



## KEÇİD METALLARIN ALKİLTSIKLOPENTADIENİL KARBONİL DİMER KOMPLEKSLƏRİNİN TƏDQIQI. I. BİS-[TSİKLOPENTADIENİLTRİKARBONİL MOLİBDEN(I)] KOMPLEKSİN ÜÇLÜ-BUTİL TÖRƏMƏSİNİN SİNTEZİ VƏ KRİSTAL QURULUŞU

Nigar Ziya qızı İbrahimova , Gülanə Natiq qızı Şükürlü ,

Nərmin Müzəffər qızı Əliyeva 

Akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

E-mail: nigar-ibrahimova93@mail.ru

*Molibdenin [(üçlü-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> tərkibli üçlü-butilsiklopentadieniltri karbonil dimer kompleksi ilk dəfə olaraq sintez edilmiş, onun parçalanma ilə müəyyən olunan ərimə prosesi ərimə temperaturu ilə xarakterizə olunmuş, infraqırmızı (İQ) və proton maqnit rezonans (<sup>1</sup>H NMR) spektrləri çəkilməmişdir. Dimer kompleksin monokristal yetişdirilmiş və onun kristal quruluşu rentgenquruluş analiz üsulu ilə müəyyən edilmişdir. Əldə olunmuş quruluş parametrləri (bucaqlar və rabitə uzunluqları) əvəz olunmamış [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> dimer kompleksin müvafiq parametrləri ilə müqayisəli şəkildə təhlil olunaraq [(üçlü-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> kompleksində üçlü-butil qrupla karbonil liqandları arasındakı sterik qarşılıqlı təsirin mövcudluğu və onun kompleksin termiki davamlılığına təsiri sübut edilmişdir. Hər iki kompleksdə C≡O rabitənin valent rəqslərinin tezliyinin araşdırılması yuxarıda göstərilən nəticəni birmənalı şəkildə təsdiqləməyə imkan vermişdir. Əldə edilmiş nəticələr əsasında [(üçlü-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> tərkibli dimer kompleksin karbon nanoboruların sintezində prekursor kimi tədqiqinin məqsədəuyğun olduğu göstərilmişdir.*

**Açar sözlər:** Tsiklopentadienil liqandı, termiki davamlılıq, kristal quruluş, kimyəvi rabitənin valent rəqsi tezliyi.

doi.org/10.59849/2409-4838.2023.4.14

### GİRİŞ

Keçid metalların alkilsiklopentadienilkarbonil dimer kompleksləri üzvi birləşmələrin termiki pirolizi ilə karbon nanoboruların (KN) sintezində prekursor kimi geniş tətbiq və tədqiq olunur [1-2]. Bu tip komplekslərə maraq həmçinin metal-tsiklopentadienil halqası və metal-karbonil qrupları arasındakı kimyəvi rabitənin xüsusiyyətlərinin və molekul daxili sterik qarşılıqlı təsirin araşdırılması ilə də əlaqədardır [3-4].

KN-ın maddənin buxarının termiki parçalanması yolu ilə alınmasını nəzərə alaraq bu tədqiqatda nisbətən asan parçalanan kompleksin sintezini və tədqiqini həyata keçirmişik. Bu məqsədlə biz tərkibində iki molibden atomu və altı karbonil qrupu, həmçinin tsiklopentadienil halqasında böyük həcmli üçlü-butil qrupu olan dimer kompleksin alınmasını və tədqiqini məqsədəuyğun hesab etmişik. Çünki molekulda zəif birqat Mo–Mo rabitəsinin və böyük həcmə malik üçlü-butilsiklopentadienil liqandının olması, həmçinin parçalanma zamanı çox sayda qazvari CO molekullarının əmələgəlməsi KN-ın alınmasında üçlü-butilsiklopentadieniltri karbonil dimer kompleksinin prekursor funksiyalarını yerinə yetirməsinə şərait yaratmalıdır.

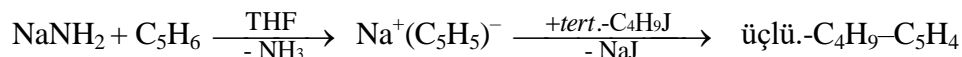
Bis-[üçlü-butilsiklopentadieniltri karbonil molibden(I)] kompleksinin alınması, İQ- (CO diapazonu), <sup>1</sup>H NMR-spektroskopiyaya və rentgenquruluş analiz üsulları ilə tədqiqinin nəticələri ilə tanış olaq.

### MATERIAL VƏ METODLAR

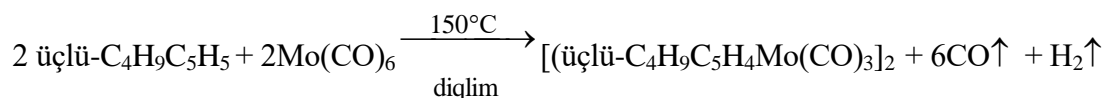
Müzakirə olunan işdə tədqiqat obyektini kimi molibdenin üçlü-butilsiklopentadieniltri karbonil dimer kompleksi sintez edilmiş və fiziki-kimyəvi üsullarla öyrənilmişdir. Tədqiqat metodlarından infraqırmızı və proton maqnit-rezonans spektroskopiyadan (İQ, <sup>1</sup>H NMR), rentgen-quruluş analiz üsulundan, həmçinin maddənin qızdırıldıqda ilkin parçalanma temperaturunun təyinindən istifadə olunmuşdur.



Molibdenin üçlü-butilsiklopentadieniltrikarbonil dimer kompleksinin sintezi iki mərhələdə aparılmışdır. Birinci mərhələdə tsiklopentadienə natrium-amidlə təsir edərək natrium-tsiklopentadienid alınmış və sonra natrium-tsiklopentadienid üçlü-butilyodidlə işlənərək üçlü-butilsiklopentadienə çevrilmişdir [5]:



İkinci mərhələdə üçlü-butilsiklopentadien liqandının molibden heksakarbonillə  $[(\text{Mo}(\text{CO})_6)]$  qarşılıqlı təsirindən [6] son məhsul – bis- $[(\text{üçlü-C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_3)_2]$  kompleksi alınmışdır:



Reaksiya qarışığı təmizləndikdən sonra 85% çıxımla bis-(üçlü-butilsiklopentadieniltrikarbonil molibden(I)-in tünd qırmızı kristalları alınmışdır.

Alınmış kompleks ərimə temperaturu (ərimə prosesi şiddətli parçalanma ilə müşahidə olunur), İQ- və  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopiyaya üsulları ilə xarakterizə olunmuşdur. Bu məlumatlar cədvəl 1-də verilmişdir.

**Cədvəl 1.**

$[(\text{üçlü-C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_3)_2]$  kompleksinin ərimə temperaturu ( $t_{\text{ər.}}$ ), həmçinin onun İQ- və  $^1\text{H}$  NMR-spektrlərindən əldə olunmuş parametrlər ( $\nu$ ,  $\delta$ ) (müqayisə üçün  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  kompleksinə dair müvafiq parametrlər də verilmişdir)

Birləşmə	Ərimə temperaturu (°C)	CO qrupunun valent rəqslərinin tezliyi ( $\nu$ ) ( $\text{sm}^{-1}$ )	Kimyəvi sürüşmənin ( $\delta$ ) qiymətləri (m.h.)		
			$\delta\text{H}(\text{Cp})$	$\delta\text{H}(\text{CH}_3)$	
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2^*$	222 (zəif parçalanma ilə)	1905, 1916, 1959	5.30		–
$[(\text{üçlü-C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_3)_2]$	111 (şiddətli parçalanma ilə)	1893, 1912, 1952	4.90	5.02	1.54

\* – bu kompleksə dair məlumatlar [7-8] istinadlarda verilmişdir  
İQ-spektr (toluolda) Nicolet IS10 cihazında çəkilmişdir.

$^1\text{H}$  NMR spektrlər Bruker-300 Mhs spektrometrində və deyterxloroformda ( $\text{CDCl}_3$ ) çəkilmişdir. Daxili etalon kimi tetrametilsilandan ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) istifadə edilmişdir.

Bis- $[(\text{üçlü-C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_3)_2]$  kompleksinin monokristalı dixlormetan məhlulunda  $-10^\circ\text{C}$ -də yetişdirilmişdir.

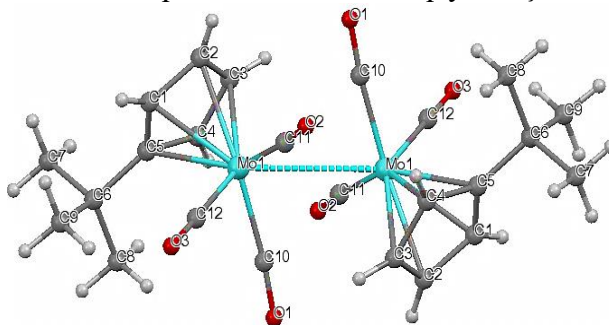
### NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Yuxarıda (cədvəl 1) verilən məlumatlardan aydın olur ki,  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3)_2]$  kompleksinin tsiklopentadienil halqasına bir ədəd üçlü-butil qrupu daxil etdikdə yeni alınmış  $[(\text{üçlü-butilC}_5\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_3)_2]$  kompleksinin parçalanması  $111^\circ\text{C}$ -də, onun ərimə prosesi zamanı baş verir. İlkin əvəzolunmamış  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3)_2]$  kompleksinin əriməsi və eyni zamanda zəif parçalanması isə daha yüksək temperaturda –  $222^\circ\text{C}$ -də baş verir [7]. Bizim fikrimizlə üçlü-butil kompleksinin parçalanma temperaturunun belə kəskin azalması kompleksdə böyük həcmli üçlü-butil qrupunun olması nəticəsində sterik gərginliyin artması ilə əlaqədardır. Bu hipotezin doğru olub-olmamasını aydınlaşdırmaq üçün  $[(\text{üçlü-butilC}_5\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_3)_2]$  kompleksinin monokristal rentgenquruluş üsulu ilə tədqiq edilmiş və əldə olunmuş nəticələr onun əvəzolunmamış  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  kompleksinin müvafiq parametrləri ilə müqayisə edilərək üçlü-butil törəməsinin asan termiki parçalanmasının səbəbi araşdırılmışdır. Bu araşdırmanın qısa icmalında aşağıda verilmişdir. Müzakirədə  $[(\text{üçlü-$



butil $C_5H_4Mo(CO)_3)_2$  ([üçlü- $C_4H_9C_5H_4Mo(CO)_3)_2$ ) kompleksi (1) işarəsi ilə, bu kompleksin əvəz olunmamış  $[C_5H_5Mo(CO)_3)_2$  tərkibli kompleksi isə (2) işarəsi ilə göstərilmişdir.

Kompleks (1)-in kristal quruluşu şəkil 1-də göstərilmişdir. Bu kompleksdə müşahidə olunan bəzi rabitə uzunluqları və valent bucaqları cədvəl 2-də müqayisəli şəkildə verilmişdir.



**Şəkil 1.** Bis-(üçlü-butiltsiklopentadieniltrikarbonil molibden(I)) molekulunun kristal quruluşu

Kompleks (1)-in şəkildə verilmiş quruluşu onun əvəz olunmamış  $[C_5H_5Mo(CO)_3)_2$  tərkibli (2) kompleksinin kristal quruluşu ilə oxşardır [8]. Belə ki, kompleks (1) kompleks (2)-i kimi *trans*-formada mövcuddur. Tsiklopentadienil halqası ilə Mo atomu arasındakı rabitə bir qədər asimmetrikdir, yəni tsiklopentadienil halqasının Mo–C12 rabitəsi tərəfə əyilməsi nəticəsində Mo–C3 və Mo–C4 rabitələri (2.381 və 2.360 Å) Mo–C1 (2.318 Å) və Mo–C5 (2.356 Å) rabitələrinə nəzərən uzundur. AMoMo' bucağının qiyməti (A – tsiklopentadienil halqasının mərkəzidir) hər iki kompleksdə təxminən eyni olsa da [(1)-də 117.5°, (2)-də isə 117.8°], üçlü-butil kompleksində bir qədər kiçikdir (cədvəl 2). (1) kompleksində Mo atomundan üçlü-butiltsiklopentadienil halqasının mərkəzinə qədər olan məsafə, yəni Mo–A məsafəsi (2.021 Å) (2) kompleksindəki Mo–A məsafəsindən (2.009 Å) bir qədər uzundur.

**Cədvəl 2.**

[(üçlü-butil $C_5H_4Mo(CO)_3)_2$  (1) və  $[C_5H_5Mo(CO)_3)_2$  (2) komplekslərində bəzi valent bucaqlarının və rabitə uzunluqlarının müqayisəsi (A – tsiklopentadienil halqasının mərkəzidir)

Valent bucaqlar (1) kompleksində	° ilə	Valent bucaqlar (2) kompleksində*	° ilə
AMoMo'	117.5	AMo1BMo1	117.8
AMoC10	127.0	AMo1BC8B	126.8
AMoC11	126.0	AMo1BC1B	127
AMoC12	116.0	AMo1BC7B	113.9
C12MoC10	79.6	C7BMo1BC8B	79.2
C12MoC11	76.0	C7BMo1BC1B	77.9
C11MoC10	106.5	C1BMo1BC8B	105.9
Mo'MoC11	70.6	Mo1Mo1BC1B	71.8
Mo'MoC12	126.1	Mo1Mo1BC7B	128.4
Mo–C10–O1	173.1		
Mo–C11–O2	174.6		
Mo–C12–O3	178.2		
Mo–Mo–C12	126.1		128.4
<b>Rabitənin uzunluğu</b> (1) kompleksində	Å ilə	<b>Rabitənin uzunluğu</b> (2) kompleksində	Å ilə
Mo – A	2.021	Mo – A	2.009
Mo – Mo'	2.232	Mo – Mo'	2.235

Üçlü-butil qrupu tsiklopentadienil halqasının orta müstəvisindən Mo atomundan əks istiqamətə 9° əyilmişdir.

AMoC12 bucağı kompleks (2)-dəkindən 2.1° böyükdür. C12O3 karbonil qrupunun C10O1 və C11O2 qrupları tərəfə 2.1° civarında yerdəyişməsi sonuncu iki karbonil qrupunun Mo(CO)3 fraqmentində, həmçinin Mo–Mo rabitəsinə nəzərən yerləşməsində öz əksini tapır. Bunu C10O1, C11O2



və C12O3 qrupları arasındakı, həmçinin bu karbonil qruplarla Mo–Mo rabitəsi arasındakı bucaqların qiymətlərindən açıq-aydın görmək olur (cədvəl 2). Mo–Mo rabitəsinə nəzərən *sis*-vəziyyətdə yerləşmiş (C10O1, C11O2) karbonil qruplarında Mo–C–O fraqmentinin xətti quruluşdan (yəni 180°-dən) kənarə çıxması daha böyükdür (173.1 və 174.6°), nəinki *trans*-vəziyyətdə yerləşmiş C12O3 qrupunda (178.2°) (cədvəl 2).

Əldə olunmuş parametrlərin müqayisəli təhlili göstərir ki, kompleks (1)-in yuxarıda sadalanan fərqli xüsusiyyətləri üçlü-butil qrupu ilə C12O3 qrupu arasında mövcud olan sterik qarşılıqlı təsirlə izah edilə bilər. Belə ki, tsiklopentadienil halqasında H atomu əvəzinə üçlü-butil qrupunun daxil edilməsi kristal halda bu qrupla C12O3 qrupu arasında nəzərəcarpacaq dərəcədə sterik qarşılıqlı təsirin yaranmasına səbəb olur, çünki onlar arasındakı qeyri-valent kontaktın uzunluğu çox qısadır (C12...H9A – 2.651 Å). Bu sterik qarşılıqlı təsir AMoC12 bucağının məhz molibdenin üçlü-butilsiklopentadieniltrikarbonil dimer kompleksində ən böyük qiymətə (116.1°) malik olmasına gətirib çıxarır [9-10]. (1) kompleksində AMoC12 bucağının (116.1°) (2) kompleksində olduğundan (113.9°) 2.1° böyük olması sonda Mo–Mo–C12 bucağının (1) kompleksində (2) kompleksində olduğundan təxminən bir o qədər də (128.4 – 126.1 = 2.3° (cədvəl 2)) azalmasına səbəb olur. Rentgenquruluş analiz üsulu ilə əldə olunmuş parametrlərin təhlili həmçinin göstərir ki, (1) kompleksində liqandlar arasında yaranan sterik gərginlik nəinki molekulun bütün quruluş parametrlərində, həm də bu maddənin yuxarıda qeyd edilən fiziki xarakteristikalarında da özünü göstərir. Belə ki, (1) kompleksin 111 °C-də əridilməsi zamanı onun şiddətli və tam parçalanması hadisəsini məhz molekulda üçlü-butil qrupu ilə C12O3 liqandı arasında mövcud olan sterik qarşılıqlı təsirlə əlaqələndirmək məntiqli olur, çünki əvəzolunmamış [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (2) kompleksin hətta 222°C-də əridilməsi prosesində onun parçalanması cüzi dərəcədə baş verir [7,8]. Ona görə biz hesab edirik ki, molibdenin üçlü-butilsiklopentadieniltrikarbonil dimer kompleksindən KN-ların alınmasında prekursor kimi istifadə edilməsi termoliz prosesini daha aşağı temperaturda həyata keçirməyə imkan verə bilər. Hazırda toluol buxarının termiki parçalanması ilə KN alınması prosesində (1) kompleksindən prekursor kimi istifadə olunması praktik şəkildə tədqiq olunur.

Cədvəl 1-dəki məlumatlar [üçlü-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> kompleksinin davamlılığına nəinki üçlü-butil qrupunun sterik təsirinin, həmçinin bu qrupun elektron təsirinin rolu haqqında da fikir söyləməyə imkan verir. Cədvəl 1-dən görünür ki, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> kompleksinin tərkibinə üçlü-butil qrupu daxil etdikdə [üçlü-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> kompleksinin İQ spektrində CO valent rəqslərinə uyğun udma zolaqlar spektrdə qipsoxrom sürüşməyə məruz qalır: (2) kompleksinin 1905, 1916, 1959 sm<sup>-1</sup> udma zolaqları müvafiq olaraq (1) kompleksinin 1893, 1912, 1952 sm<sup>-1</sup> udma zolaqları ilə əvəz olunur. Başqa sözlə, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> → [üçlü-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> ardıcılığında C≡O valent rəqslərin tezliyinin azalması müşahidə olunur. Bu azalmanın səbəbi molibden atomunun dolmuş d<sub>xy</sub> və d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> orbitallarında yerləşmiş elektronların CO qrupunun akseptor xassəli vakant boşaldıcı π\*-orbitalları istiqamətində sürüşməsinin artmasıdır [11-12]. Bunun nəticəsində (1) kompleksində Mo–CO rabitəsinin π-komponenti və deməli, ikiqat səciyyəli Mo–CO rabitəsi də möhkəmlənir.

(1) kompleksində Mo–CO rabitəsinin möhkəmlənməsinin səbəbi molekulda elektrodonor xassəli üçlü-butil qrupunun olması ilə əlaqədardır. Belə ki, elektrodonor xassəli üçlü-butil qrupu molibden atomun nüvəsinin müsbət effektiv yükünü azaldır və Mo atomunun d-elektron sıxlığının karbonil qrupunun akseptor xassəli boşaldıcı π\*-orbitalları istiqamətində daha çox dərəcədə ((2) kompleksinə nəzərən) yerdəyişməsinə imkan verir. Bu da, bir tərəfdən üçqat C≡O rabitəsinin tərtibinin azalmasına, digər tərəfdən isə Mo–CO rabitəsinin möhkəmlənməsinə səbəb olur. Lakin (1) və (2) komplekslərin termiki parçalanma temperaturlarının müqayisəsi (111°C (1) < 222°C (2)) İQ spektroskopik üsulla aldığımız nəticəni əks etdirmir. Bu da o deməkdir ki, (2) kompleksinə nəzərən (1) kompleksinin asan parçalanması böyük həcmli üçlü-butil qrupunun sistemdə yaratdığı sterik gərginliklə müəyyən edilir, əvəzədicinin elektron amilinin rolu isə çox zəifdir və özünü (1) kompleksinin termiki davamlılığında göstərmir.



## YEKUN NƏTİCƏ

1. Karbon nanoboruların sintezində prekursor kimi tədqiqi nəzərdə tutulmuş [(üçlü-butilC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] tərkiibli dimer kompleksi sintez edilmiş, onun fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri müəyyən olunaraq molekulyar və elektron quruluşları ilə əlaqələndirilmişdir.

2. [(üçlü-butilC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] kompleksin kristal quruluşu müəyyən edilmiş, molekulda üçlü-butil qrupla karbonil liqandları arasındakı sterik qarşılıqlı təsirin mövcudluğu sübut edilmiş və bu sterik effektin kompleksin termiki davamlılığına təsirinin olduğu göstərilmişdir. [(üçlü-butilC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] kompleksində CO qrupların valent rəqslərinin tezliyinin kompleksin termiki davamlılığı ilə uyğun gəlməməsi bu sistemdə üçlü-butil qrupunun elektron qarşılıqlı təsirinin az əhəmiyyətli olduğunu və bununla da sterik qarşılıqlı təsirinin əsas rol oynadığını bir də sübut edir.

## ƏDƏBİYYAT

- Harris, J.D. Growth of multi-walled carbon nanotubes by injection CVD using cyclopentadienyliron dicarbonyl dimer and cyclooctatetraene iron tricarbonyl / J.D. Harris, R.P. Raffaele, T. Gennett [et al.] // *Materials Science and Engineering B*, – 2005. – p. 369-374.
- Andrew, M.Z. Cyclopentadienyliron dicarbonyl dimer carbon nanotube synthesis / M.Z. Andrew, D.C. Nathanael, M.H. Shawn [et al.] // *Journal of Vacuum Science & Technology B*, –2015, 33 (1), – p. 011204.
- Zhihong, M. Reactions of substituted tetramethylcyclopentadienes with molybdenum hexacarbonyl / M. Zhihong, W. Na, G. Kaiming [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*, –2013. – p. 126-130.
- Clark, T.J. Synthesis and properties of sterically congested cyclopentadienes and their transition metal complexes / T.J. Clark, C.M. Killian, S. Luthra [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*, – 1993. –p. 247-257.
- Schmidt, H., Dieter, R. An approach to the correlation between vanadium-51 shielding and the local symmetry of carbonyl-substituted phosphine vanadium complexes / *Transition Metal Chemistry*, – 1980. – p. 214-220.
- Брауэр, Г. Руководство по неорганическому синтезу: [в 6 томах]. – Москва: МИР, – т. 6. – 1986. – 360 с.
- Manning, A.R. Hexacarbonylbis(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)dichromium, molybdenum, and tungsten and their analogs, M<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> (M = Cr, Mo, and W; R = H, Me or PhCH<sub>2</sub>) / A.R. Manning, P. Hacket, R. Birdwhistell // *Inorganic Syntheses*, – 1990. – p. 148–150.
- Adams, R.D. Molecular Structures and barriers to internal rotation in bis(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl) hexacarbonylditungsten and its molybdenum analog / R.D. Adams, D.M. Collins, F.A. Cotton // *Inorganic Chemistry*, – 1974, 13 (5), – p. 1086-1090.
- Ляtifов, И.Р. Кристаллическая и молекулярная структура бис-(пентаметилциклопентадиенилтрикарбонилмолибдена(І)) / И.Р. Ляtifов, Т.Х. Гасанов, Б.А.Набиев // *Металлоорганическая химия*, – 1990. №2, – с. 339.
- William, C. Structure of Hexacarbonylbis(pentamethylcyclopentadienyl)dimolybdenum(Mo–Mo) / C. William, A.C. Neville, R.J. Errington [et al.] // *Acta Crystallographica*, – 1988. – p. 568-570.
- Бабин, В.Н. <sup>13</sup>С и <sup>17</sup>О ЯМР-изучение СО лигандов гомологов цимантрена Me<sub>n</sub> CpMn(CO)<sub>3</sub> / В.Н.Бабин, И.Р. Ляtifов, П.В.Петровский [и др.] // *Металлоорганическая химия*, – 1988. №4, – с. 789.
- Ляtifов, И.Р. Исследование методом ЯМР <sup>13</sup>С и <sup>17</sup>О метильных гомологов [CpFe(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> и CpFe(CO)<sub>2</sub><sup>1</sup> (Cp=C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) / И.Р. Ляtifов, А.Т. Шахтактинская, Ш.Н. Абдулова [и др.] // *Журнал Неорганической Химии*, – 1992. №10, – с. 2320.

## STUDY OF ALKYL CYCLOPENTADIENYL CARBONYL DIMER COMPLEXES OF TRANSITION METALS. I. SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE TERT-



## BUTYL DERIVATIVE OF BIS-[CYCLOPENTADIENYLTRICARBONYL MOLYBDENUM(I)] COMPLEX

N.Z. Ibrahimova, G.N. Shukurlu, N.M. Alieva

The tert-butylcyclopentadienyl-tricarbonyl complex of molybdenum dimer complex [(tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) was synthesized at the first time, the process of its melting, which is accompanied by decomposition, was characterized by the melting point, its infrared (IR) and proton NMR) spectra. Single crystals of the dimeric complex are grown, and its crystal structure is established by X-ray diffraction analysis. As a result of a comparative analysis of the obtained structural parameters (bond angles and lengths) with the corresponding parameters of the unsubstituted dimeric complex [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>), the presence in the complex [(tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) of a steric interaction between tert-butyl group and carbonyl ligands and its effect on the thermal stability of the complex. Consideration of the frequencies of stretching vibrations of the C≡O bond in both complexes made it possible to unambiguously confirm the above conclusion. Based on the above results, it was concluded that the study of the dimeric complex [(tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) as a precursor in the synthesis of carbon nanotubes is expedient.

**Keywords:** *Cyclopentadienyl ligand, thermal stability, crystal structure, chemical bond stretching vibration frequency.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРНЫХ АЛКИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. I. СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРЕТ-БУТИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО БИС-[ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛТРИКАРБОНИЛМОЛИБДЕНА(I)]

Н.З. Ибрагимова, Г.Н. Шукурлу, Н.М. Алиева

Впервые синтезирован димерный трет-бутилциклопентадиенилтрикарбонильный комплекс молибдена состава [(трет-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>С<sub>5</sub>Н<sub>4</sub>Мо(СО)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, процесс его плавления, которая сопровождается разложением, охарактеризована температурой плавления, сняты его инфракрасные (ИК) и протонные магнитно-резонансные (<sup>1</sup>Н ЯМР) спектры. Выращены монокристаллы димерного комплекса и методом рентгеноструктурного анализа установлена его кристаллическая структура. В результате сравнительного анализа полученных структурных параметров (углов и длин связей) с соответствующими параметрами незамещенного димерного комплекса [(С<sub>5</sub>Н<sub>5</sub>Мо(СО)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> доказано наличие в комплексе [(трет-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>С<sub>5</sub>Н<sub>4</sub>Мо(СО)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> пространственного (стерического) взаимодействия между трет-бутильной группой и карбонильными лигандами и его влияние на термическую стабильность комплекса. Рассмотрение частот валентных колебаний С≡О связи в обоих комплексах позволило однозначно подтвердить вышеуказанный вывод. На основании перечисленных результатов сделан вывод, что изучение димерного комплекса [(трет-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>С<sub>5</sub>Н<sub>4</sub>Мо(СО)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> в качестве прекурсора в синтезе углеродных нанотрубок целесообразно.

**Ключевые слова:** *Циклопентадиенильный лиганд, термическая стабильность, кристаллическая структура, частота валентных колебаний химической связи.*