

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

MAPT = 1979 E

TOM XLVIII

MOCKBA

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.402

БИЯДЕРНЫЕ ЖЕЛЕЗОКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ МОСТИКАМИ

А. Н. Несмиянов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин

Обобщен литературный материал по синтезу и свойствам биядерных комплексов с группировкой $N_2Fe_2(CO)_6$. Показано, что эти комплексы образуются при реакциях самых различных азотсодержащих органических соединений с карбонилами железа. Рассмотрена возможность образования нитреноевых частиц и их комплексов при этих реакциях.

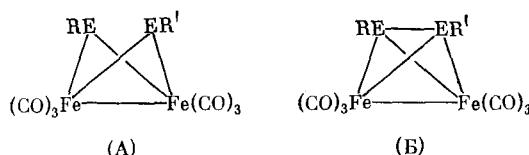
Библиография = 123 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	393
II. Реакции азотсодержащих органических соединений с карбонилами железа, приводящие к биядерным комплексам	395
III. Химические свойства биядерных комплексов	412
IV. Результаты физических методов исследования	416

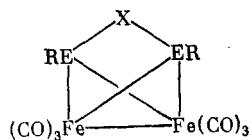
I. ВВЕДЕНИЕ

Биядерные железокарбонильные комплексы с гетероатомными мостиками широко известны в химии комплексных соединений. К этим соединениям принадлежат и комплексы, содержащие группировку $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, в которой атомы железа связаны интерметаллической связью, а также двумя трехэлектронными или одним шестиэлектронным гетероатомным мостом. В зависимости от электронной природы мостика эти комплексы можно разделить на два типа — (А) и (Б):



Среди комплексов с трехэлектронными мостиками (тип (А)) наиболее давно известны соединения с RS-мостиками (см., например, ¹⁻⁴). Аналогичные азотсодержащие соединения стали известны сравнительно недавно. Примером шестиэлектронных мостиковых группировок являются группировки $-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{NR}-\text{NR}-$, $-\text{PR}-\text{PR}-$ ^{*}. С участием таких мостиков образуются комплексы типа (Б).

В свою очередь трехэлектронные гетероатомные группировки также могут быть связаны мостиком (Х).



Однако как будет показано далее, эти соединения по своим структурным параметрам мало отличаются от комплексов типа (А).

Интерес к комплексам переходных металлов с азотсодержащими лигандами на первых порах был обусловлен тем, что эти соединения в случае диазенового лиганда ($\text{HN}=\text{NH}$) рассматривались как возможные промежуточные вещества при энзиматической фиксации молекулярного азота ^{5, 6}. Однако впоследствии довольно быстро были получены интересные данные, которые показали, что эта область химии комплексных соединений может иметь самостоятельное значение.

Комpleксы с азотсодержащими мостиками типов (А) и (Б) были получены при взаимодействии различных азотистых соединений с карбонилами железа. В процессе их синтеза выяснилось, что образованием комплексов того или иного типа управляет очень тонкий баланс различных факторов. Так, оказалось, что один и тот же комплекс может генерироваться из самых разнообразных по своей природе азотсодержащих соединений, вместе с тем не менее удивительной казалась способность соединений одного класса, отличающихся друг от друга лишь природой заместителей, давать разные типы комплексов. Это кажущееся противоречие разрешалось на основе предположения ⁷ о промежуточном образовании при этих реакциях либо свободных, либо координированных с металлом нитреновых частиц. В ряде случаев удалось выделить устойчивые нитреновые комплексы.

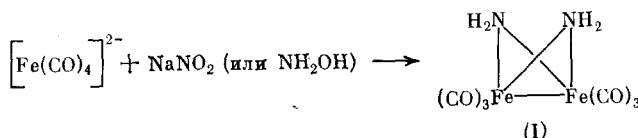
Таким образом, химия этих комплексных соединений вплотную подошла к интенсивно развивающейся в последние годы области координационной химии, изучающей проблемы стабилизации неустойчивых органических частиц в результате координации с комплексами переходных металлов ⁸. Однако неверно было бы рассматривать все реакции азотсодержащих соединений с карбонилами железа, ведущие к биядерным комплексам, как протекающие через промежуточное образование нитреновых частиц или их комплексов. В противном случае реакции с фенилазидом и азобензолом должны были бы приводить к одним и тем же продуктам, что не соответствует действительности. Как будет показано ниже, электронные и структурные факторы, природа атакующего комплекса переходного металла, а также условия реакции определяют химическое поведение азотсодержащего лиганда. В настоящее время неясно, какой из этих факторов является преобладающим, однако несомненно не последнюю роль играет сравнительно низкая прочность связи $\text{N}-\text{N}$, энергия диссоциации которой в некоторых случаях составляет 37 ккал/мол ⁹, что обусловлено отталкиванием p -орбиталей азота.

* A. H. Cowley, K. E. Hill, Inorg. Chem., 12, 1446 (1973).

В данном обзоре литературный материал будет классифицирован по реакциям различных азотсодержащих органических соединений, для того чтобы легче было проследить специфику поведения каждого из них. Специальных обзоров, посвященных биядерным железокарбонильным комплексам, еще не было опубликовано, хотя частично этот материал рассматривался в ряде обзорных статей^{8, 10-12}. Аналогичные биядерные комплексы других переходных металлов будут кратко упоминаться лишь в целях сравнения.

II. РЕАКЦИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С КАРБОНИЛАМИ ЖЕЛЕЗА, ПРИВОДЯЩИЕ К БИЯДЕРНЫМ КОМПЛЕКСАМ

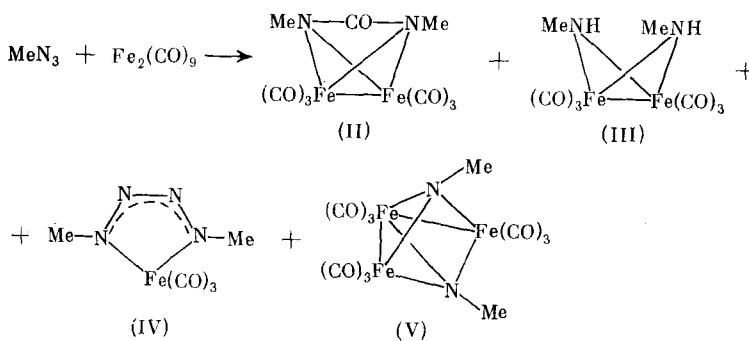
Простейший комплекс типа (A) был получен (с низким выходом) при взаимодействии аниона $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ с NaNO_2 или гидроксиламином в мягких условиях¹³⁻¹⁶. Вначале предполагали, что это соединение содержит группировку $\text{N}-\text{N}$. Однако на основании масс-спектров^{17, 18} и рентгеноструктурного исследования¹⁸ было установлено его строение, как комплекса (I):



Органические азотсодержащие соединения в реакциях с карбонилами железа, как правило, дают смесь различных комплексов.

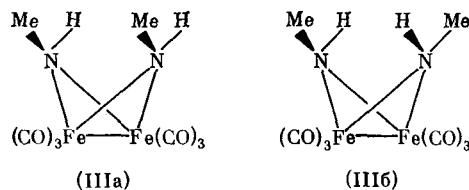
1. Реакции азидов

Карбонилы железа катализируют разложение органических азидов в мягких условиях. В большинстве случаев в результате этих реакций образуется смесь различных комплексов. Состав смеси меняется значительно в зависимости от типа органического радикала в азиде. Так, реакция метилазида с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ приводит к смеси комплексов, в которой основным продуктом является комплекс (II) с лигандом MeNCONMe^* . Строение этого комплекса доказано дифракционным методом¹⁹.



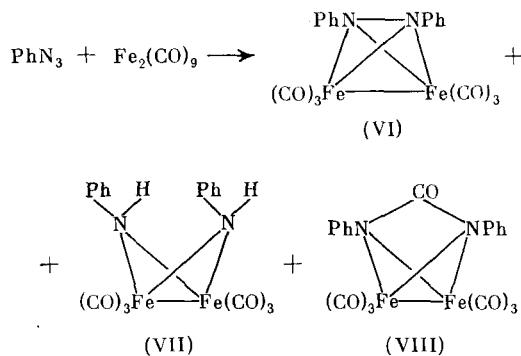
* Следует отметить, что с более высоким выходом этот продукт получается при реакции метилизоцианата с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ⁷.

Комплекс (III) был получен с низким выходом и разделен на стереоизомерные формы (III a) и (III b).



Со значительным выходом (20%) из продуктов этой реакции выделен комплекс (IV) с тетразадиеновым лигандом, неизвестным в свободном виде. Трехъядерный комплекс (V) образуется с умеренным выходом. При реакции MeNO_3 с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ⁷ выход комплекса достаточно высок. Его строение доказано рентгеноструктурным анализом²⁰.

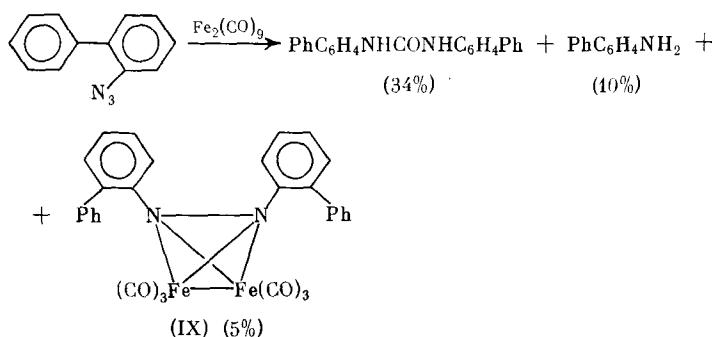
Фенилазид так же быстро реагирует с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, но в этом случае главным продуктом является биядерный комплекс (VI) с шестиэлектронным лигандом со связью $\text{N}-\text{N}^+$ ⁷. Сходный комплекс не был выделен из продуктов аналогичной реакции метилазидом.



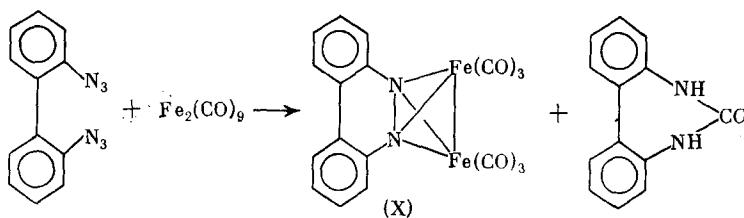
Кроме того, при этой реакции образуется комплекс (VII) с низким выходом. В отличие от аналогичного комплекса (III), полученного при реакции с метилазидом, комплекс (VII) был выделен только в одной стереоизомерной форме. Комплекс (VII) неустойчив в растворе и самопроизвольно разлагается; образующееся при этом производное дифенилмочевины (VIII) также изолировано из продуктов реакции фенилазида с $Fe_2(CO)_9$ ⁷. Это же соединение образуется и при использовании $Fe_3(CO)_{12}$ (нагревание до 90°)²¹.

Известно, что термическое разложение 2-азидобифенила приводит (с высоким выходом) к карбазолу²². Однако при распаде этого азида в присутствии $Fe_2(CO)_9$ карбазол образуется с ничтожным выходом, тогда как основными продуктами этой реакции являются N, N'-бис-(2-бифенил)мочевина (34%), 2-аминобифенил (10%) и биядерный комплекс (IX) (5%)²³:

* Свободный азобензол был изолирован из этой реакции с ничтожным выходом.



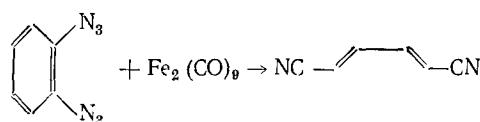
Сходный биядерный комплекс (X) образуется на основе бифенила, содержащего две азидные группы в *ортого*-положениях разных колец²³.



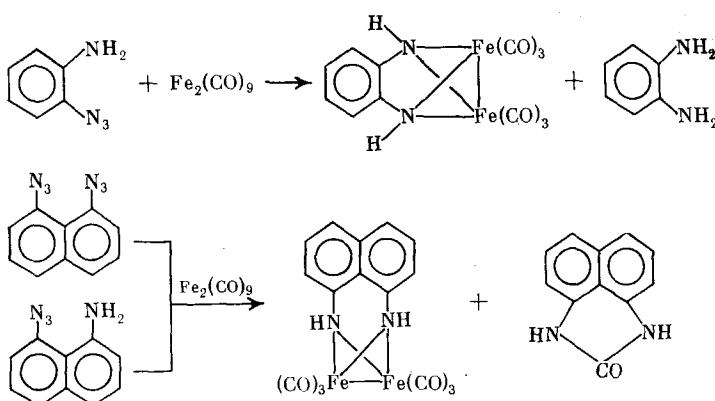
Наряду с комплексом (X) в этом случае образуется также циклическое производное мочевины. Определение структуры (X) и встречный синтез из бензо[с]циннолина были описаны в работах^{24, 25}.

Таким образом, при рассмотренных реакциях ароматические азиды дают биядерные комплексы типа (Б) с шестиэлектронными азотсодержащими лигандами, тогда как метилазид — в основном биядерные комплексы типа (А) с трехэлектронными мостиками.

Течение этих реакций несколько отличается при наличии двух азидных групп или азидной и амино-групп в *ортого*-положениях бензольного кольца или в *пери*-положениях молекулы нафталина. Из продуктов реакции *ортого*-диазидобензола выделен только *цис*, *цис*-муконитрил (27%)²³:



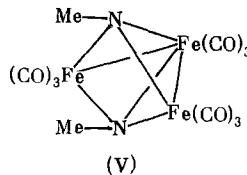
В тех же условиях *ортого*-азидоанилин, 1,8-диазидо- и 1-амино-8-азидонафталины образуют наряду с чисто органическими продуктами биядерные комплексы, в которых атомы азота связаны *ортого*-фениленовыми или *пери*-нафталеновыми мостиками²³:



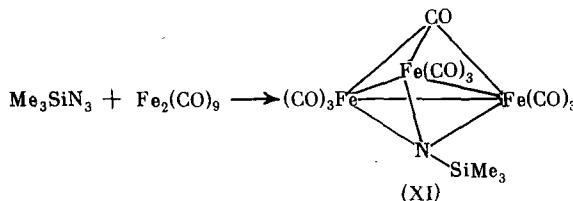
Эти результаты свидетельствуют о том, что в образовании продуктов не последнюю роль могут играть пространственные факторы.

Предположение об образовании нитреновых частиц при распаде азидов в присутствии соединений переходных металлов не лишено оснований, так как в ряде случаев комплексы с этими частицами были изолированы.

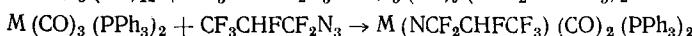
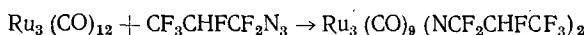
Как было показано с помощью рентгеноструктурного исследования¹⁹, трехъядерный кластер (V) выделенный из продуктов реакции метилазида с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ⁷, является комплексом, в котором каждая нитреновая частица $\text{CH}_3\ddot{\text{N}}$: координирована с тремя атомами железа:



Комплекс железа (XI) с $\text{Me}_3\text{Si}\ddot{\text{N}}$: был изолирован из продуктов реакции триметилсилилазида с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Этот комплекс оказался трехъядерным кластером, включающим трижды координированную триметилсилилнитреновую частицу. Интересно, что одна из карбонильных групп в этом кластере также связана с тремя атомами железа^{26, 27}.



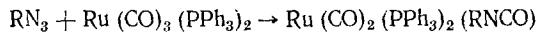
Устойчивые нитреновые комплексы получены также при взаимодействии полифторированного азида с карбонилами рутения и осмия*²⁸.



$\text{M} = \text{Ru, Os}$

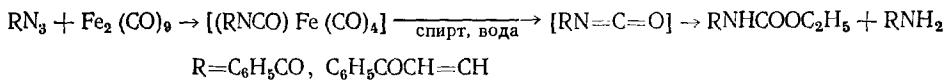
* О других устойчивых нитреновых комплексах переходных металлов, полученных из азидов, см. в обзоре⁸.

Азиды с другими электроноакцепторными органическими группировками при взаимодействии с тем же соединением рутения дали комплексы изоцианатов²⁹.



R=PhCO, *n*-MeC₆H₄CO, *n*-MeC₆H₄SO₂

В присутствии доноров протонов эти комплексы распадаются с образованием производных изоцианатов. Интересно отметить, что реакция бензоилазида или β -бензоилвинилазида с $Fe_2(CO)_9$, проведенная в водном спирте, также привела к производным соответствующих изоцианатов³⁰.

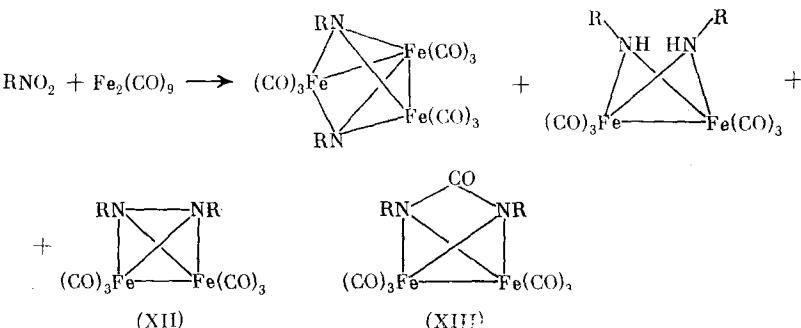


Говоря об образовании изоцианатов, следует иметь в виду, что в отсутствие комплексов переходных металлов нитрены присоединяют окись углерода в очень жестких условиях³¹⁻³⁴.

Взаимодействие 1-азидостирола с $Fe_2(CO)_9$ ³⁵ рассмотрено ниже в разделе, посвященном реакциям азиринов.

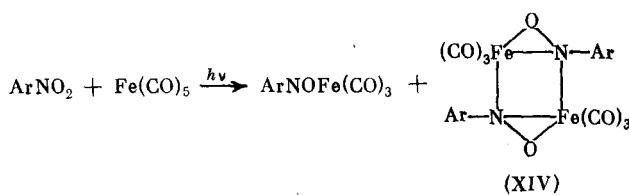
2. Реакции нитросоединений

Нитрометан в реакции с $Fe_2(CO)_9$ дает ту же смесь продуктов, что и метилазид⁷. Другие алифатические нитросоединения, такие как 1-нитро- и 2-метил-2-нитропропаны, дополнительно ко всем этим продуктам образуют комплексы (XII) со связью N—N³⁶. При этом основным продуктом реакции 1-нитропропана с $Fe_2(CO)_9$, как и в случае нитрометана, является трехъядерный нитреновый комплекс, тогда как в случае 2-метил-2-нитропропана с наибольшим выходом образуется соединение (XIII).



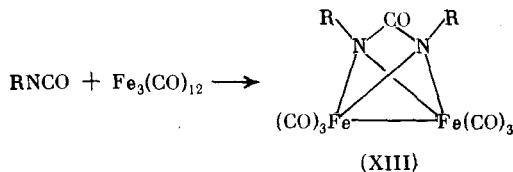
Нагревание алифатических нитросоединений с $Fe(CO)_5$ в диглиме при 120–132° приводит только к органическим продуктам — производным формамида и мочевины³⁶. Те же продукты получены при термической деструкции (120–130°, диглим) некоторых железокарбонильных комплексов, выделенных из продуктов реакций с нитросоединениями. Это позволило высказать предположение о том, что железокарбонильные комплексы могут быть промежуточными веществами при образовании производных формамида и мочевины³⁶.

Интересно отметить, что нитробензол при реакции с $Fe(CO)_5$ при УФ- или γ -облучении образует комплексы нитрозобензола^{37, 38}. Строение биядерного комплекса (XIV) определено рентгеноструктурным анализом³⁹.

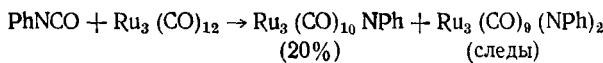


3. Реакции изоцианатов

В 1964 г. была опубликована работа²¹, в которой сообщалось о получении изоцианатного комплекса при реакции изоцианатов RNCO ($\text{R} = \text{Me}$, n-Bu , Ph) с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. В более поздних работах было установлено наличие в этих соединениях уреиновой группировки: этим соединениям было приписано строение (XIII)^{7, 40}, что было подтверждено рентгеноструктурным анализом⁴¹.



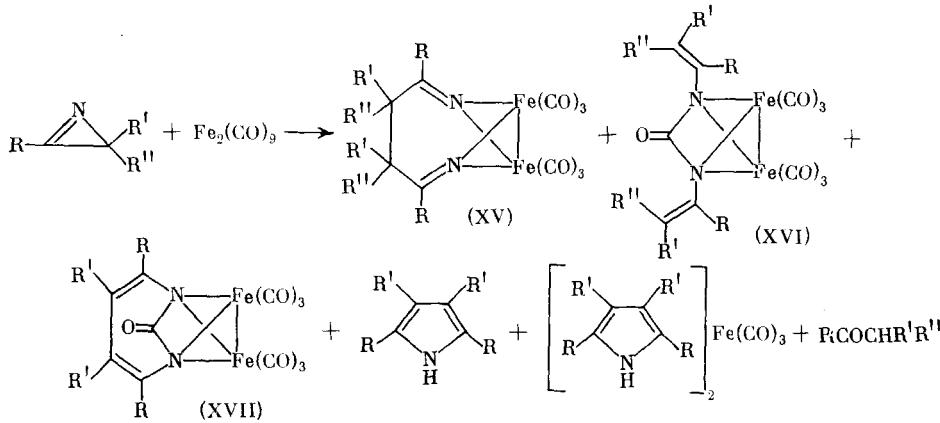
В реакциях с изоцианатами вероятно могут образовываться промежуточные комплексы, содержащие изоцианатный лиганд. Как было показано выше, такие комплексы в некоторых случаях удалось изолировать⁸. Вместе с тем важно отметить, что на основе изоцианатов могут быть получены и комплексы нитренов: это было обнаружено в случае реакции фенилизоцианата с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ⁴²:



4. Реакции азиринов

Реакции азиринов с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ детально исследованы в работах^{35, 43}. При нагревании этих соединений при 50° (3–4 час) в сухом бензоле образуются устойчивые на воздухе биядерные комплексы (XV), (XVI), (XVII) и некоторые органические вещества (схема 1).

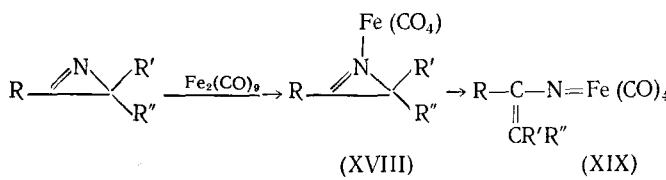
Схема 1



- а) $R = \text{Ph}$, $R' = R'' = \text{H}$; б) $R = n = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $R' = R'' = \text{H}$; в) $R = n = \text{BrC}_6\text{H}_4$, $R' = R'' = \text{H}$; г) $R = \text{Ph}$, $R' = \text{Me}$, $R'' = \text{H}$; д) $R = \text{Ph}$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$, $R'' = \text{H}$; е) $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{CH}(\text{Me})_2$, $R'' = \text{H}$; ж) $R = \text{Ph}$, $R' = R'' = \text{Me}$.

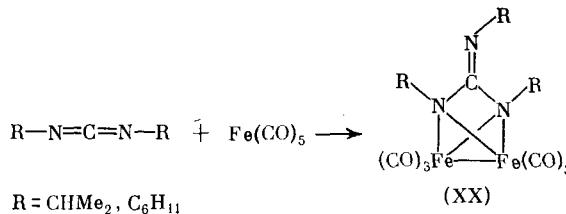
Строение выделенных продуктов подтверждено на основе спектральных данных. Авторы³⁵ предполагают, что в этой реакции принимает участие комплекс типа (XVIII), который далее переходит с раскрытием цикла в нитреновое производное (XIX), последнее соединение является родоначальником всех образующихся продуктов.

Важно отметить, что 1-азидостирол, реагируя с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, дает практически те же продукты, что и фенилазирин, за исключением пиррола и его комплекса, что подтверждает возможность образования промежуточной нитреновой частицы (свободной, либо в виде металлокарбонильного комплекса)³⁵.

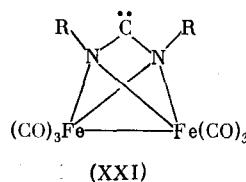


5. Реакции карбодиимидов

Карбодиимиды при реакции с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ образуют биядерные комплексы (XX), кислый гидролиз которых указывает на присутствие в их молекулах триалкилгуанидиновой частицы, связанной с группировкой $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (см. главу III). ИК-, ЯМР- и масс-спектральные данные согласуются с формулой (XX):

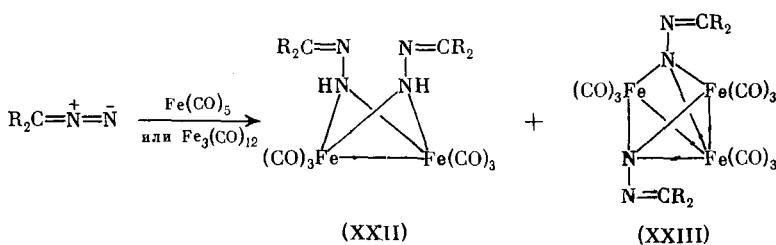


При обсуждении возможного механизма образования этого комплекса предложена схема, включающая промежуточное образование карбено-вой частицы (XXI), которая, реагируя далее со второй молекулой карбодиимида, образует комплекс (XX) и изонитрил, выделенный в виде соединения $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})\text{Fe}(\text{CO})_4$.



6. Реакции диазосоединений

Из продуктов дифенил- и ди-(*n*-толил)диазометанов с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ или $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ было выделено два типа комплексов: оранжевый биядерный комплекс (XXII) и черный трехъядерный (XXIII)⁴⁴. Строение обоих комплексов подтверждено рентгеноструктурными исследованиями^{44, 45}.



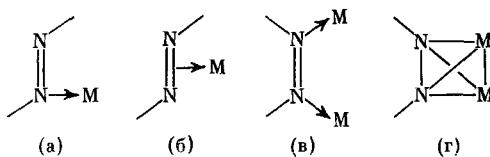
7. Реакции азосоединений

До 1963 г. в литературе почти не было сведений о реакциях производных переходных металлов с азосоединениями, за исключением описания некоторых хелатных комплексов азокрасителей с металлами. Однако, начиная с 1963 г., вслед за работой Клеймана и Дубека⁴⁶, посвященной реакциям азобензола с никелоценом, последовал ряд публикаций, в которых были описаны комплексы азобензола и его производных с Pt(II), Pd(II) и Fe(0)⁴⁷⁻⁴⁹.

Разные способы координации связи $N=N$ с переходными металлами (см. схему 2) привлекли внимание химиков^{10, 11, 24, 50-54}. Из четырех возможных типов структур (а—г) для комплексов карбонилов железа с азосоединениями обнаружено три типа структур (а, в, г), в которых азотсодержащий лиганд выступает как двух-, четырех- и шестиэлектронный донор соответственно.

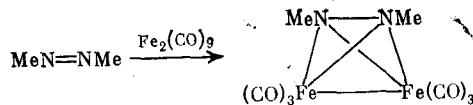
Тип координации (б) встречается в случае комплексов других переходных металлов, например, в комплексах $\text{NiL}_2(\text{PhN}=\text{NPh})$ ⁵⁵⁻⁶² и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{PhN}=\text{NPh})$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}$)⁶³, т. е. в тех случаях, когда азосоединение является сравнительно бедным σ -донором, а металлокомплекс содержащий фрагмент — бедным σ -акцептором.

Схема 2

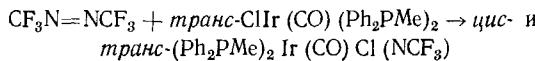
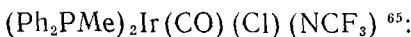


В реакции с карбонилами железа вводились азосоединения самого различного строения. В результате проведенных исследований выяснилось, что поведение азосоединений жирного ряда в значительной мере отличается от поведения азобензола и его замещенных.

Взаимодействие азометана с дижелезононакарбонилом приводит к биядерному гексакарбонильному комплексу, в котором исходное соединение сохраняет свой скелет⁶⁴. Лиганд в этом комплексе выступает в роли шестиэлектронного донора. Строение комплекса доказано с помощью рентгеноструктурного анализа.

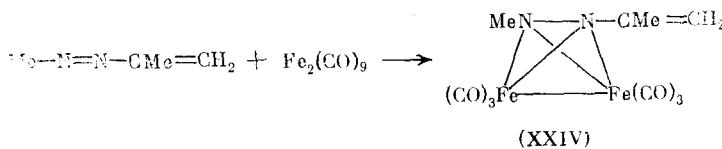


Следует отметить, что разрыв связи между атомами азота наблюдался в случае гексафторазометана, который при действии *транс*-C₁₁I₂(CO)(Ph₂PMe)₂ дает смесь *цис*- и *транс*-изомеров нитреновых комплексов



К сожалению, реакции карбонилов железа с гексафторазометаном не исследовались.

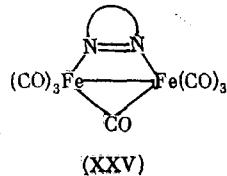
Весьма примечательна реакция дижелезононакарбонила с 2-(метиазо)пропеном⁶⁶. Это соединение в отличие от других бутадиеновых систем дает биядерный комплекс, которому на основании спектральных данных приписано строение (XXIV). В нем вицинальное расположение атомов азота оказывает решающее влияние на структуру комплекса; а двойная связь C=C в координации не участвует⁶⁶.



Это не кажется удивительным, если принять во внимание квантовохимические расчеты молекул PhCH=NPh и PhN=NPh^{67, 68}, энергии высших занятых молекулярных орбитал (ВЗМО) которых приблизительно равны, тогда как нижняя свободная молекулярная орбиталь (НСМО), являющаяся в обоих случаях π^* -разрыхляющей, лежит намного ниже для азобензола*.

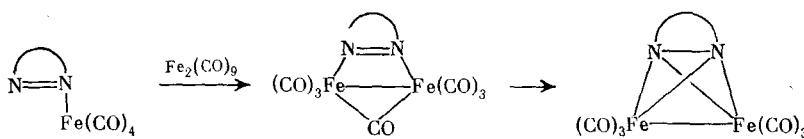
Циклические азосоединения также сохраняют свой скелет при реакциях с карбонилами железа. Биядерные железокарбонильные комплексы типа (Б) получены на основе 2,3-диазабицикло[2,2,1]-гептена-2⁵¹⁻⁵³, производных 1,2-диазацикlopентена-1^{50, 69, 70}, 1,3,4-тиадиазолина⁵³ и дibenzo-[1,4,5]оксациазепина^{24, 25}. Следует отметить, что в ходе этих реакций на первой стадии образуются моноядерные комплексы LFe(CO)₄^{50, 53}, в которых атом металла координирован с одним из атомов азота⁷⁰, а лиганд занимает аксиальное положение.

Наряду с этими соединениями в случае 2,3-диазабицикло[2,2,1]-гептена-2 и 1,3,4-тиадиазолина⁵² удалось выделить комплексы типа LFe₂(CO)₇, которым на основании ИК- и ЯМР ¹H спектров приписана структура вида (XXV).

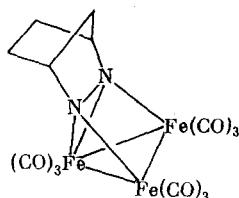


В ИК-спектрах этих соединений обнаружено поглощение мостиковых металлокарбонильных групп в области 1770–1820 cm^{-1} ⁵³. Соединения типа LFe(CO)₄ и LFe₂(CO)₇, по-видимому, являются промежуточными веществами^{51, 53} при образовании биядерных комплексов LFe₂(CO)₆, так как переход LFe(CO)₄ в LFe₂(CO)₇ и затем в LFe₂(CO)₆ можно проследить с помощью ИК-спектров в области $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$.

* Об электронном строении соединений с группировкой $-\text{N}=\text{N}-$ см., например, в обзоре¹².



Недавно было показано, что комплекс типа $LFe(CO)_4$ (где L -диаза-норборнен), реагируя с карбонилами железа, наряду с биядерным комплексом типа $LFe_2(CO)_6$ может давать и трехъядерный кластер (XXVI), причем последний может быть также синтезирован при облучении биядерного комплекса типа (A) ($\lambda \geq 300 \text{ нм}$) в присутствии карбонилов железа⁵¹.

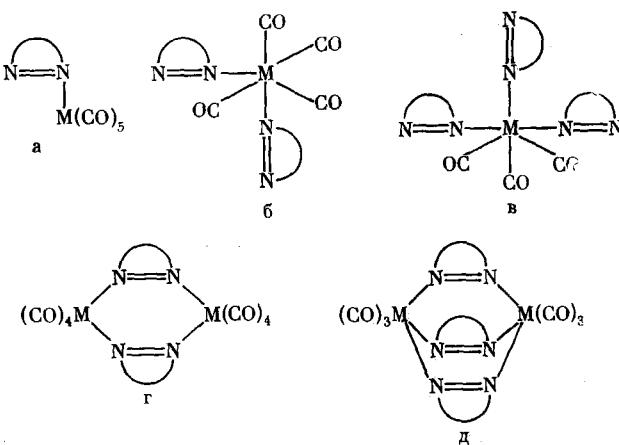


(XXVI)

Если учесть, что биядерные комплексы диамагнитны, то в соответствии с правилом эффективного атомного номера атомы металла в них должны быть связаны интерметаллической связью, наличие которой подтверждено рентгеноструктурным анализом (см. ниже).

Интересно отметить, что карбонилы VI б-группы при реакции с азо-соединениями наряду с моноядерными комплексами (типа а—в, схема 3) дают биядерные соединения типа (г, д), в которых лиганд выступает как четырехэлектронный донор, а атомы металла не связаны друг с другом^{6, 71-75}.

Схема 3



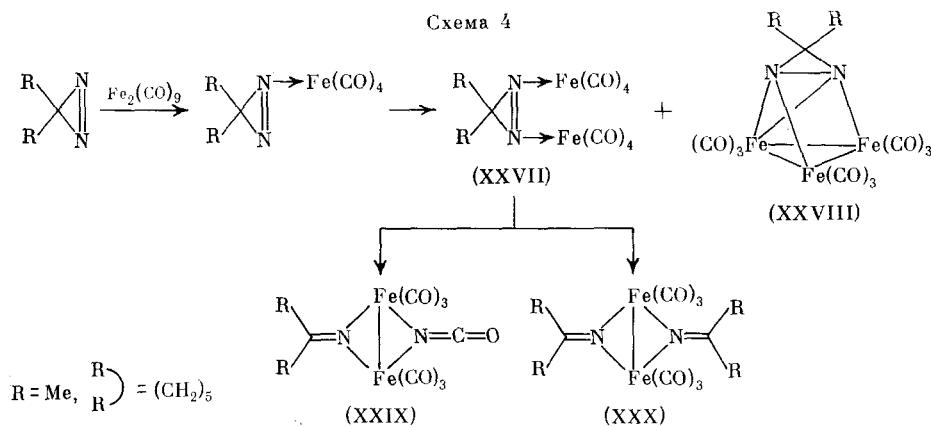
Таким образом, металлы VI б группы образуют связь с атомами азота только за счет неподеленных пар электронов, а π -электроны группы $N=N$, в отличие от железокарбонильных комплексов, в связи с металлом не принимают участия. Последнее, по-видимому, можно связать с тем, что нижняя вакантная разрыхляющая орбиталь азосоединений лежит недостаточно низко для того, чтобы было возможным их взаимодействие с металлами VI б группы.

Отметим, что при реакции $L_2Mo(CO)_4$ (где L — диазанорборнен) с $Fe_2(CO)_9$, вместо смешанного комплекса типа (г) был получен биядерный дижелезогексакарбонильный комплекс типа $LFe_2(CO)_6$.

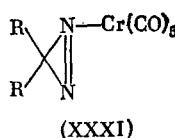
Особый случай представляет собой реакция с напряженными циклическими азосоединениями — диазиринами. Диазирины содержат группировку $N=N$ в трехчленном цикле, и распределение электронной плотности в этих соединениях существенно отличается от такового для других циклических азосоединений. Из расчета МЧПДП/2 для 3,3-диметилдиазирина⁷⁶ был сделан вывод о том, что орбитали σ -C—N сильно смешаны с линейной комбинацией свободных пар электронов n_- и n_+ на атомах азота, так что понятие «свободная пара» в этих соединениях, казалось бы, теряет свое значение. Расчет показал, что электроны локализованы на атомах азота только на 56%⁷⁶; поэтому возможность образования комплексов диазиринов с металлами казалась проблематичной.

В действительности же оказалось⁵⁴, что 3,3-диметил- и 3,3-пентаметилдиазирины в ТГФ реагируют с $Fe_2(CO)_9$ с образованием неустойчивых комплексов типа $LFe(CO)_4$ (схема 4), которые далее превращаются в соединения (XXVII), давая также небольшое количество трехъядерного кластера (XXVIII). Во всех этих соединениях еще сохраняется диазириновый скелет. Комpleксы (XXVII) в растворе разлагаются с образованием новых, более устойчивых соединений (XXIX) и (XXX), которые могут быть синтезированы непосредственно из диазиринов и $Fe_2(CO)_9$ или $Fe(CO)_5$ при облучении. При этом происходит разрыв связей C—N и N=N, причем предполагается, что в последнем случае образуются нитреновые промежуточные частицы⁵⁴.

Схема 4



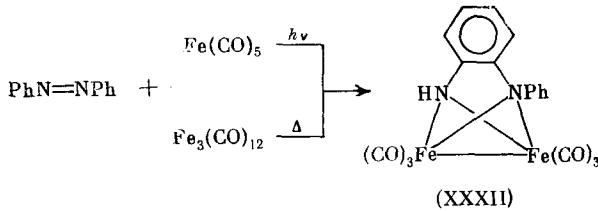
Аналогичные результаты получены в работе⁷⁷, в которой строение комплекса (XXX) (где $R=R=(CH_2)_5$) подтверждено рентгеноструктурным анализом. Интересно, что использование в этой работе в реакции с 3,3-пентаметилдиазирином аквапентааминного производного рутения $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ способствует только разрыву связей C—N, в результате чего образуется комплекс с молекулярным азотом $[Ru(NH_3)_5N]^{2+}$ ⁷⁷, тогда как при реакции с $Cr(CO)_6$ диазириновый скелет сохраняется и образуется только комплекс (XXXI)⁵⁴.



Приведенные примеры хорошо иллюстрируют большое влияние природы металла атакующего комплекса на поведение азосоединения.

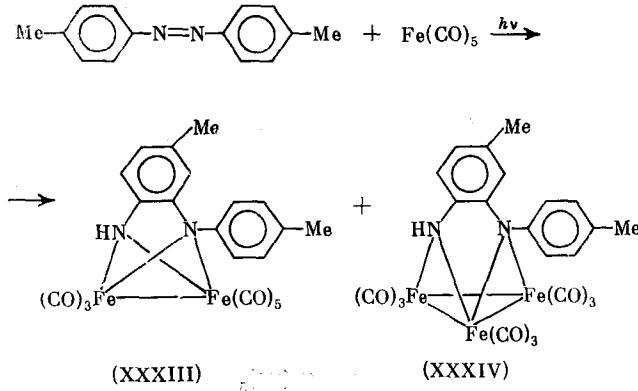
Расщепление связи $N=N$ является новостью в химии диазиринов. Однако подобное явление довольно обычно в случае реакций ароматических азосоединений с карбонилами железа. Вместе с тем важно отметить, что поведение последних во многом зависит, как будет показано ниже, от природы заместителя в ароматическом кольце.

Впервые взаимодействие азобензола с $Fe_2(CO)_9$ исследовано в работе⁴⁹. Выделенный комплекс, как было установлено рентгеноструктурным анализом^{78, 79}, имеет строение (XXXII), свидетельствующее о разрыве связи $N=N$ в результате ортосемидиновой перегруппировки*.



Выходы комплекса (XXXII) составляют всего 2—3% как при фотохимической реакции азобензола с $Fe(CO)_5$, так и при термической реакции с $Fe_3(CO)_{12}$ ⁸⁰. Вместе с тем в одной из работ²⁴ кратко указывается, что при реакции азобензола с $Fe_2(CO)_9$ при комнатной температуре образуется неустойчивый комплекс, в который азобензольный лиганд вероятно входит, не претерпевая серьезных изменений, так как при попытках очистки комплекса хроматографическим путем или возгонкой выделяется азобензол. Интересно отметить, что сравнительно устойчивый комплекс типа (Б) с азобензольным лигандом, как уже указывалось выше, получен при реакции фенилазида с $Fe_2(CO)_9$ ⁷.

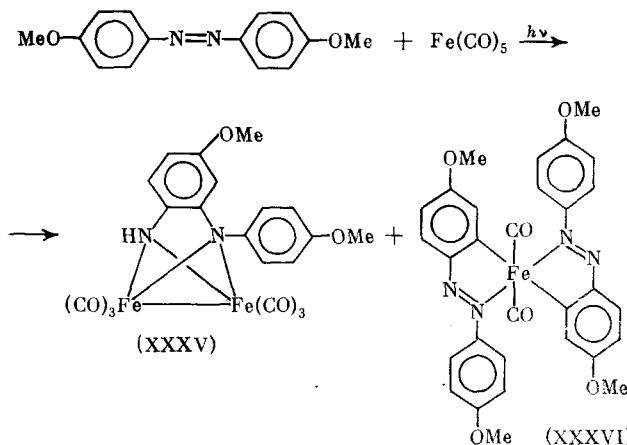
Поведение замещенных в кольце азобензолов в реакциях с карбонилами железа отличается от поведения самого азобензола. Так, 4,4'-диметилазобензол с $Fe(CO)_5$ при облучении дает два комплекса с *ортосемидиновым* лигандом: биядерный (XXXIII) с выходом 2% и трехъядерный (XXXIV), который становится единственным продуктом, если вместо $Fe(CO)_5$ использовать $Fe_2(CO)_9$ ⁸⁰.



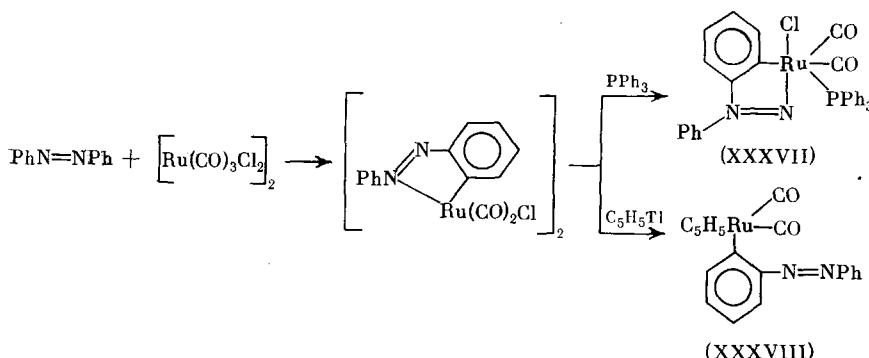
* При использовании в реакции с азобензолом комплексов типа $\eta^5-C_5H_5M(CO)_2$ (где $M=Co$ (I), Rh (I)) образуются биядерные комплексы также с *ортосемидиновым* скелетом⁸¹.

Строение этим комплексам приписано на основе спектральных исследований и данных некоторых химических превращений⁸⁰.

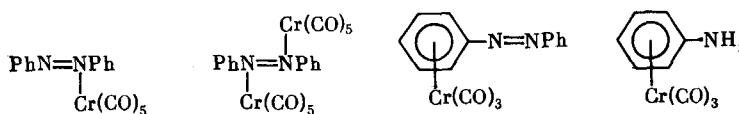
В тех же условиях 4,4'-диметоксиазобензол с выходом 22% дает комплекс (XXXV) и небольшое количество совершенно нового соединения (XXXVI), являющегося продуктом металлизации в ядро⁸⁰.



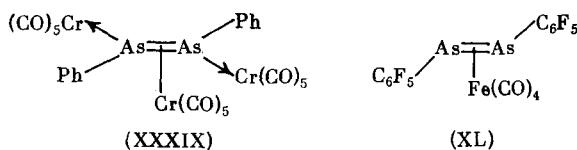
Важно отметить, что металлизированные в ядро хелатные комплексы типа (XXXVI) получаются довольно часто при использовании в реакции с азобензолом карбонилов других металлов⁸²⁻⁸⁷. Так, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ дает димер, который при действии Ph_3P или $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}$ переходит в комплексы (XXXVII) или (XXXVIII) соответственно⁸⁴:



Вместе с тем гексакарбонил хрома в зависимости от условий дает четыре комплекса⁸⁸:

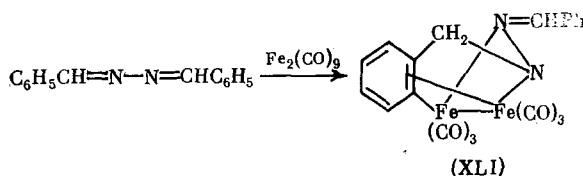


Следует отметить, что азобензол с карбонилами металлов не дает π -комплексов по связи $\text{N}=\text{N}$, тогда как в случае его мышьякового аналога получены π -комплексы (XXXIX) и (XL)^{89, 90}.

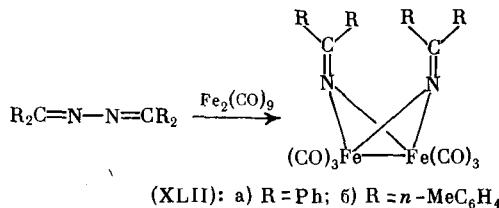


8. Реакции азинов

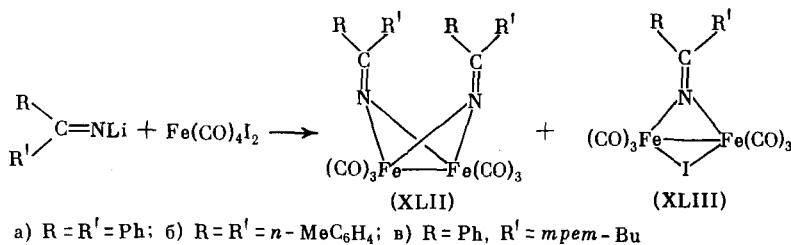
До сих пор отсутствуют отчетливые представления относительно того, какие электронные и структурные факторы ответственны за различное поведение азинов в реакциях с карбонилами железа. Так, в бензальзине при взаимодействии с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ сохраняется связь между атомами азота, и образуется комплекс, которому на основании спектральных данных приписана структура (XLI)⁴⁹:



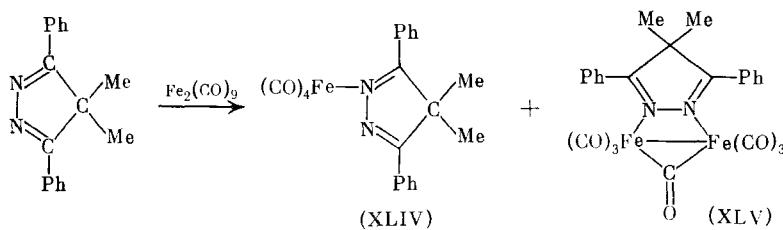
Бензофеноназин и его 4,4'-диметильное производное при реакциях с карбонилами железа образуют с низкими выходами дижелезогексакарбонильные комплексы типа (XLII), при образовании которых происходит разрыв связи N—N⁴. Строение этих комплексов доказано рентгеноструктурным методом на примере соединения (XLIIб).



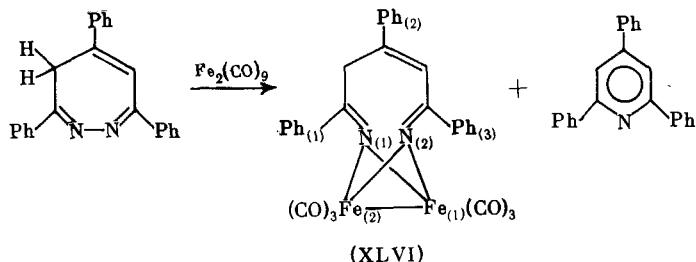
После безуспешных попыток улучшить этот путь синтеза был предложен иной метод, который приводит к образованию дополнительно небольшого количества соединений (XLIII) ⁹²:



Ненапряженный циклический азин, 1,4-дифенил-5,5-диметил-диазациклопентадиен, реагирует с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в мягких условиях (25°C) в пентане с образованием двух комплексов: моноядерного (XLIV) и биядерного (XLV) ⁹³:

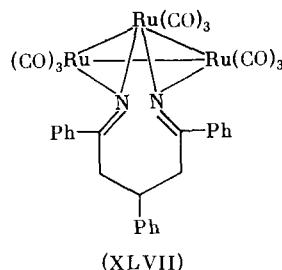


В соответствии с данными ИК-спектроскопии, комплекс (XLV) включает мостиковую CO-группу ($\nu(\text{CO}) = 1736 \text{ см}^{-1}$), Азотсодержащий лиганд в этом случае играет роль четырехэлектронного донора. Циклический семичленный азин, такой как 3,5,7-трифенил-4Н, 1,2-диазепин образует при этой реакции биядерный комплекс (XLVI) с разрывом связи $\text{N}=\text{N}^{94-96}$.



При исследовании мессбауэровских спектров этого комплекса⁹⁴ обнаружена неэквивалентность атомов железа, которую после рентгеноструктурного исследования объяснили различиями в длинах связей $\text{Fe}-\text{N}(\text{Fe}_1-\text{N})_{\text{cp}}=1,920 \text{ \AA}$ и $(\text{Fe}_2-\text{N})_{\text{cp}}=1,965 \text{ \AA}$. Различия в длинах связей в свою очередь могут быть обусловлены стерическими эффектами двух фенильных заместителей в кольце $\text{Ph}_{(1)}$ и $\text{Ph}_{(3)}$, расположенных с той же стороны цикла, что и $\text{Fe}_{(2)}$.

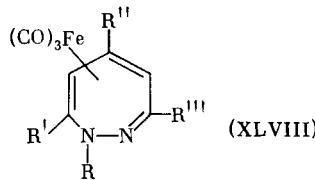
Аналогичный комплекс получен в результате реакции 3,5,7-трифенил-4,5,6-тригидро-1,2-диазепина с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ⁸⁴. Интересно, что использование в этой же реакции $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ привело к трехъядерному кластеру (XLVII)⁹⁴:



В то же время $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) при реакциях с семичленными гетероцикликами образует комплексы типа $\text{LRh}(\text{CO})_2\text{X}$ с координацией металла по одному из атомов азота⁹⁴, которая была подтверждена рентгеноструктурным анализом соединения с 3,5,7-трифенил-4Н-1,2-диазепиновым лигандом ($\text{X} = \text{Cl}$)⁹⁵.

Нарушение диазеновой системы, как в случае ряда N-замещенных 1(Н), 2-диазепина, приводит к моноядерным комплексам типа (XLVIII) с координацией между атомом металла и диеновой группировкой этого

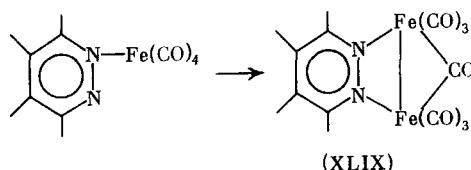
гетероцикла⁹⁷⁻⁹⁹.



9. Реакции ароматических гетероциклов с двумя вицинальными атомами азота

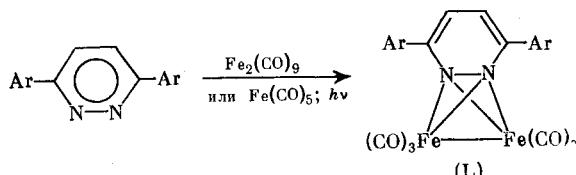
Вследствие того, что в резонансный гибрид ароматических гетероциклов входят структуры как с группировками $N=N$, так и $=N-N=$ не кажется удивительным, что карбонилы железа реагируют с этими гетероцикликами так же, как с азосоединениями и диазинами.

Простейший представитель этого класса соединений, пиридазин, а также 3,6-диметилпиридазин реагируют с $Fe_2(CO)_9$ с образованием на первой стадии моноядерных комплексов типа $LFe(CO_4)$, в которых атом металла связан с одним из атомов азота^{53, 100}. Далее, согласно данным⁵³, в случае пиридазина и фталазина комплексы типа $LFe(CO)_4$ переходят в биядерные соединения (XLIX). В этих соединениях лиганд выступает как четырехэлектронный донор, координированный с группировкой $Fe_2(CO)_7$ и содержащий мостиковую CO-группу ($\nu(CO)_{\text{мост}} = 1851\text{ cm}^{-1}$ в KBr и 1775 cm^{-1} в растворе ТГФ в пиридазиновом комплексе). Наличие семи карбонильных групп в комплексах (XLIX) убедительно подтверждено с помощью масс-спектров⁵³.



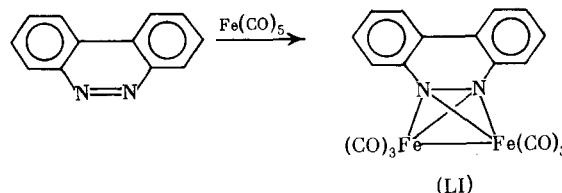
Следует отметить, что попытка превратить соединения типа $LFe_2(CO)_7$ в $LFe_2(CO)_6$, как это достигнуто в случае биядерных железокарбонильных комплексов азосоединений жирного ряда, к успеху не привела⁵³. При нагревании или облучении в присутствии CO комплекс (пиридазин) $Fe_2(CO)_7$ регенерирует (пиридазин) $Fe(CO)_4$ ⁵³.

3,6-Диарилпиридазин реакции с $Fe_2(CO)_9$ образует железогексакарбонильные комплексы (L)¹²³. Их строение доказано рентгеноструктурным анализом монотрифенилфосфинового производного¹⁰¹.



Аналогичный биядерный комплекс (LI) получен (с выходом 79%) на основе бензо[с]циннолина^{*}²⁴:

* Следует отметить, что при реакции бензо[с]циннолина с гексакарбонилами металлов VIb группы образуются комплексы $LM(CO)_5$ с координацией металла по одному из атомов азота^{102, 103}.



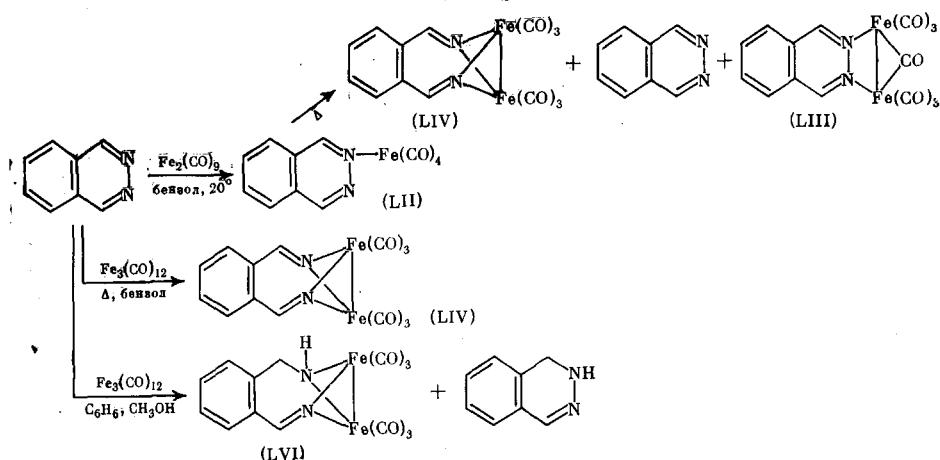
Его строение также подтверждено рентгеноструктурным анализом²⁵. В случае бензо[с]циннолина отмечено образование промежуточного дижелезогептакарбонильного комплекса с мостиковой CO-группой⁵³. Термическое или фотохимическое декарбонилирование LFe₂(CO), (L — бензоциннолин) приводит к комплексу (LI). В работе²⁴ упоминается также о синтезе биядерных комплексов из 1,10-дихлор- и 3,8-дихлорбензо[с]-циннолинов, а также из 4,5,9,10-тетраазапирена, причем в последнем случае оба фрагмента N=N координированы с группами Fe₂(CO)₆.

Приведенные здесь примеры позволяют полагать, что образование группировки N₂Fe₂(CO)₆ в достаточной мере энергетически выгодно, так как она реализуется несмотря на потери в энергии резонанса в результате нарушения ароматической системы гетероцикла.

Моно- и биядерные комплексы с карбонилами железа образует фталазин (схема 5). При его обработке Fe₂(CO)₉ в *n*-гексане или бензole при 20° образуется моноядерный комплекс типа LFe₂(CO)₄ (LII), в котором азотсодержащий лиганд занимает аксиальное положение. Кроме того, образуется биядерный гептакарбонильный комплекс LFe₂(CO)₇ (LIII) с мостиковой CO-группой ($\nu(C=O) = 1745 \text{ см}^{-1}$ (КBr) или 1775 см^{-1} в ТГФ)^{53, 104}.

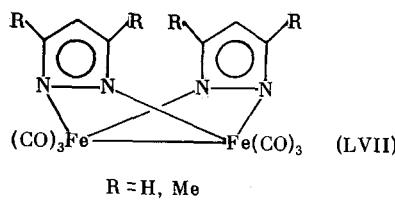
По данным работы¹⁰⁴, комплекс (LII) при нагревании в бензole переходит в соединение состава LFe₂(CO)₆, которому приписано строение (LIV). В отличие от дижелезогексакарбонильных комплексов 3,6-диарилпиридиназина, в соединении (LIV) связь между атомами азота отсутствует. Комплекс (LIV) образуется также при нагревании фталазина с Fe₃(CO)₁₂ в бензole¹⁰⁴. Альтернативная *ортого*-ксилиленовая структура (LV) для этого вещества отвергается на том основании, что лиганд в (LIV) сохраняет бензоидную структуру.

Схема 5

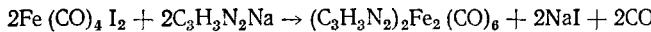


В продуктах взаимодействия фталазина с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, в бензole в присутствии метанола обнаружен биядерный комплекс (LVII) (схема 5)¹⁰⁴.

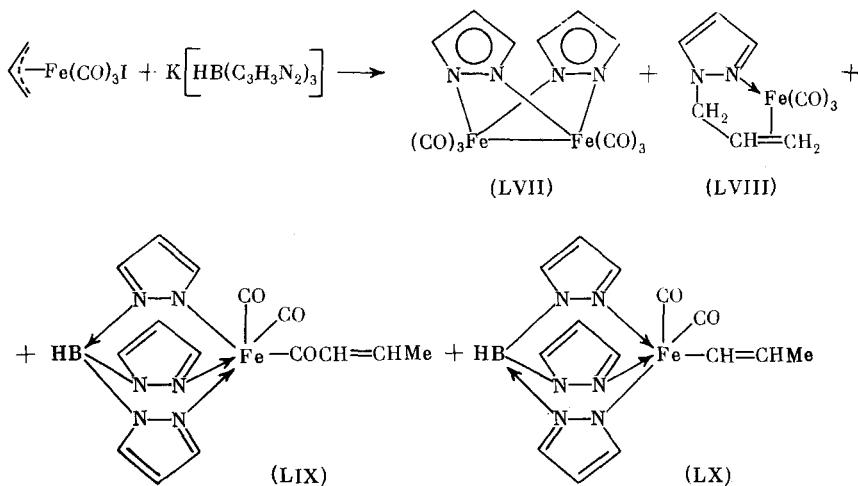
Реакции пятичленных гетероциклов исследованы пока мало. Показано, что при взаимодействии пиразола или 3,5-диметилпиразола с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в эфире наряду с другими продуктами образуются биядерные гексакарбонильные комплексы типа (LVII)^{105, 106}, строение которым приписано на основании спектральных данных.



Тот же биядерный комплекс (LVII) ($\text{R}=\text{H}$) получен при взаимодействии $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ с пиразолилнатрием¹⁰⁶.



а также выделен из продуктов реакции π -(аллил) $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}$ с $\text{K}[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]$ ¹⁰⁷. Наряду с этим продуктом в последнем случае получены моноядерные комплексы (LVIII) — (LX).

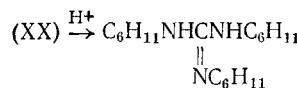


III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

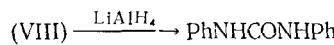
Реакционная способность биядерных комплексов изучена еще очень мало. В основном исследовались реакции с целью доказательства строения этих соединений и, в частности, с целью выяснения природы входящего в них азотсодержащего лиганда.

Так, при кислотном гидролизе комплексов типа (XX) ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{11}$) выделен $\text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -трициклогексилгуанидин, идентифицированный в виде

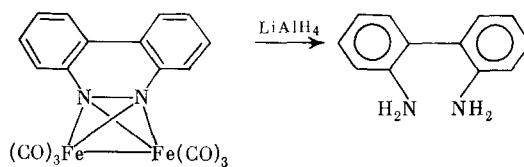
пикрата¹⁰⁸.



Действием $LiAlH_4$ на комплекс (VIII) получена (с выходом 50%) N, N' -дифенилмочевина, что подтверждает наличие этого лиганда в комплексе⁴¹.



Биядерный комплекс с бензо[с]циннолином при взаимодействии с $LiAlH_4$ образует 2,2-диаминобифенил с выходом 56%²⁴.

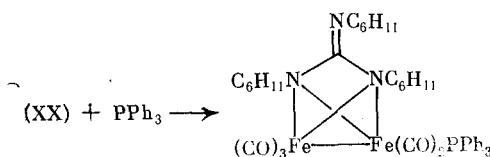


В тех же условиях свободный бензо[с]циннолин устойчив к действию $LiAlH_4$. В то же время при действии на комплекс окислителя, такого как Ce^{4+} , может быть выделен свободный бензо[с]циннолин.

Обращают также на себя внимание реакции замещения CO-лигандов в этих комплексах. На ряде примеров показано, что фосфины, фосфиты, арсины и изонитрилы замещают одну и в некоторых случаях две CO-группы, без изменения основного скелета комплекса.

Трифенилфосфин замещает одну или две CO-группировки в комплексе $[Fe_2(CO)_6(NH_2)_2]$, давая соединения типа $[Fe_2(CO)_5PPh_3(NH_2)_2]$ и $[Fe_2(CO)_4(PPh_3)_2(NH_2)_2]^{2+}$ ^{17, 109}. Интересно, что последний способен очень легко окисляться иодом с образованием дикатиона $[Fe_2(CO)_4(PPh_3)_2(NH_2)_2]^{2+}$ ¹⁷. Следует также отметить, что NO полностью вытесняет CO-лиганды из комплекса $[Fe_2(CO)_6(NH_2)_2]$ ^{14, 15}.

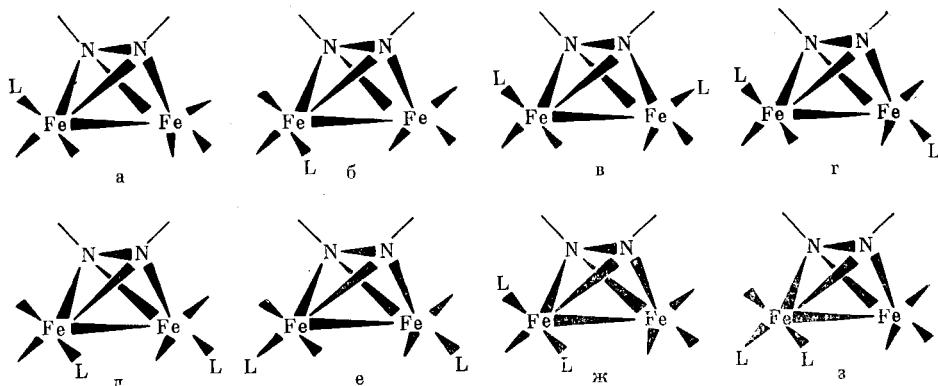
В комплексе типа (XX) ($R=C_6H_{11}$) замещается лишь одна группа CO на PPh_3 даже при избытке последнего; в результате этой реакции образуется очень устойчивое на воздухе монофосфиновое производное¹⁰⁸:



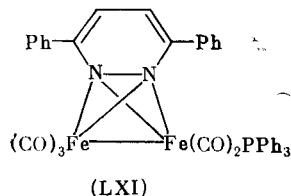
При действии фосфинов, фосфитов, арсинов и изонитрилов на дижелезогексакарбонильный комплекс бензо[с]циннолина образуются какmono-, так и дизамещенные производные^{24, 110}. При этом существенно, что замещение одной из CO-групп другим лигандром теоретически должно привести к двум изомерам (а) и (б) (схема 6), а замещение двух CO-групп — к шести изомерам (в) — (з) (схема 6).

Анализ ИК-спектров монозамещенных комплексов бензо[с]циннолина позволил предложить для этих соединений строение транс-изомеров (а)¹¹⁰.

Схема 6



транс-Замещение* к связи Fe—Fe было доказано с помощью рентгеноструктурного исследования трифенилфосфинового комплекса (LXI), полученного из дижелезогексакарбонил-3,6-дифенилпиридинина¹⁰¹.

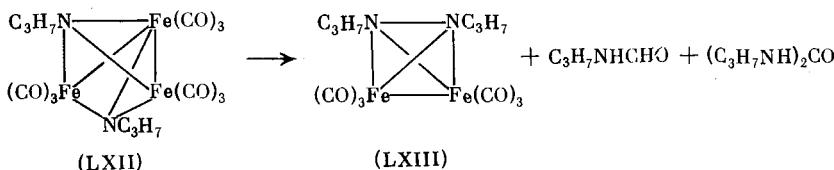


(LXI)

В случае дизамещенных производных проблема их строения пока не решена окончательно. Изомеры типа (ж), (з) (схема 6) были исключены на том основании, что в масс-спектрах исследованных дифосфитного и дизонитрильного комплексов, полученных из дижелезогексакарбонилбензо[с]циннолина, не обнаружено ионов-фрагментов, содержащих один атом железа, связанный с двумя молекулами $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ или $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ ¹¹⁰. Выбор между изомерами (в) — (е) (схема 6) весьма затруднителен. На основании числа полос в металлкарбонильной области спектра был сделан вывод, что в большинстве случаев образуется смесь изомеров, разделить которые хроматографически не удалось¹¹⁰.

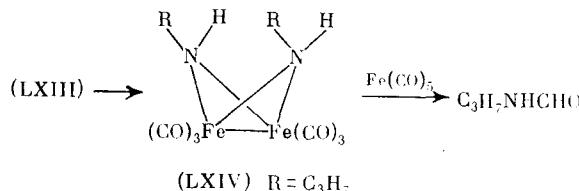
Весьма полезная информация о реакционной способности биядерных железокарбонильных комплексов получена при изучении взаимного перехода и термической деструкции этих соединений. Исследование продуктов превращений в какой-то мере дает возможность судить о последовательности стадий в ходе образования биядерных комплексов.

В работе³⁶ показано, что при нагревании трехъядерного комплекса (LXII) в диглиме при 120—130° образуются комплекс (LXIII) и в следах $\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCHO}$ и $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH})_2\text{CO}$:

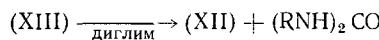


* Имеется в виду транс-замещение к связи Fe—Fe в искаженном октаэдре при каждом из атомов Fe.

При дальнейшем нагревании комплекс (LXIII) с разрывом связи N—N в мостиковом лиганде превращается в (LXIV):



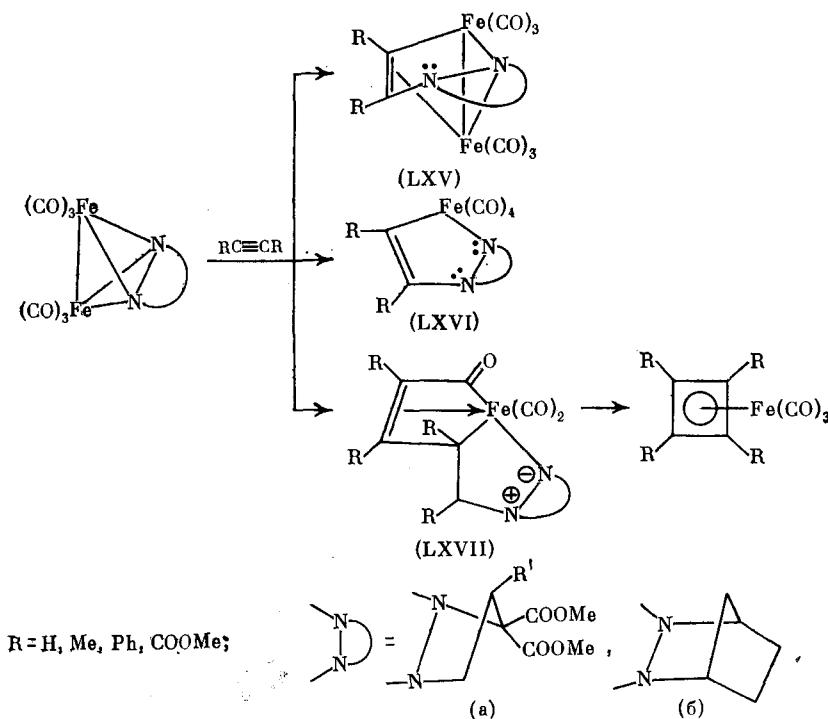
При нагревании этого соединения с пентакарбонилом железа образуется производное формамида. Термическая деструкция комплекса (XIII) ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$) с уреиленовым лигандом привела к получению N, N'-дизамещенной мочевины и к образованию небольшого количества комплекса (XII).



Здесь следует отметить, что природа заместителя R может влиять на ход реакции. Так, в работе⁷ наблюдали спонтанный обратный переход комплекса (XII) в (XIII) в случае R=Ph. Длительное нагревание комплекса типа (XIII) (R=трет-Bu) дает замещенные формамид и мочевину³⁶.

Таким образом, трехъядерные комплексы типа (XII) могут быть предшественниками биядерных соединений при их образовании из азидов и нитросоединений. К наиболее интересной, но еще мало исследованной области химии биядерных комплексов можно отнести реакции внедрения по связи N—Fe. О внедрении молекул CO по этой связи уже упоминалось ранее. Недавно были изучены термические и фотохимические реакции биядерных комплексов с алкинами¹¹¹⁻¹¹³. Оказалось, что молекулы алкинов внедряются по связи N—Fe с образованием комплексов (LXV)–(LXVII) (схема 7)^{111, 112}.

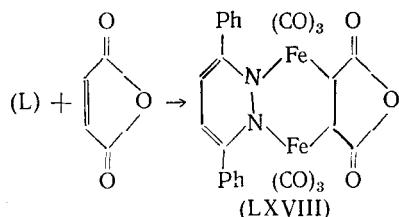
Схема 7



При этом выяснилось, что комплекс (LXV) легко переходит в (LXVI) и последний в (LXVII). Строение соединений (LXVa) и (LXVIIa) ($R=R'=Ph$) подтверждено рентгеноструктурным исследованием. В отличие от соединений с лигандами (а) и (б), полученный на основе бензо-[с]циннолина комплекс реагирует с алкинами, давая только соединение типа (LXV).

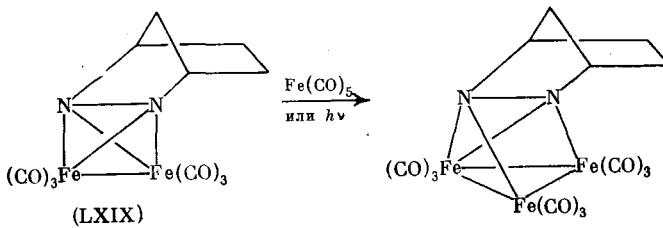
Интересно отметить, что при нагревании в вакууме до 150° соединений типа (LXVII) ($R=Ph$) получен тетрафенилциклогексадиенжелезотрикарбонил. В одну стадию это соединение может быть получено при нагревании исходного дижелезогексакарбонильного комплекса с шестикратным избытком дифенилацетилена (выход 70%)¹¹¹. Авторы работы¹¹¹ отмечают, что им не удалось получить аналогичные результаты при использовании алкинов жирного ряда¹¹².

К такого же типа реакциям* относится взаимодействие биядерного комплекса (L) ($Ar=Ph$) с малеиновым ангидридом¹¹³:



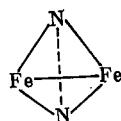
Строение полученного комплекса (LXVIII) доказано с помощью рентгеноструктурного анализа¹¹³.

Наконец, очень интересный переход к трехъядерному кластеру наблюдали при взаимодействии с $Fe(CO)_5$ или просто при облучении ($\lambda \geq 300 \text{ nm}$) комплекса (LXIX)⁵¹:



IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Общим фрагментом рассматриваемых биядерных комплексов является группировка $N_2Fe_2(CO)_6$, которая и определяет основные свойства этих соединений. По данным рентгеноструктурных исследований, фрагмент N_2Fe_2 этой группировки имеет геометрию тетраэдра или искаженного тетраэдра, причем наличие или отсутствие связи между атомами азота** в этом фрагменте четко делит все комплексы на две группы (см. табл. 1 и 2):



* В работе¹¹³ эту реакцию относят к реакциям циклоприсоединения.

** Пунктирная грань NN означает, что наличие связей между атомами азота не обязательно.

ТАБЛИЦА 1

Некоторые структурные параметры биядерных комплексов типа (Б) (приведены длины связей в Å, углы в °)

Комплекс	Fe—Fe	Fe—N	N—N	Fe—N—Fe	N—Fe—N	Ссылки
	2,496	1,878	1,366	83,4	42,7	64
	2,508	1,914	1,399	81,9	42,90	25
	2,53	1,93 (Fe ₍₁₎ —N ₍₁₎); 1,95 (Fe ₍₂₎ —N ₍₂₎)	1,43	82,00	42,0	101
	2,990	1,932	1,405	81,3	43,4	121

В биядерных комплексах со связью N—N (тип (Б), см. табл. 1) расстояние между атомами азота составляет $\sim 1,40$ Å, что соответствует ординарной связи^{44, 114, 115}. Расстояние между атомами азота другой группы комплексов (тип (А), см. табл. 2) колеблется в пределах 2,15—2,50 Å, что не оставляет сомнений в выводе об отсутствии связи между ними. Было обнаружено, что в комплексах со связью N—N длина связи Fe—Fe (2,50 Å) всегда больше на $\sim 0,1$ Å, чем в другой группе (где длина Fe—Fe равна $\sim 2,40$ Å). Эту тенденцию впервые отметили в работе⁶⁴, и впоследствии она получила подтверждение в²⁵. Укорочение связи Fe—Fe (до 2,40 Å) в комплексах, не содержащих связь N—N, вероятно, обусловлено постоянством длины связи Fe—N¹¹⁶. В рассматриваемых биядерных соединениях эта длина колеблется от 1,91 до 2,00 Å, однако она не может варьировать в столь широких пределах, как связь Fe—Fe¹¹⁶⁻¹¹⁹. Действительно, из табл. 3, взятой из работы¹¹⁶, следует, что длина связи Fe—Fe может изменяться от 2,40 до 3,05 Å, т. е. более чем на 0,6 Å. Таким образом, для того чтобы сохранилась постоянной длина связи Fe—N при переходе от комплексов типа (Б) к (А), должна несколько укоротиться связь Fe—Fe и, как следствие этого, должен уменьшиться угол Fe—N—Fe (с 83° до 72°, ср. табл. 1 и 2).

ТАБЛИЦА 2

Некоторые структурные параметры биядерных комплексов (A)
(приведены длины связей в Å, углы в °)

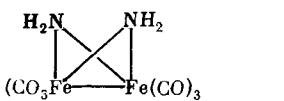
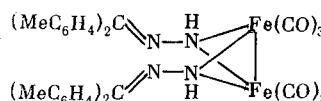
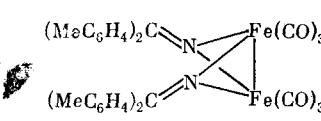
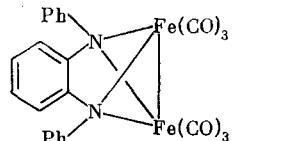
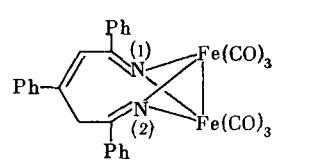
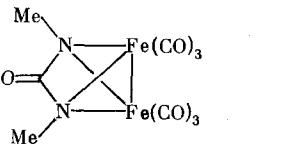
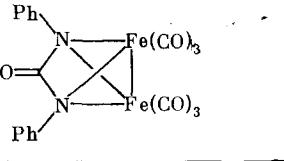
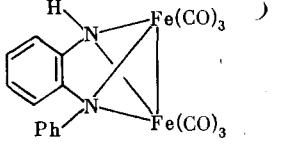
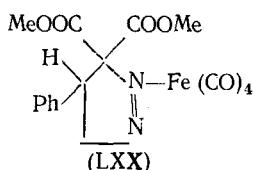
Комплекс	Fe—Fe	Fe—N	N—N	Fe—N—Fe	N—Fe—N	Ссылки
	2,402	1,98	2,50	74,4	77,8	18
	2,40	2,00	—	—	—	44
	2,403	1,94	—	—	—	91
	2,37	2,00	—	72,50	73,00	78
	2,393	1,920 (Fe ₁ —N) 1,965 (Fe ₂ —N)	2,25	—	—	95
	2,39	1,975	—	75,37	65,00	19
	2,402 2,416	2,01 1,99	—	74 74,5	65 64,9	41 122
	2,372	2,00	2,38	72,5	72,9	79

ТАБЛИЦА 3
Некоторые данные рентгеноструктурного анализа биядерных комплексов с гетероатомными мостиками¹¹⁶

Комплекс	Мостиковый гетероатом	Fe-гетероатом, Å	Fe-Fe, Å
$[(CO)_3FeNH_2]_2$	N	1,98	2,40
$(CO)_5Fe_2Cp(PMe_2)$	P	2,19	2,63
$(CO)_8FeMnAsMe_2$	As	2,35	2,85
$[(NO)_2FeI]_2$	I	2,58	3,05

Кроме того, данные табл. 3 свидетельствуют о том, что зависимость длины связи Fe—Fe от длины Fe—гетероатом является общей для биядерных комплексов железа. Вместе с тем важно отметить, что практически одинаковые длины связи Fe—N найдены как в случае биядерных комплексов типа (А) и (Б), так и в железотетракарбонильных производных $LFe(CO)_4$. Как было показано рентгеноструктурным исследованием комплекса (LXX)⁷⁰, длина связи Fe—N в нем составляет 1,979 Å, а длина связи азот—азот равна 1,242 Å, что соответствует двойной связи N=N.



Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что группировка $N_2Fe_2(CO)_6$ в рассматриваемых комплексах имеет симметрию C_{2v} , подобно другим структурно родственным мостиковым группировкам в соединениях $LFe(CO)_6$ ⁶⁴.

Теоретико-групповой анализ позволяет предсказать пять ИК-активных колебаний для терминальных карбонильных групп: $2A_1 + 2B_2 + B_1$ ¹²⁰.

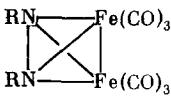
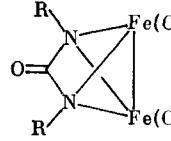
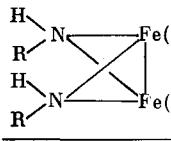
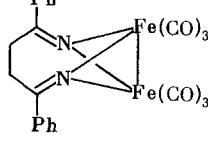
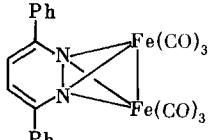
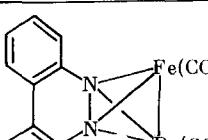
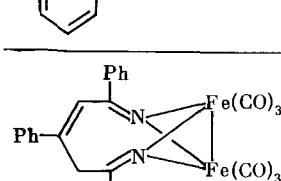
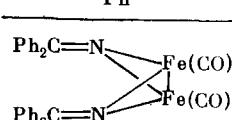
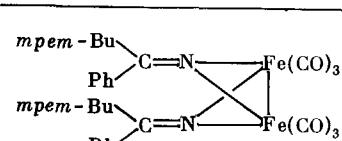
В табл. 4 приведены частоты валентных колебаний CO-лигандов для некоторых комплексов, содержащих группировку $N_2Fe_2(CO)_6$. Как можно видеть из табл. 4, спектры большинства комплексов в области $\nu(C\equiv O)$ весьма близки. Такое сходство позволило в ряде работ использовать аналогию спектров для подтверждения присутствия в комплексах группировки $N_2Fe_2(CO)_6$ ^{69, 92, 94}.

Значительно сложнее сделать на основании ИК-спектров вывод о наличии или отсутствии связи азот—азот. Вероятно, в данном случае более важным является влияние лиганда в целом. Оно может заключаться как в нарушении симметрии металлокарбонильного фрагмента, что приводит к увеличению числа полос поглощения⁹², так и в возрастании или ослаблении электронодонорных свойств лиганда, что вызывает смещение полос⁵³. В еще большей степени такое смещение полос проявляется при переходе к системам $LFe_2(CO)_6$ с другими мостиковыми гетероатомами (S, P, As и др.)¹²⁰.

Вместе с тем безусловно важную информацию дают ИК-спектры комплексов $LFe_2(CO)_7$. Помимо четырех полос валентных колебаний терминальных CO-лигандов, они включают характерное поглощение при $1820-1730 \text{ cm}^{-1}$, которое убедительно свидетельствует о наличии мостиковой карбонильной группы^{53, 93}. Масс-спектры многих комплексов содержат молекулярные ионы и показывают последовательное отщепление всех карбонильных групп^{18, 53, 92, 108}. Фрагментация образующихся при этом ионов LFe_2^+ определяется в основном природой лиганда L.

ТАБЛИЦА 4

Частоты валентных колебаний CO-лигандов в некоторых комплексах $LFe_2(CO)_6$

Комплекс	$\nu(C=O), cm^{-1}$	Ссылки
	2072, 2032, 1999, 1911, 1972 (пл.) 2060, 2022, 1994, 1972 (пл.)	36
	2082, 2046, 2002, 1991 2082, 2045, 1998	36
	2075, 2051, 2034, 1998, 1992 2066, 2047, 1033, 1992	36 36
	2070, 2030, 1995, 1975, 1960 (пл.) (CHCl3)	36 36 35
	2065, 2025, 1985, 1970 (циклогексан)	123
	2073, 2033, 1982, 1972 (CS2)	24
	2068, 2031, 1998, 1986, 1972 (пл.), 1967 (гексан)	94
	2047, 2041, 1994, 1979 (циклогексан)	92
	2073, 2036, 1994, 1987, 1971 (циклогексан)	92

ЛИТЕРАТУРА

1. E. W. Abel, B. C. Crosse, *Organomet. Chem. Rev.*, 2, 443 (1967).
2. D. Coucouvanis, S. J. Lipard, J. A. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3342 (1970).
3. R. Bruce, G. R. Knox, *J. Organomet. Chem.*, 6, 67 (1965).
4. H. Büttner, R. D. Feltham, *Inorg. Chem.*, 11, 971 (1972).
5. R. W. F. Hardy, R. C. Burns, G. W. Parshall, *Adv. Chem. Ser.*, 100, 219 (1971).
6. M. N. Ackerman, L.-J. Kou, *J. Organomet. Chem.*, 86, C7 (1975).
7. M. Dekker, G. R. Knox, *Chem. Commun.*, 1967, 1243.
8. S. Genini, G. La Monica, *Inorg. Chim. Acta*, 18, 279 (1976).
9. M. Ф. Маршалкин, Л. Н. Яхонтов, *Успехи химии*, 42, 1593 (1973).
10. M. Kilner, *Adv. Organomet. Chem.*, 10, 115 (1972).
11. A. J. Carty, *Organomet. Chem. Rev.*, A, 7, 191 (1972).
12. A. Albini, H. Kisch, *Fortschritt. chem. Forschung.*, 65, 106 (1976).
13. W. Hieber, W. Beutner, *Z. Naturforsch.*, 15B, 324 (1960).
14. W. Hieber, W. Beutner, *Z. anorg. allgem. chem.*, 304, 274 (1962).
15. W. Hieber, W. Beutner, *Там же*, 317, 63 (1962).
16. W. Hieber, W. Beutner, *Там же*, 319, 285 (1962).
17. V. Frey, W. Hieber, O. S. Mills, *Z. Naturforsch.*, B23, 105 (1968).
18. L. F. Dahl, W. R. Costello, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5422 (1968).
19. R. J. Doedens, *Inorg. Chem.*, 7, 2323 (1968).
20. R. J. Doedens, *Там же*, 8, 570 (1969).
21. T. A. Manuel, *Там же*, 8, 1703 (1964).
22. P. A. S. Smith, J. H. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 480 (1962).
23. C. D. Campbell, C. W. Rees, *Chem. Commun.*, 1969, 537.
24. R. P. Bennett, *Inorg. Chem.*, 9, 2184 (1970).
25. R. J. Doedens, *Там же*, 9, 429 (1970).
26. E. Körner von Gustorf, R. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10, 910 (1971).
27. B. L. Barnett, C. Krüger, *Там же*, 10, 910 (1971).
28. M. J. McGlinchey, F. G. A. Stone, *Chem. Commun.*, 1970, 1265.
29. S. Genini, M. Pizzotti, F. Porta, G. La Monica, *J. Organomet. Chem.*, 88, 237 (1975).
30. А. Н. Несмиянов, М. И. Рыбинская, Е. А. Петровская, П. В. Петровский, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1971, 1988.
31. W. Lwoński (editor), *Nitrenes*, Intersci., N. Y., 1970.
32. S. Patai (editor), *The Chemistry of Azido Group*, Intersci., London, 1971.
33. G. Ribaldone, G. Caprara, F. Borsotti, *Chim. e. Ind.*, 50, 1200 (1968).
34. R. B. Bennett, W. B. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 3295 (1968).
35. H. Alper, J. E. Prickett, *Inorg. Chem.*, 16, 67 (1977).
36. H. Alper, *Там же*, 11, 976 (1972).
37. E. A. Koerner von Gustorf, M. J. Jun, *Z. Naturforsch.*, B20, 521 (1965).
38. E. Koerner von Gustorf, M. C. Henry, R. E. Sacher, *Там же*, B21, 1152 (1966).
39. M. J. Barrou, O. S. Mills, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8, 879 (1969).
40. W. T. Flannigan, G. R. Knox, P. L. Pauson, *Chem. and Ind.*, 1967, 1094.
41. J. A. Jarvis, B. E. Job, B. T. Killbourn, R. H. B. Mais, P. G. Owston, P. F. Todd, *Chem. Commun.*, 1967, 1149.
42. E. Sappa, L. Milone, *J. Organomet. Chem.*, 61, 383 (1973).
43. H. Alper, J. E. Prickett, *Chem. Commun.*, 1976, 191.
44. M. M. Bagga, P. E. Baikie, O. S. Mills, P. L. Pauson, *Там же*, 1967, 1106.
45. M. M. Bagga, P. E. Baikie, *Там же*, 1967, 1228.
46. J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1544 (1963).
47. A. C. Cope, R. W. Siekman, *Там же*, 87, 3273 (1965).
48. J. J. Porter, J. L. Murray, *Там же*, 87, 1628 (1965).
49. M. M. Bagga, P. L. Pauson, F. J. Preston, R. I. Reed, *Chem. Commun.*, 1965, 543.
50. H. Kisch, *J. Organomet. Chem.*, 38, C 19 (1972).
51. A. Albini, H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 14, 182 (1975).
52. M. Herberhold, W. Golla, *J. Organomet. Chem.*, 26, C27 (1971).
53. M. Herberhold, K. Leonard, *Там же*, 78, 253 (1974).
54. A. Albini, H. Kisch, *Там же*, 94, 75 (1975).
55. S. D. Ittel, J. A. Ibers, *Там же*, 57, 389 (1973).
56. H. F. Klein, J. F. Nixon, *Chem. Commun.*, 1972, 42.
57. S. Otsuka, T. Yoshida, Y. Tatsu, *Там же*, 1971, 67.
58. S. Otsuka, T. Yoshida, Y. Tatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6462 (1971).
59. R. S. Dickson, J. A. Ibers, *Там же*, 94, 2988 (1972).
60. R. S. Dickson, J. A. Ibers, S. Otsuka, Y. Tatsu, *Там же*, 93, 4636 (1971).
61. S. D. Ittel, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 14, 1183 (1975).
62. S. D. Ittel, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.*, 57, 389 (1973).
63. G. Fachinetti, G. Fochi, C. Floriani, *Там же*, 57, C51 (1973).
64. R. J. Doedens, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 8, 2709 (1969).
65. J. Ashley-Smith, M. Green, N. Mayne, *Chem. Commun.*, 1969, 409.

66. S. O. Otsuka, T. Yoshida, A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **8**, 2514 (1969).
 67. H. H. Jaffe, S. J. Yeh, R. W. Gardner, *J. Mol. Spectrosc.*, **2**, 120 (1958).
 68. D. L. Beveridge, H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5340 (1965).
 69. H. Kisch, *J. Organomet. Chem.*, **30**, C25 (1971).
 70. C. Krüger, *Ber.*, **106**, 3230 (1973).
 71. M. Herberhold, W. Golla, *Там же*, **107**, 3199 (1974).
 72. M. Herberhold, W. Golla, K. Leonhard, *Там же*, **107**, 3209 (1974).
 73. M. N. Ackermann, L. J. Kou, *Inorg. Chem.*, **15**, 1423 (1976).
 74. M. N. Ackermann, D. B. Shewitz, C. R. Barton, *J. Organomet. Chem.*, **125**, C33 (1977).
 75. D. Sellmann, K. Jödden, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **16**, 464 (1977).
 76. E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Manuscheck, *Angew. Chem.*, **82**, 879 (1970).
 77. И. А. Тихонова, К. Енис, В. Г. Андрианов, С. Ф. Бялоцкий, Ю. Т. Стручков, В. Б. Шур, Э. Шмидт, М. Е. Вольпин, *Координат. химия*, **2**, 1653 (1976).
 78. P. E. Baikie, O. S. Mills, *Chem. Commun.*, **1966**, 707.
 79. P. E. Baikie, O. S. Mills, *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 55 (1967).
 80. M. M. Bagga, W. T. Flannigan, G. R. Knox, *J. Chem. Soc., C*, **1969**, 1534.
 81. T. Joh, N. Hagiwara, S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 661 (1967).
 82. M. I. Bruce, M. Z. Iqbal, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., A*, **1971**, 2820.
 83. M. I. Bruce, M. Z. Iqbal, F. G. A. Stone, *Там же*, **1970**, 3204.
 84. M. I. Bruce, M. Z. Iqbal, F. G. A. Stone, *Chem. Commun.*, **1970**, 1325.
 85. M. I. Bruce, B. L. Goodall, M. Z. Iqbal, F. G. A. Stone, *Там же*, **1971**, 661.
 86. M. I. Bruce, B. L. Goodall, F. G. A. Stone, *Там же*, **1973**, 558.
 87. G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 139 (1970).
 88. M. Herberhold, K. Leonard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **15**, 230 (1976).
 89. G. Huttner, H. G. Schmid, A. Frank, O. Orama, *Там же*, **15**, 234 (1976).
 90. P. S. Elmes, P. Leverett, B. O. West, *Chem. Commun.*, **1971**, 747.
 91. D. Bright, O. S. Mills, *Там же*, **1967**, 245.
 92. M. Kilner, C. Medcalf, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 1620.
 93. H. T. Dieck, I. W. Renk, H. P. Brehm, *Z. anorg. allgem. chem.*, **379**, 169 (1970).
 94. D. P. Madden, A. J. Carty, T. Birchall, *Inorg. Chem.*, **11**, 1453 (1972).
 95. A. J. Carty, D. P. Madden, M. Mathew, G. J. Palenik, T. Birchall, *Chem. Commun.*, **1970**, 1664.
 96. R. A. Smith, D. P. Madden, A. J. Carty, G. J. Palenik, *Там же*, **1971**, 427.
 97. A. J. Carty, R. F. Hobson, H. A. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6835 (1973).
 98. A. J. Carty, G. Kan, D. P. Madden, V. Snieckus, M. Stanton, T. Birchall, *J. Organomet. Chem.*, **32**, 241 (1971).
 99. J. Streith, J. M. Cassal, *Bull. soc. chim. France*, **1969**, 2175.
 100. Л. В. Рыбин, А. В. Арутюнян, П. В. Петровский, М. И. Рыбинская, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 190.
 101. Л. Г. Кузьмина, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, А. В. Арутюнян, Л. В. Рыбин, М. И. Рыбинская, *Ж. струк. химии*, **12**, 875 (1971).
 102. M. Kooti, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.*, **76**, C29 (1974).
 103. M. Kooti, J. F. Nixon, *Там же*, **105**, 217 (1976).
 104. H. Alper, *Там же*, **50**, 209 (1973).
 105. А. Н. Несмиянов, В. Н. Бабин, Н. С. Кочеткова, *ДАН СССР*, **200**, 601 (1971).
 106. А. Н. Несмиянов, В. Н. Бабин, Н. С. Кочеткова, Ю. С. Некрасов, Ю. А. Белоусов, С. Ю. Сильвестрова, *Там же*, **218**, 1368 (1974).
 107. R. B. King, A. Bond, *J. Organomet. Chem.*, **46**, C53 (1972).
 108. N. J. Bremer, A. B. Cutcliffe, M. F. Farona, *J. Chem. Soc., A*, **1971**, 3264.
 109. W. Hieber, A. Zeidler, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **329**, 92 (1964).
 110. P. C. Ellgen, S. L. McMullin, *Inorg. Chem.*, **12**, 2004 (1973).
 111. A. Albini, H. Kisch, *J. Organomet. Chem.*, **101**, 231 (1975).
 112. C. Kruger, H. Kisch, *Chem. Commun.*, **1975**, 65.
 113. H. A. Patel, A. J. Carty, M. Mathew, G. J. Palenik, *Там же*, **1972**, 810.
 114. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advances in Inorganic Chemistry*, Intersci., N. Y., 1966, p. 106.
 115. L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960, p. 221.
 116. H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, **63**, 399 (1973).
 117. E. W. Abel, F. G. A. Stone, *Quart. Rev.*, **23**, 325 (1969).
 118. A. N. Nesmeyanov, M. I. Rybinskaya, L. V. Rybin, V. S. Kaganovich, *J. Organomet. Chem.*, **57**, 1 (1973).
 119. M. I. Bruce, *Organomet. Chem. Rev.*, **B6**, 937 (1970); **B9**, 53 (1972).
 120. R. E. Dessa, L. Wieczorek, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4963 (1969).
 121. R. G. Little, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.*, **11**, 1392 (1972).
 122. J. Piron, P. Piret, M. Van Meersche, *Bull. soc. chim., Belges*, **76**, 505 (1967).
 123. А. Н. Несмиянов, Л. В. Рыбин, М. И. Рыбинская, А. В. Арутюнян, Н. Т. Губенко, П. В. Петровский, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1971**, 1574.