методов синтеза ряда азотсодержащих органических соединений (формазанов, производных гидразина и др.). В работе широко и равносторонне использовались современные методики съемки спектров ЯМР, приводящие к повышению чувствительности и разрешающей способности метода.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на XIII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Москва, 1978), Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (Днепропетровск, 1978), Республиканском семинаре "Радиоскопические и рентгеноспектральные методы исследования неорганических и координационных соединений" (Краснодар, 1979), IX Международном симпозиуме по химии фтора (Авиньон, 1979), I, III-VI Всесоюзных совещаниях "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар, 1980, 1984, 1986, 1988,



1990), VI Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (Новосибирск, 1981), Всесоюзной конференции "Химия и технология редких, цветных металлов и солей" (Фрунзе, 1982), VII Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (Душанбе, 1984), V и VI Всесоюзных совещаниях по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений (Ростов-на-Дону, 1985, 1987), VIII Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (Полевской, 1987), VI Всесоюзном совещании по химии и технологии молибдена и вольфрама (Нальчик, 1988), IV Всесоюзном совещании "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Иваново, 1989), III Всесоюзной школе-семинаре "Применение ЯМР в химии и нефтехимии" (Волгоград, 1990), а также на конференциях-конкурсах ИОНХ.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 36 работ, получено авторское свидетельство.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографии, изложена на 296 страницах машинописного текста, содержит 30 таблиц, 65 рисунков, список цитируемой литературы (384 наименования). Первая глава посвящена обзору и анализу литературных данных по синтезу и строению комплексов переходных металлов, преимущественно V-VI групп, с п-донорными двухцентровыми лигандами. Остальные главы диссертации обобщают экспериментальный материал автора.

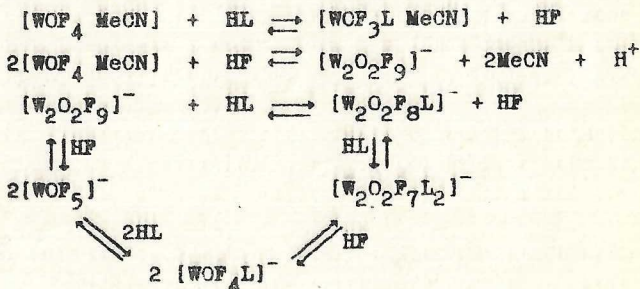
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

2. Кислотно-основные взаимодействия с участием фторидов W(VI) и Ta(V) в ацетонитриле.

2.1 Вращательная изомерия в оксофторамидных комплексах вольфрама.

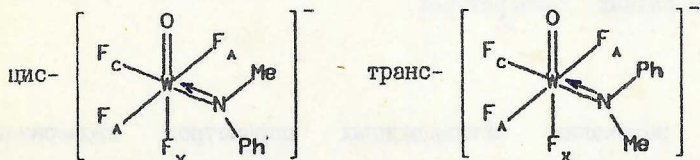
Известно, что вторичные амины при взаимодействии с оксотетрафторидом вольфрама замещают, в первую очередь, атомы фтора, находящиеся в цис-положении к кратносвязанному атому кислорода. Ю.А.Буслаевым и сотрудниками высказано предположение, что активация цис-позиции объясняется способностью координированных аминов к повышению кратности связи металл-азот. Однако отсутствовали прямые экспериментальные данные и количественные характеристики, подтверждающие справедливость высказанного предположения. С этой целью, а также для установления специфичности замещения атомов фтора группами  $NR^1_2$  и  $NR^1R^2$  в оксофторокомплексах вольфрама (VI), нами были изучены реакции N-метиланилина и диметиламина с  $WOF_4$  и проанализированы спектры ЯМР при различных температурах ацетонитрильных растворов, содержащих исходные реагенты при различных соотношениях.

Исследование показало, что комплекссообразование  $WOF_4$  с аминами (HL) протекает по схеме:



*Это коорд. амид!*

Для комплексного аниона  $[\text{WOF}_4\text{NPhCH}_3]^-$ , имеющего форму октаэдра, в экваториальной плоскости которого расположен координированный органический лиганд, при  $-30^\circ\text{C}$  обнаружены две разные по устойчивости изомерные формы. В спектре ПМР им соответствуют два сигнала метильных групп координированного амина с соотношением интегральных интенсивностей 1:2. Эквивалентность двух экваториальных атомов фтора в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  (тип  $A_2\text{BX}$ ) обнаруженных комплексов означает, что координированный лиганд имеет плоское строение и расположен перпендикулярно экваториальной плоскости комплекса. Это приводит к появлению цис- и транс-изомеров:



В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  сигнал метильной группы транс-изомера представляет собой дублет с константой 16,5 гц, обусловленной прямым взаимодействием через пространство ядра углерода метильной группы с ядром  $\text{F}_X$ . Методом  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  - гетерокоррелированной двумерной спектроскопии найдено соответствие между сигналами в спектрах протонного и углеродного резонансов. Анализ спектров показал, что из двух обнаруженных изомеров наиболее устойчив транс-изомер, в котором более объемный заместитель (Фенил) при атоме азота ориентирован в сторону кратносвязанного атома кислорода вольфрамовой группы.

Соответствующие сигналы метильных групп равной интенсивности обнаружены в спектре ПМР комплекса с диметиламином. В обоих случаях с повышением температуры сигналы сливаются (см.рис.1), что указывает на существование обмена между двумя этими изомерными

Это не было объяснено в статье, а только к т. следствиям

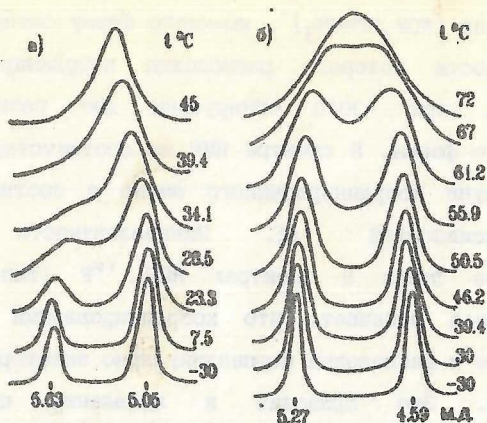


Рис. 1. Спектры ДМР комплексов  $[\text{WOF}_4\text{NMePh}]^-$  (а) и  $[\text{WOF}_4\text{NMe}_2]^-$  (б) при разных температурах.

формами.

Для получения активационных параметров изомеризации определены скорости обмена метильных групп из условия наилучшего

Таблица 1. Активационные параметры обмена  $A \rightleftharpoons B$ .

Активационные параметры	$[\text{WOF}_4\text{NMe}_2]^-$	$[\text{WOF}_4\text{NMePh}]^-$
$\Delta H_{AB}^\ddagger$ , ккал/моль	$20,4 \pm 0,2$	$19,6 \pm 0,6$
$\Delta H_{BA}^\ddagger$ , ккал/моль	$20,4 \pm 0,2$	$19,6 \pm 0,6$
$\Delta S_{AB}^\ddagger$ , кал/моль К	$10,5 \pm 0,7$	$14,2 \pm 1,8$
$\Delta S_{BA}^\ddagger$ , кал/моль К	$10,5 \pm 0,7$	$12,8 \pm 1,8$
$\Delta G_{AB}^\ddagger$ , 318, ккал/моль	$17,02 \pm 0,02$	$15,07 \pm 0,07$
$\Delta G_{BA}^\ddagger$ , 318, ккал/моль	$17,02 \pm 0,02$	$15,51 \pm 0,07$
$\Delta G = (\Delta G_{AB}^\ddagger - \Delta G_{BA}^\ddagger)$ , ккал/моль	0	-0,44

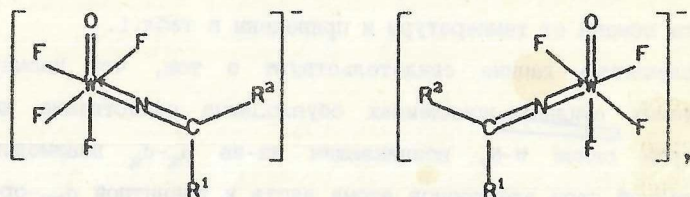
совпадения экспериментально наблюдаемых при разных температурах спектров с теоретически рассчитанными для двухпозиционного обмена  $A \rightleftharpoons B$ . Активационные параметры найдены из эйринговой зависимости скорости обмена от температуры и приведены в табл.1.

Полученные данные свидетельствуют о том, что изомерия в исследуемых амидных комплексах обусловлена существенно двойным характером связи W-N, возникающим из-за  $p_{\pi}-d_{\pi}$  взаимодействия неподеленной пары электронов атома азота и вакантной  $d_{XY}$ -орбитали атома вольфрама. Близость свободных энергий активации вращения в замещенных амидах и в соответствующих амидных комплексах вольфрама (VI) приводит к выводу о явном сходстве между процессами изомеризации, протекающими в органических соединениях и в комплексах, в которых роль ацильной группы выполняет фрагмент  $WOF_4$ .

## 2.2. Особенности координации кетиминов в оксофторидных комплексах вольфрама.

Кетимины, которые можно рассматривать как формальные аналоги вторичных аминов, реагируют с оксотетрафторидом вольфрама по той же схеме, что и вторичные амины. Конечной стадией реакции является образование комплексного аниона  $[WOF_4(N=CR^1R^2)]^-$  ( $R^1 = Ph, R^2 = Ph, Et, p-$  и  $o-$  $CH_3C_6H_4$ ), в котором депротонированный кетимин координирован в *цис*-положении к краткосвязанному атому кислорода. Нами установлено, что в комплексах с кетиминами связь вольфрам-азот также носит существенно двойной характер за счет  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействия неподеленной пары электронов атома азота и вакантной  $d_{XY}$ -орбитали атома вольфрама. В результате такого взаимодействия атом азота координированного кетимина приобретает гибридизацию, близкую к  $sp$ , происходит образование алленоподобного линейного фрагмента  $W \leftarrow N = C$ , и плоскость лиганда располагается в экваториальной плоскости комплекса. Затрудненность вращения вокруг

связи W-N в случае кетиминов с разными заместителями при атоме углерода приводит к существованию при  $-30^{\circ}\text{C}$  двух энантиомеров комплекса



неразличимых с точки зрения ЯМР  $^{19}\text{F}$ , но обмен между которыми, происходящий путем внутреннего вращения лиганда, наблюдается в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  с повышением температуры. Использование уравнения Эйринга для грубой оценки энергетического барьера вращения лиганда в комплексе  $[\text{WO}_4\text{N}=\text{C}(\text{o}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}]^-$  при температуре коалесценции двух экваториальных атомов фтора в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  дает величину  $\Delta G_{333}^{\ddagger} = 15,9$  ккал/моль. На основании сопоставления параметров спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  оксофторамидных комплексов и комплексов с кетимидами сделан вывод о том, что, по сравнению со вторичными аминами,  $\sigma$ -донорные способности кетимидов заметно ниже. Снижение  $\sigma$ -донорных свойств кетимидов объясняется изменением гибридизации атома азота координированного лиганда от  $sp^2$  в оксофторамидных комплексах до  $sp$  в комплексах с кетимидами, следствием чего является повышение электроотрицательности атома азота и, соответственно, снижение его донорных свойств.

### 2.3. Синтез комплексного аниона $[\text{TaOF}_5]^{2-}$ и особенности танталильной группы.

С целью расширения представлений о возможностях координации ацидполигандов мы поставили перед собой задачу - исследовать их взаимодействие с  $[\text{TaOF}_5]^{2-}$ , являющимся аналогом  $[\text{WO}_5]^-$ . Так как к моменту выполнения данной работы сведения об образовании оксопентафтортанталата в неводной среде, в частности, в

270 овалов

ацетонитриле, где исследовались реакции с  $WOF_4$ . В литературе отсутствовали, нами предпринято исследование условий образования комплексного аниона  $[TaOF_5]^{2-}$  в ацетонитриле и изучение реакций замещения в данном анионе. С этой целью методом ЯМР<sup>19F</sup> исследовались системы, полученные путем добавления к 25%-ному раствору  $TaF_5$  в ацетонитриле дозированных количеств триэтиламина и воды.

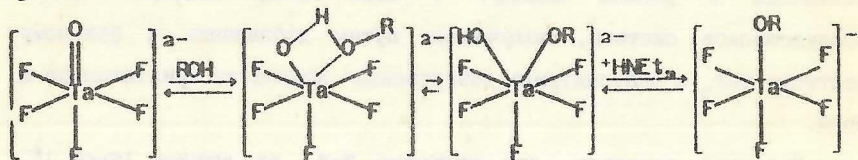
Изучение показало, что гидролиз  $TaF_5$  до аниона  $[TaOF_5]^{2-}$  можно представить уравнением:



Строение аниона  $[TaOF_5]^{2-}$  в общих чертах, аналогично строению октаэдрического комплекса  $[WOF_5]^-$ . Однако из-за того, что степень окисления центрального атома в  $[TaOF_5]^{2-}$  ниже, чем в  $[WOF_5]^-$ , взаимодействие по  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -типу заполненных p-орбиталей атома кислорода с вакантными d-АО тантала менее эффективно. В результате кратность связи в "иловой" группировке в случае  $[TaOF_5]^{2-}$  несколько ниже, чем в  $[WOF_5]^-$ . Вследствие этого неподеленная пара атома кислорода связи  $Ta=O$  более доступна, чем в  $W=O$ , для электрофильных агентов, в том числе  $H^+$ . Нами выделено соединение состава  $(NH_2Et_2)_2[TaOF_5]$  и на основании ИК-спектров сделан вывод об образовании водородной связи в комплексе между  $N^+H_2Et_2$  и атомом O танталильной группировки.

Разной способности к протонированию групп  $W=O$  и  $Ta=O$ , по-видимому, обязаны и наблюдающиеся различия в сольволизе  $[WOF_5]^-$  и  $[TaOF_5]^{2-}$  в среде спирта. В то время, как в  $[WOF_5]^-$  при реакции со спиртом группы  $RO^-$  вытесняют атомы фтора, в комплексе  $[TaOF_5]^{2-}$  замещается атом кислорода. Так, добавление к ацетонитрильному раствору  $[TaOF_5]^{2-}$  этилового спирта в спектре ЯМР<sup>19F</sup> приводит к появлению сигналов аниона  $[Ta(OEt)F_5]^-$ . При реакциях  $[TaOF_5]^{2-}$  с другими кислородосодержащими лигандами

(Фенол, метанол, ацетоксим) обнаружены комплексы:  $[\text{Ta}(\text{OPh})\text{F}_5]^-$ ,  $[\text{Ta}(\text{OMe})\text{F}_5]^-$  и  $[\text{Ta}(\text{ON}=\text{CMe}_2)\text{F}_5]^-$ . Взаимодействие  $[\text{TaOF}_5]^{2-}$  в ацетонитриле с перечисленными выше лигандами может быть представлено уравнением реакции:

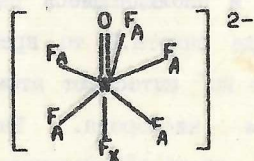


где R = Et, Me, Ph, N=CMe<sub>2</sub>.

#### 2.4. Образование и строение комплекса $[\text{WOF}_6]^{2-}$ .

Можно полагать, что при проведении гидролиза  $\text{WF}_6$  в условиях, аналогичных гидролизу  $\text{TaF}_5$ , будет наблюдаться образование аниона  $[\text{WOF}_6]^{2-}$ . С целью подтверждения этого предположения, а также для выяснения того, как изменяются параметры спектров ЯМР<sup>19</sup>F при переходе от октаэдрической конфигурации центрального атома к бипирамидальной, исследована реакция  $\text{WF}_6$  с водой и триэтиламином при различном соотношении в растворе ацетонитрила.

При соотношении реагентов  $\text{WF}_6:\text{NEt}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:2:1$  в спектре ЯМР<sup>19</sup>F обнаружены сигналы, положение которых и тип спектра указывает на образование в растворе двухзарядного аниона  $[\text{WOF}_6]^{2-}$  в форме пентагональной бипирамиды с кратносвязанным атомом кислорода:



Гидролиз  $\text{WF}_6$  до аниона  $[\text{WOF}_6]^{2-}$  можно представить уравнением:





Таблица 2. Параметры спектров ЯМР<sup>19</sup>F комплексов [WOF<sub>5</sub>]<sup>-</sup> и [WOF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>.

КОМПЛЕКС	ТИП спектра	δ м.д.		КССВ, гц		
		F <sub>A</sub>	F <sub>X</sub>	J <sub>AX</sub>	J <sub>W</sub> - F <sub>A</sub>	J <sub>W</sub> - F <sub>X</sub>
[WOF <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>	A <sub>4</sub> X	54,5	-87	55	70	58
[WOF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	A <sub>5</sub> X	-19,5	-102	42	35	58

Анион [WOF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> может быть также получен при добавлении к раствору оксотетрафторида вольфрама в ацетонитриле смеси триэтиламина с раствором HF в CH<sub>3</sub>CN. Однако, если в системе имеется некоторый избыток HF, вследствие сильного фторного обмена сигналы комплекса [WOF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> могут быть обнаружены лишь при температуре не выше -20°С.

Сравнение спектральных параметров комплексов [WOF<sub>5</sub>]<sup>-</sup> и [WOF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (см.табл.2) показывает, что сигналы экваториальных атомов фтора двухзарядного аниона [WOF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> сдвинуты в сильное поле более, чем на 73 м.д. по сравнению с аналогичными сигналами однозарядного аниона [WOF<sub>5</sub>]<sup>-</sup>. По-видимому, p<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-взаимодействие фторидных лигандов F<sub>A</sub> с центральным атомом осуществляется при участии, в основном, d<sub>xy</sub> орбитали вольфрама, расположенной в экваториальной плоскости комплекса. Как следствие этого дополнительный отрицательный заряд сосредоточен, главным образом, в экваториальной плоскости аниона [WOF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, что приводит к сильному экранированию лишь атомов F<sub>A</sub>.

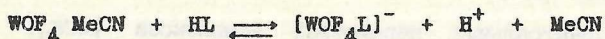
Переход от октаэдрической формы комплекса к форме пентагональной бипирамиды должен сопровождаться уменьшением s-вклада в гибризованной валентной орбитали центрального атома. Поскольку во фторидных комплексах d<sup>0</sup>-переходных элементов величина J<sub>M-F</sub> пропорциональна s-характеру связи M-F, величина J<sup>19F</sup><sub>W-F<sub>A</sub></sub> для

аниона  $[\text{WOF}_6]^{2-}$  значительно меньше, чем для октаэдрического комплекса  $[\text{WOF}_5]^-$ .

3. Комплексы фторидов переходных металлов V и VI групп с O,N-двухцентровыми лигандами.

3.1 Способ координации O,N-двухцентровых лигандов в оксофторокомплексах вольфрама.

Для установления способа координации O,N-двухцентровых лигандов в оксофторидах вольфрама методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  нами изучено строение комплексов, образующихся при реакции оксотетрафторида вольфрама с ацетоксимом и  $\beta$ -фенилгидроксиламином в ацетонитриле. Найдено, что конечным продуктом реакции является комплексный анион с депротонированным органическим лигандом  $[\text{WOF}_4\text{L}]^-$  (где HL - оксим,  $\beta$ -фенилгидроксиламин), образование которого можно представить уравнением:



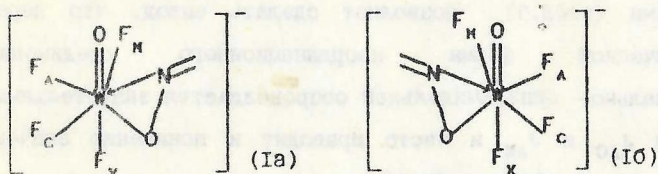
Более подробно ход реакции описан в пункте 3.2.

Наличие в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  при  $-30^\circ$  (рис.2а) четырех мультиплетов равной интенсивности (тип спектра АСМХ) указывает на

Таблица 3. Параметры спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  комплексов  $[\text{WOF}_4\text{L}]^-$  (где HL - ацетоксим,  $\beta$ -фенилгидроксиламин, диметиламин, дифенилкетимин), образующихся в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}$  при соотношении  $\text{WOF}_4:\text{HL}=1:4$  ( $t=-30^\circ$ )

Комплекс	Хим.сдвиг отн. $\text{CFCl}_3$				$J$ ( $^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$ ), Гц						
	$F_A$	$F_C$	$F_H$	$F_X$	$J_{AC}$	$J_{AM}$	$J_{AX}$	$J_{CM}$	$J_{CX}$	$J_{MX}$	
$[\text{WOF}_4(\text{ON}=\text{CMe}_2)]^-$	6.9	-47.1	-70.2	-110.8	138	136	43.5	66	41	62	
$[\text{WOF}_4(\text{ONHPh})]^-$	-19.0	-67.2	-90.0	-121.5	121.0	121.0	44.0	52.5	35	64.0	
$[\text{WOF}_4(\text{NMe}_2)]^-$	-80		-53.5	-96.6		78	54.0			54	
$[\text{WOF}_4(\text{N}=\text{CPh}_2)]^-$	-29.7		-49.3	-109.8		84.9	55.7			50.4	

образование в растворе комплекса с четырьмя атомами фтора, занимающими неэквивалентные позиции. Из анализа спектральных данных (табл.3) следует, что резонансный сигнал от атома  $F_X$  принадлежит транс-расположенному к кратносвязанному атому кислорода атому фтора, а остальные 3 неэквивалентных атома фтора ( $F_A$ ,  $F_C$ ,  $F_M$ ), а также депротонированный лиганд находятся в экваториальной плоскости. Неэквивалентность атомов  $F_C$  и  $F_M$  в данном случае может возникнуть лишь при координации лиганда за счет N и O-атомов, лежащих в экваториальной плоскости:



Сравнивая строение пероксофторидов молибдена и вольфрама и

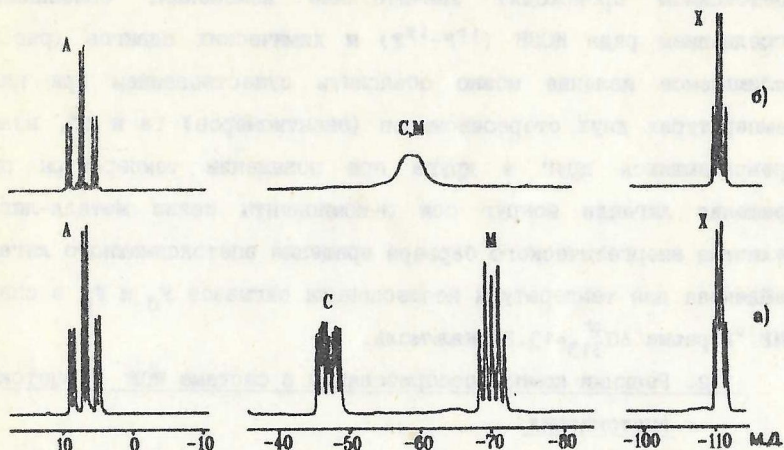


Рис.2. Спектр ЯМР<sup>19</sup>F раствора, содержащего  $WOF_4$  и ацетоксим в соотношении 1:4 в ацетонитриле: а) при  $-30^\circ$ ; б) при  $+70^\circ$ .

комплексов вольфрама с O,N-двухцентровыми лигандами, можно отметить одну особенность, заключающуюся в том, что, как лиганды, содержащие фрагмент -O-N-, так и лиганды, с фрагментом -O-O-, координируются центральным атомом через оба непосредственно связанных донорных атома. В образующихся комплексах, имеющих форму пентагональной бипирамиды, оба координированных атома фрагментов -O-N- и -O-O- находятся в экваториальной плоскости. Сопоставление спектральных параметров обнаруженных комплексов с O,N-двухцентровыми лигандами и комплексов W(VI) с аминами и кетиминами (табл.3) позволяет сделать вывод, что переход от октаэдрической формы координационного соединения к пентагонально-бипирамидальной сопровождается значительным ростом величины  $J_{AC}$  и  $J_{AM}$  и часто приводит к понижению значения  $J_{AX}$  (сравните с данными в табл.2).

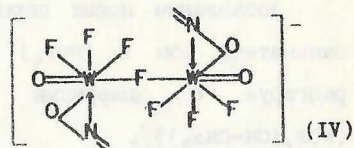
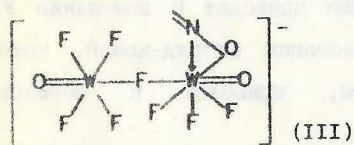
С повышением температуры в спектре ЯМР  $^{19}F$  комплекса с ацетоксимом происходят значительные изменения, связанные с усреднением ряда КССВ ( $^{19}F$ - $^{19}F$ ) и химических сдвигов (рис.26). Наблюдаемое явление можно объяснить существованием при низких температурах двух стереоизомеров (энантиомеров) Ia и Ib, взаимно превращающихся друг в друга при повышении температуры путем вращения лиганда вокруг оси  $\sigma$ -компоненты связи металл-лиганд. Величина энергетического барьера вращения ацетоксиматного лиганда, найденная для температуры коалесценции сигналов  $F_C$  и  $F_M$  в спектре ЯМР  $^{19}F$  равна  $\Delta G_{313}^\ddagger = 13.2$  ккал/моль.

### 3.2. Реакции комплексообразования в системе $WOF_4$ - ацетоксим-ацетонитрил.

С целью более подробного изучения хода замещения фтора в оксотетрафториде вольфрама оксимом и выяснения строения образующихся комплексов методом ЯМР  $^{19}F$  исследованы 35%-ные растворы  $WOF_4$  в ацетонитриле, количество ацетоксима в которых

варьировали.

В растворе были обнаружены нейтральный комплекс  $[\text{WOF}_3(\text{ON}=\text{CMe}_2)\text{MeCN}]$  (II) и два димерных аниона с мостиковыми атомами фтора (III и IV). Во всех трех случаях координация оксимат-иона осуществляется по  $\eta^2$ -типу, что приводит к неэквивалентности атомов фтора в экваториальной плоскости металлофрагмента.



Также как и в (I), в исследуемых комплексах найдено заторможенное внутреннее вращение органических лигандов вокруг связи металл-лиганд.

В целом ход реакции можно представить следующим образом. При соотношении реагентов  $\text{WOF}_4$ : оксим = 1:0,2 весь фторид-ион, освободившийся при образовании (II), связывается избытком  $\text{WOF}_4$ , образуя  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9]^-$ . Ионы фтора в  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9]^-$  начинают замещаться на оксиматные лиганды только после практически полного расходования  $\text{WOF}_4\text{MeCN}$  (рис.3). Фторид-ионы, выделяющиеся при вхождении оксиматного лиганда во внутреннюю координационную сферу вольфрама в димерных комплексах, реагируют с избытком  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9]^-$ , давая  $[\text{WOF}_5]^-$ . Атомы фтора в комплексе  $[\text{WOF}_5]^-$  замещаются на оксиматный лиганд лишь после расходования димерных комплексов.

Необходимо принять во внимание то, что атомы фтора, выделяющиеся в результате реакций замещения в комплексах  $\text{WOF}_4\text{MeCN}$  и  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9]^-$ , связываются избытком фторидных комплексов вольфрама с образованием анионных форм (в первом случае -  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9]^-$  и во втором -  $[\text{WOF}_5]^-$ ). Лишь при соотношении оксим: $\text{WOF}_4 > 2$  одним из продуктов реакции является фтористый водород, мало диссоциирующий

в ацетонитриле. Однако даже при соизмеримых концентрациях  $[\text{WOF}_5]^-$  и  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9]^-$  взаимодействие с оксимом приводит к образованию димерных анионов (III) и (IV), а не  $[\text{WOF}_4(\text{ON}=\text{CMe}_2)]^-$ . Это обстоятельство указывает на большую устойчивость димерных оксиматных комплексов, в которых на каждый атом W и связанные с ним лиганды приходится примерно вдвое меньший отрицательный заряд, чем в комплексе  $[\text{WOF}_4(\text{ON}=\text{CMe}_2)]^-$ .

Добавление новых порций оксима приводит к замещению  $\text{F}^-$  на оксиматный ион в  $[\text{WOF}_5]^-$  и вытеснению фторид-ионов, которые, реагируя с димерными анионами, приводят к образованию  $[\text{WOF}_4(\text{ON}=\text{CMe}_2)]^-$ .

Таким образом, изученный ход реакции  $\text{WOF}_4$  с оксимами

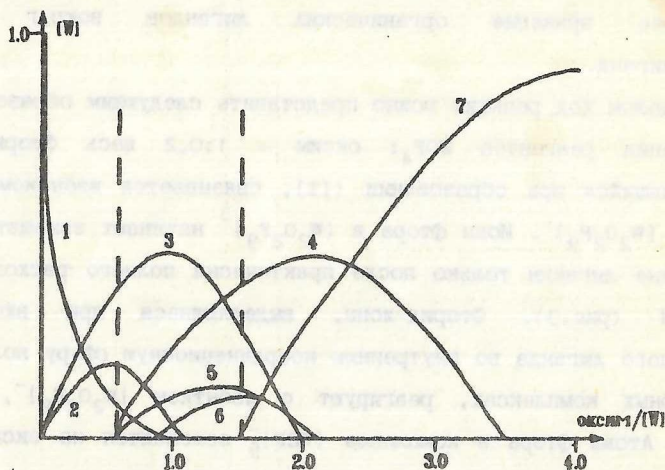


Рис. 3. Зависимость доли вольфрама (VI) во фторидных комплексах от отношения оксим/[W].

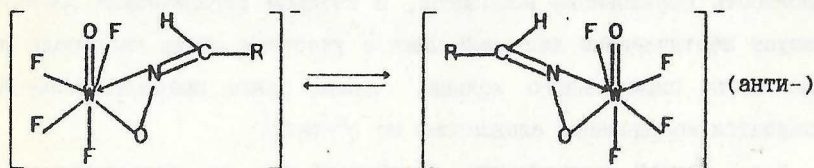
$\text{WOF}_4\text{MeCN}$  (1);  $[\text{WOF}_3(\text{ON}=\text{CMe}_2)\text{MeCN}]$  (2);  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9]^-$  (3);  
 $[\text{WOF}_5]^-$  (4);  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_8(\text{ON}=\text{CMe}_2)]^-$  (5);  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_7(\text{ON}=\text{CMe}_2)_2]^-$  (6);  
 $[\text{WOF}_4(\text{ON}=\text{CMe}_2)]^-$  (7). Пунктиром выделена область концентраций,  
 где одновременно существуют комплексы  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9]^-$  и  $[\text{WOF}_5]^-$ .

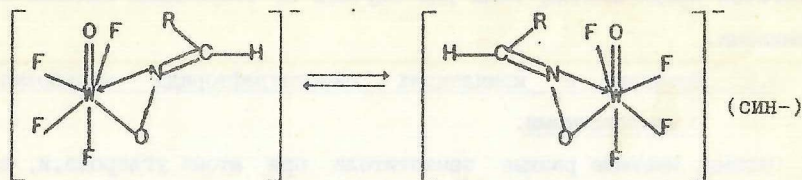
аналогичен предложенному нами для случаев со вторичными аминами и кетиминами.

3.3. Изомерия в комплексах оксотетрафторида вольфрама с альдоксимами.

Оксимы, имеющие разные заместители при атоме углерода, и, в частности, альдоксимы  $\text{NON}=\text{CHR}$ , могут существовать в виде двух конфигурационных син- и анти-изомеров. Вследствие этого возможно образование изомерных комплексов, различающихся конфигурацией координированного органического лиганда. Для выяснения возможности изомерии комплексов, обусловленной син-анти конфигурацией органического лиганда, нами исследовано взаимодействие  $\text{WOF}_4$  с 2- и 4-пиридиальдоксимами, бензальдоксимом и ацетальдоксимом.

В спектрах ЯМР<sup>19</sup>F растворов, полученных при добавлении к  $\text{WOF}_4$  в дейтероацетонитриле каждого из альдоксимов и триэтиламина до соотношения  $\text{WOF}_4$ :альдоксим: $\text{NEt}_3=1:1:2$ , при низких температурах наблюдаются две группы сигналов типа АСМХ с высокими значениями констант спин-спинового взаимодействия  $J(\text{F}_A - \text{F}_C)$  и  $J(\text{F}_A - \text{F}_M)$  (около 135 гц), что указывает на образование изомерных комплексов, в которых  $\eta^2$ -координированный альдоксим имеет, соответственно, син- и анти-конфигурацию. Из температурных изменений спектров ЯМР<sup>19</sup>F следует, что каждый из изомерных комплексов существует в виде двух энантиомеров, превращающихся друг в друга путем внутреннего вращения органического лиганда вокруг оси  $\sigma$ -компоненты связи вольфрам-лиганд:





Найдено, что в комплексе с анти-изомером альдоксима барьер вращения лиганда примерно на 2 ккал/моль ниже, чем в комплексе с син-изомером. Различие барьеров вращения, по-видимому, вызвано тем, что при  $\eta^2$ -координации син-бензальдоксима в комплексе с  $WOF_4$ , как следует из построения молекулярных моделей, фенольная группа располагается очень близко к атому фтора, что затрудняет внутреннее вращение органического лиганда. Это приводит к более высокому барьеру вращения. У комплекса с анти-изомером бензальдоксима какие-либо существенные стерические препятствия отсутствуют, и барьер вращения определяется, в основном, барьером вращения вокруг связи вольфрам-лиганд, который возникает за счет  $\eta^2$ -координации альдоксима. Точно такие же рассуждения применимы и для комплексов с 2- и 4-пиридинальдоксимами. Отметим, что при координации альдоксима только с участием атома кислорода, отсутствуют какие-либо стерические препятствия для внутреннего вращения органического лиганда, что лишним раз подтверждает координацию оксимов по  $\eta^2$ -типу.

Интересно отметить также, что у 2-пиридинальдоксима имеется возможность образования комплекса, в котором органический лиганд образует шестичленный хелатный цикл с участием атома кислорода и атома азота пиридинового кольца, однако более предпочтительной оказывается координация альдоксима по  $\eta^2$ -типу.

### 3.4. Способ координации оксимат-группы во фтороксиматных комплексах тантала (V).

Для установления строения фтороксиматных комплексов тантала и



определения способа координации в них оксимат-группы методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  исследовали растворы, полученные путем добавления к 30%-ному раствору пентафторида тантала в ацетонитриле известных количеств простых оксимов (ацетоксим, бензальдоксим, этилметилкетоксим).

В растворе обнаружены комплексы состава  $[\text{TaF}_5(\text{OX})]^-$  (V) и  $\text{цис-}[\text{TaF}_4(\text{OX})_2]^-$  (VI), где  $\text{NOX}$  - оксим. В случае этилметилкетоксима для соединений (V) и (VI) найдены изомерные формы с син- и анти-конфигурацией координированного оксиматного лиганда.

С целью обнаружения других фтороксиматных комплексов тантала нами было предпринято исследование взаимодействия пентаацетоксимата тантала с  $\text{Et}_3\text{NHf}$ . При соотношениях  $[\text{Ta}(\text{ON}=\text{CMe}_2)_5]:[\text{Et}_3\text{NHf}]=1:1$  и  $1:2$  в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  при  $-30^\circ$  появляются сигналы, отнесенные нами к  $\text{цис-}$  и  $\text{транс-}[\text{Ta}(\text{ON}=\text{CMe}_2)_3\text{F}_3]^-$ . При дальнейшем добавлении в систему смеси  $\text{HF}$  с  $\text{NEt}_3$  концентрация этих соединений уменьшается, и в спектре растут сигналы, соответствующие комплексам (V) и (VI).

Как и в случае комплексов W(VI) с O,N-двухцентровыми лигандами (см. табл.3), в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  исследуемых фтороксиматов тантала сигнал транс-расположенного к координированному лиганду атома фтора лежит в более слабом поле по сравнению с сигналом  $\text{цис-}$ атомов. В связи с этим отметим, что в спектре фторокомплексов тантала, в которых депротонированный лиганд связан с центральным атомом по  $\eta^1$ -типу, наблюдается обратное взаимное расположение резонансных сигналов. Учитывая также существенное возрастание величины КССВ между ядрами фтора при переходе от комплексов с  $\eta^1$ -координацией лиганда ко фтороксиматам тантала, можно предположить, что в последних оксимат-группа координирована атомом Ta с участием двух непосредственно связанных n-донорных атомов.

Исходя из взаимного расположения сигналов в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  обнаруженных комплексов и базируясь на представлениях, развитых Ю.А.Буслаевым и сотрудниками, можно прийти к выводу, что оксимат-ион является более сильным  $\pi$ -донором и более слабым  $\sigma$ -донором по сравнению с ионом фтора. То же справедливо и для комплексов W(VI) с  $n$ -донорными двухцентровыми лигандами, в которых эти лиганды связаны с центральным атомом по  $\eta^2$ -типу.

Наличие двух гетероатомов в координированном фрагменте  $-\text{O}-\text{N}-$  исследуемых комплексов должно было привести к неэквивалентности атомов фтора, находящихся в цис-положении к оксимат-группе. Однако в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  фтороксиматов тантала наблюдалась эквивалентность цис-атомов фтора во всем исследуемом интервале температур. Это свидетельствует о более низком энергетическом барьере вращения лиганда вокруг оси  $\sigma$ -компоненты связи металл-лиганд в этих комплексах по сравнению с  $[\text{WOF}_4(\text{ON}=\text{CMe}_2)]^-$ , что объясняется, по-видимому, наличием в комплексе  $[\text{WOF}_4(\text{ON}=\text{CMe}_2)]^-$  дополнительного  $d_{\pi}-p_{\pi}$  взаимодействия кратносвязанного атома кислорода с  $d_{\text{XZ}}(d_{\text{YZ}})$ -орбиталями вольфрама. Поэтому в переходном состоянии, когда фрагмент  $\text{O}-\text{N}$  расположен перпендикулярно экваториальной плоскости, перекрывание указанных орбиталей с  $\pi^*$ -орбиталью органического лиганда менее эффективно (о природе связи металл-двухцентровый лиганд см. пункт 4.1.5). Это приводит к повышению энергетического барьера вращения лиганда в комплексе  $[\text{WOF}_4(\text{ON}=\text{CMe}_2)]^-$  по сравнению со фтороксиматом тантала, в котором все  $d$ -орбитали металла равноценны и координированный оксимат может с одинаковой вероятностью располагаться как в экваториальной плоскости, так и перпендикулярно ей.

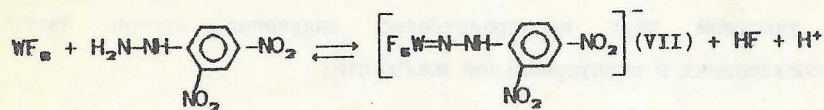
4. Координация N,N-двухцентровых n-донорных лигандов  
в комплексах фторидов вольфрама (VI).

4.1. Комплексы фторидов вольфрама с замещенными гидразинами

4.1.1. Концевой и боковой тип связывания гидразидного  
лиганда во фторокомплексах вольфрама

Замещенные гидразины можно рассматривать как производные аминов. Поэтому следует ожидать сходного поведения их в реакциях с галогенидами d-переходных элементов и, в частности, со фторидами вольфрама. Наличие же в гидразинах двух непосредственно связанных атомов азота предполагает наличие способности их к  $\eta^2$ -координации центральным атомом по аналогии с O,N-двухцентровыми лигандами.

Исследование методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  показало, что при взаимодействии  $\text{WF}_6$  ( $\text{WO}_2\text{F}_4$ ) в ацетонитриле с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДФГ) образуется октаэдрический комплекс (VII) с  $\eta^1$ -координированным (концевой тип связывания) гидразидо (2-)-лигандом, расположенным в аксиальной позиции:



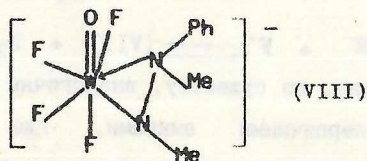
Приведенные реакции, по существу, аналогичны реакциям галогенидов вольфрама с первичными аминами, где также образуются координационные соединения с кратной связью  $\text{W}=\text{N}$ .

Под действием триэтиламина в комплексе (VII) наблюдается депротонирование органического лиганда, что указывает на низкую электронную плотность на атоме азота фрагмента  $-\text{N}-\text{H}-$  и обусловлено связью его с фенильным кольцом, дезактивированным двумя электроно-акцепторными группами  $-\text{NO}_2$  в орто- и пара-положениях.

Отсутствие в растворе комплексов с  $\eta^2$ -координированным гидразинным лигандом, очевидно является следствием низкой донорной способности указанного атома азота и неспособностью его принимать участие в связывании лиганда атомом вольфрама.

Если в качестве исходного органического реагента взять гидразин, в котором хотя бы один из атомов водорода при каждом атоме азота замещен на электронодонорную группу (например, метильную), можно ожидать, что координация такого гидразина центральным атомом будет осуществляться по дигамма-типу (боковой тип связывания).

Для подтверждения этого предположения нами исследована реакция  $WOF_4$  с N,N-диметилфенилгидразином в присутствии триэтиламина. Анализ спектра ЯМР  $^{19}F$  показал, что в растворе действительно образуется комплекс, имеющий форму пентагональной бипирамиды, в котором осуществляется боковой тип связывания депротонированного органического лиганда центральным атомом, т.е. с участием двух непосредственно связанных атомов азота, расположенных в экваториальной плоскости:

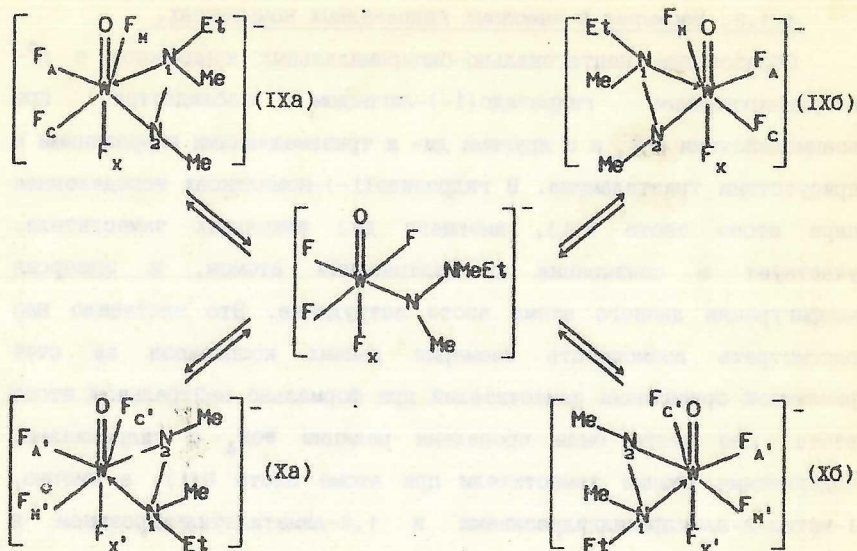


Комплекс по строению аналогичен оксофторокомплексам вольфрама (VI) с O,N-двухцентровыми лигандами. Для него, так же как и для последних, характерны изменения, происходящие в спектре ЯМР  $^{19}F$  с повышением температуры, что указывает на наличие заторможенного внутреннего вращения гидразида(1-)-лиганда вокруг связи металл-лиганд.

#### 4.1.2. Изомерия в анионных гидразидных комплексах.

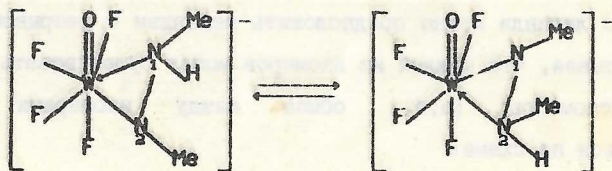
Образование пентагонально-бипирамидальных комплексов с  $\eta^2$ -координированным гидразидо(1-)-лигандом наблюдается при взаимодействии  $WOF_4$  и с другими ди- и тризамещенными гидразидами в присутствии триэтиламина. В гидразидо(1-)-комплексах неподеленная пара атома азота N(1), имеющего два алкильных заместителя, участвует в связывании с центральным атомом, и инверсия конфигурации данного атома азота затруднена. Это заставило нас рассмотреть возможность изомерии данных комплексов за счет различной ориентации заместителей при формально нейтральном атоме азота. Для этого были проведены реакции  $WOF_4$  с гидразидами, содержащими разные заместители при атоме азота N(1), а именно, 1-метил-2-алкилфенилгидразидами и 1,2-диметилэтилгидразином в присутствии  $NEt_3$ .

В случае с 1,2-диметилэтилгидразином в растворе при  $-30^\circ$  обнаружены не одинаковые по устойчивости изомерные формы, отличающиеся друг от друга ориентацией Et- и Me-групп при формально нейтральном атоме азота (IX,X). Более устойчивым оказался изомер с ориентацией Et-группы в сторону кратносвязанного атома кислорода. Изменения, происходящие в спектре ЯМР  $^{19}F$  при повышении температуры, указывают на одновременную с вращением лиганда инверсию конфигурации атома азота N(1). Так как инверсия возможна только при свободной электронной паре атома азота N(1), то для внутреннего вращения гидразидного лиганда можно предположить механизм с разрывом связи W-N(1). Учитывая, что каждый из изомеров может существовать в виде двух энантиомеров (a,b), обмен между изомерами будет осуществляться по схеме:



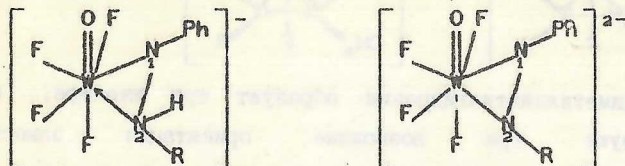
В ряду 1-метил-2-алкилфенилгидразидных комплексов и, в частности, для комплекса (VIII), не наблюдается образования подобных изомеров, что, по-видимому, связано с преимущественной ориентацией фенильной группы в сторону кратносвязанного атома кислорода.

Взаимодействие оксотетрафторида вольфрама с 1,2-диалкилгидразинами в присутствии  $\text{NEt}_3$  приводит к гидразидным комплексам, в которых депротонирован только один атом азота. Причем, в случае комплекса с 1,2-диметилгидразидным лигандом, при температуре выше  $-25^\circ$  наблюдается быстрый внутримолекулярный протонный обмен:



Напротив, в ходе реакции  $\text{WOF}_4$  с гидразинами типа  $\text{R}_2\text{NHNHR}$  (где

R = метил, изопропил) в присутствии триэтиламина образуются комплексы с гидразидами(1-)- и 1,2-гидразидами(2-)-лигандами:

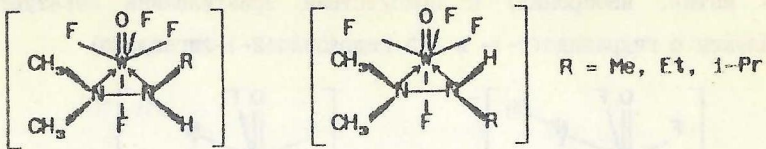


При этом в гидразидами(1-)-комплексе депротонирован атом азота, связанный с фенильной группой. Легкость отрыва протонов от координированного гидразида под действием амина, очевидно, объясняется частичной делокализацией неподеленной электронной пары атома азота на фенильное кольцо.

#### 4.1.3. Изомерия в нейтральных комплексах с гидразидами

Схема комплексообразования с гидразидами, в основном, аналогична схеме, рассмотренной для случаев со вторичными аминами, кетимидами и O,N-двухцентровыми лигандами, но имеет одно существенное отличие. Нами показано, что на начальных стадиях реакции  $WOF_4$  с гидразидами типа  $R^1R^2N-NR^3R^4$  (где R = H, Me, Et, i-Pr, Ph в различных сочетаниях) образуются комплексы с молекулярным гидразином. Комплексы, как следует из полученных ЯМР<sup>19</sup>F спектральных параметров, имеют форму пентагональной бипирамиды, а гидразин координирован в экваториальной плоскости с участием двух атомов азота. Различная ориентация заместителей в комплексах приводит к появлению не одинаковых по устойчивости изомерных форм (обнаружено свыше 20 изомеров комплексов).

Так, например, 1,1-диметилалкилгидразины образуют по два изомерных комплекса, в которых алкильный радикал имеет различную ориентацию:



1,2-Диметилдиэтилгидразин образует три изомера, которым соответствуют три возможные ориентации заместителей координированного гидразина (рис.4). Согласно спектрам ЯМР<sup>19</sup>F, атомы фтора в изомере, концентрация которого в растворе наименьшая, неэквивалентны. Такая неэквивалентность может возникнуть только в том случае, если заместители гидразина имеют ориентацию (а).

Ориентация заместителей в двух других изомерах установлена на основании спектров ЯМР<sup>13</sup>C. Так же как и в оксофториамидных

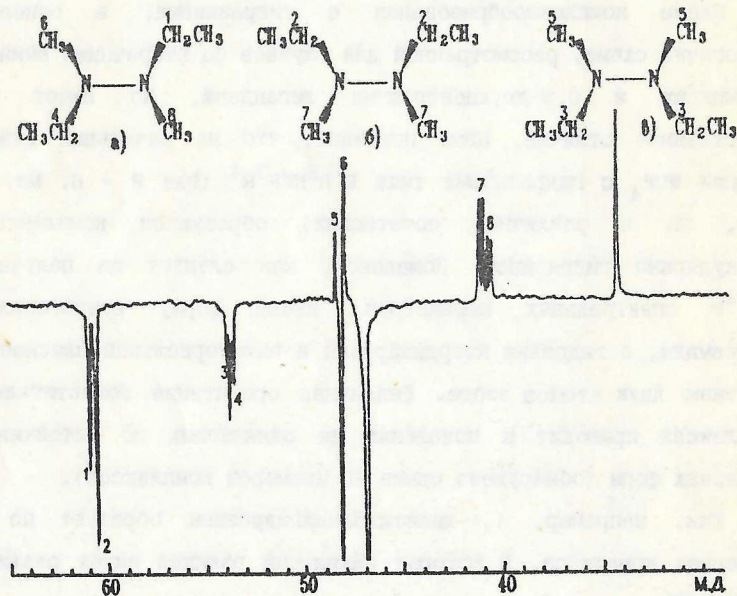


Рис.4. С-Н-часть спектра ЯМР<sup>13</sup>C (75.5 МГц, DEPT-135) раствора

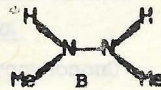
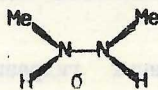
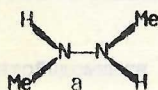
WOF<sub>4</sub> + MeEtNNMeEt + NEt<sub>3</sub> (1:0.5:1) при 248 К.



комплексах вольфрама, когда метильная (этильная) группа координированного лиганда располагается в непосредственной близости от атома фтора, создаются условия для спин-спинового взаимодействия по механизму связывания через пространство ядер фтора и углерода метильной (этильной) группы. Это проявляется в спектрах ЯМР<sup>13</sup>C в виде расщепления соответствующего сигнала в дублет с константой около 13 Гц (рис.4). Аналогичным образом установлена ориентация и в других гидразиновых комплексах.

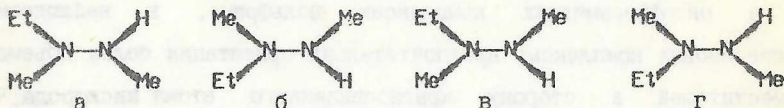
На основании полученных данных сделан вывод, что, так же как и в оксофторамидных комплексах вольфрама, в наблюдаемых гидразиновых комплексах предпочтительна ориентация более объемных заместителей в сторону кратносвязанного атома кислорода. Чем объясняется подобная ориентация заместителей? Согласно имеющимся в литературе данным рентгеноструктурного анализа, в оксофторидах Mo(VI) и W(VI) центральный атом приподнят над экваториальной плоскостью примерно на 0,2 Å в сторону кратносвязанного атома кислорода. Можно предположить, что атом вольфрама будет занимать такое же положение и в других комплексах с вольфрамовой группировкой, в том числе и в рассматриваемых. Выполненный с учетом этого геометрический анализ на масштабных моделях показал, что стерические препятствия между объемным заместителем и аксиальным атомом будут минимальны при ориентации заместителя в сторону кратносвязанного атома кислорода.

В некоторых случаях все теоретически возможные формы фиксировать не удастся. Так, симметричный диметилгидразин может образовывать три изомерные формы со следующими ориентациями заместителей:



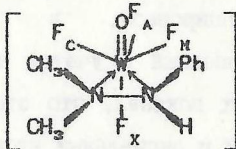
Однако в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  раствора сигналов изомера с ориентацией (в) не наблюдается. Очевидно, относительная устойчивость данного изомера снижается как вследствие взаимного отталкивания метильных групп в координированном гидразине, имеющем заслоненную конформацию, так и за счет невыгодной ориентации двух метильных групп в сторону аксиального атома фтора.

Аналогичная ситуация наблюдается в случае с 1,2-диметилэтилгидразином, где в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  обнаружены сигналы только трех изомеров (а, б, в) из четырех возможных.



Причем двум наиболее устойчивым изомерам (с ориентацией а и б) соответствует минимальное отталкивание заместителей координированного гидразина друг от друга.

Для комплексов с фенилзамещенными гидразинами, кроме комплекса с триметилфенилгидразином, обнаружено в два раза меньше изомеров, чем возможно теоретически. В случае с 1,1-диметилфенилгидразином это



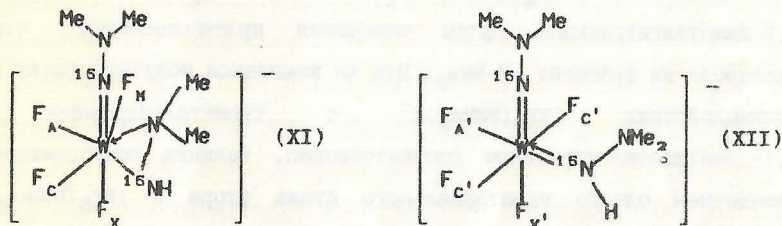
связано, по-видимому, со значительными различиями в размерах между фенильным кольцом и атомом водорода, вследствие чего реализуется только ориентация фенильной группы в сторону кратносвязанного атома кислорода.

#### 4.1.4. Координационные соединения с двумя гидразидными лигандами.

Способность замещенных гидразинов при взаимодействии с

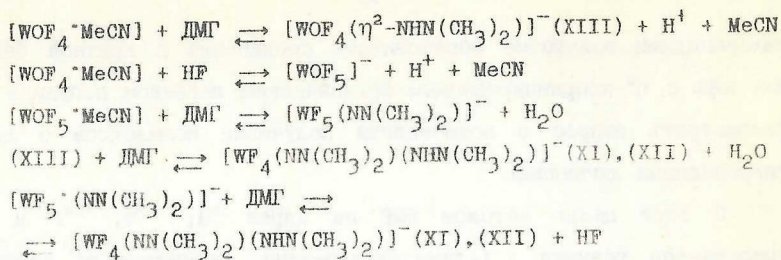
галогенидами вольфрама образовывать соединения с кратной связью W=N или с  $\eta^2$ -координированным органическим лигандом побудила нас рассмотреть вопрос о возможности получения комплексов с двумя гидразидными лигандами.

С этой целью методом ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{15}\text{N}$  исследована реакция 1,1-диметилгидразина, обогащенного изотопом  $^{15}\text{N}$  по  $\text{NH}_2$ -группе, с  $\text{WF}_6$  в присутствии  $\text{NEt}_3$ . Найдено, что в растворе образуются два комплекса, каждый из которых содержит в своем составе координированный в аксиальной позиции гидразидо(2-)-лиганд и расположенный в экваториальной плоскости гидразидо(1-)-лиганд. Комплексы являются изомерами и различаются способом координации ( $\eta^2$ - и  $\eta^1$ -) гидразидо(1-)-лиганда, причем более устойчивым (на 0,84 ккал/моль) является комплекс (XI):



Сигналы экваториальных атомов фтора в цис-положении к органическому лиганду в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  комплекса (XII) эквивалентны, что указывает на уплощение конфигурации связей гидразидного(-1) лиганда. Так же как и для оксофторамидных комплексов это связано с  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействием неподеленной пары электронов атома азота и вакантной  $d_{xy}$ -орбитали атома вольфрама.

Комплексы (XI-XII) могут быть также получены взаимодействием оксотетрафторида вольфрама с 1,1-диметилгидразином (ДМГ) в присутствии триэтиламина в соответствии со следующими уравнениями реакций:



По данным ЯМР  $^{19}\text{F}$ , комплекс (XIII) имеет строение, аналогичное строению описанных ранее оксофторидных комплексов с гидразидными (-1) лигандами, связанными с атомом вольфрама по  $\eta^2$ -типу.

Комплексы с двумя разными по составу и типу координации гидразидными лигандами могут быть получены в соответствии с приведенными выше схемами реакций. Так, например, комплексы  $[\text{WF}_4(\text{NNMe}_2)(\eta^2\text{-MeNNMe}_2)]^-$  и  $[\text{WF}_4(\text{NNMe}_2)(\eta^2\text{-EtNNMe}_2)]^-$  получены при взаимодействии  $[\text{WOF}_4(\eta^2\text{-MeNNMe}_2)]^-$  и  $[\text{WOF}_4(\eta^2\text{-EtNNMe}_2)]^-$  с 1,1-диметилгидразином путем замещения кратносвязанного атома кислорода на фрагмент =N-NMe<sub>2</sub>. Эти же комплексы получены также при взаимодействии  $[\text{WF}_5(\text{NNMe}_2)]^-$  с триметилгидразином и 1,1-диметилэтилгидразином соответственно. Реакция сопровождается замещением одного экваториального атома фтора в  $[\text{WF}_5(\text{NNMe}_2)]^-$  гидразидо (1-)-лигандом.

#### 4.1.5. Природа связывания n-донорных двухцентровых лигандов в комплексах d<sup>0</sup>-переходных металлов.

Полученные данные о строении комплексов d<sup>0</sup>-переходных металлов с O,N- и N,N-двухцентровыми лигандами позволяют сделать некоторые выводы о природе в них связи органический лиганд - центральный атом.  $\eta^2$ -Координированный органический лиганд использует для связывания с центральным атомом две неподеленные пары электронов, расположенные на орбиталях, имеющих в значительной мере p-характер. Так же как в этилене, линейные

комбинации этих орбиталей приводят к связывающей и разрыхляющей МО (рис.5). Однако, в отличие от этилена, где разрыхляющая орбиталь вакантна, в молекуле  $\pi$ -донорного двухцентрового лиганда обе орбитали заселены парами электронов. Если в олефиновых комплексах металлы акцептирует электроны со связывающей  $\pi$ -орбитали и является донором по отношению к разрыхляющей орбитали органического лиганда, то в комплексах с двухцентровыми лигандами для  $\eta^2$ -координации центральный атом должен быть способен акцептировать электроны как со связывающей, так и с разрыхляющей  $\pi$ -орбитали органического лиганда. У центрального атома (например, вольфрама) в конфигурации  $d^0$  кроме гибридованных орбиталей  $\sigma$ -типа, расположенных в экваториальной плоскости и пригодных для акцептирования электронов с  $\pi$ -орбитали, имеются еще вакантные  $d$ -орбитали, которые могут быть использованы для акцептирования электронов с  $\pi^*$ -орбиталей. Таким образом, строение обнаруженных нами комплексов с O,N- и N,N-двухцентровыми лигандами аналогично строению  $\pi$ -комплексов типа соли Цейзе. Главное различие сводится к тому, что в соли Цейзе центральный атом является одновременно как донором, так и акцептором электронов по отношению к лиганду, а в рассматриваемых комплексах центральный атом выступает только в качестве акцептора.

Так же как и для олефиновых  $\pi$ -комплексов, для комплексов с  $\pi$ -донорными двухцентровыми лигандами характерно вращательное внутреннее вращение лиганда вокруг связи металл-лиганд, которое может происходить по механизму с разрывом трехчленного цикла или с сохранением  $\eta^2$ -координации в переходном состоянии. Обнаруженная нами  $\eta^2$ - $\eta^1$ -измерия (или, придерживаясь терминологии, принятой для олефиновых  $\pi$ -комплексов,  $\pi$ - $\sigma$ -измерия) в комплексе с 1,1-диметилгидразидо (1-)-лигандом доказывает возможность

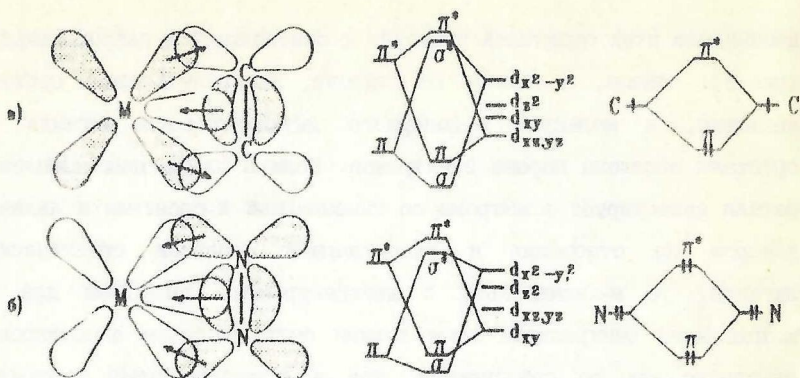


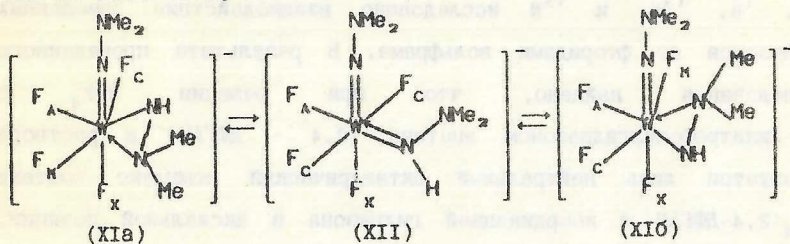
Рис. 5. Модель связывания олефина (а) и N,N-двухцентрового лиганда (б) в комплексах переходных металлов.

образования комплекса с  $\eta^1$ -координацией гидразидного лиганда. Таким образом, подтверждается предложенный нами механизм внутреннего вращения органического лиганда в гидразидных комплексах, включающий образование промежуточного  $\eta^1$ -координированного комплекса ( $\sigma$ -комплекса).

Данный механизм позволяет объяснить различие барьеров вращения органического лиганда в гидразидных и гидразиновых комплексах с тетрафторидом вольфрама. Действительно, предполагаемое переходное состояние с  $\eta^1$ -координированным гидразидным лигандом, стабилизированное  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействием неподеленной пары электронов атома азота и вакантной  $d_{xy}$ -орбитали атома вольфрама, должно понижать энергию активации процесса вращения лиганда. Поэтому обычно наблюдаемые барьеры вращения в оксофторгидразидных комплексах невелики и составляют около 14-17 ккал/моль. В комплексах с нейтральными гидразиновыми лигандами стабилизация переходного состояния невозможна, т.к. у атома азота, связанного с атомом вольфрама, нет неподеленной электронной пары.

Следствием этого является значительное повышение энергетического барьера вращения лиганда в гидразиновых комплексах.

Изменений в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  диметилгидразидных комплексов, указывающих на внутреннее вращение органического лиганда, приводящее в переходу одного энантиомера (XIa) к другому (XIb), или на обмен между комплексами (XI) и (XII) по типу



не обнаружено при повышении температуры вплоть до 50°C. Вероятно, это связано с тем, что кратносвязанный гидразидо(2-)-лиганд, являясь сильным π-донором, затрудняет взаимодействие орбиталей органического лиганда (π\*-орбитали при η<sup>3</sup>-координации и p-орбитали при η<sup>1</sup>-координации) с d<sub>XZ</sub>-орбиталью атома вольфрама, что приводит к увеличению энергетического барьера перехода одного изомера в другой. Барьер, а следовательно, и время жизни комплексов может увеличиваться также за счет водородной связи, образующейся между аксиальным атомом F<sub>X</sub> и протоном NH-группы σ-комплекса.

#### 4.2. Комплексы фторидов вольфрама с гидразонами.

##### 4.2.1. Концевой и боковой тип связывания монозамещенных гидразонов во фторокомплексах вольфрама

Можно предположить, что гидразоны, свойства молекул которых определяются, главным образом, тройдой атомов N-N=O, при реакции с галогенидами вольфрама будут проявлять черты, сходные с гидразинами и простыми оксимами. Так же как и для комплексов с замещенными гидразинами и оксимами, для гидразонатных

координационных соединений следует ожидать наличия изомерных форм, обусловленных различной ориентацией заместителей соответственно при аминном атоме азота и (или) атоме углерода карбонильной компоненты.

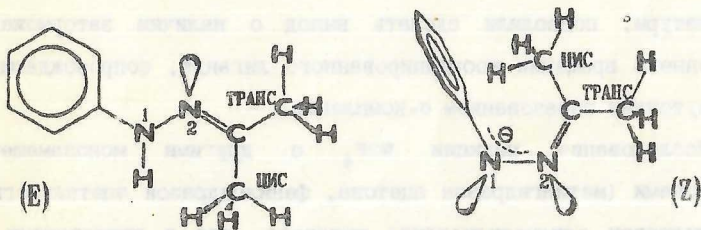
Для подтверждения данного предположения методом ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , и  $^{15}\text{N}$  исследовано взаимодействие замещенных гидразонов со фторидами вольфрама. В результате проведенного исследования найдено, что при реакции  $\text{WOF}_4$  с 2,4-динитрофенилгидразоном ацетона (2,4 - ДФГАЦ) в растворе образуется лишь нейтральный октаэдрический комплекс состава  $\text{WOF}_4 \cdot 2,4\text{-ДФГАЦ}$  с координацией гидразона в аксиальной позиции. Взаимодействие 2,4-ДФГАЦ с  $\text{WF}_6$  приводит к образованию уже описанного комплекса (VII). В обоих случаях связывание органического лиганда центральным атомом осуществляется по  $\eta^1$ -типу. Этот факт является следствием низкой донорной способности атома азота, связанного с фенильным кольцом, содержащим  $\text{NO}_2$ -группы в орто- и пара-положениях, и неспособности его принимать участие в координации лиганда.

Изучение взаимодействия  $\text{WOF}_4$  с фенилгидразоном ацетона в  $\text{CD}_3\text{CN}$  показало, что ход реакции аналогичен рассмотренному нами для случаев с простыми оксимами, кетиминами и вторичными аминами. Конечным продуктом реакции является комплексный анион  $[\text{WOF}_4(\text{PhNN}=\text{CMe}_2)]^-$  (XIV) с депротонированным лигандом. Ацетонитрильный раствор этого комплекса с избытком свободного гидразона и третичного амина исследован в интервале температур от  $-30^\circ$  до  $40^\circ\text{C}$  с применением современных техник съемки спектров ЯМР. Так, например, соотношение сигналов протонного и углеродного резонанса было осуществлено с помощью гетерокоррелированного двумерного эксперимента. Для накопления сигналов четвертичных углеродов и

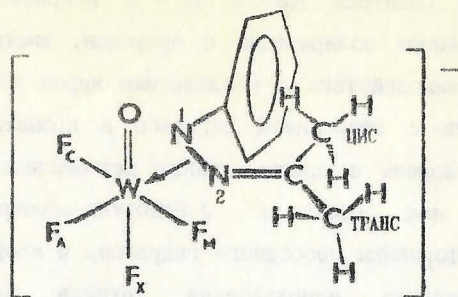


атомов азота в спектрах ЯМР<sup>13</sup>C и <sup>15</sup>N использована техника селективного переноса поляризации с протонов, имеющих скалярное спин-спиновое взаимодействие с наблюдаемым ядром через несколько связей. Сложности с отнесением сигналов в ароматической части ПМР-спектра преодолены с помощью таких разновидностей двумерной спектроскопии, как COSY и J-RESOLVED-эксперименты. Для установления конформации свободного гидразона и координированного гидразонного лиганда использована техника NOE-difference, являющаяся разновидностью гомоядерного двойного резонанса.

Из полученных данных следует, что в рассматриваемом интервале температур в свободном гидразоне вращение вокруг связи N-N и N-C заторможено. Фенильное кольцо находится в плоскости гидразонного фрагмента, а молекула гидразона имеет плоскую структуру в E-конформации относительно связи N-N. Координированный лиганд имеет Z-конформацию с разворотом фенильного кольца относительно гидразонного фрагмента на 90°.



Анализ фторного спектра при -30°C показывает, что комплекс (XIV) в растворе имеет форму пентагональной бипирамиды, в экваториальной плоскости которой расположен  $\eta^2$ -координированный депротонированный лиганд.



Участие в координации иминного атома азота подтверждается тем, что его сигнал в спектре  $^{15}\text{N}$  смещен на 38 м.д. в сильное поле по сравнению с сигналом свободного гидразона. На правильность вывода о строении соединения (XIV) указывает тот факт, что в спектре  $^{13}\text{C}(\text{H})$  сигнал транс- $\text{CH}_3$ -группы комплекса представляет собой дублет с константой 6,2 гц, обусловленной прямым спин-спиновым взаимодействием через пространство между ядром углерода метильной группы и ядром  $\text{F}_\text{M}$ .

Изменения, происходящие в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$  с повышением температуры, позволили сделать вывод о наличии заторможенного внутреннего вращения координированного лиганда, сопровождающегося промежуточным образованием  $\sigma$ -комплекса.

Исследование реакции  $\text{WOF}_4$  с другими монозамещенными гидразонами (метилгидразон ацетона, фенилгидразон ацетальдегида и фенилгидразон этилметилкетона) показало, что в присутствии  $\text{NEt}_3$  образуются аналогичные по строению комплексы с  $\eta^2$ -координированным гидразонат-ионом. В случае комплекса с фенилгидразонэтилметилкетона в растворе обнаружено два разных по устойчивости изомера, обусловленных координацией органического лиганда в син- и анти-формах.

В обоих изомерах комплекса наблюдается заторможенное внутреннее вращение гидразонат-иона вокруг связи металл-лиганд.

#### 4.2.2. Особенности координации дизамещенных гидразонов

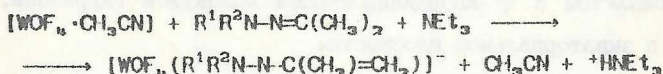
Для дизамещенных гидразонов ( $R^1R^2N-N=CR^3R^4$ ) из-за отсутствия в них протонов при атомах азота можно ожидать при взаимодействии с  $WO_4$  лишь образования нейтральных комплексов.

Действительно, исследование реакции с диметил-, этилметил- и фенилметилгидразоном ацетона показало, что в растворе при соотношении реагентов  $WO_4$ : гидразон = 1:0,5 образуются нейтральные комплексы с  $\eta^2$ -координированной молекулой гидразона, расположенной в экваториальной плоскости.

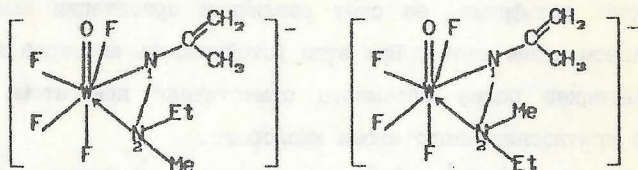
Для комплексов с этилметил- и фенилметилгидразоном ацетона обнаружено две разных по устойчивости изомерных формы. Так как в указанных дизамещенных гидразонах фрагмент  $-N=CMe_2$  располагается в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды, наблюдаемая изомерия возникает так же, как и в нейтральных оксофторгидразиновых комплексах вольфрама, за счет различной ориентации заместителей при аминном атоме азота. При этом устойчивость изомеров возрастает с ориентацией более объемного заместителя при атоме азота в сторону кратносвязанного атома кислорода.

Гидразоны ( $>CH-C=NR^1R^2$ ) потенциально изомерны энгидразинам ( $>C=CH-NR^1R^2$ ). Существующее в растворе таутомерное равновесие гидразон - энгидразин при отсутствии факторов, стабилизирующих энгидразинную форму, обычно сдвинуто в сторону гидразона. Можно предположить, что в случае дизамещенных гидразонов ацетона сместить равновесие в сторону энгидразинов удастся путем комплексообразования. С этой целью нами исследованы реакции  $WO_4$  в ацетонитриле с фенилметил-, этилметил- и диметилгидразоном ацетона в присутствии триэтиламина.

Анализ спектров ЯМР<sup>19</sup>F показал, что в растворе образуются комплексы, в которых депротонированный органический лиганд расположен в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды и связан с центральным атомом по η<sup>2</sup>-типу. Съемка спектров ИМР и ЯМР<sup>13</sup>C методом DEPT с использованием 135°-ного сортировочного импульса позволила сделать вывод о присутствии в составе координированного лиганда фрагмента >N-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>. Следовательно, в комплексах депротонированный лиганд находится в энгидразинной форме, а их образование можно представить следующей схемой:



Для комплекса с энгидразинной формой этилметилгидраzone ацетона в растворе при -30°C обнаружено два изомера, отличающихся друг от друга ориентацией Et- и Me- групп при аминном атоме азота. Причем, преобладает форма с ориентацией этильной группы в сторону кратносвязанного атома кислорода.



Наблюдаемые с повышением температуры ЯМР<sup>19</sup>F-спектральные изменения указывают на взаимное превращение изомеров. Переход одного изомера в другой может происходить лишь путем разрыва и последующего образования связи W-N(2) с одновременной инверсией конфигурации аминного атома азота.

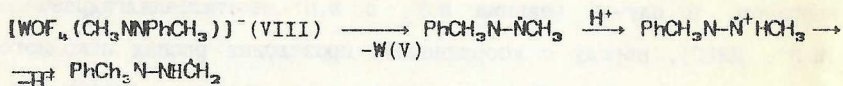
#### 5. Окислительно-восстановительные процессы в системе тризамещенный гидразин - галогенид вольфрама

Обнаружение в растворе комплексов галогенидов вольфрама с N,N-двухцентровыми лигандами, расшифровка их спектров ЯМР и

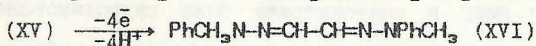
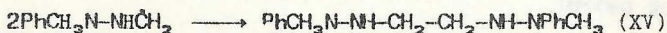
установление по ним структуры представляет довольно трудную задачу из-за относительной нестойкости координированного лиганда при повышенной температуре ( $>25^{\circ}\text{C}$ ). Распад гидразидных комплексов сопровождается появлением новых координационных соединений, что отражается в спектрах ЯМР возникновением дополнительных сигналов, усложняющих и без того непростую спектральную картину. Так, например, в случае реакции  $\text{WOF}_4$  с  $\text{N,N}'$ -диметилфенилгидразином ( $\text{N,N}'$ -ДМФГ), наряду с координацией происходит распад исходного гидразина с образованием новых органических соединений. Идентификации этих соединений, а также выяснению механизма распада  $\text{N,N}'$ -ДМФГ под действием галогенидов  $\text{W(VI)}$  посвящена данная глава диссертационной работы.

Смесь  $\text{WOF}_4$  и  $\text{N,N}'$ -ДМФГ в ацетонитриле была гидролизована водной щелочью и экстрагирована хлороформом. После хроматографического разделения удалось выделить три индивидуальных органических соединения (метилфенилгидразон формальдегида,  $\text{N}$ -метиланилин и метилфенилозон глиоксаля). Идентификация выделенных продуктов проводилась на основании данных спектров протонного и углеродного магнитного резонанса, данных элементного и, в ряде случаев, масс-спектрального анализа. Выход выделяемых продуктов зависит как от времени протекания реакции, так и от варьирования соотношения исходных реагентов. Все три вещества образуются и при использовании  $\text{WCl}_6$ . Но есть и важное отличие в действии галогенидов вольфрама на ход распада  $\text{N,N}'$ -ДМФГ: под действием гексахлорида вольфрама  $\text{N}$ -метиланилин подвергается дальнейшему окислению, в результате чего появляются еще четыре органических соединения (1,2-диметил-1,2-дифенилгидразин;  $\text{N,N}'$ -диметилбензидин; 1-(метиламино)-2,4-ди-(метилфениламино)-бензол; 1-амино-2,4-ди-(метилфениламино)-бензол).

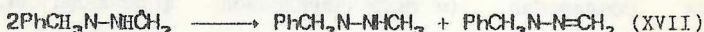
Нами предложен следующий механизм распада N,N'-ДМФГ. Образующийся первоначально комплексный анион (VIII) с депротонированным органическим лигандом неустойчив при комнатной температуре и распадается по связи W-N с восстановлением вольфрама до пятивалентного состояния и окислением гидразина до аминорадикала.



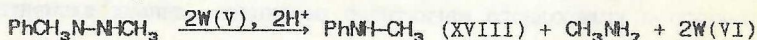
В кислой среде радикал перегруппировывается и димеризуется с образованием гидразинового производного (XV), дальнейшее окисление которого приводит к появлению метилфенилоазона глиоксаля (XVI).



Диспропорционирование радикала дает метилфенилгидразон формальдегида (XVII).



Образование N-метиланилина (XVIII) происходит в результате распада исходного гидразина под действием W(V).

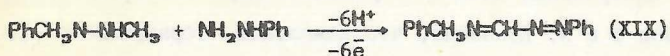


В диссертационной работе рассмотрен и другой вариант хода реакции, приводящий к тем же продуктам, в котором галогениды вольфрама также выступают в роли катализатора, являясь переносчиками электрона ст одной молекулы гидразина к другой.

Окисление метиланилина происходит аналогичным образом, но с некоторым отличием.

На основании предложенного механизма распада N,N'-ДМФГ под действием галогенидов вольфрама нами осуществлен направленный синтез органического вещества, содержащего фрагменты двух различных гидразинов. Путем обработки гексахлоридом вольфрама

смеси N,N'-ДМФГ и фенилгидразина в ацетонитриле после гидролиза и хроматографического разделения был выделен с 50%-ным выходом 1,5-дифенил-5-метилформазап (XIX):



Строение вещества доказано на основании данных ЯМР- и масс-спектров.

### ВЫВОДЫ

1. Исследовано строение фторокомплексов  $d^0$ -переходных металлов V-VI групп в неводных растворах с  $n$ -донорными O,N- и N,N-двухцентровыми лигандами и изучена их координационная и реакционная способность, что позволило установить характер связывания  $n$ -донорных двухцентровых лигандов в комплексах  $d^0$ -переходных элементов. Для N,N-двухцентровых лигандов обнаружен как концевой, так и боковой ( $\eta^2$ )-тип связывания с центральным атомом, в то время как для O,N-двухцентровых лигандов характерна лишь координация по диганто-типу. Рассмотрены условия образования и особенности взаимных превращений стереоизомерных комплексов с  $\eta^2$ -координированными  $n$ -донорными двухцентровыми лигандами. Разработаны базирующиеся на использовании мультиядерного магнитного резонанса способы определения конформации координированных лигандов в изомерных комплексах и найдены факторы, влияющие на устойчивость изомерных форм. Выявлены общие закономерности в реакциях комплексообразования вторичных аминов, кетиминов и  $n$ -донорных двухцентровых лигандов с галогенидами вольфрама.

2. Установлено, что во фторокомплексах W(VI) и Ta(V) с

n-донорными O,N-двухцентровыми лигандами - простыми оксимами и  $\beta$ -фенилгидроксиламинном - депротонированный органический лиганд координирован центральным атомом с участием двух непосредственно связанных атомов O и N. Показано, что комплексы, образующиеся при взаимодействии оксимов и  $\beta$ -фенилгидроксиламина с оксотетрафторидом вольфрама, аналогичны по строению пероксокомплексам W(VI) и имеют форму пентагональной бипирамиды, в которой оба n-донорных атома находятся в экваториальной плоскости. Для комплексов с альдоксимами обнаружены изомеры, различающиеся син- и анти-конфигурацией координированного лиганда. Установлено, что каждый из изомерных оксиматных комплексов существует в виде двух стереоизомеров (энантиомеров), превращающихся друг в друга при повышении температуры путем внутреннего вращения органического лиганда вокруг оси  $\sigma$ -компоненты связи металл-лиганд. Причем для комплекса с анти-конфигурацией альдоксимат-иона энергетический барьер вращения лиганда ниже, чем для комплекса с син-конфигурацией.

3. Показано, что замещенные гидразины при реакции с галогенидами вольфрама в неводных средах в зависимости от числа и типа заместителей при атомах азота, а также от кислотности среды и соотношения исходных реагентов образуют нейтральные или анионные комплексы, в которых органический лиганд координирован по концевому или боковому типу. Для пентагонально-бипирамидальных комплексов вольфрама с  $\eta^2$ -координированными гидразиновыми и гидразидными лигандами обнаружена изомерия, обусловленная различной ориентацией заместителей при атомах азота органического лиганда. Найдено, что природа заместителей влияет на число и относительную устойчивость изомерных форм. Для  $\eta^2$ -гидразидо(1-) изомерных комплексов при повышенной температуре обнаружен взаимный



переход путем внутреннего вращения координированного лиганда с одновременной инверсией конфигурации атома азота, связанного с двумя заместителями. Доказано, что такой процесс осуществляется через промежуточное состояние с  $\eta^1$ -координированным лигандом.

4. Предложена модель связывания  $n$ -донорных двухцентровых лигандов в комплексах  $d^0$ -переходных металлов, согласно которой данные соединения следует рассматривать как своеобразные  $\pi$ -комплексы, где центральный атом выступает в качестве акцептора электронов как с  $\pi$ -связывающей, так и с  $\pi$ -разрыхляющей молекулярных орбиталей  $n$ -донорного двухцентрового лиганда.

5. Для фторгидразидных комплексов  $W(VI)$  найден необычный тип связевой изомерии ( $\sigma$ - $\pi$ -изомерии), характеризующийся разными способами координации (моногапто- или дигапто-) однократно депротонированного гидразидного лиганда с центральным атомом. С помощью мультиядерного магнитного резонанса установлены строение  $\pi$ - и  $\sigma$ -изомеров комплекса  $[WF_4(=NNMe_2)(NHNMe_2)]^-$  в растворе ацетонитрила и конформация координированных гидразидных лигандов. Проведено сравнение термодинамической устойчивости  $\pi$ - и  $\sigma$ -изомеров и найдены факторы, влияющие на их стабильность (двосвязанность металл-гидразидо(1-)-лиганд, наличие внутримолекулярной водородной связи).

6. Установлено, что в оксофторокомплексах вольфрама с монозамещенными гидразонами в зависимости от природы заместителя при аминном атоме азота координация органического лиганда осуществляется как по  $\eta^1$ -типу, так и по  $\eta^2$ -типу. В последнем случае комплексы имеют форму пентагональной бипирамиды, в экваториальной плоскости которой расположены оба атома азота депротонированной молекулы гидразона. Использование современных методик ЯМР-спектроскопии высокого разрешения позволило установить

(на примере исследования комплекса с фенилгидразоном ацетона), что в то время как молекула свободного гидразона в растворе имеет плоское строение и находится в E-конформации относительно связи N-N, координированный лиганд приобретает Z-конформацию.

Для комплексов с монозамещенными гидразонами, имеющими разные радикалы карбонильной компоненты, обнаружены не одинаковые по устойчивости изомерные формы, различающиеся син- и анти-конфигурацией координированного лиганда.

На основании наблюдаемых с повышением температуры изменений в спектрах ЯМР сделан вывод о наличии в оксофторгидразонатах вольфрама заторможенного внутреннего вращения координированного лиганда вокруг  $\sigma$ -компоненты связи металл-лиганд.

Исследование реакции оксотетрафторида вольфрама с дизамещенными гидразонами ацетона показало, что в растворе могут образовываться как нейтральные комплексы с дигаптокоординированным молекулярным лигандом, так и анионные, в которых депротонированный лиганд, связанный с центральным атомом по боковому типу, находится в энгидразинной форме. Для этих комплексов обнаружены не одинаковые по устойчивости изомерные формы, обусловленные различной ориентацией заместителей при аминном атоме азота координированного лиганда. Установлено, что в случае анионных комплексов с энгидразинами при повышении температуры происходит переход одной изомерной формы в другую. Предложен механизм изомеризации координационных соединений, согласно которому взаимный переход изомеров осуществляется путем разрыва и последующего образования связи W-N с одновременной инверсией конфигурации аминного атома азота лиганда.

7. Показано, что взаимодействие вторичных аминов и кетиминов с оксотетрафторидом вольфрама сопровождается изменением

конфигурации органических молекул при координации. В образующихся при этом комплексах обнаружена поворотная изомерия, обусловленная заторможенным вращением координированного лиганда вокруг связи W-N, имеющей существенно двойной характер из-за  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота с  $d_{xy}$ -орбиталью вольфрама.

8. В ходе исследования реакционной способности координированных  $n$ -донорных N,N-двухцентровых лигандов в комплексах W(VI) выявлены особенности окислительно-восстановительных процессов, происходящих в системе тризамещенный гидразин - галогенид вольфрама - ацетонитрил и приводящих к образованию новых азотсодержащих органических соединений. Выделены и идентифицированы все основные продукты окисления 1,2-диметилфенилгидразина и  $N$ -метиланилина под действием галогенидов вольфрама. Предложен механизм их образования, согласно которому в ходе распада замещенного гидразина галогениды вольфрама выступают в роли катализатора, являясь переносчиками электрона от одной молекулы гидразина к другой. На основании совокупности полученных данных разработаны и осуществлены новые, более простые, способы синтеза 1,2-диметил-1,2-дифенилгидразина и 1,5-дифенил-5-метилформазана.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Буслаев Ю.А., Сахаров С.Г., Кокунов Ю.В., Моисеев И.И. /  $\pi$ -Комплексы вольфрама (VI) с оксимами - двухцентровыми  $n$ -донорными лигандами / Доклады АН СССР, 1978, т.240, №2, сс.338-341.
2. Буслаев Ю.А., Сахаров С.Г., Кокунов Ю.В., Моисеев И.И. / Особенности координации  $n$ -донорных двухцентровых лигандов в комплексах вольфрама (VI) / XIII Всесоюзное Чугаевское совещание по

химии комплексных соединений ( Москва, 1978 ), с.67.

3. Кокунов Ю.В., Сахаров С.Г., Моисеев И.И., Буслаев Ю.А. / Ацетоксим как двухцентровый п-донорный лиганд в комплексах вольфрама (VI) / Координационная химия , 1979, т.5, вып.2, сс.207-212.

4. Буслаев Ю.А., Сахаров С.Г., Кокунов Ю.В., Моисеев И.И. / Фторидные комплексы вольфрама (VI) с оксимами / Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов ( Днепропетровск, 1978 ), с.61.

5. Сахаров С.Г., Кокунов Ю.В., Густякова М.П., Моисеев И.И., Буслаев Ю.А. / Координация п-донорных двухцентровых лигандов в комплексах тантала / Доклады АН СССР, 1979, т.247, №5, сс.1197-1201.

6. Сахаров С.Г., Кокунов Ю.В., Густякова М.П., Моисеев И.И., Буслаев Ю.А. / Синтез комплексного аниона  $[TaOF_5]^{2-}$  и особенности танталильной группы / Координационная химия, 1979, т.5, вып.12, сс.1811-1815.

7. Сахаров С.Г., Кокунов Ю.В., Густякова М.П., Моисеев И.И. / Свойства танталильной группы в анионе  $[TaOF_5]^{2-}$  по данным ЯМР<sup>19F</sup> и ИК-спектроскопии / I Всесоюзное совещание " Спектроскопия координационных соединений " ( Краснодар, 1980 ), с.30.

8. Буслаев Ю.А., Сахаров С.Г., Кокунов Ю.В., Густякова М.П. / Состав и строение фтороксиматных комплексов W(VI), образовавшихся в системе оксотетрафторид вольфрама - ацетоксим / VI Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов ( Новосибирск, 1981 ), с.24.

9. Сахаров С.Г., Густякова М.П., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А. / Координация производных гидразина в комплексах вольфрама W(VI) / Всесоюзная конференция " Химия и технология редких, цветных металлов и солей " ( Фрунзе, 1982 ), с.319.

10. Сахаров С.Г., Кокунов Ю.В., Густякова М.П., Буслев Ю.А. / Координация N,N-двухцентровых лигандов в комплексах фторидов W(VI) / Координационная химия, 1982, т.8, №12, сс.1669-1672

11. Сахаров С.Г., Кокунов Ю.В., Густякова М.П., Буслев Ю.А. / Строение комплексного аниона  $[WOF_6]^{2-}$  в растворе по данным спектров ЯМР<sup>19</sup>F / III Всесоюзное совещание " Спектроскопия координационных соединений " ( Краснодар, 1984 ), с.74.

12. Сахаров С.Г., Кокунов Ю.В., Густякова М.П., Буслев Ю.А. / Координация производных гидразина во фторидных комплексах вольфрама W(VI) по данным метода ЯМР<sup>19</sup>F / VII Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов ( Душанбе, 1984 ), с.28.

13. Сахаров С.Г., Кокунов Ю.В., Густякова М.П., Буслев Ю.А. / Боковой тип связывания производных гидразина во фторидных комплексах вольфрама (VI) / Доклады АН СССР, 1984, т.278, №3, сс.637-640.

14. Сахаров С.Г., Кокунов Ю.В., Густякова М.П., Буслев Ю.А. / Образование и строение комплекса  $[WOF_6]^{2-}$  / Доклады АН СССР, 1984, т.276, №1, сс.148-151.

15. Кокунов Ю.В., Бочкарева В.А., Сахаров С.Г., Буслев Ю.А. / Комплексные оксофториды вольфрама с аминспиртами / Координационная химия, 1985, т.11, вып.1, сс.36-40.

16. Кокунов Ю.В., Сахаров С.Г., Буслев Ю.А. / Координация двухцентровых лигандов в комплексах переходных элементов V-VI групп / V Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений ( Ростов-на-Дону, 1985 ), сс.5-6.

17. Сахаров С.Г., Кокунов Ю.В., Буслев Ю.А. / Распад N,N'-диметилфенилгидразина под действием галогенидов вольфрама (VI) / Доклады АН СССР, 1985, т.283, №1, сс.163-167.

18. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А./Поворотные изомеры в амидных комплексах вольфрама (VI)/ - Доклады АН СССР, 1986, т. 290, № 1, сс. 129-134.

19. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А./Вращательная изомерия в оксофторамидных комплексах вольфрама (VI)/ - Координационная химия, 1987, т. 13, вып. 4, сс. 507-515.

20. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А./Вращательная изомерия во фторокомплексах вольфрама (VI) с аминами/ - IV Всесоюзное совещание "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар, 1986), с. 58.

21. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А./Два типа изомерии в комплексах оксотетрафторида вольфрама с альдоксидами/ - VI Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений, (Ростов-на-Дону, 1987), с. 180.

22. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А./Кетимины как ацидолиганды в оксофторидных комплексах вольфрама в ацетонитриле/ - VI Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений, (Ростов-на-Дону, 1987), с. 179.

23. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А./Оксофторидные комплексы вольфрама (VI) с 1,2-дизамещенными гидразинами/ - VIII Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов, (Полевской, 1987), с. 341.

24. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А./Особенности координации кетиминов в оксофторидных комплексах вольфрама (VI)/ - Доклады АН СССР, 1987, т. 294, № 5, сс. 1132-1136.

25. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А.

/Изомерия оксофторидных комплексов вольфрама (VI) с альдоксимами/  
- Доклады АН СССР, 1988, т. 301, № 4, сс. 909-913.

26. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А.  
/Координация дизамещенных гидразонов ацетона в оксофторокомплексах  
вольфрама (VI) по данным спектроскопии ЯМР/ - V Всесоюзное  
совещание "Спектроскопия координационных соединений" ( Краснодар,  
1988 ), с. 13.

27. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А.  
/Нейтральные комплексы оксотетрафторида вольфрама с замещенными  
гидразинами/ - VI Всесоюзное совещание по химии и технологии  
молибдена и вольфрама, ( Нальчик, 1988 ), с. 63.

28. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А.  
/Роль триэтиламина в образовании димерных катионных комплексов  
вольфрама (VI) с гидразинами в среде ацетонитрила/ - IV Всесоюзное  
совещание "Проблемы сольватации и комплексообразования в  
растворах", ( Иваново, 1989 ), с. 336.

29. Sakharov S.G., Zarelua S.A., Kokunov Yu.V., Buslaev Yu.A.  
/Neutral Complexes of Tungsten Oxotetrafluoride with Hydrazine  
Derivatives/ - Z. anorg. allg. Chem., 1989, v. 577, pp. 223-228.

30. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А.  
/Изомерия нейтральных комплексов оксотетрафторида вольфрама (VI) с  
замещенными гидразинами/ - Координационная химия, 1991, т.17, вып.  
3, с. 330-336.

31. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А.  
/ЯМР-спектроскопическое исследование координации 1,1-  
диметилгидразина во фторидных комплексах вольфрама (VI)/ - VI Все-  
союзное совещание "Спектроскопия координационных соединений"  
( Краснодар, 1990 ), с.205

32. Sakharov S.G., Zarelua S.A., Kokunov Yu.V., Buslaev Yu.A.

/Stability of tungsten (VI) isomeric complexes with Hydrazine Derivatives in acetonitrile solution/ - XXI International Conference on Solution Chemistry, (Ottawa, Canada, Aug. 5-10, 1990), p. 90.

33. Sakharov S.G., Zarelua S.A., Kokunov Yu.V., Buslaev Yu.A. /Relative Stability of Tungsten Neutral Complexes of Tungsten (VI) isomeric complexes with amines/ - 11-th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, (Como, Italy, Aug. 27-31, 1990), p.314

34. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А. /Изомерия анионных комплексов вольфрама (VI) с замещенными гидразинами// Координационная химия, 1991, т.17, вып.9, сс.1224-1229

35. Sakharov S.G. Zarelua S.A., Kokunov Yu.V., Buslaev Yu.A. / Tungsten (VI) Fluoro-Dimethylhydrazido-complexes:  $\eta^2-$ ,  $\eta^1$ -Isomerism./ Inorg.Chem., in press.

36. Sakharov S.G., Ткач I., "Multinuclear NMR Study of the Structure and the Intermolecular Dynamics of (dihapto-N-Phenylhydrazono acetone) Tungsten (VI) Oxotetrafluoride", Magn. Resonance in Chemistry, in press

37. Сахаров С.Г., Зарелуа С.А., Кокунов Ю.В., Буслаев Ю.А. /Способ получения 1,2-диметил-1,2-дифенилгидразина//, авторское свидетельство № 1336488.

*Сахаров*

*Подписано в печать 4.12.91 Зак. 1543 Тираж 100*