

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. М. КАЧАПИНА, Ю. Г. БОРОДЬКО, А. В. САЖНИКОВА,
И. Н. ИВЛЕВА, Ю. М. ШУЛЬГА, М. О. БРОЙТМАН

**КОМПЛЕКСА [(ИЗО-С₃H₇) (PPh₃)₂FeN₂FeH(PPh₃)₂(ИЗО-С₃H₇)](Et₂O)_x
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 21 IV 1972)

Недавно было сообщено о выделении промежуточного биядерного комплекса молекулярного азота $[(R)(PPh_3)_2FeN_2FeH(PPh_3)_2(R)] \cdot (Et_2O)_x$ (I) в азотфиксирующей системе $\{FeCl_3 + \text{ИЗО-С}_3\text{H}_7\text{MgCl} + PPh_3 + N_2\}$ (¹). Координированный в комплексе молекулярный азот в присутствии HCl и HBr частично восстанавливается до гидразина.

С целью выяснения строения промежуточного комплекса I и электронной структуры связи азот — азот нами были изучены спектры комбинационного рассеяния и-к. поглощения, а также магнитные свойства этого комплекса.

Методика эксперимента. И-к. спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Perkin — Elmer 325, спектры к.р. — на спектрометре Coderg РНО. Оценка интегральных интенсивностей колебаний азот — азот $I(NN)$ проводилась методом внутреннего стандарта. За условную единицу интенсивности линии в спектре к.р. принята интегральная интенсивность линии циклогексана с частотой 802 см⁻¹.

Магнитные измерения производились методом Фарадея. Магнитный момент рассчитывался с учетом диамагнитных поправок Паскаля.

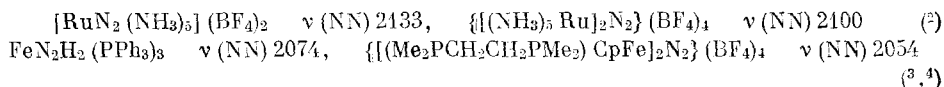
Экспериментальные результаты и обсуждение. В и-к. спектре поглощения комплекса наблюдается ряд интенсивных полос, которые можно отнести к колебаниям координированных молекул PPh₃ (700, 723, 757, 793, 823, 856, 873, 905, 958, 972, 1030, 1043, 1073, 1273, 1307, 1323, 1342, 1376, 1532, 1552, 1614, 1642) диэтилового эфира и изопропильного радикала (890, 922, 1073, 1122, 1156, 1210, 1256) и координированной молекулы N₂ $\nu(NN)$ 1761 см⁻¹. При замене в комплексе N₂¹⁴ на N₂¹⁵ эта полоса смещается к 1705 см⁻¹. При разложении комплекса она исчезает. В спектре к.р. раствора комплекса в эфире в области 1500—2200 см⁻¹ наблюдается очень интенсивная линия с максимумом 1760 см⁻¹ (рис. 1).

Таблица 1

Частоты и интенсивности колебаний азот — азот комплексов N₂ с соединениями железа

Комплекс	И-к. спектр		Спектр к.р.		Источник
	$\nu(NN)$, см ⁻¹	$I(NN)$, 10 ⁴ л·моль ⁻¹ · ·см ⁻²	$\nu(NN)$, см ⁻¹	$I(NN)$, у. ед.	
FeN ₂ H ₂ (PPh ₃) ₃	2074	4,9	—	—	(⁴)
{[(PPh ₃ CH ₂ CH ₂ Ph ₂ P)CpFe] ₂ · ·N ₂ }(Et ₂ O) ₄	He ак- тивно	—	2054	О.с.	(⁵)
[(R)(PPh ₃) ₂ FeN ₂ FeH(PPh ₃) ₂ · ·(R)](Et ₂ O) _x	1761	0,3	1760	>100	

Обращает на себя внимание сравнительно низкое значение частоты $\nu(\text{NN})$ в $[(\text{R})(\text{PPh}_3)_2\text{FeN}_2\text{FeH}(\text{PPh}_3)_2(\text{R})](\text{Et}_2\text{O})_x$. Обычно переход от моноядерного комплекса с молекулярным азотом к биядерному, когда оба металла одинаковы и находятся в одинаковом окислительном состоянии, приводит к смещению $\nu(\text{NN})$ в низкочастотную область на 20–30 см^{-1} :



В биядерных азотных комплексах с различными металлами, например, типа $(\text{PMe}_2\text{Ph})_4\text{ClReN}_2 \cdot \text{MX}_n$ ⁽⁵⁾ понижение частоты $\nu(\text{NN})$ по сравнению с $\text{ReN}_2\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ велико (до 100–400 см^{-1}).

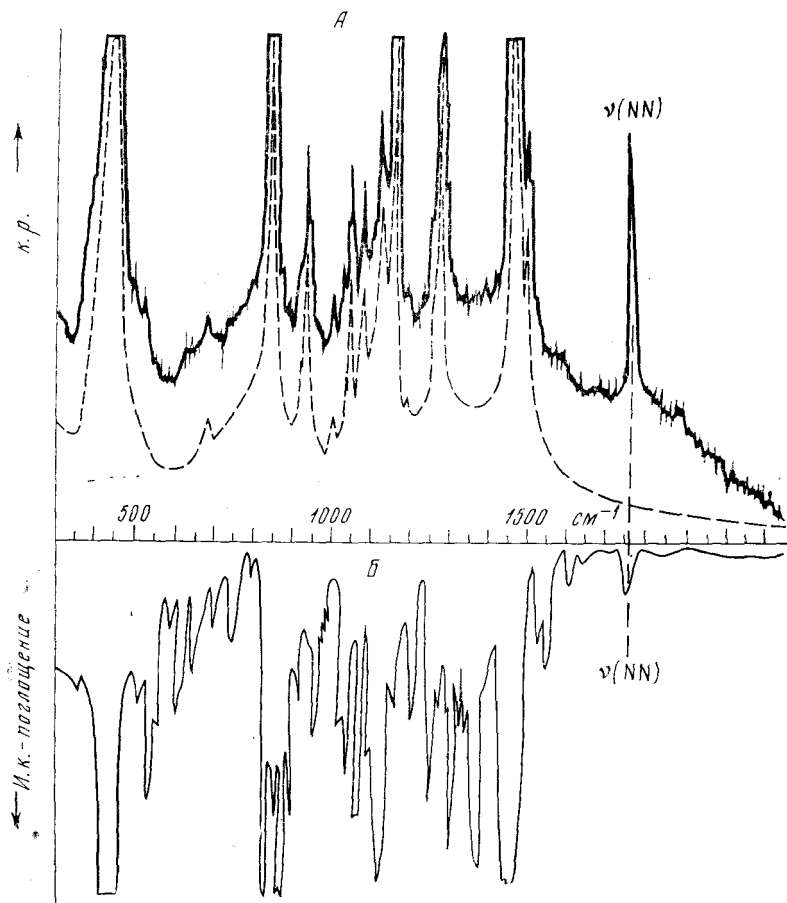


Рис. 1. Спектры к.р. комплекса $[(\text{изо-С}_3\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2\text{Fe}_2\text{FeH}(\text{PPh}_3)_2 \cdot (\text{изо-С}_3\text{H}_7)](\text{Et}_2\text{O})_x$ в растворе Et_2O при 203°K (А) и и.к. спектры твердого комплекса при 281°K. Пунктиром показан спектр к.р. Et_2O в тех же условиях

Интегральная интенсивность полосы и.к. поглощения колебания азот — азот в комплексе I по порядку величины существенно меньше величин, характерных для моноядерных стабильных комплексов $(2-9) \cdot 10^4$ л/моль $\cdot\text{см}^{-1}$ ⁽⁶⁾; интегральная интенсивность линии азот — азот в спектре к.р. очень велика (табл. 1). Это показывает, что комплекс I имеет биядерный фрагмент, в котором молекула азота служит мостиком между двумя атомами железа. Большая величина интегральной интенсивности

линии к.р. колебания азот — азот в комплексе позволяет предположить, что электронная плотность на координированной молекуле азота в I повышена по сравнению со стабильными биядерными комплексами.

Измерение магнитной восприимчивости комплекса I показывает, что он парамагнитен. Значение эффективного магнитного момента при комнатной температуре равно 3,3 мб в расчете на один атом железа. Такое значение $\mu_{\text{эфф}}$ несколько превышает чисто спиновое значение для 2 неспаренных электронов. Это может быть обусловлено разновалентностью атомов железа в комплексе, например, азот — мостик между $\text{Fe}^{\text{II}}(d^6)$ и $\text{Fe}^{\text{III}}(d^5)$.

При понижении температуры эффективный магнитный момент уменьшается (рис. 2), что, вероятно, связано с наличием внутримолекулярного обменного взаимодействия.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы: координированная в комплексе молекула азота является мостиком, соединяющим разновалентные атомы железа. Повышенная электронная плотность на молекуле азота в комплексе $[(R)(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{FeN}_2\text{FeH}(\text{PPh}_3)(R)] \cdot (\text{Et}_2\text{O})_x$ обеспечивает возможность дальнейшего восстановления молекулы азота.

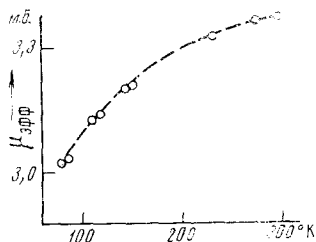


Рис. 2. Зависимость эффективного магнитного момента комплекса $[(\text{изо-С}_3\text{Н}_7)(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{FeN}_2\text{FeH}(\text{PPh}_3)_2 (\text{изо-С}_3\text{Н}_7)] \cdot (\text{Et}_2\text{O})_x$ от температуры

Институт химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
21 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Г. Бородько, М. О. Бройтман и др., Chem. Commun., № 19, 1485 (1971).
- ² J. Chatt, A. B. Nikolsky et al., Chem. Commun., № 4, 154 (1969).
- ³ Ю. Г. Бородько, М. О. Бройтман и др., ЖСХ, 12, 3, 545 (1971).
- ⁴ W. E. Silvertorn, Chem. Commun., № 20, 1340 (1971).
- ⁵ J. Chatt, J. R. Dilworth et al., Chem. Commun., № 15, 955 (1970).
- ⁶ Ю. Г. Бородько, А. Е. Шиллов, Усп. хим., 38, 5, 761 (1969).