

УДК 546.177 : 541.49

КОМПЛЕКСЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА

Ю. Г. Бородько и А. Е. Шилов

В статье рассматриваются вопросы, связанные с образованием и строением комплексов молекулярного азота с соединениями переходных металлов, металлами и другими активными частицами.

Азот очень слабо взаимодействует с акцепторами типа BF_3 и способен образовывать более устойчивые системы (типа диазосоединений) с частицами, проявляющими как акцепторные, так и донорные свойства (CH_2 , CH , O).

На поверхности металлов (Ni , Pd , Pt) азот образует комплексы с линейной конфигурацией фрагмента $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}$.

С соединениями металлов Fe^{II} , Ru^{II} , Os^{II} , Co^{I} , Rh^{I} , Ir^{I} , Ni^0 в последнее время получено большое число устойчивых комплексов (нитрогенилов) также с линейной конфигурацией фрагмента $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}$, аналогично карбонилам и диазосоединениям. Кроме этого, известны динитрогенильные соединения $\text{L}_n\text{M}(\text{N}_2)_2$ и биядерные комплексы $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{M}$.

Азот в нитрогенильных комплексах проявляет себя как π -акцепторный лиганд, поэтому донорные лиганды упрочняют связь $\text{M}-\text{N}_2$ в комплексе, а акцепторные — ослабляют.

Рассмотрены методы синтеза нитрогенильных комплексов, их свойства и механизм образования. Обсуждается возможность участия биядерных комплексов в фиксации азота в мягких условиях. Библиография — 121 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	761
II. Физико-химические свойства молекулярного азота	762
III. Реакции N_2 с производными неметаллов	765
IV. Комплексы N_2 на поверхности металлов	768
V. Комплексы азота с соединениями переходных металлов (нитрогенилы)	770
1. Синтез и химические свойства нитрогенилов	770
2. Строение комплексов и природа химической связи $\text{M}-\text{N}_2$	777
3. Механизм комплексообразования молекулярного азота	787
4. Комплексы молекулярного азота как промежуточные продукты в восстановительной фиксации азота	788

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько лет возникла и интенсивно развивается химия нового класса координационных соединений — комплексов молекулярного азота с соединениями переходных металлов. Хотя первый такой комплекс был синтезирован лишь в 1965 г., в настоящее время известны уже десятки подобных соединений, причем некоторые из них удивитель-

но стабильны. По аналогии с карбонилами их предложено называть нитрогенильными комплексами.

Нужно отметить, что еще до получения этих комплексов высказывались предположения о возможности координации молекулярного азота и о вероятной структуре комплексов. Большой интерес к комплексам молекулярного азота связан с тем, что они, по-видимому, являются промежуточными продуктами в реакциях связывания молекулярного азота, в частности, в биологической азотфиксации. С образованием комплексов тесно связана хемосорбция и гидрирование азота на поверхности различных металлов. Работы последних лет показывают, что молекулярный азот способен взаимодействовать не только с переходными металлами и их соединениями, но и с рядом других активных частиц в газовой фазе и растворе, причем эти реакции в значительной степени родственны. В связи с этим соответствующие работы также включены в обзор.

Область работ, связанных с комплексообразованием и реакциями молекулярного азота в мягких условиях, в настоящее время быстро развивается, и можно думать, что в недалеком будущем потребуются составление новых обзоров.

II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА

В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики молекулярного азота. Легко видеть, что молекула азота характеризуется очень большими величинами энергии диссоциации и потенциала ионизации, а также обладает значительным квадрупольным моментом и поляризуемостью.

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики молекулярного азота

Межатомное расстояние, r_e	1,0975 А
Квадрупольный момент	$-1,4 \cdot 10^{-26}$
Анизотропия поляризуемости ($\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$)	$0,696 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$
Потенциал ионизации	367 ккал/моль
Энергия электронного возбуждения	
$^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_u^+$	142 ккал/моль
$^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_g$	196 ккал/моль
Энергия диссоциации ($^1\Sigma_g^+$)	225 ккал/моль
Частота колебания (газ)	2331 см^{-1}
Постоянная ангармоничности	0,006
Вращательная постоянная	1,9983
Растворимость:	
в воде (20°)	$1,7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{см}^3$
в бензоле (20°)	$1,11 \cdot 10^{-1} \text{ см}^3/\text{см}^3$

Инертность молекулярного азота связывают с большой прочностью первой разрываемой связи в молекуле N_2 . Энергия этой связи составляет $\sim 130 \text{ ккал/моль}^1$, что значительно превосходит соответствующие величины для других кратных связей. Например, в случае ацетилена для разрыва первой связи требуется всего 53 ккал/моль¹. Отклонение зависимости энергии диссоциации связи азот—азот от линейной при увеличении порядка связи (рис. 1) Полинг¹ объясняет уменьшением энергии отталкивания неподеленных пар электронов в молекулярном азоте по сравнению со связями $\text{N}=\text{N}$ и $\text{N}-\text{N}$.

Существенную роль в образовании комплексов играет положение верхнего заполненного и нижнего незаполненного молекулярных уровней взаимодействующих молекул, так как они определяют донорно-акцепторные свойства партнеров.

Рассмотрим систему молекулярных орбиталей N_2 . Из восьми sp^3 -орбиталей обоих атомов азота образуется восемь молекулярных орбиталей. Порядок расположения заполненных МО молекулы азота

($1\Sigma_g^+$) по мере возрастания энергии (рис. 2) следующий: $1\sigma_g^2$, $1\sigma_u^2$, $2\sigma_g^2$, $2\sigma_u^2$, $1\pi_u^4$, $3\sigma_g^2$.

Верхним заполненным уровнем является связывающий $3\sigma_g$ -уровень, так как при ионизации N_2 образуется ион N_2^+ ($2\Sigma_g^+$), в котором отсутствует $3\sigma_g$ -электрон^{2,3}. Следует отметить, что, в отличие от N_2 верхний заполненный уровень 3σ окиси углерода имеет несвязывающий характер⁴, и это является, в частности, причиной существенного различия между N_2 и CO как лигандами при комплексообразовании (см. стр. 770 и 784).

Удаление электронов со связывающих орбиталей ослабляет связь азот—азот, с разрыхляющих — упрочняет. В случае двухатомных молекул это сказывается на величинах межатомных расстояний и частотах валентного колебания.

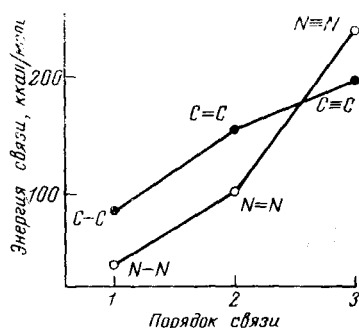


Рис. 1. Зависимость энергии связей азот — азот и углерод — углерод от кратности связи

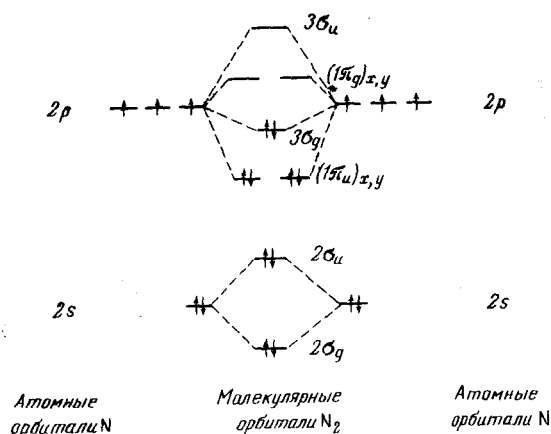


Рис. 2. Молекулярные орбитали N_2 (масштаб условный)

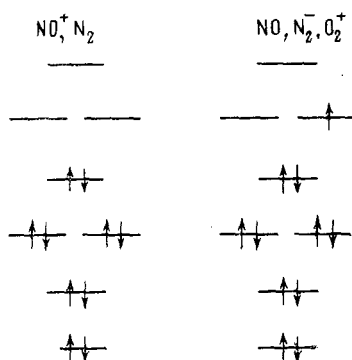


Рис. 3. Система молекулярных орбиталей NO^+ , N_2 и NO , N_2^- , O_2^+ (масштаб условный)

Величины потенциалов ионизации, межатомных расстояний и частот колебаний (табл. 2) подтверждают порядок расположения молекулярных орбиталей, приведенный на рис. 1. Отрыв электрона с сильно разрыхляющего $2\sigma_u$ -уровня приводит к уменьшению межатомного расстояния и повышению частоты колебания, тогда как удаление $3\sigma_g$ - и $1\pi_u$ -электронов значительно ослабляет связь $N \equiv N$. Молекулярные орбитали азота $3\sigma_g$, $1\pi_u$, $2\sigma_u$ расположены сравнительно близко друг к другу, и небольшие изменения межатомного расстояния могут менять порядок расположения этих уровней⁵.

ТАБЛИЦА 2

Физические константы N_2 в различных электронных состояниях *

	N_2			N_2^+		
	$^1\Sigma_g^+$	$^3\Sigma_u^+$	$^1\Pi_g$	$^2\Sigma_g^+$	$^2\Pi_u$	$^2\Sigma_u^+$
Межатомное расстояние, r , Å	1,09			1,12	1,17	1,07
Частота колебания, ν_e , cm^{-1}	2358			2207	1902	2419
Энергия диссоциации, D_e , ккал/моль	225	83	138	201		
Потенциал ионизации молекулы N_2 ($^1\Sigma_g^+$), ккал/моль	360 ($3\sigma_g$); 390 ($1\Pi_u$); 430 ($2\sigma_u$)					

* Межатомные расстояния и частоты колебаний взяты из⁵; потенциалы ионизации и работы³.

Потенциал ионизации N_2 равен 360 ккал/моль*, при этом энергия диссоциации иона N_2^+ остается достаточно большой (201 ккал/моль).

Существенное значение имеет величина энергии сродства молекулярного азота к электрону, которая характеризует положение нижнего незаполненного уровня.

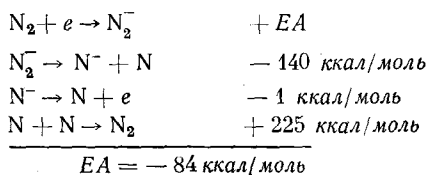
В связи с этим представляют интерес исследования^{6,7} рассеяния медленных электронов молекулярным азотом, которые показали, что электроны с энергией 53 ккал/моль неупруго соударяются с N_2 . Наблюдаемые низкоэнергетические резонансы, вероятно, связаны с возбуждением короткоживущего виртуального отрицательного иона N_2^- ($^2\Pi_g$), минимум потенциальной энергии которого на 34 ккал/моль выше самого нижнего колебательного состояния N_2 ($^1\Sigma_g^+$)⁸. Из этих данных можно сделать вывод, что N_2 в возбужденном состоянии обладает заметным сродством к электрону.

Отметим, что в случае окиси углерода, изоэлектронной азоту, резонанс наблюдается при энергии электронов ~ 39 ккал/моль. Энергия диссоциации «горячих» молекул азота в долгоживущих состояниях значительно понижена (табл. 2).

Чтобы получить представление об ослаблении тройной связи азот — азот в ионе N_2^+ , сопоставим энергии диссоциации изоэлектронных молекул NO^+ и N_2 , а также NO , N_2^- и O_2^+ (рис. 3).

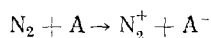
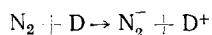
Энергия диссоциации NO^+ составляет 252 ккал/моль. Введение электрона на разрыхляющую орбиталь $1\pi_g$ снижает прочность связи азот — кислород, и энергия диссоциации NO составляет 152 ккал/моль. Энергия диссоциации молекулы O_2^+ , изоэлектронной NO и N_2^- , равна 153,5 ккал/моль. Предполагая, что при переходе от N_2 к N_2^- энергия диссоциации уменьшается пропорционально изменению энергии связи от NO^+ к NO , получаем для энергии диссоциации иона N_2^- величину ~ 140 ккал/моль.

Исходя из этой величины, можно оценить сродство N_2 к электрону (EA) из следующего цикла:

* Все приведенные в обзоре без ссылки энергетические величины взяты из справочника⁹.

Таким образом, в соответствии с этой оценкой сродство молекулы азота к электрону — большая отрицательная величина.

Полученное значение сродства к электрону, а также величина потенциала ионизации молекулы N_2 показывают, что ионные состояния N_2^+ и N_2^- энергетически трудно осуществимы, т. е. реакции с полным переносом электрона:



очень мало вероятны (здесь D — донор, A — акцептор электрона).

III. РЕАКЦИИ N_2 С ПРОИЗВОДНЫМИ НЕМЕТАЛЛОВ

В настоящее время известно несколько примеров, когда соударения N_2 с молекулами других газов имеют неупругий характер.

1. Ударные комплексы в газовой фазе

Азот в смеси с CO_2 , H_2 и другими газами под давлением в несколько десятков атм поглощает ИК излучение. При этом в спектре газовой смеси наблюдается как частота, соответствующая основному колебанию N_2 , так и суммарная и разностная частоты соударяющихся молекул. Такие колебательные переходы обусловлены одновременным возбуждением двух взаимодействующих молекул одним световым квантом¹⁰.

При неупругом соударении происходит изменение распределения электрических зарядов молекул, в результате чего в ИК спектре проявляются колебания в области запрещенных переходов.

Так, Фаренфорт и Кетелаар¹¹ наблюдали в ИК спектре смеси N_2 с CO_2 полосы поглощения при 2331, 2995, 4670 cm^{-1} . Две последние частоты являются суммарными:

$$\nu(N_2) + \nu'(CO_2) = 2331 + 2349 = 4680 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu(N_2) + \nu''(CO_2) = 2331 + 667 = 2998 \text{ см}^{-1}$$

Экспериментально показано, что интенсивность ИК поглощения, соответствующего одновременным переходам в комплексе из двух молекул, пропорциональна давлению обоих компонентов смеси, т. е. переходы осуществляются при бимолекулярных соударениях.

Время жизни ударных комплексов при обычных условиях не должно заметно превышать 10^{-13} сек, так как энергия взаимодействия компонентов комплекса очень незначительна.

2. Взаимодействие молекулярного азота с H_2O , HCl , BF_3

При образовании «ударных комплексов» молекулярного азота существенную роль играют вандерваальсовы силы. Однако, как показано в работе¹², возможно образование комплексов за счет обменного взаимодействия типа водородной связи.

Исследуя уширение вращательных линий R- и P-ветвей вращательно-колебательных полос H_2O , HCl , CH_4 в смеси с различными газами, авторы¹² обнаружили, что эффективность газов в уширении линий H_2O и HCl возрастает в последовательности: He, Ar, O_2 и N_2 . При этом N_2 оказывается почти вдвое эффективнее Ar, хотя на молекулу CH_4 аргон и азот действуют практически одинаково (табл. 3).

Различие в уширяющем действии Ag и N₂ на вращательные линии H₂O и HCl приписано образованию водородных связей N₂...HCl и N₂...HOH.

Для изучения донорно-акцепторного взаимодействия азота с сильными акцепторами были исследованы ИК спектры смесей азота с трехфтористым бором¹³. При этом наблюдалось изменение контуров и интегральных интенсивностей полос

BF₃: ν₂ (A'') и ν₃ (E), что соответствует увеличению момента инерции и дипольного момента связи B—F молекулы BF₃.

По сравнению с другими газами: гелием, водородом, дейтерием и аргоном азот оказывает наибольшее влияние на интегральную интенсивность и дипольный момент связи B—F, причем следующим за ним идет аргон (табл. 4).

Увеличение момента инерции и полярности связи B—F в смесях BF₃ с аргоном и азотом свидетельствует об образовании молекулярных комплексов донорно-акцепторной природы, в которых N₂—донор электронов за счет неподеленной пары электронов или π-электронов тройной связи, а BF₃—акцептор на незаполненную 2p_z-орбиталь бора. Комплексы BF₃ с аргоном были известны и раньше¹⁴.

Нужно отметить, что интенсивность \mathcal{Y}_{ν_2} и \mathcal{Y}_{ν_3} в интервале давления азота 1÷70 атм меняются линейно, следовательно, даже при высоком давлении комплексы образуются в незначительной концентрации.

ТАБЛИЦА 3
Оптические сечения (10⁻¹⁶ с.м²) соударения молекул¹² с Ag и N₂

Молекула	λ, мк	Ag	N ₂
H ₂ O	1,45	41 (30) *	85 (32)
HCl	1,7	62 (50)	116 (53)
CH ₄	1,7	50 (28)	50 (30)

* В скобках приведены газокINETические сечения.

ТАБЛИЦА 4
Электрооптические параметры $\frac{d\mu}{dQ}$ и μ_{B-F} молекулы BF₃ в смеси с различными газами¹³

Газ	$\frac{d\mu}{dQ}$ (CGSE/см ⁻¹ е ^{-1/2})	μ_{B-F} (10 ⁻¹⁸ CGSE)
BF ₃ *	101,5	1,7
BF ₃ +He **	103	1,75
BF ₃ +H ₂ (D ₂)	104,5	1,77
BF ₃ +Ar	111	1,9
BF ₃ +N ₂	116,5	2,0

* Давление BF₃ во всех случаях 20±30 мм рт. ст.

** Давление газа, взаимодействующего с BF₃, 70 атм.

Очевидно, что одно донорно-акцепторное взаимодействие азота даже с такими сильными акцепторами, как BF₃, приводит к образованию комплексов лишь с очень слабой связью, т. е. азот можно рассматривать как очень слабое основание.

О структуре непрочных донорно-акцепторных комплексов молекулярного азота в газовой фазе в настоящее время пока нет никаких сведений.

3. Взаимодействие азота с карбенами и родственными частицами

Органические диазосоединения и соли диазония можно условно рассматривать как комплексы молекулярного азота соответственно с карбенами и арилкатионами¹⁵. Сюда же можно отнести закись азота N₂O и азотистоводородную кислоту HN₃. Действительно, межатомное расстояние r_{NN} и частота валентного колебания ν(N₂) в этих соединениях близки к соответствующим значениям в молекулярном азоте. Фрагменты C—N₂, O—N₂, HN—N₂ имеют линейную конфигурацию* (что, как

* Известна и циклическая форма, например, диазириин $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}$. Однако линейный диазометан является термодинамически более устойчивым.

будет видно далее, характерно для комплексов азота с металлами и их соединениями).

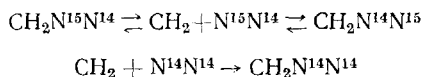
Связи $C-N_2$, $O-N_2$, $HN-N_2$ довольно прочны: так, в диазометане $D(H_2C-N_2) = 21$ ккал/моль¹⁶, а в закиси азота $D(O-N_2) = 40$ ккал/моль. Увеличение энергии связи N_2 с карбенами (и сходными частицами O , NH и т. д.) и арилкатионами по сравнению с «чистыми» акцепторами, такими как BF_3 , объясняется дополнительным взаимодействием разрыхляющей орбитали N_2 и неподеленных пар p -электронов CH_2 , O или NH . В солях диазония ту же роль играют π -электроны ароматического кольца, что обуславливает устойчивость ароматических диазосолей по сравнению с алифатическими.

В последнее время было показано, что в ряде случаев распад диазосоединений может быть обратимым. Это подтверждает правомерность рассмотрения этих соединений как «комплексов» молекулярного азота.

Теперь известно, что некоторые частицы способны с малыми энергиями активации реагировать с азотом с образованием диазосоединений. Так, атом кислорода, образующийся при фотолизе озона, в синглетном состоянии реагирует с N_2 с образованием N_2O ¹⁷⁻¹⁹. Выход закиси азота существенно меняется в зависимости от условий реакции: в газовой фазе выход N_2O составляет всего 0,01%¹⁷, в жидком азоте 7%¹⁸, а в твердом азоте достигает 35%¹⁹. Такое увеличение выхода объясняется тем, что энергия возбужденной молекулы N_2O , образующейся в реакции $N_2 + O$, в конденсированной фазе отводится легче.

Мур и Пиментал²⁰ в 1964 г. обнаружили реакцию метилена с N_2 в матрице из твердого азота при 20° К. При фотолизе CH_2 $N^{15}N^{14}$ в твердом азоте N_2^{14} в ИК спектре продуктов наряду с полосами поглощения при 2053 cm^{-1} , и 2072 cm^{-1} , которые относятся к колебанию $\nu(N\equiv N)$ в $CH_2N^{15}N^{14}$ и $CH_2N^{14}N^{15}$, соответственно, появляется полоса с частотой 2096 cm^{-1} , соответствующая $\nu(N\equiv N)$ в $CH_2N^{14}N^{14}$.

Легкий диазометан образуется в реакции:



Можно полагать, что в этом случае с азотом реагируют «горячие» частицы CH_2 , образующиеся при фотолизе диазометана.

Реакция метилена с молекулярным азотом в газовой фазе была впервые обнаружена и подробно изучена в работах^{15, 21, 22}. В качестве источников метилена в этих работах использовались как диазометан, так и кетен, диазирин и фенилциклопропан, которые подвергались фотолизу или пиролизу в атмосфере меченого азота N_2^{15} . Во всех случаях наблюдалось образование линейных молекул диазометана $CH_2N_2^{15}$; изомерный ему циклический диазирин не образуется. Было показано, что с азотом способен реагировать как синглетный $CH_2(s)$, так и триплетный $CH_2(t)$ метилен, причем энергия активации реакций $CH_2(s)$ и $CH_2(t)$ с азотом равны соответственно ~ 8 и 16 ккал/моль. Здесь можно отметить, что хотя эти величины и невелики, но значительно превышают энергии активации комплексообразования азота с переходными металлами и их соединениями (см. стр. 787). Из исследованных карбенов наиболее активным по отношению к азоту оказался метилен. Скорости реакций $(CF_3)CH$ и $(CN)CH$ с N_2 по крайней мере на порядок меньше, чем в случае CH_2 . Остальные изученные карбены: CH_3CH , C_5H_4 , $CHCOOC_2H_5$ не реагируют с азотом с заметной скоростью.

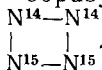
В последнее время было показано, что радикал CH^{23} и атом C^{24} также способны реагировать с молекулярным азотом.

Интересный случай образования диазосоединения при реакции азота с фенилсульфением $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^+$ был недавно сообщен в работе²⁵. Эта реакция (если данные верны) является первым и пока единственным примером реакции азота с производными неметалла в растворе при комнатной температуре и атмосферном давлении азота. Хотя продукт реакции не идентифицирован, авторы обнаружили, что он способен вступать в реакцию азосочетания. Это позволяет думать, что образуется соль диазония.

IV. КОМПЛЕКСЫ N_2 НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

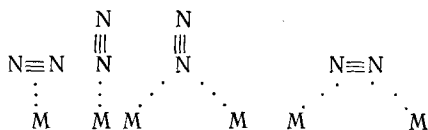
При взаимодействии N_2 с металлами происходит быстрая низкотемпературная обратимая хемосорбция и медленная высокотемпературная хемосорбция²⁶. При этом наряду с поверхностными нитридами образуются поверхностные комплексы молекулярного азота. Измерения теплоты хемосорбции показывают, что величины $\Delta H_{\text{адс}}$ колеблются в интервале $-2 \div -20$ ккал/моль.

В работе²⁷ установлено, что при хемосорбции N_2 на поверхности вольфрама, очищенной в сверхвысоком вакууме, реализуется несколько состояний хемосорбированных молекул азота. В одном из них (молекулярном) азот полностью десорбируется при 300°K , а находящийся в другом состоянии — выше 1100°K . Если исходный азот представляет собой смесь N_2^{14} и N_2^{15} , то десорбирующийся выше 1100°K газ содержит $\text{N}^{14}\text{N}^{15}$. Кинетические исследования показали, что десорбция части молекул является процессом второго порядка, части — первого порядка по концентрации N_2 на поверхности. Это обстоятельство авторы²⁷ объясняют существованием на поверхности как «атомарного» (т. е., очевидно, нитридного) азота, так и его «молекулярной» формы. Возможно, изотопные молекулы $\text{N}^{14}\text{N}^{15}$ образуются при распаде четырехчленных поверхностных комплексов



Недавно появилась работа²⁸, в которой теоретически обосновывается возможность существования четырехчленных азотных циклов, стабилизирующихся за счет комплексообразования с переходными металлами.

Для поверхностных комплексов молекулярного азота при низкотемпературной хемосорбции можно предполагать несколько структур, например:



Прямые экспериментальные доказательства структуры поверхностных комплексов до последнего времени отсутствовали, а различные авторы высказывали соображения в пользу той или иной из приведенных структур.

Аналогично связям других ненасыщенных молекул с металлами, можно считать²⁹, что связь $\text{M}-\text{N}_2$ образуется за счет заполненных

π - или σ -орбиталей N_2 и свободных p -орбиталей металла (донорно-акцепторное взаимодействие), а также за счет неподеленных пар d -электронов металла и разрыхляющих орбиталей N_2 (дативное взаимодействие). Естественно, это рассмотрение предполагает, что характер поведения d -уровней поверхностных атомов металла адекватен d -уровням свободных атомов металла.

Можно ожидать, что полярность связи $M-N_2$ в поверхностном комплексе будет различной для различных металлов в зависимости от соотношения вкладов дативной и донорно-акцепторной связей. При этом заряд N_2 в большинстве случаев, по-видимому, должен быть отрицательным. В работах^{30,31} электрохимическим методом показано, что на Co, Cu, Ag, Fe происходит катодная поляризация азота. По мнению авторов, это связано с катодным восстановлением молекулы азота: на поверхности пористых металлических пленок образуются ионы N_2^- .

Эйшенс и Джекну³², исследуя хемосорбцию N_2 на никеле, обнаружили в ИК спектре поглощение в области 2196 см^{-1} . С помощью изотопов N^{14}_2 и N^{15}_2 они показали, что это поглощение относится к валентному колебанию связи $N\equiv N$, частота которого значительно понижена по сравнению с частотой газообразного азота. Активность колебания молекулы N_2 в ИК спектре вызвана, по предположению авторов, образованием комплекса $Ni-N\equiv N$. В дальнейшем ИК спектры N_2 , хемосорбированного на различных металлах (Ni, Co, Pd, Pt, Ir), исследовались в работах^{15, 33, 34, 120}.

Для выяснения структуры поверхностного комплекса $Ni-N_2$ в работе³⁵ использован молекулярный азот $N^{14}N^{15}$ (см. стр. 779). Анализ контуров наблюдаемых полос поглощения изотопных молекул $N^{14}N^{14}$, $N^{14}N^{15}$ и $N^{15}N^{15}$ подтвердил линейную структуру комплекса.

В этой же работе измерена энтальпия реакции образования комплекса $Ni+N_2\rightleftharpoons Ni-N_2$, которая оказалась равной $-9,2\text{ ккал/моль}$ при степени заполнения поверхности $\Theta\sim 0,05$ и -5 ккал/моль при $\Theta\sim 0,2$.

По данным работ^{32,36}, комплекс $Ni-N_2$ чувствителен к молекулярному водороду: при напуске водорода в систему $Ni+N_2$ полоса поглощения азота смещается в высокочастотную область до 2260 см^{-1} , а затем до 2275 см^{-1} . При действии аргона и криптона полоса поглощения смещается в низкочастотную область³⁶ соответственно до 2170 и 2080 см^{-1} . Из этих данных следует, что водород и инертные газы, хемосорбируясь на никеле, изменяют состояние поверхности металла и прочность связи никель—азот. Из направления смещения частоты колебания связи $N\equiv N$ следует, что H_2 выступает как акцептор, а Ar, Kr — как доноры электронов (см. стр. 780).

Поверхностные комплексы N_2 с Pd и Pt изучались в работе³⁴. Поскольку коэффициенты экстинкции полос, отвечающих валентному колебанию $\nu(N\equiv N)$ азота, хемосорбированного на никеле, палладии и платине имеют близкие значения, можно сделать вывод, что структура комплексов N_2 с Pd и Pt также линейна.

Интересно, что на комплексообразование влияют размеры кристаллитов Pd и Pt: комплексы N_2 образуются на частицах с эффективным диаметром $15\text{ \AA} < d_{\text{эфф}} < 70\text{ \AA}$. Практически не наблюдается комплексообразование на частицах металла с $d > 200\text{ \AA}$ и комплексов очень мало при $d < 10\text{ \AA}$. Эти особенности поверхностных соединений азота отличают их от индивидуальных координационных соединений, содержащих в качестве лиганда молекулу азота.

Как известно, изоэлектронная азоту окись углерода также образует комплексы линейной формы на поверхности металлов. При сопо-

ТАБЛИЦА 5

Влияние хемосорбции на частоты валентных колебаний N_2 и CO

Соединение	$\nu(N\equiv N)_{адс}$ см ⁻¹	$(\nu_{газ}-\nu_{адс})/\nu_{газ}$	Соединение	$\nu(C\equiv O)_{адс}$ см ⁻¹	$(\nu_{газ}-\nu_{адс})/\nu_{газ}$
Ni—N ₂	2204	0,055	Ni—CO	2033	0,051
Pd—N ₂	2260	0,031	Pd—CO	2085	0,027
Pt—N ₂	2230	0,041	Pt—CO	2071	0,034

ставлении частот валентных колебаний $\nu(N\equiv N)$ и $\nu(C\equiv O)$ (табл. 5) видно, что понижение частоты $\nu(N\equiv N)$ хемосорбированного азота по сравнению с частотой его колебания в газовой фазе больше, чем соответствующее смещение для CO. Это, по-видимому, связано с различным характером верхних заполненных уровней N_2 и CO, а именно, $3\sigma_g$ -орбиталь N_2 является связывающей, а $3\sigma_g$ -орбиталь CO — несвязывающей⁴. В то время как образование π -связей, по которым происходит смещение электронной плотности на разрыхляющие орбитали N_2 и CO, сказывается в понижении частот валентных колебаний, образование σ -связей по-разному влияет³⁷ на прочность связей и соответственно частоты $\nu(N\equiv N)$ и $\nu(C\equiv O)$. При координации N_2 образование σ -связи приводит к смещению электронов со связывающей $3\sigma_g$ -орбитали и дополнительному понижению частоты $\nu(N\equiv N)$, тогда как в случае CO образование σ -связи связано с уменьшением электронной плотности на несвязывающей 3σ -орбитали*.

При взаимодействии CO с переходными металлами смещение частоты $\nu(C\equiv O)$ является результатом наложения двух противоположных эффектов; и тот факт, что $\nu(C\equiv O)$ понижается при комплексообразовании, свидетельствует о более существенном вкладе в связь с переходным металлом π -дативной компоненты по сравнению с σ -донорной. Для молекулы азота оба типа взаимодействия приводят к снижению частоты. Поэтому, в отличие от CO, для N_2 всегда следует ожидать смещения $\nu(N\equiv N)$ при комплексообразовании в низкочастотную область³⁷.

V. КОМПЛЕКСЫ АЗОТА С СОЕДИНЕНИЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (НИТРОГЕНИЛЫ)

1. Синтез и химические свойства нитрогенилов

Нитрогенильные комплексы рутения

$[RuN_2(NH_3)_5]X_2$. Этот первый из известных комплексов молекулярного азота с соединениями переходных металлов был получен Алленом и Сенофом³⁸ в 1965 г. при взаимодействии $RuCl_3$ с гидразингидратом в водном растворе; при этом из раствора можно выделить солеобразные соединения $[RuN_2(NH_3)_5]X_2$ ($X=Cl^-, Br^-, I^-, BF_4^-$). В дальнейшем эти же комплексы были получены при действии гидразингидрата на другие соли Ru^{III} и Ru^{IV} и при реакции азидата натрия с аквапентаминрутением (III) метансульфонатом³⁹.

* Окись углерода в газе в ИК спектре характеризуется поглощением при 2146 см^{-1} , а в комплексе $ВН_3...CO$ (образовавшемся за счет σ -связи) частота колебания $\nu(C\equiv O)$ равна 2164 см^{-1} . Возможно, это связано с тем, что уровень 3σ (CO) является слабо разрыхляющим.

Комплексы $[\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ были получены также при замещении аммиаком всех лигандов, кроме азота⁴⁰, в несольобразных комплексах $\text{RuN}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{TГФ}$ (см. стр. 772) при пропускании азота⁴¹ в водный раствор $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ и при действии аммиака⁴² и цинковой пыли на $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Соли пентаминонитрогенилов рутения были выделены в кристаллическом состоянии. Они термически стабильны, относительно устойчивы в водных растворах, однако под действием ряда соединений молекулярный азот может быть вытеснен другими лигандами³⁹.

В ИК спектрах комплексов наблюдается полоса поглощения в области $2105\div 2167\text{ см}^{-1}$ (табл. 6), которая соответствует валентному колебанию $\text{N}\equiv\text{N}$, а в электронном спектре они имеют полосы поглощения с максимумами при $\lambda=221\text{ мкм}$, $\lambda=463\text{ мкм}$.

По данным Аллена и сотр.³⁸, при действии NaBH_4 азот в комплексе может быть восстановлен до аммиака полностью или, как было

ТАБЛИЦА 6

Частоты валентных колебаний связи $\text{N}\equiv\text{N}$ в нитрогенильных комплексах

Соединение	$\nu(\text{N}\equiv\text{N})$, см^{-1}	Ссылки на литературу
$\text{FeN}_2(\text{PPh}_2\text{Et})_3\text{H}_2$	2055	59
$\text{FeN}_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2\text{H}_2$	1939	59
$\text{FeN}_2(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2$	2074	85
	2053 } *	
	2039 }	
$\text{FeN}_2(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2$ (в толуоле)	2068	
$[\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	2105	38, 39
$[\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$	2114	38, 39
$[\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{I}_2$	2129	38, 39
$[\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_5](\text{BF}_4)_2$	2144	38, 39
$[\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_5](\text{BF}_6)_2$	2167	38, 39
$[\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (в H_2O)	2130	38, 39
$\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2$	2080	40, 44
$\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{OCl}_2$	2090	40, 44
$\text{RuN}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2\text{ТГФ}$	2153	40, 44
$\text{RuN}_2(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2$	2147	49, 50
<i>cis</i> - $[\text{RuN}_2(\text{en})_2\text{H}_2\text{O}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$	2130	51
<i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{N}_2)_2(\text{en})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$	2220, 2190	51
$[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	2012**	52, 53, 54
$[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$	2028**	52, 53, 54
$[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{I}_2$	2033**	52, 53, 54
$[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$	2051**	53
$[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5](\text{BF}_4)_2$	2055	53
$[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5](\text{BPh}_4)_2$	2061	53
$[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (в H_2O)	2032	54
$[\text{Os}(\text{N}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	2120, 2175	54, 55
$\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$	2088	61, 62, 63, 64
$\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PBU}_3)$	2075	84
$\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)(\text{PBU}_3)_2$	2061	84
$\text{CoHN}_2(\text{PBU}_3)_3$	2048	84
$\text{CoHN}_2[\text{P}(\text{n-C}_6\text{H}_4)_3]_3$	2073	68
$\text{CoHN}_2[\text{P}(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$	2060	68
$\text{CoHN}_2[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_3$	2032	68
$\text{CoHN}_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$	2032	68
$\text{RhN}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$	2152	37, 76
$\text{IrN}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$	2185	37, 74, 75
$\text{NiN}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$	2028	77

* Частоты колебаний $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ кристаллического комплекса, обусловленные эффектом Давыдова.

** Частота колебания давидовской компоненты с максимальной интенсивностью.

позднее сообщено³⁹, частично. Однако эти результаты не были подтверждены⁴⁰. С помощью масс-спектрального анализа было установлено, что аммиак в продуктах взаимодействия $[\text{RuN}_2^{15}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ с NaBH_4 не обогащен меченым N^{15}H_3 выше природного содержания, то есть восстановление N_2 в комплексе не происходит.

Восстановить азот в комплексе не удалось также такими восстановителями как CrCl_2 , EtMgBr , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Zn} + \text{HCl}$ ⁴⁰. Аллен с сотр.^{38,39}, а затем Чатт с сотр.⁴⁵ сообщили, что под действием H_2SO_4 и HCl лишь часть координированного азота нитрогенильного комплекса выделяется в виде N_2 (т. е. координированный азот по крайней мере частично реагирует с кислотой) однако эти результаты вызывают серьезные сомнения, особенно при учете отрицательных результатов, полученных в работе⁴⁰ при восстановлении нитрогенильного комплекса*.

$\text{RuN}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, NH_3 , Py , TGF и др.). Эти комплексы были первыми, полученными непосредственно из молекулярного азота. Комплексы образуются^{40,43,44} при восстановлении RuCl_3 и RuCl_3OH амальгмированным цинком в присутствии азота в TGF .

Выход комплекса с азотом возрастает при повышении давления N_2 и достигает почти количественного значения при давлении выше 40—60 атм.

Состав комплекса, полученного в растворе TGF , соответствует формуле $\text{RuN}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{TGF}$. Этот комплекс термически значительно менее стабилен, чем пентаммиакат и медленно распадается с выделением азота уже при комнатной температуре. Было установлено^{40, 44}, что при действии на комплекс оснований (аммиака, пиридина, этилендиамина и т. д.) происходит замещение лигандов у атома рутения с сохранением части азота в координационной сфере. Таким образом был получен целый ряд комплексов $\text{RuN}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ с различными лигандами L , что позволило сделать выводы о природе связи рутений — азот. Восстановить азот в комплексе различными восстановителями также не удалось.

Другие комплексы азота с соединениями рутения

В работах^{44, 48} было установлено, что азот координируется с рутением при восстановлении RuCl_3 такими восстановителями как $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, TiCl_3 , Na_2S_2 , Na_2S . Образующиеся при этом комплексы не были выделены, однако есть указания, что они в некоторых случаях содержат лиганды, отличные от рассмотренных выше. Так, при использовании сульфидов в образующихся комплексах наряду с азотом, по-видимому, содержится сера.

$\text{RuN}_2(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2$. Авторы⁴⁹ нашли, что азот образует комплекс при взаимодействии с соединением рутения предполагаемой формулы $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{H}_2$. В работе⁵⁰ этот комплекс был выделен при взаимодействии $(\text{PPh}_3)\text{RuHCl}$ с AlEt_3 в присутствии азота в эфире. Комплекс отвечает формуле $\text{RuN}_2(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2$. Он чувствителен к воздуху и стабилен в атмосфере азота при комнатной температуре.

Динитрогенильный комплекс Ru^{II} . При взаимодействии $\text{cis}[\text{Ru}(\text{en})_2\text{N}_3\text{N}_2]^+$ с HNO_2 был получен комплекс, содержащий две молекулы азота в координационной сфере рутения в *цис*-положении⁵¹. Реакция идет по уравнению: $\text{cis}[\text{Ru}(\text{en})_2\text{N}_3\text{N}_2]^+ + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{cis}[\text{Ru}(\text{en})_2(\text{N}_2)_2]^{2+} + \text{N}_2\text{O}$.

* Действительно, в последнее время Чатт и сотр.^{46, 47} убедились, что результаты прежних работ^{38, 39, 45} о восстановлении N_2 в комплексе, а также о взаимодействии нитрогенильных комплексов с кислотами являются ошибочными, что связано с наличием значительных количеств гидразина, как примеси к комплексу, полученному по методу Аллена.

В ИК спектре комплекса наблюдаются две полосы поглощения при 2220 и 2190 см^{-1} . Динитрогенильный комплекс в водном растворе необратимо разлагается с образованием *цис*- $[\text{Ru}(\text{en})_2\text{H}_2\text{ON}_2]^{2+}$; продукт этой реакции был выделен в виде тетрабората ($\nu(\text{N}\equiv\text{N}) = 2130 \text{ см}^{-1}$).

Комплексы осмия

Амминонитрогенилы. Первые комплексы азота с соединениями осмия были получены⁵² при взаимодействии гидразина с такими соединениями осмия, как K_2OsCl_6 , OsCl_4 , OsCl_3OH , т. е. реакцией, аналогичной получению рутениевых нитрогенилов по Аллену и Сенофу.

Интересно, что в этом случае, в отличие от рутениевых соединений, наблюдалось образование смеси нескольких комплексов молекулярного азота с осмием. В дальнейшем было установлено^{53, 54}, что основным продуктом является аналог пентаминорутениевого нитрогенила $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ с $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ и ИК спектре при 2012 см^{-1} . Наряду с ним, по-видимому, образуется менее устойчивый динитрогенильный комплекс $[\text{Os}(\text{N}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$.

Недавно появилось сообщение⁵⁵ о синтезе динитрогенильного комплекса осмия другим способом. При действии азотистой кислоты на водный раствор $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ образуется кристаллический продукт, соответствующий по данным элементарного анализа формуле $[\text{Os}(\text{N}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). В ИК спектре этого соединения наблюдаются полосы поглощения при 2120 и 2175 см^{-1} , что свидетельствует о *цис*-конфигурации этого динитрогенильного комплекса.

В кристаллическом состоянии комплекс $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ исключительно устойчив: разлагается при температуре выше 200°. В водном растворе выделение азота катализируется ионами различных металлов (Ag^+ , Cu^{2+})⁵⁶.

Термический распад комплекса в водном растворе ингибируется окисью углерода⁵⁷. Это вызвано, по-видимому, связыванием каталитически активных частиц в неактивные карбонилы.

Другие комплексы осмия с молекулярным азотом

Нитрогенильные комплексы осмия были получены⁴⁴ непосредственно из молекулярного азота при восстановлении OsCl_3OH амальгамированным цинком в растворе ТГФ. Рассмотрение колебательных спектров продукта восстановления позволило сделать вывод об образовании нескольких комплексов, содержащих азот. Комплексы не были идентифицированы, однако можно полагать, что они близки по составу к комплексам рутения, образующимся в сходных условиях*.

Биядерные комплексы рутения и осмия

Как следует из сообщения⁵⁸, возможно образование комплекса, в котором с азотом связаны два атома. Биядерный рутениевый комплекс образуется при взаимодействии пентаминонитрогенильного комплекса рутения $[\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ с пентаминоаквакомплексом $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_2$. Комплекс $[(\text{NH}_3)_5\text{RuN}_2\text{Ru}(\text{NH}_3)_5](\text{BF}_4)_4$ в водном растворе характеризуется интенсивной полосой поглощения при $\lambda = 262 \text{ мкм}$.

Реакция образования биядерных комплексов в водных растворах равновесна: при уменьшении концентрации $[(\text{Ru}(\text{NH}_3)_5)_2\text{N}_2]^{4+}$ комплекс диссоциирует на моноядерный нитрогенил и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$.

* Недавно по методу⁴⁴ был получен¹²¹ ряд нитрогенильных комплексов осмия (II) типа $\text{OsN}_2\text{X}_2(\text{PR}_3)_3$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

В работе⁵⁶ предполагается, что распад $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ в присутствии солей Ag^+ , Cu^{2+} происходит через промежуточное образование комплексов $[(\text{NH}_3)_5\text{OsN}_2\text{Cu}]$, $[(\text{NH}_3)_5\text{OsN}_2\text{Ag}]$.

Нитрогенильные комплексы железа

Комплексы азота с соединениями железа представляют особый интерес, так как их образование в ферментативных системах азотфиксирующих бактерий, по-видимому, является первой стадией биологической фиксации азота.

Комплекс дигидридного производного двухвалентного железа с азотом был синтезирован Сакко и Ареста⁵⁹ при взаимодействии N_2 с $\text{FeH}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{R}]_3$ (R — этил или бутил). При этом был выделен желтый кристаллический комплекс, разлагающийся при 80° с выделением азота и водорода. Комплекс диамагнитен и характеризуется интенсивной полосой поглощения в ИК спектре при $2055\text{--}2060\text{ см}^{-1}$. При взаимодействии этого комплекса с триэтилалюминием получено соединение $\text{FeH}_2\text{N}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{R}]_2$, в ИК спектре которого наблюдается полоса с частотой 1989 см^{-1} , отнесенная авторами⁵⁹ к валентному колебанию связи азот — азот.

В работе⁶⁰ также сообщается об образовании комплексов азота с соединениями железа при действии N_2 на низковалентные производные Fe . Так, при реакции азота с комплексом $\text{Fe}^{(0)}$ с циклооктадиеном или с трис- π -аллилжелезом в присутствии фосфинов образуются азотсодержащие комплексы (в ИК спектре наблюдается полоса при 2038 см^{-1}), выделить которые в индивидуальном состоянии не удалось.

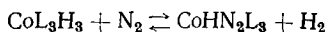
Комплексы азота с соединениями кобальта

Сообщения об образовании комплексов молекулярного азота с соединениями кобальта были опубликованы в работах^{61–65}.

В работе Ямамото и сотр.⁶¹ кобальтовый комплекс был получен при атмосферном давлении азота реакцией ацетилацетоната кобальта (III) с этоксидиэтилалюминием в присутствии трифенилфосфина в эфире или толуоле. Желтым кристаллам, выделенным из раствора, в соответствии с данными элементарного анализа была приписана формула $\text{CoN}_2(\text{PPh}_3)_3$. В отсутствие воздуха комплекс сравнительно устойчив и разлагается с выделением азота при 80° .

Нитрогенильный комплекс кобальта был получен также Мисоно и сотр.^{63, 64} при действии азота на гидридное производное кобальта. Гидрид получали пропусканием H_2 в смесь ацетилацетоната кобальта (III), трифенилфосфина и триизобутилалюминия в эфире при 10° . При взаимодействии этого раствора гидрида с азотом цвет раствора становился из желтого красным, и из реакционной смеси можно было выделить оранжевые кристаллы, в ИК спектре которых наблюдалось поглощение при 2088 см^{-1} . Очевидно, этот комплекс идентичен комплексу Ямамото, а реакция представляет собой вытеснение азотом водорода из гидрида кобальта. Авторы^{63, 64} сделали вывод, что продукт реакции с азотом является смесью $\text{CoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ и $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Итальянские авторы Сакко и Росси^{65, 66} сообщили, что азот обратимо реагирует с тригидридным комплексом кобальта с образованием нитрогенильного комплекса кобальта (I):



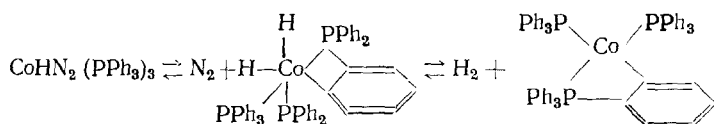
где $\text{L} = \text{PPh}_3$ или PPh_2Et .

Этот комплекс представляет собой оранжевые кристаллы, довольно устойчивые на воздухе и растворимые в неполярных растворителях. В ИК спектре комплекса валентным колебаниям азота отвечает интенсивная полоса поглощения при $2080\text{--}2084\text{ см}^{-1}$. Комплекс диамагнитен и, в соответствии с приведенной формулой, при разложении его ($100\text{--}150^\circ$) на 1 моль комплекса выделяется 1,5 моля газа, состоящего из азота и водорода в отношении $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 2 : 1$.

Так как комплекс Сакко и Росси по свойствам очень близок к комплексу, полученному японскими авторами^{61–64}, можно предполагать, что эти комплексы идентичны. Действительно, рентгеноструктурный анализ показал⁶⁷, что комплекс, полученный аналогично⁶¹, имеет формулу $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$.

В недавней работе Мисоно и сотр.⁶⁸ методом ЯМР получено еще одно подтверждение, что этот комплекс содержит гидридный атом водорода и, таким образом, предполагавшуюся ранее⁶¹ формулу $\text{CoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ можно считать ошибочной.

Исследование изотопного обмена дейтерия с комплексом показало⁶⁹, что в реакции принимает участие не только гидридный атом водорода, но и атомы водорода в орто-положениях фенильных колец трифенилфосфина, возможно, по схеме:



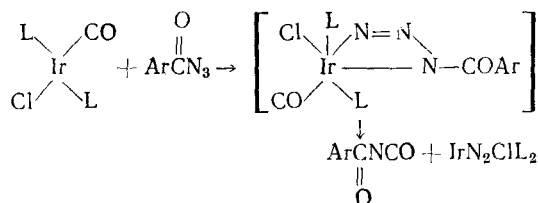
Комплекс $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$ обратимо взаимодействует с H_2 , C_2H_4 , NH_3 с вытеснением азота⁶², необратимо реагирует с CO с образованием карбонила⁷⁰, а также взаимодействует с CO_2 , образуя форматный комплекс⁷¹ $\text{CoHCO}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Нитрогенильный кобальтовый комплекс катализирует гидрирование этилена⁷², окисление трифенилфосфина в окись трифенилфосфина и димеризацию как этилена, так и пропилена⁷³.

Нитрогенильный комплекс иридия (I)

Колман с сотр.^{74, 75} синтезировал комплекс $\text{IrN}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ при действии азидов с карбонильным комплексом иридия. Валентному колебанию $\text{N}\equiv\text{N}$ в ИК спектре этого комплекса отвечает полоса при 2105 см^{-1} . Комплекс в кристаллическом состоянии устойчив при комнатной температуре, но растворы его в хлороформе и толуоле медленно разлагаются с выделением азота.

Изучение механизма образования комплекса IrN_2L_3 показало⁷⁵, что реакция происходит в координационной сфере иридия, без выхода в раствор молекул N_2 и CO . В результате реакции образуется также изоцианат:

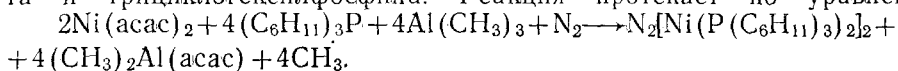


Нитрогенильный комплекс родия (I)

Аналогично синтезу иридиевого комплекса с N_2 , был синтезирован⁷⁶ сходный комплекс N_2 с одновалентным родием $RhN_2Cl(PPh_3)_2$. В ИК спектре комплекса колебаниям N_2 соответствует полоса при 2152 см^{-1} . Комплекс менее устойчив, чем его иридиевый аналог. Хотя в твердом состоянии (желтые кристаллы) в отсутствие воздуха комплекс не изменяется при комнатной температуре, в растворах в хлороформе, бензоле или в толуоле он быстро разлагается с выделением азота.

Комплексы никеля⁽⁰⁾

Первый азотный комплекс нульвалентного никеля был синтезирован в 1968 г.⁷⁷ Этот комплекс является биядерным и образуется при смешивании ацетилацетоната никеля с триметилалюминием в присутствии азота и трициклогексилфосфина. Реакция протекает по уравнению:



Выход комплекса достигает 40%; он представляет собой темно-красные кристаллы.

В бензольном растворе биядерный комплекс равновесно диссоциирует на мооядерный комплекс $NiN_2(P(C_6H_{11})_3)_2$ и $Ni(P(C_6H_{11})_3)_2$. В ИК спектре мооядерного нитрогенила наблюдается поглощение при 2028 см^{-1} , которое относится к колебанию связи $N \equiv N$.

Комплексы азота с марганцем (II)

В работе⁷⁸ сообщалось, что кислород, окись углерода и азот обратимо присоединяются к соединению двухвалентного марганца с образованием аддуктов состава 1:1. В отличие от всех известных до сих пор мооядерных нитрогенильных комплексов, в ИК спектре аддукта с азотом отсутствует полоса в области $2000\text{—}2200\text{ см}^{-1}$. Удивительно, что в ИК спектре комплекса с окисью углерода также нет полосы, соответствующей колебанию CO. Этот факт настолько необычен, что прежде всего вызывает сомнение его достоверность.

* * *

Таким образом, в настоящее время известно несколько методов синтеза комплексов, содержащих молекулярный азот в координационной сфере металла, причем эти комплексы можно получать как присоединением молекулярного азота, так и косвенными путями, когда азот образуется непосредственно в координационной сфере металла.

Координация молекулярного азота может происходить в момент восстановления солей переходных элементов (аналогично синтезу карбонилов) путем замещения лигандов в некоторых низковалентных производных металлов и при непосредственном взаимодействии с координационно-ненасыщенными системами.

Хотя в синтезе нитрогенильных комплексов и достигнуты значительные успехи, многие закономерности до сих пор остаются неясными. Так например, отрицательный результат, полученный при синтезе комплекса одним из известных методов, может означать, что либо комплекс неустойчив, либо что этот метод не подходит для данного соединения.

2. Строение комплексов и природа химической связи $M-N_2$

Рентгеноструктурный анализ нитрогенилов

К настоящему времени проделан рентгеноструктурный анализ лишь двух соединений $[RuN_2(NH_3)_5]X_2$ ^{79, 80} и $CoHN_2(PPh_3)_3$ ⁶⁷.

Рутениевые комплексы кристаллизуются в кубическую решетку с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Боттемли и Нибург^{79, 80} показали, что ион рутения находится в октаэдрическом окружении атомов азота ($r(Ru-N) = 2,10 \text{ \AA}$), молекулярный азот координирован с рутением практически линейно, а расстояние между двумя соседними атомами азота во фрагменте $RuNN$ составляет $1,12 \text{ \AA}$. Если линейная координация молекулы N_2 установлена однозначно, то величины межатомных расстояний $r(Ru-N)$ и $r(N-N)$ определены приблизительно из-за статистической неупорядоченности молекул в решетке.

Кристаллы $CoHN_2(PPh_3)_3$ были получены⁶⁷ в двух модификациях, одна из которых не поддается точному анализу, а другая (отметим, что в дальнейшем ее не удалось воспроизвести) имеет структуру искаженной тригональной бипирамиды (рис. 4).

Нужно отметить, что как в кобальтовом комплексе, так, вероятно, и в рутениевом нитрогениле фрагмент $M-N-N$ не строго линейен. Угол $Co-N-N$ составляет⁶⁷ $175 \pm 4^\circ$.

В нитрогенильных комплексах рутения и кобальта длина связи $r(N-N)$ больше, чем в молекуле азота в газовой фазе ($r(N \equiv N) = 1,097 \text{ \AA}$). Однако она существенно меньше, чем межатомное расстояние азот — азот в азосоединениях; поэтому можно считать, что кратность связи азот — азот в $[RuN_2(NH_3)_5]X_2$ и $CoHN_2(PPh_3)_3$ близка к трем.

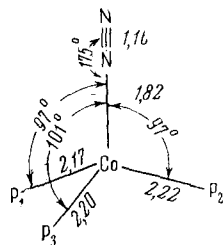


Рис. 4. Структура $CoHN_2(PPh_3)_3$

ИК спектры поглощения нитрогенильных комплексов

Метод ИК спектроскопии нашел широкое применение для идентификации и изучения нитрогенильных комплексов. В результате координации молекулы N_2 в спектре комплексов появляется интенсивная полоса поглощения ($2000-2200 \text{ см}^{-1}$), относящаяся к валентному колебанию связи NN .

Известно, что частота колебаний связи $N \equiv N$ в молекуле азота равна 2331 см^{-1} , а частоты колебаний связи $N=N$ в азосоединениях находятся в области $1400-1600 \text{ см}^{-1}$ ^{81, 82}. Таким образом, интервал частот колебаний связи NN в нитрогенильных комплексах (см. табл. 6) соответствует порядку связи, близкому к трем, в согласии с рентгеноструктурными исследованиями.

Теоретико-групповой анализ колебаний связей NN в нитрогенильных комплексах

В принципе молекулярный азот может образовывать с соединениями переходных металлов комплексы различной структуры (I) — (X) (рис. 5). [К настоящему времени синтезированы соединения типа (I), (III) и (IX)]. Исходя из локальной симметрии этих моделей, можно решить вопрос, в каком случае валентное колебание связи азот — азот будет проявляться в ИК спектре поглощения.

ТАБЛИЦА 7

Типы валентных колебаний связей азот — азот, активных в ИК спектре

Структура	Точечная группа симметрии	Полное представление	Типы колебаний, активные в ИК спектре	ν_s (NN)	ν_{as} (NN)
I	$C_{\infty v}$	$2A + E$	$2A + E$	A	—
II	C_{2v}	$2A_1 + B_1$	$2A_1 + B_2$	A_1	—
III	$D_{\infty h}$	$2A_{1g} + A_{1u} + E_{1g} + E_{1u}$	$A_{1u} + E_{1u}$	—	—
IVa	D_{2h}	$2A_g + B_{3g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	—	—
IVb	C_{2v}	$3A_1 + A_2 + B_1 + B_2$	$3A_1 + B_1 + B_2$	A_1	—
V	C_{2h}	$3A_g + A_u + 2B_u$	$A_u + 2B_u$	—	—
VI	C_{2v}	$3A_1 + A_2 + 2B_2$	$3A_1 + 2B_2$	A_1	—
VII	D_{2h}	$3A_g + 2B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + 2B_{3g} + 2B_{3u}$	$2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$	—	B_{2u}
VIII	D_{2h}	$3A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3g} + B_{3u}$	$A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + B_{3u}$	—	B_{3u}
IX	C_{2v}	$4A_1 + A_2 + 3B_1 + B_2$	$4A_1 + 3B_1 + B_2$	A_1	B_1
X	D_{2h}	$2A_g + B_{2g} + B_{3g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$	$2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$	—	B_{1u}

Результаты такого анализа представлены в табл. 7, из которой видно (пятый и шестой столбцы), что в ИК спектре активны валентные колебания связи азот — азот в комплексах типа (I), (II), (IVb), (VI) и (VII) — (X), и не активны колебания комплексов типа (III), (IVa), (V).

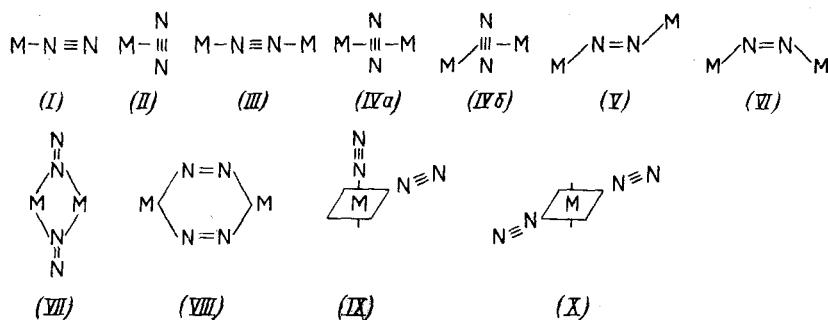


Рис. 5. Возможные структуры комплексов с азотом

Необходимо отметить, что этот вывод получен в предположении, что в случае биметаллических комплексов одинаковы как лиганды обоих атомов металла, так и сами атомы металла. В случае же, когда лиганды или атомы металла различны, симметрия понижается, и в ИК спектре могут проявиться валентные колебания связи NN.

Спектры нитрогенильных комплексов, содержащих изотопы азота

Правильность отнесения полос поглощения в области $2000 \div 2200 \text{ см}^{-1}$ (табл. 6) к валентному колебанию связи $N \equiv N$ не вызывает сомнений, в частности, потому, что при замене $N^{14} \equiv N^{14}$ на $N^{15} \equiv N^{15}$ или $N^{14} \equiv N^{15}$ наблюдается уменьшение частоты колебания на $60-70 \text{ см}^{-1}$ или $30-35 \text{ см}^{-1}$, соответственно, что хорошо согласуется с рассчитанной величиной изотопного смещения ^{40, 43, 44, 49, 52, 54}.

Возможность получения нитрогенильных комплексов, содержащих лишь азот-29, позволила в некоторых случаях установить структуру фрагмента $M-N_2$.

В работах ^{40, 44} изучены спектры рутениевых комплексов, содержащих $N^{14}N^{14}$ и $N^{14}N^{15}$. Активность колебания оязи NN в ИК спектре может свидетельствовать об образовании комплексов типа (I) или (II) (рис. 5). Если комплексы имеют линейную структуру (I), то существуют две равновероятные возможности координации азота-29: как $Ru-N^{14}\equiv N^{15}$, так и $Ru-N^{15}\equiv N^{14}$, причем частоты колебаний $\nu(N\equiv N)$ могут различаться на $3\div 10\text{ см}^{-1}$. В случае структуры типа (II) расщепление полосы в спектре RuN_2 , естественно, должно отсутствовать. Анализ ⁴⁴ наблюдаемого спектра комплекса $RuN_2Cl_2(NH_3)_3$ показал, что контур полосы поглощения, соответствующей $\nu(N^{14}\equiv N^{15})$, является результатом наложения двух полос с расщеплением $4-6\text{ см}^{-1}$. Отсюда был сделан вывод о линейности фрагмента $Ru-N\equiv N$.

Аналогичные результаты ⁴⁰ получены и для пентамминонитрогенила рутения в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа ^{79, 80}.

При этом частоты валентных колебаний $N\equiv N$ комплексов $[RuN_2(NH_3)_5]I_2$, содержащих изотопы азота, оказались следующими:

$[Ru(NH_3)_5N^{14}\equiv N^{14}]I_2$	2132	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \Delta\nu=4\text{ см}^{-1}$
$[Ru(NH_3)_5N^{14}\equiv N^{15}]I_2$	2098	
$[Ru(NH_3)_5N^{15}\equiv N^{14}]I_2$	2094	
$[Ru(NH_3)_5N^{15}\equiv N^{15}]I_2$	2060	

Исходя из этих экспериментальных значений вычислены ⁴⁰ силовые постоянные связей ($k\cdot 10^6\text{ см}^{-2}$) фрагмента $Ru-N\equiv N$: $k_{NN}=29,3$; $k_{RuN}=5,5$ и $k_{NN,RuN}=1,2$.

Интересно, что эти значения силовых постоянных связей фрагмента $Ru-N\equiv N$ в нитрогенильном комплексе оказались близкими к соответствующим силовым постоянным для диазогруппы $C-N\equiv N$ в диазометане ⁸³: $k_{NN}=27,7$; $k_{CN}=7,97$; $k_{CN,NN}=1,5$.

В ИК спектрах кристаллических комплексов $CoHN_2(PPh_3)_3$ ⁸⁴ и $FeH_2N_2\cdot(PPh_3)_3$ ⁸⁵ полуширины полос, относящихся к колебаниям связей $N^{14}\equiv N^{14}$, $N^{14}\equiv N^{15}$ и $N^{15}\equiv N^{15}$ одинаковы, причем величина полуширины составляет $5\div 6\text{ см}^{-1}$. Таким образом, можно сделать вывод об отсутствии расщепления полосы, соответствующей колебанию $N^{14}\equiv N^{15}$ в комплексе. При растворении соединений железа в толуоле полосы поглощения, соответствующие колебанию $N\equiv N$, сильно уширяются (до 16 см^{-1}) (рис. 6).

Для объяснения полученных результатов авторы ⁸⁵ выдвигают предположение об образовании в кристалле ассоциатов.

В работе ⁵⁴ приведены частоты колебаний ряда пентамминонитрогенилов осмия с изотопами азота в интервале $60\div 3700\text{ см}^{-1}$ и отнесение этих частот. Фрагмент $Os-N\equiv N$ характеризуется тремя полосами поглощения, соответствующими $\nu(NN)=2010-2034\text{ см}^{-1}$, $\nu(Os-N_2)=500-518\text{ см}^{-1}$ и $\delta(OsNN)=245\text{ см}^{-1}$.

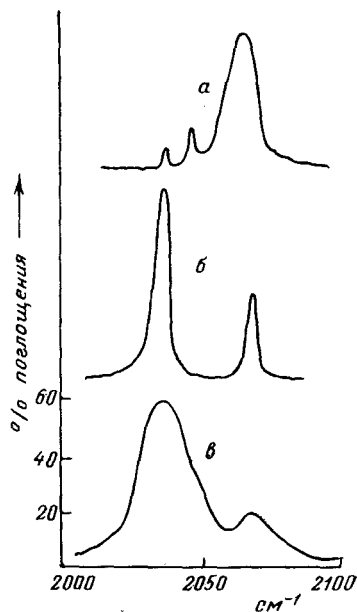


Рис. 6. Полосы поглощения валентного колебания связи $N\equiv N$ в $FeH_2N_2(PPh_3)_3$: а — кристаллический $FeH_2N_2(PPh_3)_3$; б — кристаллический продукт, содержащий $FeH_2(N^{14}N^{15})(PPh_3)_3$ и $FeH_2(N^{14}N^{14})(PPh_3)_3$; в — спектр смеси $FeH_2(N^{14}N^{15})(PPh_3)_3$ и $FeH_2(N^{14}N^{14})(PPh_3)_3$ в растворе толуола (10°)

Интенсивность полосы поглощения $\mathcal{I}(\text{N}\equiv\text{N})$.

Величина интегральной интенсивности полосы поглощения, соответствующей валентному колебанию связи $\text{N}\equiv\text{N}$, может быть использована для суждения о структуре фрагмента $\text{M}-\text{N}_2$. При линейной координации типа $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}$ происходит значительная поляризация связи азот — азот, и, по-видимому, во всех азотных комплексах с линейной структурой интенсивность $\mathcal{I}(\text{N}\equiv\text{N})$ будет высокой. В π -комплексах типа $\text{M}-\begin{smallmatrix} \text{N} \\ || \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, по

ТАБЛИЦА 8

Интегральные интенсивности полос, относящихся к валентному колебанию связи $\text{N}\equiv\text{N}$

Соединение	$\nu(\text{N}\equiv\text{N})$, см^{-1}	$\mathcal{I}(\text{N}\equiv\text{N})$, $10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ см}^{-2}$	Ссылки на литературу
$\text{FeN}_2\text{H}_2(\text{PPh}_3)_3$	2066	4,9	85
$[\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$	2106	2,9	54
$[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	2012	6,1	54
$[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	2030	8,5	54
$\text{RhN}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$	2152	3,4	37
$\text{IrN}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$	2095	2,7	37

анalogии с π -комплексами симметричных олефинов и ацетиленов, можно ожидать, что интенсивность $\mathcal{I}(\text{N}\equiv\text{N})$ имела бы очень низкое значение.

Из табл. 8, в которой представлены значения интенсивностей ряда нитрогенилов, видно, что величина $\mathcal{I}(\text{N}\equiv\text{N})$ меняется в пределах $2,7 \div 8,5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ см}^{-2}$, характерных для интенсивности валентных колебаний нитрогенилов с известной линейной структурой, а также карбониллов. Отсюда можно сде-

лать вывод, что для комплексов $\text{IrN}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ и $\text{Fe}_2\text{H}_2\text{N}_2(\text{PPh}_3)_3$ реализуется линейная структура $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}$.

Интересно, что, по-видимому, близкие к приведенным значениям интенсивности $\mathcal{I}(\text{N}\equiv\text{N})$ имеют поверхностные комплексы азота на металлах: никеле, палладии и платине.

Зависимость частоты $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ от радиуса анионов и природы лигандов

Частота валентного колебания связи $\text{N}\equiv\text{N}$ в солях $[\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$, $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ зависит от аниона X^- : чем больше ионный радиус аниона, тем выше частота колебания³⁷ (рис. 7). Такая зависимость может быть

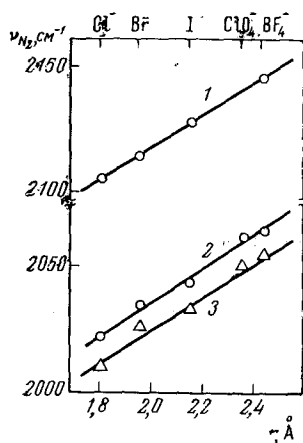


Рис. 7. Зависимость частоты валентного колебания $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ от радиуса аниона: 1 — $[\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$; 2, 3 — $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$. Для комплекса осмия представлена зависимость частот двух компонент $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$, обусловленных давидовским расщеплением

обусловлена тем, что с уменьшением радиуса аниона X^- увеличивается эффективная напряженность электростатического поля. В связи с этим

увеличивается вес более полярной структуры (б), которая характеризуется меньшим значением частоты колебания $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$:



В ряду несолеобразных соединений типа $\text{RuN}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ частота валентного колебания $\text{N}\equiv\text{N}$ зависит от природы лигандов L: с увеличением основности лигандов частота понижается⁴⁰ (табл. 9). К такому же выводу пришли авторы⁸⁷, исследовавшие соединения CoHN_2L_3 , где $\text{L}=\text{P}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5]_3$, $\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; эта зависимость указывает на существенный вклад $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия при образовании связи $\text{M}-\text{N}_2$. Под действием донорных лигандов увеличивается вес структуры (б).

Из работы⁸⁷ также следует, что при образовании комплексов с азотом большую роль играет стерический фактор. Так, в случае $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ и $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ комплексы с азотом не образуются, и наблюдается лишь образование соединения CoHNL_4 (L — фосфин). Таким образом, в случае более объемных фосфинов (PPh_3 , PPh_2 , C_2H_5 и т. д.) одно координационное место занимает молекулярным азотом потому, что оно недоступно для молекулы фосфина, хотя связь металл—фосфин, вероятно, прочнее, чем связь металл—азот.

В работе⁸⁸ на основании ИК спектров поглощения квадратных комплексов $\text{IrN}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ и $\text{IrCO}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ сделан вывод, что молекулярный азот является более сильным π -акцептором, чем окись углерода. Этот вывод основан на том, что при комплексообразовании частота валентного колебания $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ понижается больше, чем $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ по сравнению с соответствующими значениями частот колебаний молекул N_2 и CO в газовой фазе.

ТАБЛИЦА 10

Частоты валентных колебаний $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ и $\nu(\text{M}-\text{Cl})$ в квадратных комплексах Rh^{I} и Ir^{I}

Соединение	$\nu(\text{N}\equiv\text{N})$, см ⁻¹	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, см ⁻¹	$\nu(\text{M}-\text{Cl})$, см ⁻¹
$\text{RhN}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$	2152	—	315
$\text{RhCOCl}(\text{PPh}_3)_2$	—	1967	304
$\text{IrN}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$	2095	—	329
$\text{IrCOCl}(\text{PPh}_3)_2$	—	1955	315

Изучение азотных комплексов Rh^{I} и Ir^{I} :

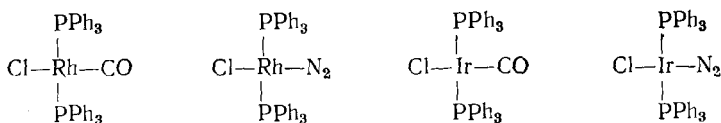


ТАБЛИЦА 9

Зависимость частоты валентного колебания $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ рутениевого нитрогенила $\text{RuN}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ от основности лигандов L

$\text{RuN}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$	
Лиганды L_3	$\nu(\text{N}\equiv\text{N})$, см ⁻¹
$3\text{H}_2\text{O}$	2163
$2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{TГФ}$	2153
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}^*$	2123
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^*$	2115
$2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	2090
3NH_3	2080
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	2085

* Число лигандов не определялось

Авторы⁸⁸ не учитывают, что при комплексообразовании CO частота валентного колебания $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ может даже повышаться, поскольку верхняя заполненная молекулярная орбиталь $3\sigma(\text{CO})$ имеет несвязывающий характер (см. стр. 770).

В действительности, в соответствии с качественным квантовохимическим рассмотрением окись углерода дает более сильные σ - и π -связи с атомом переходного металла, чем молекулярный азот, то есть CO более сильная « π -кислота», чем N_2 .

показало ³⁷, что частота валентного колебания $\nu(\text{M—Cl})$ на $12 \div 15 \text{ см}^{-1}$ больше в *транс*-положении к N_2 , чем в *транс*-положении к CO (табл. 10). Поскольку замена молекулы CO на N_2 не приводит к изменению кинематических параметров комплексов, так как массы молекулярного азота и окиси углерода одинаковы, то различие частот $\nu(\text{M—Cl})$, без сомнения, вызвано различием в прочности связей M—Cl .

Перенос электронов от CO или N_2 по σ -связи на гибридную ($d_z^2 + p_z + s$)-орбиталь металла затрудняет образование связи M—Cl (что является причиной *транс*-эффекта).

Зависимость частоты $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ от природы металла

Так как природа лигандов оказывает очень значительное влияние на частоту колебаний связи $\text{N}\equiv\text{N}$, то имеет смысл сравнивать частоты лишь для изоструктурных комплексов с одинаковыми лигандами.

ТАБЛИЦА 11

Зависимость частот валентных колебаний $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ и $\nu(\text{M—N})$ от природы металла

Соединение	$\nu(\text{N}\equiv\text{N}), \text{см}^{-1}$	$\nu(\text{M—N}_2), \text{см}^{-1}$	Соединение	$\nu(\text{N}\equiv\text{N}), \text{см}^{-1}$
$[\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	2102	500	$\text{RhN}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$	2152
$[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	2012	518	$\text{IrN}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$	2095

В табл. 11 приведены значения $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ некоторых нитрогенильных комплексов Ru^{II} , Os^{II} и Rh^{I} , Ir^{I} . Видно, что при переходе от комплексов металлов, содержащих $4d$ -электроны, к комплексам металлов с $5d$ -электронами наблюдается смещение $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ в низкочастотную область на $60\text{—}90 \text{ см}^{-1}$, а $\nu(\text{M—N}_2)$ при этом, наоборот, повышается на 18 см^{-1} .

Вероятно, для нитрогенилов переходных элементов нижних периодов легче реализуется структура, близкая к $\text{M}=\overset{+}{\text{N}}=\overset{-}{\text{N}}$, так как с увеличением главного квантового числа увеличивается перекрывание молекулярных орбиталей, поэтому $d\pi\text{—}p\pi$ -взаимодействие сильнее (см. стр. 784).

Кинетические исследования распада нитрогенильных комплексов подтверждают увеличение прочности связи M—N_2 при переходе к металлам нижних периодов. Так, энергия связи Os—N_2 в $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ составляет не менее 39 ккал/моль ⁵⁷, а в соответствующем рутениевом катионе $D(\text{Ru—N}_2)_2 \approx 25 \text{ ккал/моль}$. В комплексе $\text{RuN}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{TГФ}(\text{H}_2\text{O})_2$ энергия связи RuN_2 составляет 22 ккал/моль ⁹⁵.

Другие результаты, полученные методом колебательной спектроскопии

В ИК спектре кристаллов $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ контур полосы поглощения, соответствующей $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$, является результатом наложения ряда компонент ^{37, 53, 54}. Так, в случае $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ асимметричная полоса расщепляется на три компонента: при 2012 , 2022 и 2033 см^{-1} . В то же время

ИК спектры растворов комплекса в H_2O и D_2O характеризуются одиночной симметричной полосой поглощения с частотой 2030 см^{-1} . В спектрах соответствующих рутениевых комплексов как в кристаллическом состоянии, так и в водном растворе наблюдается индивидуальная линия. В работах ^{37, 54} расщепление полосы $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ в осмиевых нитрогенилах объясняется резонансным взаимодействием трансляционно-неэквивалентных молекул в элементарной ячейке кристалла (эффект Давыдова). Из факта существования расщепления сделан вывод, что кристаллы осмиевых ни-

трогенилов, в отличие от рутениевых, обладают решеткой, симметрия которой ниже кубической.

В кристаллических соединениях $\text{FeH}_2\text{N}_2(\text{PPh}_3)_3$ и $\text{FeH}_2\text{N}_2(\text{PPh}_2\text{Et})_3$ полосы поглощения, соответствующие валентному колебанию $\text{N}\equiv\text{N}$, расщеплены на три компоненты⁸⁵ (рис. 6), которые при замене N_2^1 на N_2^{15} смещаются в низкочастотную область на $65 \div 70 \text{ см}^{-1}$. В спектре кристаллов, состоящих из смеси изотопных молекул $[\text{FeH}_2\text{N}^{14}\text{N}^{14}(\text{PPh}_3)_3, \text{FeH}_2\text{N}^{14}\text{N}^{15}(\text{PPh}_3)_3]$ расщепление полос не наблюдается у изотопа, концентрация которого мала и проявляется у изотопа, содержащегося в значительном количестве.

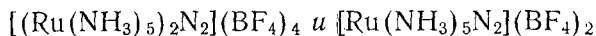
Эти результаты показывают, что расщепление ИК полосы, относящейся к валентному колебанию $\text{N}\equiv\text{N}$, вызвано резонансным взаимодействием не эквивалентных трансляционно молекул в элементарной ячейке кристалла⁸⁶. В смешанном кристалле из-за статистического распределения молекул изотопов, содержащих азот-28 и азот-29 с разными частотами колебаний $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$, условия резонанса не реализуются и давидовские компоненты отсутствуют.

Существование давидовского расщепления и проявление трех компонент $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ показывает, что $\text{FeH}_2\text{N}_2(\text{PPh}_3)_3$ и $\text{FeH}_2\text{N}_2(\text{PPh}_2\text{Et})_3$ кристаллизуются в решетку, симметрия которой ниже кубической и число молекул в элементарной ячейке кристалла не менее трех.

По-видимому, этим же эффектом можно объяснить расщепление валентного колебания связи $\text{N}\equiv\text{N}$ в кристаллическом комплексе $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_2$ на две компоненты⁶⁶ с частотами 2101 и 2087 см^{-1} .

В работе⁵⁷ наблюдались частоты первого и второго обертонов валентного колебания связи $\text{N}\equiv\text{N}$ в комплексе $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ при 3998 и 5904 см^{-1} . Вычисленная постоянная ангармоничности X_e колебания связи $\text{N}\equiv\text{N}$ в комплексе составляет $\sim 0,0125$, тогда как у газообразного азота $X_e \sim 0,0063$. Энергия связи NN в комплексе, согласно приближенной оценке по схождению колебательных уровней, составляет $\sim 120 \text{ ккал/моль}$. К сожалению, точность этой оценки невелика, и вносимая ошибка неизвестна. В то же время такое резкое уменьшение энергии связи по сравнению с энергией связи в молекуле азота не удивительно, так как при разрыве связи NN в комплексе должна образоваться прочная связь $\text{Os}\equiv\text{N}$. Интервал значений энергий связи $\text{M}\equiv\text{N}$ для различных металлов в газовой фазе составляет 96—145 ккал/моль ⁸⁹. Таким образом, снижение энергии связи $\text{N}\equiv\text{N}$ в комплексе действительно должно быть значительным.

Спектры комбинационного рассеяния



Показано⁵⁸, что в ИК спектре биядерного комплекса $[(\text{Ru}(\text{NH}_3)_5)_2\text{N}_2]^{4+}$ нет поглощения, характерного для валентного колебания связи $\text{N}\equiv\text{N}$. Исходя из этого факта, авторы⁵⁸ постулировали симметричную структуру, в которой молекула $\text{N}\equiv\text{N}$ является мостиковым лигандом.

Изучение спектров комбинационного рассеяния кристаллической тетрафторборатной соли этого комплекса⁹⁰, содержащей N_2^{14} и N_2^{15} , показало, что в спектре имеются интенсивные линии с частотами 2100 и 2030 см^{-1} для легкого и тяжелого азота соответственно. Поэтому эти линии следует отнести к валентному колебанию связи азот — азот (принадлежащему к типу симметрии A_{1g} , разрешенному в раман-спектре и запрещенному в ИК спектре [см. рис. 5 и табл. 7, структура (III)], и порядок этой связи близок к трем.

Нужно отметить, что образование комплекса с линейной структурой $\text{Ru}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Ru}$ приводит к понижению частоты колебания связи $\text{N}\equiv\text{N}$ по сравнению с мономерным комплексом. Так, в раман-спектре $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2](\text{BF}_4)_2$ наблюдается интенсивная линия при 2133 см^{-1} , а в биядерном комплексе частота колебания снижается до 2100 см^{-1} .

О природе связи $\text{M}-\text{N}_2$

Еще до получения первых комплексов молекулярного азота с соединениями переходных металлов обсуждался вопрос о возможности их образования и природе химической связи.

Оргел⁹¹ сравнивал карбонилы переходных металлов с гипотетическими в то время нитрогенилами. Перенос электронов с σ -орбитали N_2 на металл и с металла на разрыхляющую π -орбиталь N_2 , по Оргелу, переводит нейтральную молекулу N_2 в возбужденное состояние, идентичное с верхним состоянием электронного $n-\pi$ -перехода. Для N_2 энергия $n-\pi$ -перехода составляет $7,3\text{ eV}$, тогда как в случае CO — 6 eV , а энергии $\pi-\pi$ -переходов для обеих молекул $6-8$ и $7-8\text{ eV}$, соответственно. Отсюда был сделан вывод, что конфигурация $\text{M}-\begin{smallmatrix} \text{N} \\ ||| \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ является более пред-

почтительной по сравнению с $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}$, чем $\text{M}-\begin{smallmatrix} \text{C} \\ ||| \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ по сравнению с $\text{M}-\text{C}\equiv\text{O}$.

Однако все известные в настоящее время нитрогенилы переходных металлов, а также поверхностные комплексы азота имеют, очевидно, линейное строение, подобно карбонилам и диазосоединениям.

Как уже отмечалось, это было установлено методами рентгеноструктурного анализа, а также ИК и раман-спектроскопии.

Кроме этого, из рассмотрения экспериментальных данных о нитрогенильных комплексах можно сделать следующие предварительные обобщения: 1) комплексы с молекулярным азотом образуют соединения переходных металлов в низких степенях окисления, которые имеют неподеленные пары d -электронов; 2) для образования связи $\text{M}-\text{N}_2$ существенным является вклад $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия, причем N_2 выступает как π -акцепторный лиганд; 3) донорные лиганды повышают устойчивость комплексов с молекулярным азотом, а π -акцепторные — понижают*; 4) при прочих равных условиях комплексы металлов нижних периодов периодической системы прочнее, чем верхних; 5) известные в настоящее время нитрогенильные комплексы диамагнитны, т. е. устойчивые комплексы образуются, по-видимому, в случае металлов в низкоспиновых состояниях.

Можно отметить, что для рутения и осмия — металлов V и VI периодов получены комплексы с N_2 для соединений с лигандами, характеризующимися как слабым (H_2O , NH_3 , $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ и т. д.), так и сильным (PR_3 , H) кристаллическим полем. Для металлов IV периода — Fe , Co , Ni — получены (и, по-видимому, наиболее устойчивы) нитрогенильные

* Это объясняет тот факт, что каждая новая молекула N_2 ослабляет связь $\text{M}-\text{N}_2$ и полинитрогенильные комплексы являются менее устойчивыми, чем моонитрогенильные.

Отметим также, что это отличает полинитрогенилы от поликарбонилы, многие из которых, как известно, очень стабильны. По-видимому, это обусловлено тем, что окись углерода является не только сильным π -акцепторным лигандом, но также и значительно более сильным σ -донорным, чем азот (см. стр. 770). В связи с этим введение нескольких молекул CO существенно не меняет электронную плотность на металле.

ковалентные комплексы, содержащие лиганды сильного поля. Это, очевидно, обусловлено тем, что для металлов V и VI периодов низкоспиновые состояния реализуются для обоих типов лигандов, в то время как для соединений Fe, Co и Ni спинспаренные состояния можно получить лишь для лигандов сильного поля.

Обращает на себя внимание тот факт, что электронные оболочки металлов в комплексах $\text{FeH}_2\text{N}_2(\text{PPh}_3)_3$ и $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$ изоэлектронны, аналогично карбонилам $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$, $\text{CoH}(\text{CO})_4$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$, причем для нитрогенилов число внешних электронов (18) соответствует оболочке инертного газа. Для $\text{NiN}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ число электронов на 2 меньше, но, возможно, комплекс включает еще молекулу растворителя с парой электронов.

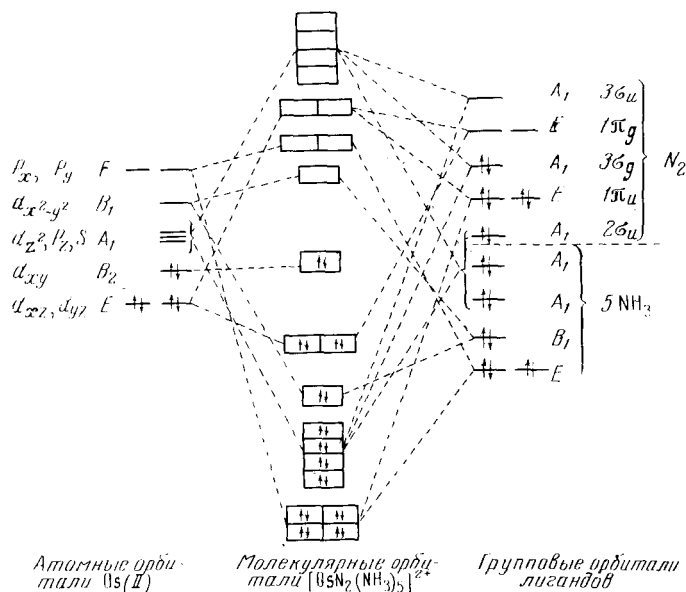
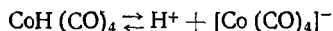


Рис. 8. Система молекулярных орбиталей $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (масштаб условный)

По-видимому, стабилизирующее действие гидридных связей объясняется тем, что водород является сильным донором электронов. Для карбонилгидридов это, как известно, проявляется в кислотной диссоциации в растворе:



Рассмотрим систему молекулярных орбиталей катиона $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, приведенную на рис. 8 (для наглядности шкала энергии растянута).

Катион $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ принадлежит к точечной группе симметрии C_{4v} , поэтому расположение атомных орбиталей Os^{II} соответствует расщеплению в тетрагональном поле. Молекулы аммиака, σ -донорные лиганды, учитываются введением пяти групповых σ -орбиталей. Учет симметрии и расположения уровней Os^{II} и N_2 показывает, что при образовании комплексного катиона осмия, с одной стороны, происходит перенос электронов со связывающих атомных орбиталей осмия типа $E(d_{xz}, d_{yz})$ на нижнюю разрыхляющую молекулярную орбиталь азота $(1\pi_g)_{xz, yz}$, с другой стороны, заполненные

молекулярные орбитали азота типа $A_1(3\sigma_g, 2\sigma_u)$ способны поставлять электроны на разрыхляющую гибридную орбиталь осмия ($d_{z^2} + p_z + s$).

На рис. 9 условно изображены эти две компоненты связи металл — молекулярный азот в комплексе $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ как в случае линейной, так и нелинейной конфигурации фрагмента. Из рис. 9 видно, что перекрывание орбиталей больше при линейной конфигурации фрагмента $\text{Os}—\text{N}_2$, так как в этом случае дативная связь образуется в результате перекрывания двух пар орбиталей: $d_{xz} — (1\pi_g)_{xz}$ и $d_{yz} — (1\pi_g)_{yz}$ во взаимно перпендикулярных плоскостях xz и yz . В π -комплексе симметрии C_{2v} как дативное, так и донорно-акцепторное взаимодействие меньше из-за меньшего перекрывания орбиталей.

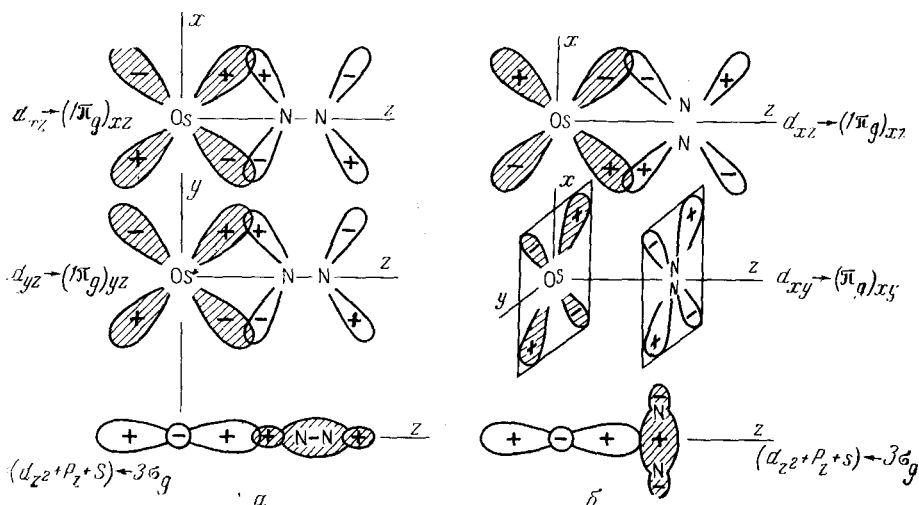


Рис. 9. Перекрывание молекулярных орбиталей в $[\text{OsN}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ а — при линейной координации молекулярного азота $\text{Os}—\text{N}\equiv\text{N}(C_{4v})$; б — в случае π -комплекса (C_{2v})

Согласно принципу перекрывания и ориентации, реализуется такая структура комплекса, при которой интегралы перекрывания максимальны. Поэтому очевидно, что комплекс симметрии C_{4v} должен быть более устойчив, чем симметрии C_{2v} .

В работе⁹² проведено квантово-химическое рассмотрение гипотетического фрагмента $\text{Fe}—\text{N}_2$, состоящего из нейтрального атома железа и координированной молекулы азота, для двух возможных структур

$\text{Fe}—\text{N}\equiv\text{N}$ и $\text{Fe}—\begin{array}{c} \text{N} \\ ||| \\ \text{N} \end{array}$. На основании расчета авторы⁹² сделали вывод, что

линейная координация азота является более предпочтительной и получили распределение зарядов для модели $\text{Fe}—\text{N}'\equiv\text{N}''$ (табл. 12). В этом расчете в качестве диагональных элементов эффективного гамильтониана брались орбитальные энергии, рассчитанные методом Хартри — Фока — Рутана. В результате молекула N_2 суммарно оказалась заряженной положительно, т. е. азот выступает как донор по отношению к атому металла.

Если диагональные элементы аппроксимировать потенциалами ионизации валентных состояний⁹³, то для линейной модели $\text{M}—\text{N}'\equiv\text{N}''$, (где $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}$) получается иное распределение зарядов (табл. 12), которое качественно согласуется с экспериментальными данными о π -акцепторном характере N_2 , как лиганда.

ТАБЛИЦА 12

Заряды на атомах и заселенности связей для фрагмента $M-N'\equiv N''$

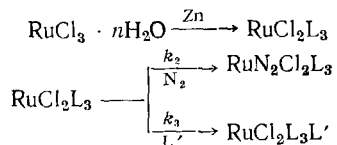
Соединение *	Заселенность связи $M-N'$		Заселенность связи $N'-N''$		Заряды на атомах			Ссылки на литературу
	σ -компонента	π -компонента	σ -компонента	π -компонента	M	N'	N''	
$Fe-N'\equiv N''$	0,433	0,254	0,845	0,746	-0,43	1,01	-0,58	92
	0,215	0,302	0,829	0,561	0,485	-0,188	-0,297	93
$Ru-N'\equiv N''$ $N\equiv N$	0,255	0,313	0,832	0,590	0,426	-0,150	-0,276	93
			0,785	0,875				93

* Межатомные расстояния (Å), использованные при расчете в работе⁹³: $r(Fe-N)=1,8$; $r(N-N)=1,16$; $r(Ru-N)=1,9$.

Анализ заселенностей связей $M-N$ и $N-N$ показывает⁹³, что вклад π -компоненты в связь металл — азот больше, чем σ -компоненты, а σ -компоненты связей азот — азот в координированной и свободной молекулах N_2 почти не отличаются. (Заселенность связи в известной мере может служить характеристикой прочности связи.)

3. Механизм комплексообразования молекулярного азота

Азот является пока непривычным лигандом в химии координационных соединений, поэтому интересно рассмотреть, каким образом происходит его координация. Результатов в этом направлении получено пока очень немного. Наиболее подробно изучен механизм^{94, 95} взаимодействия азота при восстановлении $RuCl_3 \cdot nH_2O$ в ТГФ. Как уже указывалось, основным продуктом этой реакции является $RuN_2Cl_2(H_2O)_2$ ТГФ; образуется также некоторое количество $RuN_2Cl_2(H_2O)_3$. Изучение кинетики реакции привело к выводу, что азот реагирует с координационно-ненасыщенной частицей RuL_5 , промежуточно образующейся при восстановлении. Частица RuL_5 может координироваться не только с азотом, но и с каким-либо другим соединением L' , присутствующим в растворе. В качестве L' может выступать, например, вода. Зависимость выхода нитрогенильного комплекса от давления азота находится в соответствии с механизмом:



Изучение обмена молекулярного азота с азотом координационной сферы нитрогенила рутения^{94, 95} подтвердило, что азот взаимодействует с координационно-ненасыщенной частицей RuL_5 . При этом было установлено, что обмен молекулярного азота представляет собой замещение по диссоциативному механизму типа S_N1 :



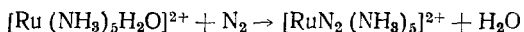
В соответствии с этим механизмом реакция обмена идет только при термическом распаде нитрогенильного комплекса. Применение метода ста-

ционных концентраций к схеме (1) приводит к следующему выражению для скорости распада:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{k_1 k_2 (a - z) L'}{k_2 N_2 + k_3 L'} = k_{\text{эфф}} (a - z) \quad (2)$$

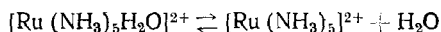
где $z = [\text{RuL}_5\text{L}']$; a — исходная $[\text{RuN}_2\text{L}_5]$. В соответствии с уравнением (2) распад нитрогенильного комплекса в атмосфере азота является реакцией первого порядка, причем $1/k_{\text{эфф}}$ линейно зависит от давления азота. Добавка воды замедляет обмен азота в комплексе. Естественно сделать вывод, что вода конкурирует с азотом в реакции с RuL_5 . Из кинетических данных было определено отношение констант скоростей k_2/k_3 реакций N_2 и H_2O с RuL_5 . Это отношение не зависит от температуры и равно $\sim 3,1$. ТГФ является значительно более слабым конкурентом, чем вода. Полученные данные заставляют предположить, что различие в реакционной способности азота и воды определяется, в основном, стерическими факторами, и энергия активации реакции N_2 с RuL_5 близка к нулю. Таким образом, показано^{94, 95}, что координация азота происходит лишь по диссоциативному механизму (S_N1), а не по механизму S_N2 (в отличие, например, от координации окиси углерода), и что константа скорости взаимодействия с координационно-ненасыщенным соединением очень велика.

Можно предположить, что координация азота в реакции:



в водном растворе при атмосферном давлении азота⁴¹ происходит по аналогичному механизму.

Кинетика этой реакции недавно изучена⁹⁶, причем были измерены константы скорости образования моно- и биядерного пентаминонитрогенилов рутения. Авторы⁹⁶ вообще не обсуждают возможность диссоциативного механизма. Между тем можно думать, что молекула воды в пентаминоаквокомплексе слабо связана с атомом рутения, и в водном растворе существует равновесие:



а ион $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ взаимодействует с молекулярным азотом.

Сакко и Ареста⁵⁹ получили комплекс $\text{FeH}_2\text{N}_2\text{L}_3$ (где $\text{L} = \text{PPh}_2\text{Et}$) при реакции N_2 с дигидридным соединением железа FeH_2L_3 . При этом отмечено, что комплексообразование легко происходит не только в растворе, но и в твердом состоянии. В этом случае азот присоединяется, по-видимому, также к пятикоординированному, но на этот раз устойчивому соединению железа FeH_2L_3 . Дальнейшие исследования должны определить, насколько общим является вывод, что азот не способен реагировать по механизму S_N2 .

4. Комплексы молекулярного азота как промежуточные продукты в восстановительной фиксации азота

В настоящее время известно несколько типов реакций восстановления азота с образованием аммиака или его производных.

Образование нитридов в реакции азота с металлами

Металлы реагируют с азотом обычно при высокой температуре; даже литий и щелочноземельные металлы — кальций, стронций и барий, о которых известно, что они образуют нитриды при комнатной температуре, эффективно реагируют с азотом лишь при нагревании. Во многих случа-

ях необходимость в жестких условиях реакции вызывается, по-видимому, не столько инертностью азота, сколько образованием на поверхности пленок окислов, нитридов и т. д.; на чистых поверхностях азот реагирует с металлом с большими скоростями. Так, если реакцию Li с $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ проводить в атмосфере азота, то избыток лития превращается в нитрид⁹⁷ при 30° . Исследования хемосорбции азота на вольфраме²⁷ и молибдене⁹⁸ показывают, что азот атомизируется (т. е., очевидно, образует поверхностные нитриды) при низкой температуре.

Гетерогенно-каталитическое гидрирование азота

Этот давно известный, широко применяемый в технике процесс осуществляется в сравнительно жестких условиях в присутствии таких металлов как железо, рутений, осмий. Не останавливаясь подробно на этом процессе, которому посвящено много монографий и обзоров (см. например⁹⁹), отметим, что для процесса вновь большое значение имеет состояние поверхности катализатора: на чистой поверхности железа синтез¹⁰⁰ аммиака происходит, хотя и медленно, уже при 80° .

Восстановление азота в растворах

В 1964 г. Вольпин и Шур¹⁰¹ открыли новую реакцию восстановления азота в углеводородных и эфирных растворах под действием таких восстановителей как металлоорганические соединения, гидриды металлов, металлы ($\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{Mg} + \text{MgI}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ и т. д.) в присутствии производных переходных металлов (TiCl_4 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, FeCl_3 , VCl_4 и т. д.). Большое число примеров этой реакции было затем обнаружено в ряде работ^{102, 103}.

Реакция идет в очень мягких условиях, например, при комнатной температуре и атмосферном давлении азота. Продукты реакции дают при гидролизе аммиак¹⁰¹ и являются, вероятно, нитридными производными¹⁰⁴, хотя в большинстве случаев их строение пока неизвестно. Интересно, что в некоторых случаях при гидролизе образуются также ароматические амины¹⁰². Обычно выход аммиака после гидролиза продуктов реакции меньше или приближается к стехиометрическому в расчете на переходный металл, но (по крайней мере в случае системы $\text{Al} + \text{AlBr}_3 + \text{TiCl}_4$) четыреххлористый титан является катализатором образования нитрида алюминия¹⁰⁵.

Пытаясь моделировать биологическую фиксацию молекулярного азота, различные авторы изучали восстановление азота в водных растворах сильными восстановителями в присутствии соединений переходных металлов, причем в некоторых работах^{106–108} сообщалось об образовании небольших количеств аммиака. Эти результаты, однако, не удалось воспроизвести¹⁰⁹.

Ферментативная фиксация молекулярного азота

Этот очень важный биологический процесс осуществляется многими микроорганизмами. В последнее время механизм реакции интенсивно изучается, причем особенно существенные результаты были получены после того, как удалось выделить активные бесклеточные экстракты из бактерий, фиксирующих азот. Не рассматривая подробно эти работы (см. обзоры^{110, 111}), отметим следующие основные черты механизма биологической фиксации азота: 1) реакция представляет собой восстановление азота с промежуточным образованием аммиака; 2) ферментативная система

состоит из двух основных частей: одна из них активирует молекулу азота, другая — осуществляет перенос электронов (или атомов H) на активированную молекулу азота; 3) в обоих этих процессах участвуют атомы металлов (железа и молибдена). Существенную роль играет также аденозинтрифосфорная кислота, которая в процессе реакции превращается в АДФ и фосфат; 4) часть ферментативной системы, активирующая азот, дезактивируется окисью углерода и водородом.

* * *

Учитывая, что во всех реакциях восстановления азота участвуют металлы или их соединения, естественно предположить, что первая стадия представляет собой образование комплекса N_2 с металлом. В некоторых работах ^{15, 29, 101, 112, 113, 114} уже и раньше считалось, что комплексообразование азота является необходимой промежуточной стадией азотфиксации. Открытие комплексов азота и исследование реакций комплексообразования подтверждают такую точку зрения. Действительно, прежде всего можно отметить, что системы, в которых образуются комплексы с N_2 , сходны с теми, в которых идет гидрирование или восстановление азота.

В ряде случаев комплексы азота с соединениями рутения, осмия, кобальта и железа в растворе образуются в тех же условиях и при действии тех же реагентов, что и нитридные производные при восстановлении азота. Некоторые примеры приведены в табл. 13.

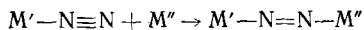
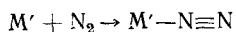
ТАБЛИЦА 13

Примеры систем, образующих различные продукты с N_2

Система	Азотсодержащий продукт	Ссылки на литературу
$RuCl_3 + EtMgBr + N_2$	комплекс с азотом	43
$FeCl_3 + EtMgBr + N_2$	нитридное производное	95
$Co(acac)_3 + AlEt_2OEt + PPh_3 + N_2$	комплекс с азотом	60—62
$Ni(acac)_3 + Al(i-C_4H_9)_3 + N_2$	нитридное производное	119

Комплексы двухвалентного рутения образуются в водной среде и в присутствии кислорода, что позволяет понять, почему вода не является ингибитором биологической фиксации азота.

Дальнейшее восстановление азота в комплексах, образующихся в первой стадии, можно представить себе через образование «аз-комплекса» с двумя атомами металла:



Двойная связь $-N=N-$ далее восстанавливается до производных аммиака. Модель для такого механизма биологической фиксации азота предложил Паршал ¹¹², рассматривая восстановление диазосоединений (как аналога молекулы азота в комплексе) в присутствии гидридного производного двухвалентной платины.

Однако образование комплексов не является достаточным условием активации азота к дальнейшим реакциям. Действительно, известные нитрогенильные комплексы обнаруживают очень большую устойчивость к реакциям восстановления азота в координационной сфере металла. Как уже указывалось, сообщения ^{38, 39} о восстановлении азота в рутениевом

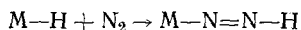
комплексе под действием натрийборгидрида в дальнейшем не подтвердились⁴⁰.

В других нитрогенильных комплексах азот также не восстанавливается под действием обычных восстановителей^{46, 47}. Можно, конечно, предположить, что комплексы, являющиеся промежуточными при восстановлении азота, отличаются по строению от стабильных нитрогенилов; например, они могут быть построены по типу π -комплексов $M-\overset{N}{\underset{N}{\parallel}}$. Однако более вероятно, что причина лежит в необходимости для каталитического процесса сочетания определенных свойств металлов, образующих комплексы.

Чтобы установить, какие комплексы могут быть промежуточными соединениями в каталитическом восстановлении азота, необходимо принять во внимание исключительную прочность первой разрывающейся связи в молекуле N_2 (~ 130 ккал/моль) и, с другой стороны, непрочность двух оставшихся связей.

Присоединение одной молекулы H_2 к молекуле азота с образованием диимида N_2H_2 эндотермично на 49 ккал/моль¹¹⁵, в то время как, например, гидрирование ацетилена до этилена идет с выделением 42 ккал/моль.

В связи с этим гидрирование азота через промежуточное образование свободного N_2H_2 в мягких условиях невозможно. По этой же причине для азота маловероятна реакция «внедрения» по связи $M-H$:

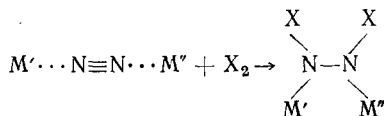


которую можно рассматривать как двухэлектронное восстановление (эту реакцию можно было бы предположить по аналогии с гидрированием ацетиленов и олефинов). Отсюда неудивительно, что азот не гидрируется на обычных катализаторах, активных при гидрировании других ненасыщенных соединений.

Для того чтобы согласовать легкость восстановления азота в биологических системах с видимой необходимостью промежуточного образования диимида (или его производного) предполагалось¹¹⁶, что вместе с образованием N_2H_2 идет некая сопряженная реакция с выигрышем энергии, так, что суммарно свободная энергия реакции уменьшается и образование N_2H_2 становится возможным.

Однако при образовании комплексов азота с переходными элементами возможен принципиально другой путь восстановления, не включающий промежуточного соединения с двойной связью $N=N$.

В моно- и биядерных нитрогенильных комплексах связь в азоте остается близкой к тройной. Если теперь на биядерный комплекс будет действовать двухэлектронный восстановитель X_2 , то возможен разрыв сразу двух связей в азоте с образованием производного гидразина за счет дополнительного переноса двух электронов от атомов металлов, образующих комплекс:



Таким образом, промежуточное образование биядерного комплекса с азотом позволяет затем в одну стадию провести четырехэлектронное восстановление до производного гидразина*.

* В принципе не исключено и шестиэлектронное восстановление: $M^I \cdots N \equiv N \cdots M^{II} + X_2 \rightarrow M'^I=N-X+X-N=M''^I$. Однако такая реакция, как единый элементарный процесс, представляется менее вероятной.

Суммарно присоединение двух молекул H_2 к N_2 с образованием гидразина в водном растворе эндотермично всего на 8 ккал/моль. Восстановители немногим более сильные, чем H_2 , например, дитионит натрия, способны поставить достаточную энергию для восстановления азота до гидразина или его производного. При этом необходимо учитывать, что металлы, образующие комплекс, сами должны быть сравнительно сильными одноэлектронными восстановителями. Кроме того, комплексы не должны быть слишком прочными, так как увеличение прочности связи в комплексе соответствует увеличению затраты энергии при дальнейшем его восстановлении.

В реакциях Вольпина — Шура эти условия, очевидно, выполняются. Действительно, в присутствии таких сильных восстановителей как Al , $R MgX$, LiR и т. д. соединения переходных металлов восстанавливаются до низких степеней окисления, становясь достаточно сильными восстановителями. Промежуточные комплексы с азотом в этих реакциях пока не наблюдались, так что прочность этих комплексов, по-видимому, невелика.

С этой точки зрения неудивительно, что стабильные комплексы N_2 с соединениями рутения, осмия и т. д. не удается восстановить. Энергия диссоциации $M-N_2$ в этих комплексах достигает десятков ккал/моль, а способность к переносу электрона невелика: Os^{IV} и Ru^{II} в этих соединениях как восстановители слабее H_2 .

Исходя из только что высказанных соображений, авторы работы¹¹⁷ рассмотрели три случая взаимодействия металла или его соединения (M) с молекулой N_2 :

1. M — очень сильный восстановитель, способный перенести электрон на молекулу N_2 или образовать ковалентную связь за счет полного разрыва одной из связей в молекуле азота при отсутствии $d\pi-p\pi$ -взаимодействия. Восстановительный потенциал M для такой реакции должен быть не менее 2,5 eV. Даже атомарный водород не реагирует с азотом, так как энергия связи $H-N_2$ отрицательна. Можно предположить, что такая реакция реализуется в случае лития и некоторых других металлов. Дальнейшее присоединение M к $M-N_2$ будет происходить очень легко с конечным образованием нитрида. При невысоких температурах M не может быть катализатором для более слабого, чем M , восстановителя (например, H_2), так как при этом необходимо было бы затратить большую энергию при разрыве связи $M-N$ в нитриде. Реакция, естественно, невозможна в водной среде.

2. M — слабый восстановитель. Связь с азотом образуется в основном за счет $d\pi-p\pi$ -взаимодействия; связь в N_2 остается близкой к тройной. К этому типу приближается, по-видимому, комплексобразование в случае Ru^{II} и Os^{II} .

Эти комплексы и бинарные комплексы $M'N_2M''$ образуются легко, однако дальнейшее восстановление азота потребует применения почти столь же сильного восстановителя, как и в случае азота, не входящего в состав комплекса.

Реакция по большей части заканчивается образованием комплексов, стабильных к восстановлению.

3. Промежуточный случай. В энергию образования комплексов $M'N$ и $M'N_2M''$ значителен вклад $d\pi-p\pi$ -взаимодействия, и в то же время M' и M'' — сравнительно сильные восстановители, способные к одноэлектронному переносу на молекулу акцептора.

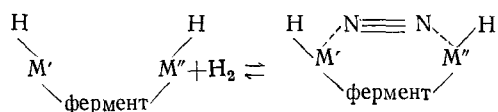
Именно в этом случае в присутствии M' и M'' возможен катализ восстановления молекулярного азота под действием более сильного, чем M' и M'' , восстановителя, хотя реакция может, естественно, закончиться образованием нитридов, содержащих атомы M' и M'' . Реакцию Вольпи-

на — Шура и гетерогенное гидрирование можно отнести к этому случаю.

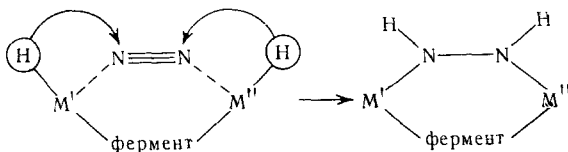
При использовании восстановителя, действующего в водной среде (типа гидросульфита натрия) и обладающего восстановительным потенциалом около $-0,2$ eV, каталитическая реакция может осуществиться только при определенных значениях восстановительного потенциала M' и M'' и прочности связи в комплексе N_2 с катализатором. Такие значения, по-видимому, реализуются в случае биологической фиксации азота, где M' и M'' соответственно Fe и Fe или Fe и Mo, входящие в состав ферментов и образующие в процессе фиксации биметаллический комплекс с азотом.

Можно предполагать⁵⁸, что роль АТФ в азотфиксации заключается в том, что она участвует в образовании гидридных производных Mo или Fe.

Есть основание полагать, что в случае биологической фиксации азота, в отличие от известных «азо-комплексов», образуются циклические комплексы с атомами молибдена и железа, связанными молекулой фермента. Вследствие более благоприятного энтропийного фактора это должно привести к значительно большей концентрации промежуточного «азо-комплекса» и, соответственно, большей скорости реакции, чем в случае линейного комплекса:



Дальнейшее четырехэлектронное восстановление можно представить, например, как реакцию двойного внедрения по связи $M-H$:



Косвенным подтверждением циклического строения промежуточного комплекса является образование *цис*-дидейтероэтилена¹¹⁸ при восстановлении ацетилена ферментативной азотфиксирующей системой в D_2O .

Дальнейшие исследования покажут, насколько правильна эта гипотеза.

* * *

Как указывалось, в настоящее время выделены и охарактеризованы нитрогенильные комплексы с соединениями семи металлов VIII группы периодической системы — Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni. Нет сомнения, что и другие переходные металлы в низковалентном состоянии способны образовывать комплексы с N_2 . Хотя можно думать, что химия нитрогенилов окажется менее богатой, чем химия родственных им более устойчивых карбониллов, она, очевидно, будет еще значительно развиваться. По-видимому, для ряда металлов (например, соединений платины) можно будет выделить стабильные нитрогенилы, однако, еще более многочисленны будут неустойчивые комплексы с малой теплотой образования, которые можно будет наблюдать при низкой температуре и высоком давлении азота.

Очень интересна проблема строения комплексов: в настоящее время неясно, существуют ли π -комплексы N_2 или соединения со структурой,

аналогичной мостиковым карбонильным соединениям $\begin{array}{c} \text{M} \diagup \\ \text{N} \equiv \text{N} \diagdown \\ \text{M} \end{array}$ и т. д.

Пока еще очень мало известно о биядерных комплексах типа $\text{M}-\text{N} \equiv \text{N}-\text{M}$, представляющих особый интерес как возможные промежуточные продукты в реакциях восстановления азота.

Механизм реакций восстановления азота нуждается еще в серьезном уточнении и развитии. Очевидно, посредством малоустойчивых комплексов удастся осуществить каталитическое связывание N_2 (возможно, по типу биологической азотфиксации) или синтез других (кроме NH_3) азотсодержащих соединений.

Можно надеяться, что развитие низкотемпературной химии молекулярного азота приведет к созданию новых высокоэффективных каталитических систем, и тем самым откроет новые промышленные пути связывания атмосферного азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Pauling, *Tetrahedron*, **17**, 229 (1962).
2. Г. Грей, *Электроны и химическая связь*, «Мир», М., 1967.
3. B. J. Ransil, *Rev. mod. Phys.*, **32**, 239 (1960).
4. R. Sahni, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1247 (1953).
5. P. E. Cade, K. D. Sales, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1973 (1966).
6. G. J. Schulz, *Phys. Rev.*, **125**, 229 (1962); **135A**, 988 (1964).
7. J. N. Bardsley, F. Mandl, A. R. Wood, *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 359 (1967).
8. F. R. Gilmore, *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, **5**, 369 (1965).
9. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Справочник, Изд. АН СССР, М., 1962.
10. В. Н. Филимонов, *Усп. физ. наук*, **69**, 565 (1959).
11. J. Fahrenfort, J. A. A. Ketelaar, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1631 (1954).
12. В. И. Малышев, Г. Н. Жижин, В. И. Смирнов, *Сб. Физические проблемы спектроскопии*, т. 2, Изд. АН СССР, М., 1963.
13. Ю. Г. Бородько, А. Е. Крылова, *Ж. структ. химии*, **8**, 246 (1967).
14. Г. Буз, Д. Мартин, *Химия трехфтористого бора и его производные*, ИЛ, М., 1955.
15. Ю. Г. Бородько, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, *ДАН*, **168**, 581 (1966).
16. А. А. Штейнман, Кандид., диссерт., Филиал ИХФ АН СССР, 1968.
17. D. Katakis, H. Taube, *J. Chem. Phys.*, **36**, 416 (1962).
18. W. B. DeMore, O. F. Raper, *Canad. J. Chem.*, **41**, 808 (1963).
19. W. B. DeMore, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5869 (1959).
20. C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3504 (1964).
21. Л. Н. Лобова, М. Б. Тябин, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, В сб. *Механизм дыхания, фотосинтеза и фиксации азота*, «Наука», М., 1967.
22. A. E. Shilov, A. A. Shteinman, M. B. Tjabin, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 4177.
23. W. Braun, J. R. McNesby, A. M. Bass, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2071 (1967).
24. N. G. Moll, W. E. Thompson, Там же, **44**, 2684 (1966).
25. D. C. Owsley, G. K. Helmkamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4558 (1967).
26. Б. Треппел, *Хемосорбция*, ИЛ, М., 1958.
27. J. T. Yates, T. E. Madey, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3, 1055 (1965).
28. Е. М. Шусторович, *Ж. структ. химии*, **10**, 159 (1969).
29. Я. К. Сыркин, Там же, **1**, 189 (1960).
30. А. И. Красильщиков, Л. Г. Антонова, З. М. Бирюкова, И. М. Каратаева, Т. Г. Фильченкова, *ЖФХ*, **37**, 204 (1963).
31. А. И. Красильщиков, Л. Г. Антонова, *ЖФХ*, **39**, 1690 (1965).
32. R. P. Eischens, J. Jacknow, *Proc. Internat. Congress on Catalysis, Amsterdam*, т. I, 627 (1965).
33. T. Nakata, S. Matsushita, *J. Catalysis*, **4**, 631 (1965).
34. R. van Hardeveld, A. van Montfoort, *Surf. Science*, **4**, 396 (1966).
35. С. С. Черников, С. Г. Кузьмин, Ю. Г. Бородько, *ЖФХ*, **42**, 2038 (1968).
36. С. С. Черников, Ю. Г. Бородько, *Кинетика и катализ* (в печати).
37. Ю. Г. Бородько, С. М. Виноградова, Ю. П. Мягков, Д. Д. Мозжухин, *Ж. структ. химии* (в печати).
38. A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Commun.*, **1965**, 621.

39. A. D. Allen, F. Bottomley, R. O. Harris, V. P. Reinsalu, C. V. Senoffi, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5595 (1967).
40. Ю. Г. Бородин, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, *ЖФХ* (в печати).
41. D. E. Harrison, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5706 (1967).
42. J. Chatt, J. E. Fergusson, *Chem. Commun.*, **1968**, 126.
43. А. Е. Шилов, А. К. Шилова, Ю. Г. Бородин, *Кинетика и катализ*, **7**, 768 (1966).
44. Ю. Г. Бородин, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, *АН*, **176**, 1297 (1967).
45. J. Chatt, J. E. Fergusson, R. L. Richards, *Chem. Soc. Symposium on N₂, O₂ and Hydrogen as Ligands for metals*, Leeds, 1968.
46. J. Chatt, R. L. Richards, J. E. Fergusson, J. L. Love, *Chem. Commun.*, **1968**, 1522.
47. J. Chatt, R. L. Richards, J. R. Sanders, J. E. Fergusson, *Nature* (в печати).
48. А. К. Шилова, А. Е. Шилов, С. Н. Агафонова, *Ж. неорг. хим.*, (в печати).
49. A. Yamamoto, S. Kitazume, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1089 (1968).
50. W. H. Knoch, Там же, **90**, 7172 (1968).
51. L. A. P. Kane-Maguire, P. S. Sheridan, F. Basalo, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5295 (1968).
52. Ю. Г. Бородин, В. С. Букреев, Г. И. Козуб, М. Л. Хидекель, А. Е. Шилов, *Ж. структ. хим.*, **8**, 542 (1967).
53. A. D. Allen, I. R. Stevens, *Chem. Commun.*, **1967**, 1147.
54. Ю. Г. Бородин, Г. И. Козуб, Ю. П. Мягков, *ЖФХ* (в печати).
55. H. A. Scheidegger, J. N. Armor, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3263 (1968).
56. P. K. Das, J. M. Pratt, R. G. Smith, G. Swinden, W. J. U. Woolcock, *Chem. Commun.*, **1968**, 1539.
57. Ю. Г. Бородин, Ю. П. Мягков, М. Г. Каплунов, А. Е. Шилов, *ЖФХ* (в печати).
58. D. E. Harrison, E. Weissberger, H. Taube, *Science*, **159**, 3812, 320 (1968).
59. A. Sacco, M. Aresta, *Chem. Commun.*, **1968**, 1223.
60. C. H. Campbell, A. R. Dias, M. L. H. Green, T. Saito, M. G. Swanwick, *Chem. Commun.*, (в печати).
61. A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu, S. Ikeda, *Chem. Commun.*, **79** (1967).
62. A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3071 (1967).
63. A. Misono, Y. Uchida, T. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 700 (1967).
64. A. Misono, Y. Uchida, T. Saito, K. M. Song, *Chem. Commun.*, **1967**, 419.
65. A. Sacco, M. Rossi, Там же, **1967**, 316.
66. A. Sacco, M. Rossi, *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 127 (1968).
67. J. H. Elenmark, B. R. Davis, I. A. McGinnety, I. A. Ibers, *Chem. Commun.*, **1968**, 96.
68. A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, M. Araki, Там же (в печати).
69. G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1669 (1968).
70. A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, T. Kuse, *Chem. Commun.*, **1968**, 981.
71. L. S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3896 (1968).
72. A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu, S. Ikeda, 10 *Internat. Conf. Coordinat. Chem.*, Nikko, Japan, 1967.
73. L. S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda, *Chem. Commun.*, **1969**, 189.
74. J. P. Collman, J. W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3459 (1966).
75. J. P. Collman, M. Kubota, J. Y. Sun, F. Vastine, Там же, **89**, 169 (1967).
76. Л. Ю. Ухин, Ю. А. Швецов, М. Л. Хидекель, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 957.
77. P. W. Jolly, K. Jonas, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **7**, 731 (1968).
78. G. L. Johnson, W. D. Beveridge, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **3**, 8, 323 (1967).
79. F. Bottomley, S. C. Nyburg, *Chem. Commun.*, **1966**, 897.
80. F. Bottomley, S. C. Nyburg, *Acta Crystallogr.*, **B24**, 1289 (1968).
81. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры молекул*, ИЛ, М., 1957.
82. Ю. Г. Бородин, С. М. Добряков, Е. Ф. Квашина, *Теор. и эксперим. химия*, **4** (1968), 563.
83. B. L. Crawford, W. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.*, **19**, 4, 406 (1951).
84. A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu, S. Ikeda, *Chem. Commun.* (в печати).
85. Ю. Г. Бородин, М. О. Бройтман, Л. М. Качапина, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, *Ж. структ. химии* (в печати).
86. А. С. Давыдов, *Теория поглощения света в молекулярных кристаллах*, Изд. АН УССР, Киев, 1951.
87. A. Misono, Y. Uchida, T. Saito, M. Hidai, M. Araki, *Inorg. Chem.*, **8**, 168 (1969).

88. J. P. Collman, M. Kubota, F. D. Vastine, J. Y. Sun, J. W. Kang, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5430 (1968).
89. K. A. Gingerich, J. Chem. Phys., **49**, 14, 19 (1968).
90. J. Chatt, A. B. Nikolsky, R. L. Richards, J. R. Sanders, Chem. Commun. **1969**, 154.
91. Л. Орел, Введение в химию переходных металлов, «Мир», М., 1964.
92. К. Б. Яцимирский, Ю. А. Кругляк, ДАН (в печати).
93. С. М. Виноградова, М. Г. Каплунов, Ю. Г. Бородько, Ж. структур. химии (в печати).
94. А. К. Шилова, А. Е. Шилов, З. Н. Вострокнутова, Кинетика и катализ (в печати).
95. А. К. Шилова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ (в печати).
96. I. J. Iitzkovitch, J. A. Page, Canad. J. Chem. **46**, 2743 (1968).
97. G. J. Leigh, частное сообщение.
98. M. R. Hillis, C. Kemball, M. W. Roberts, Trans. Faraday Soc., **62**, 3570 (1966).
99. С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, «Наука», М., 1964.
100. И. Н. Третьяков, Б. Р. Шуб, А. В. Скляров, С. З. Рогинский, ДАН, **175**, 1332 (1967).
101. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, ДАН, **156**, 1102 (1964).
102. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, ЖВХО им. Менделеева, **12**, 31 (1967).
103. G. Henrici-Olive, S. Olive, Angew. Chem., **79**, 897 (1967).
104. Г. Н. Нечипоренко, Г. М. Табрина, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, ДАН, **164**, 1062 (1965).
105. М. Е. Вольпин, М. А. Илатовская, Л. В. Косякова, В. Б. Шур, ДАН, **180**, 103 (1968).
106. G. P. Naight, R. Scott, J. Am. Chem. Soc., **86**, 743 (1964).
107. O. Glemser, Пат. ФРГ 956674 (1957).
108. К. Б. Яцимирский, В. К. Павлова, ДАН, **165**, 1088 (1966).
109. А. К. Шилова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ (в печати).
110. R. Murray, D. C. Smith, Coord. Chem. Rev., **3**, 429 (1968).
111. R. W. F. Hardy, R. C. Burns, Ann. Rev. Biochem., **37**, 331 (1968).
112. C. W. Parshall, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1822 (1967).
113. E. A. Roberts, Symp. Soc. Exp. Biol., **13**, 24 (1959).
114. W. A. Bulen, J. R. Lecomte, R. C. Burns, J. Hinkson. Non-Haem Iron. Proteins, Antioch Press, 1965, стр. 261.
115. S. V. Foner, R. L. Hudson, J. Chem. Phys., **28**, 719 (1958).
116. J. M. Pratt, J. Theor. Biol., **2**, 251 (1962).
117. А. Е. Шилов, Л. И. Лихтенштейн, ЖФХ (в печати).
118. M. J. Dilworth, Biochim. Bioph. Acta, **127**, 286 (1966).
119. М. Е. Вольпин, М. А. Илатовская, Е. А. Лариков, М. Л. Хидекель, Ю. А. Швецов, В. Б. Шур, ДАН, **164**, 331 (1965).
120. A. Ravi, D. A. King, N. Sheppard, Trans Faraday Soc., **64**, 3358 (1968).
121. J. Chatt, G. J. Leigh, R. L. Richards, Chem. Commun. (в печати).

Филиал
Института химической физики
АН СССР