

УДК 546.719

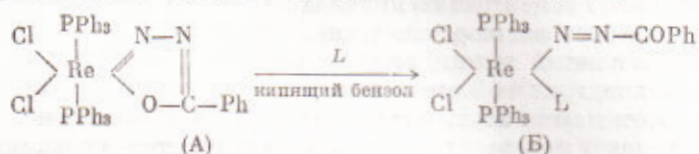
ХИМИЯ

Дж. ЧАТТ, Дж. ДИЛВОРС, Г. ЛИ, Н. А. ЗАХАРОВА

НЕКОТОРЫЕ БЕНЗОИЛИЗОКОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЦИАНИДЫ И ТРЕТИЧНЫЕ ФОСФИНЫ *

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 6 IV 1971)

Бензоилизокомплексы рения (III), содержащие в качестве лигандов (L) органические цианиды, были получены ⁽¹⁾ из [N-бензоилгидразидо-(3-)-O, N']-дихлорбис-(трифенилфосфин)-рения (V) (A) реакцией:



Полученные комплексы (см. табл. 1) устойчивы на воздухе, неэлектролиты в нитробензоле, мономеры в растворах хлороформа. Комплекс I довольно лабилен и при 100° в вакууме отщепляет L, превращаясь в A. Некоторые из указанных в табл. 1 комплексов превращаются в A либо при нагревании выше 130°, либо в кипящем бензоле.

В и.-к. спектрах соединений I, II не удалось обнаружить частот колебания координированной нитрильной группы. В и.-к. спектрах [ReCl₂(CH₃CN)(PPh₃)₂] ⁽²⁾ такая частота также отсутствует; однако рентгеноструктурные данные свидетельствуют о том, что координация метилцианида в этом комплексе осуществляется через азот ⁽³⁾. Причины такого аномального поведения неясны. Следует заметить между тем, что в и.-к. спектрах комплексных соединений осмия и вольфрама ^(4, 5) с органическими цианидами частоты колебаний координированной нитрильной группы также отсутствуют.

Новые бензоилазокомплексы диамагнитны в растворе, тогда как высокосимметричные комплексы рения III обычно проявляют температурно-независимый парамагнетизм ⁽⁶⁾.

Комплекс IV мономерен и, вероятно, рений в этом соединении имеет координационное число 7, поскольку адипонитрил в этом комплексе координирован через обе цианидные группы (в его и.-к. спектре не было найдено частот колебания свободной CN-группы), в то время как в соединении с орто-дицианобензолом хелатирования не наблюдается (в и.-к. спектре сохраняется частота 2220 см⁻¹ одной некоординированной CN-группы лиганда).

Сделать заключение о характере связи циклоолефинов с рением исходя только из анализа и.-к. спектров полученных комплексных соединений, не представляется возможным. Однако и.-к. спектр комплекса с тетрацианоэтиленом позволяет предположить образование связи через азот CN-группы, так как в случае образования симметричной связи металл — двойная связь олефинов: в и.-к. спектре наблюдается только одна частота колебаний всех четырех цианидных групп.

* Работа выполнена в Институте фиксации азота, Сассекский университет, Брайтон, Англия.

Бензонлазокомплексы Re (III) типа $[\text{ReCl}_2(\text{N}_2\text{COPh})_2\text{L}(\text{PPh}_3)_2]$

Соединение	L	Цвет	Найдено, %			Вычислено, %			$\nu(\text{N}=\text{N})$, cm^{-1}	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})^a$, cm^{-1}	Температура разложения, °C	Молекулярный вес ^б
			C	H	N	C	H	N				
I	CH_3CN	Белый	59,9	4,4	4,4	56,5	4,0	4,4	1510	Не набл.	135—140 ^а	1030 (956)
II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	Красно-коричневый	58,8	4,4	4,4	58,9	4,0	4,4	1530	»	163—170 ^а	1020 (1117)
III	$1\text{-C}_6\text{H}_4\text{CN}$	»	59,6	3,9	3,9	60,4	3,9	3,9	1541	2230 сл.	209—214	—
VI	$\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	Оранжевый	57,2	4,5	5,3	57,5	4,2	5,5	1525	Не набл.	175	1045 (1023)
V	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$	Красный	58,7	3,9	5,3	58,7	3,8	5,4	1560 ^г	2245	125—130 ^а	1043 (1100)
VI	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	Коричневый	57,7	4,2	4,4	57,1	4,0	4,3	1530	2230	125—130	860 (968)
VII	транс-Ph $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \text{Ph} \\ \text{CN} \end{array}$	Красный	62,8	4,3	3,7	62,1	4,1	3,8	1510	2190	130—137	950 (1120)
VIII	транс- $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{HC}=\text{C} \\ \diagdown \text{H} \\ \text{CN} \end{array}$ — $\begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$	»	56,6	4,0	5,7	56,8	3,8	5,6	1510	2180	158—162	975 (993)
IX	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$ — $\begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$	Пурпурный	56,4	3,8	8,3	56,4	3,4	8,1	1510	2108, 2460, 2210	152—155	1150 (995)

^а И-к. спектры сняты на и-к. спектрометре фирмы «Ulsat». ^б Расчетные значения молекулярных весов даны в скобках, молекулярные веса определены осмометрическим методом. ^г При разложении образуется соединение «А» (см. текст).

Что касается комплекса с 1-циан, 1,2-фенилэтиленом, то в этом случае в соответствии с и.-к. спектром этого соединения, вероятно, следует иметь в виду образование π -комплекса, поскольку частота колебания CN-группы в комплексе VII остается неизменной. В соответствии с рентгеноэлектронными спектрами этого соединения образования σ -связей рения с олефинами не происходит. В литературе ⁽⁸⁾ известно только одно соединение с этим лигандом, анализ свойств и и.-к. спектров которого приводит авторов к заключению об образовании π -связи между молибденом и двойными связями двух молекул олефина. В случае же координации этого лиганда через азот нитрильной группы, как это имеет место в синтезированном нами $\text{PdCl}_2(\text{C}_2\text{HPh}_2\text{CN})_2$, частота колебания координированного лиганда повысилась на 55 см^{-1} . Однако окончательное заключение о характере связи между цианэтиленами и рением может быть сделано только после дополнительных исследований.

Синтез комплексов $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh}) \cdot \text{L}$. Зеленый [N-бензонитридо (3-)-O, N']-дихлоробис-(трифенилфосфин) рений (V) (1 г) и цианолиганд (3 эквивалента) нагревают в кипящем бензоле (40 мл) в течение 20 мин. Образуется оранжево-красный раствор, который упаривается под вакуумом (30 мм рт. ст.) до 10 мл, и комплекс высаливают гексаном (40 мл). Комплекс перекристаллизовывается из смеси дихлорметана с этанолом (см. табл. 1).

Синтез комплекса $\text{PdCl}_2(\text{C}_2\text{HPh}_2\text{CN})_2$. В бензольный раствор бензонитрильного комплекса хлористого палладия (0,1 г в 50 мл) вводится лиганд (4 эквивалента), через 12 час. из раствора выпадает светло-желтый осадок. Выход 95%. Элементарный анализ подтвердил брутто-формулу $\text{PdCl}_2(\text{C}_2\text{HPh}_2\text{CN})_2$.

Институт фиксации азота, Сассекский университет,
Брайтон, Англия

Поступило
26 III 1971

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, *Progress in Coordin. Chemistry*, Amsterdam, 1968, p. 246. ² G. Rouschias, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 992. ³ M. G. B. Drew, D. G. Tisley, R. A. Walton, *Chem. Commun.*, № 10, 600 (1970). ⁴ Y. R. Dilworth, *Dr. Phil. Theses*, University of Sussex, 1970. ⁵ R. L. Richards, *M. Phil. Thesis*, Univ. of Sussex, 1969. ⁶ J. Chatt, G. J. Leigh, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 1674. ⁷ M. F. Rettig, R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, 8, 2685 (1969). ⁸ G. N. Schrauzer, S. Eicher, *Chem. and Ind.*, 1961, 1270.