

Р. ХОФФМАНН, Д. Л. ТОРН, А. Е. ШИЛОВ

О СТРУКТУРЕ КОМПЛЕКСА С МОЛЕКУЛЯРНЫМ АЗОТОМ
(Cr₂TiR)₂N₂

Биядерные комплексы общей формулы (Cr₂TiR)₂N₂ (Cr = *п*-C₅H₅) были первыми наблюдавшимися промежуточными комплексами молекулярного азота, в которых молекула N₂ оказалась способной к дальнейшим реакциям [1—3]. Они образуются при взаимодействии Cr₂TiCl₂ или Cr₂TiCl с RМgX в растворе в атмосфере азота и наблюдаются обычно при низкой температуре. Так, если провести реакцию *изо*-C₃H₇MgCl с Cr₂TiCl₂ при —60°, а затем понизить температуру до —100°, то в присутствии N₂ появляется интенсивное синее окрашивание, исчезающее при нагревании или откачивании N₂. Окрашивание связано с комплексом [Cr₂Ti(*изо*-C₃H₇)₂N₂], который находится в равновесии с *изо*-пропильными производными Ti(III): Cr₂Ti(*изо*-C₃H₇). Комплекс можно выделить из раствора [3]. При его разложении под действием HCl количественно выделяется молекулярный азот. При стоянии комплекса в растворе с избытком *изо*-C₃H₇MgCl при —60° образуется новый комплекс (Cr₂Ti)₂N₂MgCl, который является производным гидразина и выделяет N₂H₄ при разложении HCl [4].

В [5] показано, что аналогичный *изо*-пропильному по составу, но более стабильный комплекс образуется при взаимодействии азота с фенильными производными Ti(III): Cr₂TiC₆H₅ и в дальнейшем был выделен целый ряд комплексов (Cr₂TiAr)₂N₂ [6]. Заметные различия в стабильности комплексов с различными алкильными и арильными группами определяются, по-видимому, скорее стерическими, чем электронными факторами. Так, при увеличении объема заместителя стабильность к распаду вначале возрастает (возможно, из-за того, что в мономерном Cr₂TiR четвертое координационное место занято молекулой растворителя, более объемистой, чем молекулярный азот), а затем падает (например, при введении орто-заместителей в бензольное кольцо), очевидно, из-за того, что и для азота в этом случае создаются стерические трудности.

Комплексы диамагнитны. Они характеризуются интенсивным поглощением в области 600 нм ($\epsilon \approx 10^4$). В ИК спектрах комплексов отсутствует полоса поглощения, соответствующая колебанию NN, что свидетельствует о симметричной структуре. Однако истинная структура комплексов этого типа пока остается неизвестной.

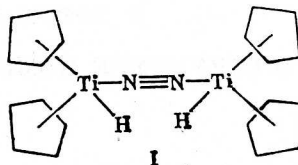
По аналогии можно предположить, что фрагмент Ti—N≡N—Ti линеен, что соответствует структуре большинства биядерных дигапто-N₂ комплексов, в которых эта структура экспериментально определялась.

Наиболее близким являются комплексы Ti(II) и Zr(II) с метилированными Cr группами [(CH₃)₅C₂Ti]₂N₂ и [(CH₃)₅—C]₂MN₂ (M = Ti, Zr), синтезированные в [8], авторам [8] удалось определить структуру комплексов с помощью рентгеноструктурного анализа. Как мостиковая, так и

концевые молекулы азота в комплексах образуют линейные конфигурации $M-N \equiv N$ и $M-N \equiv N-M$ [7, 8].

Рассмотрение относительного расположения молекулярных орбиталей биядерных комплексов проведено в работах [9—11].

В настоящей работе предпринята попытка теоретического расчета структуры комплекса $(Cr_2TiR)_2N_2$, причем для упрощения выбран случай с $R=H$. Для расчета использовался расширенный метод Хюккеля [12, 13]. Параметры были взяты из предыдущего исследования бис-циклопентадиенил ML_n комплексов [14]. Схематически молекула представлена структурой 1:



Предполагается, что фрагмент $Ti-N \equiv N-Ti$ линейен, причем геометрические параметры взяты из данных для вышеупомянутых титановых комплексов, структура которых определена в [8]. Углы вокруг Ti и геометрия циклопентадиенильных колец были взяты из структуры комплекса $(Cr_2(Me)ZrN)_2N_2$. Расстояния $Ti-N$ и $N-N$ были положены равными 2,016 и 1,16 Å соответственно, при этом оба значения взяты из данных о структуре $(Cr_2MeTi)_2N_2$. На рис. 1 приведены результаты расчета, в которых варьировался торсионный угол $H-TiN_2Ti-N$. Вверху приведены индивидуальные уровни энергии, внизу общие энергии для низкоспиновых и высокоспиновых конфигураций.

Можно сделать следующие выводы.

1. Существует значительное расщепление уровней порядка 1,4 эв между высшей заполненной МО (b_2 или a_g) и низшей свободной МО (a_1 или b_u), когда торсионные углы равны 0 или 180° , т. е. в случае цисоидной и трансидной конформаций. Расщепление этой величины должно обеспечить синглетное состояние молекулы в соответствии с экспериментом.

2. Причина этого большого расщепления может быть определена как «спаривание через связь» [15], дифференциальное взаимодействие с π - и π^* -орбиталями мостикового азота. Рассматриваемая молекула имеет локальную координацию Cr_2TiL_2 на каждом металлическом центре. Для конфигурации $d^1 Ti(III)$ неспаренный электрон должен, очевидно, занять хорошо определенную орбиталь $1a_1$ [14, 16]. На рис. 2 показано взаимодействие симметричной и антисимметричной комбинации двух таких орбиталей с π - и π^* -орбиталями мостикового N_2 . Прямое взаимодействие уровней $1a_1$ незначительно, но они превосходно расщепляются при их селективном взаимодействии с N_2 π и π^* .

Это взаимодействие осуществляется только для торсионных углов 0 и 180° . При 90° каждая $1a_1$ орбиталь взаимодействует с ее собственной парой орбиталей N_2 π и π^* и расщепления не происходит.

3. Следствием рассмотренного взаимодействия (рис. 2) можно считать то, что нижний занятый двумя электронами уровень молекулы при 0 и 180° имеет различную симметрию по отношению к оси C_2 .

Другими словами, взаимный переход низкоспиновых цисоидной и трансидной конфигураций включает пересечение уровней (рис. 1). Эта реакция запрещена по симметрии [17]. Поэтому для такого перехода нужно ожидать заметного энергетического барьера, даже в том случае, когда электронное взаимодействие позволяет коррелировать основным состоя-

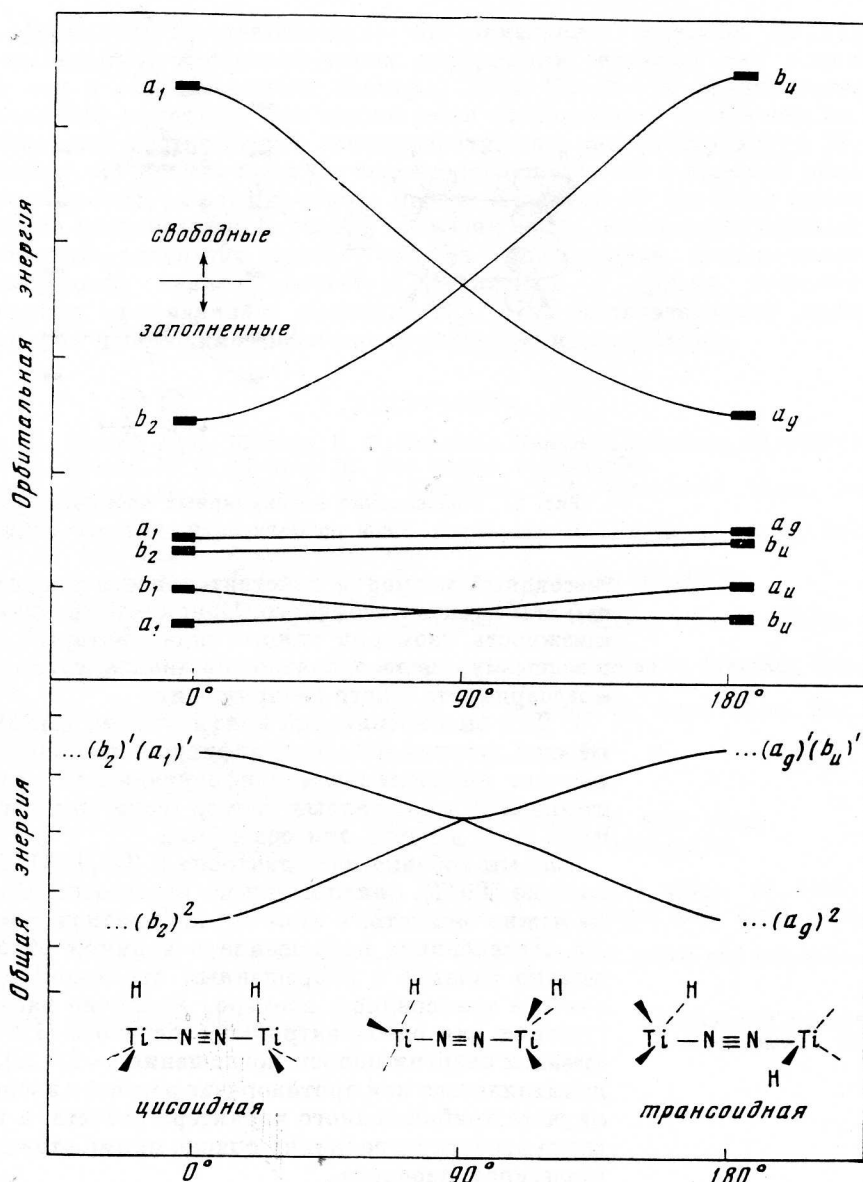


Рис. 1. Изменение общей и орбитальной энергии в зависимости от торсионного угла между связями Ti—H комплекса $(Cp_2TiH)_2N_2$

ниям; рассчитанное значение энергии активации взаимного перехода структур составляет ~ 19 ккал/моль (рис. 1, внизу). Таким образом, можно ожидать существования двух изомеров.

В соответствии с расчетом трансoidный изомер более стабилен, чем цисoidный на 1,2 ккал/моль. Эта величина невелика и ее нельзя считать надежной, тем более, что для наблюдаемых экспериментально комплексов, где с атомом титана связаны алкильные и арильные группы, в частности, из-за стерических эффектов, эта разница в уровнях может быть значительно большей. Отсутствие ν_{N_2} в ИК спектрах может означать, что

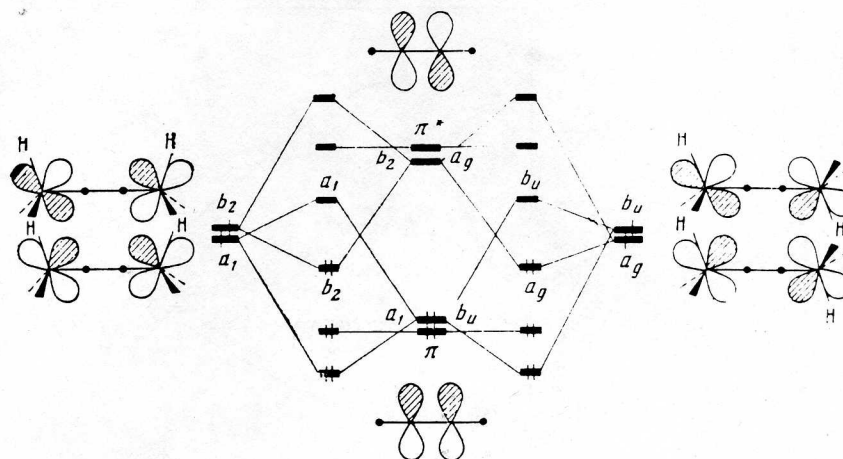


Рис. 2. Расщепление молекулярных орбиталей для цисоидной и трансоидной конфигураций комплекса $(Cr_2TiH)_2N_2$

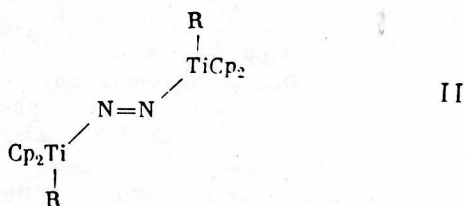
трансоидный изомер в действительности значительно более (чем на 1,2 ккал) стабильнее цисоидного. Однако этот результат расчета указывает на возможность изомерии такого типа, который раньше не ожидался, и, по-видимому, целесообразно поставить специальное исследование для экспериментального обнаружения.

4. Для высокоспиновой конфигурации $(a')(b)'$ более выгоден торсионный угол, равный 90° . Эта конфигурация является возбужденным состоянием для низкоспиновой конфигурации и поэтому можно ожидать, что цисоидный и трансоидный изомер (если они оба существуют) будут переходить друг в друга при освещении.

Если мы добавим два электрона к $(Cr_2TiR)_2N_2$, мы получим биядерный комплекс $Ti(II)$, аналогичный известным $(Cr_2TiN_2)_2N_2$ и $(Cr_2ZrN)_2N_2$. Как можно ожидать, в этом случае предпочтителен торсионный угол 90° .

5. Интенсивное поглощение в видимой области при $\lambda \approx 600$ нм несомненно связано с разрешенным переходом $b_2 \rightarrow a_1$ в цисоидном или $a_g \rightarrow b_u$ в трансоидном изомере. Различие расчетной величины разницы в уровнях для одноэлектронного переноса (1,4 эв) с экспериментальным значением энергии полосы поглощения ($\sim 2,1$ эв), по-видимому, не должно рассматриваться как противоречие расчета с экспериментальными данными при учете приближенного характера расчета, а также и потому, что полученную расчетную величину опасно прямо отождествлять с энергией фотохимического перехода.

Другим возможным путем стабилизации структуры комплекса было бы уменьшение угла $Ti-N-N$ по сравнению с 180° с образованием «азоструктуры» II



что тоже могло бы объяснить диамагнетизм биядерного комплекса, так

как формально соответствовало бы окислению металла до Ti(IV). Мы исследовали несколько таких деформаций, начиная как с цисоидного, так и с трансидного изомера. Угол Ti—N—N предпочтительно сохраняется линейным или отклоняется от линейного менее чем на 10°. В общем это соответствует эксперименту, так как азоструктура II, по-видимому, не должна была бы сильно поглощать свет в видимой области. Однако процедура расширенного метода Хюккеля не является надежной в смысле предсказания барьеров инверсии азота, поэтому полученный теоретический результат нельзя считать однозначным доказательством. По-видимому, нельзя полностью исключить и другие возможности (например, π -связанная молекула N₂). Для окончательного вывода о структуре необходимо рентгеноструктурное исследование.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Шилов, А. К. Шилова, Е. Ф. Квашина. Кинетика и катализ, 10, 1402 (1969).
2. А. Е. Шилов, А. К. Шилова. Ж. физ. химии, 44, 28 (1970).
3. А. Е. Shilov, A. K. Shilova, E. F. Kvashina, T. A. Vorontsova. Chem. Comm., 1590 (1971)
4. Yu. G. Borod'ko, I. N. Ivleva, L. N. Kachapina, S. I. Salienko, A. K. Shilova, A. E. Shilov. Chem. Comm., 169 (1973)
5. J. H. Teuben, H. J. de Lief Meijer. Rec. trav. chim., 90, 360 (1971).
6. J. H. Teuben. J. Organomet. Chem., 57, 159 (1973).
7. J. M. Manriquez, R. D. Sanner, R. E. Marsh, J. E. Bercaw. J. Amer. Chem. Soc., 98, 3042, (1976).
8. J. E. Bercaw. Proceedings of II International Symposium on N₂ Fixation, Salamanca, 1976.
9. I. M. Treifel, M. T. Flood, R. E. Marsh, H. B. Gray. J. Amer. Chem. Soc., 91, 6512 (1969).
10. J. Chatt, G. L. Leigh. Chem. Soc. Rev., 1, 121 (1972).
11. Tang Au-Chin. Scientia Sinica, 17, 193 (1974).
12. R. Hoffmann. J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963).
13. R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid*, 36, 2179 (1962); 37, 2872 (1962).
14. J. W. Lauher, R. Hoffmann. J. Amer. Chem. Soc., 98, 1729 (1976).
15. R. Hoffmann. Accounts Chem. Res., 4, 1 (1971).
16. J. L. Petersen, L. F. Dahl. J. Amer. Chem. Soc., 96, 2248 (1974); 97, 6416, 6422 (1975); J. L. Petersen, D. L. Lichtenberger, R. F. Fenske, L. F. Dahl, *ibid*, 97, 6433 (1975).
17. R. B. Woodward, R. Hoffmann. Angew. Chem., 81, 797 (1969) and references therein.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24 декабря 1976 г.