

УДК 541.574

## СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ГРУППИРОВКИ ИЗ АТОМОВ МЕТАЛЛА \*

Ф. А. Коттон

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Еще примерно десять лет тому назад сама возможность существования значительного числа прочных связей металл — металл между атомами переходных элементов казалась маловероятной, а сейчас мы знаем о том, что такие связи имеются в огромном количестве соединений, и исследования в этой области стали очень «модными». Этот факт очень интересен и типичен как указание на экстраординарный темп развития неорганической химии. Вопрос о связях металл — металл был за последнее время предметом двух обзоров<sup>1,2</sup>. В настоящем обзоре мы ставим своей целью рассмотрение особого класса соединений, содержащих связи металл — металл, а именно тех соединений переходных элементов, которые можно назвать соединениями, включающими кластеры из атомов металла \*\*. Эти соединения, более точное определение которых будет дано ниже, содержат треугольные или полиэдрические группы из атомов металла. Интерес к этим соединениям является лишь одной из сторон серьезного внимания, которое уделяется сейчас соединениям с полигональными или полиэдрическими группами, типичными примерами которых в органической химии могут служить такие соединения, как адамантан, кубан или конгрессан, а в неорганической химии — бораны, карбораны и фосфаны.

Кластеры из атомов металла можно определить формально как «группы, содержащие конечное число атомов металла, которые удерживаются полностью, в основном или хотя бы в значительной степени связями, образованными непосредственно между атомами металла, хотя с таким кластером могут быть связаны и некоторые атомы неметаллов». Такое определение было предложено ранее<sup>3</sup>, но сейчас мы его расширили, включив в него соединения, в которых атомы металла соединены друг с другом *исключительно* связями металл — металл. Такое определение вместе с тем является достаточно широким для того, чтобы включить соединения, содержащие только два атома металла, хотя они и не типичны для рассматриваемого класса, подобно тому, как метан не является типичным алифатическим углеводородом. В это же определение включаются также и те кластеры, в которых не все атомы металла идентичны, хотя до сих пор, по-видимому, были обнаружены такие кластеры только из двух атомов металла.

\* Quart. Revs., 20, 389 (1966); перевод с англ. М. Е. Дяткиной.

\*\* Мы вводим термин «кластер», так как точный перевод английского слова «cluster» — «рой», по нашему мнению, не передает строения таких группировок (прим. перев.).

Название «кластер из атомов металла» или какое-либо иное, заменяющее его, необходимо и полезно, так как более привычный термин «многоядерный комплекс» может относиться и к обычным типам полимеров без непосредственного взаимодействия металл — металл. Для таких кластеров некогда был предложен термин «стафилоноуклеарный»<sup>4</sup>, но этот термин не прижился. В химии боранов иногда пользуются термином «клетка» (cage). Но он нежелателен по двум причинам: 1) двух- и трехъядерные кластеры едва ли можно назвать клетками, а они тесно связаны с многоядерными группировками, и номенклатура должна подчеркивать, а не исключать эту связь, 2) многоядерные кластеры обычно упакованы так плотно, что они никак не могут служить клетками. В настоящем обзоре мы ограничимся рассмотрением только многоядерных образований, состоящих из одинаковых атомов металла.

Известные в настоящее время соединения с кластерами из атомов металла распадаются на два больших класса: 1) низшие галогениды и частично окислы и 2) многоядерные карбонилы металлов и родственные им вещества, включающие группы NO, органические  $\pi$ -системы и другие ацидолиганды со связями  $\pi$ -типа.

Кластеры первого типа образуют, в основном, такие элементы, как Nb, Ta, Mo, W и Re. Предпринимали много попыток выяснить, какие факторы ответственны за стабильность гомонуклеарных связей металл — металл именно в этой области периодической системы. По-видимому, одним из таких факторов является низкая формальная степень окисления (это можно сопоставить со свойствами самих металлов); далее обсуждались такие факторы, как величины радиальных волновых функций<sup>1, 5</sup> и энергии связей, о которых можно судить по теплотам сублимации металлов<sup>1, 6</sup>. Однако эта тенденция некоторых тяжелых переходных металлов образовывать связи между атомами металла, которую можно назвать гомофилизмом (homophilicity)<sup>7</sup>, до сих пор не объяснена теоретически. В отличие от сказанного, в системах типа карбонилов металлов легкие металлы столь же гомофиличны, как и тяжелые.

## 2. Структурные данные

Наиболее важным методом, использованным до сих пор при исследованиях кластеров из атомов металла, было исследование дифракции рентгеновских лучей, так как прежде всего необходимо доказать достоверно, что кластеры действительно существуют, и установить их строение.

### А. Галогениды и окислы

Среди таких систем найдено много кластеров типа  $M_2$ , несколько кластеров  $M_3$  и два основных типа кластеров  $M_6$ .

а. *Двухъядерные кластеры.* Кластерами такого типа без мостиковых атомов являются, по-видимому, ионы  $Re_2X_8^{2-}$  ( $X=Cl, Br, SCN$ ) и  $Tc_2Cl_3^{3-}$ . Структура иона  $Re_2Cl_8^{2-}$ , обнаруженного в ряде соединений<sup>8, 10</sup> изображена на рис. 1. Весьма сходную структуру<sup>11</sup> имеет и  $Te_2Cl_8^{3-}$ , за исключением того, что расстояние металл — металл в последнем случае еще короче (2, 23 Å). Спектроскопические данные дают основание предположить наличие таких же структур и в соединениях  $Re_2X_8^{2-}$  и  $Re_2X_8L_2$ <sup>12</sup>. Наиболее важными и удивительными особенностями таких структур являются: 1) исключительно короткие расстояния  $M—M$  и 2) затменная (eclipsed) ротамерная конфигурация. Малые значения длин связей становятся очевидными при сравнении их с расстояниями

М — М в металлах (2,75 Å в Re и 2,72 Å — в Tc). Ниже мы коснемся вопроса об объяснении этих особенностей.

Соединения  $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$  легко превращаются или получаются из соединений  $\text{Re}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{X}_2^{12}$  и, вероятно, последние также содержат очень прочные связи Re — Re. В случае изоэлектронного  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$  было показано, что расстояние Mo—Mo (2,11 Å) близко к расстоянию в  $\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{3-13}$ .

Известно огромное число соединений, содержащих пары атомов металла, расположенные настолько близко друг к другу, что их можно считать связанными, но имеющих также два или три мостиковых атома галогена или халькогена<sup>1, 2, 6, 14</sup>. Мы не будем останавливаться на них подробно, но следует отметить, что очень часто, когда аналогичные соединения известны и для самого легкого и для более тяжелых металлов данной группы, у тяжелых металлов взаимодействие металл — металл гораздо сильнее. Так, например, в диамагнитном  $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$  (W—W 2,41 Å) явно имеется связь металл — металл, тогда как в  $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$  атомы металла остаются в центрах соответствующих октаэдров и имеют нормальные магнитные моменты<sup>14</sup>. Аналогичная картина наблюдается в случае  $\text{CrO}_2$  и  $\text{MoO}_2$ <sup>15</sup>. Эти факты отчетливо указывают на

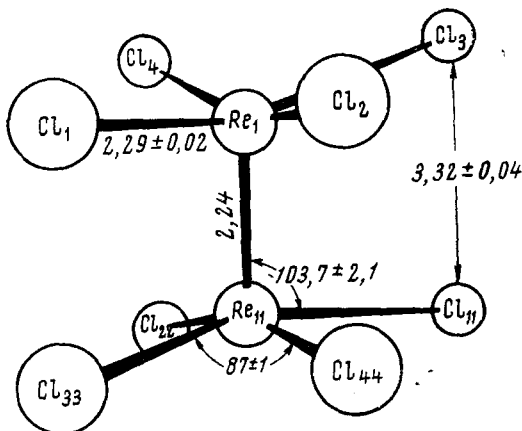


Рис. 1. Структура  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  в  $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^9$

более сильный гомофилизм тяжелых металлов.

**б. Треугольные кластеры.** Известны два различных типа таких кластеров. Впервые такой кластер был обнаружен в  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ , некоторых изоморфных соединениях  $\text{M}_2^{II}\text{Mo}_3\text{O}_8$  и, вероятно, в  $\text{LiScMo}_3\text{O}_8$ <sup>16, 17</sup>. Трехъядерные кластеры вместе со связанными с ними атомами кислорода изображены на рис. 2. Такие соединения можно описать как плотно упакованные слои из ионов кислорода с атомами Mo в соседних октаэдрических дырках. Такая группировка не дискретна, но кластеры  $\text{MO}_3$  достаточно удалены друг от друга для того, чтобы их можно было считать отдельными. Позднее было показано, что соединение  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  имеет примерно такую же структуру<sup>6, 18</sup> со сравнительно большими расстояниями металл — металл, но тем не менее достаточно короткими и указывающими на заметную связь металл — металл.

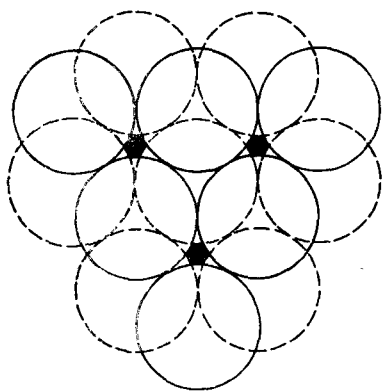


Рис. 2. Типы трехъядерных кластеров (идеализированных), обнаруженных в  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  (Mo—Mo 2,53 Å) и некоторых родственных соединениях, а также в  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  (Nb—Nb—2,81 Å)<sup>3</sup>

Второй тип треугольных кластеров  $\text{M}_3$  был обнаружен в ряде соединений формально трехвалентного рения. Вначале такой кластер был обнаружен в соединении  $\text{Cs}_3\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$ <sup>19, 20</sup>, а затем было установле-

но<sup>21–25</sup>, что он является основной структурной единицей всех соединений, связанных непосредственно с хлоридом и бромидом  $\text{Re}^{\text{III}}$ , таких как ионы  $\text{Re}_3\text{X}_{11}^{2-}$  и  $\text{Re}_3\text{X}_{10}^-$  и многочисленные соединения  $\text{Re}_3\text{X}_9\text{L}_3$  (L — нейтральный лиганд). Группа  $\text{Re}_3\text{Br}_9$  также появляется в виде изолированного кластера<sup>26</sup>. Наконец, и это производит наибольшее впечатление,

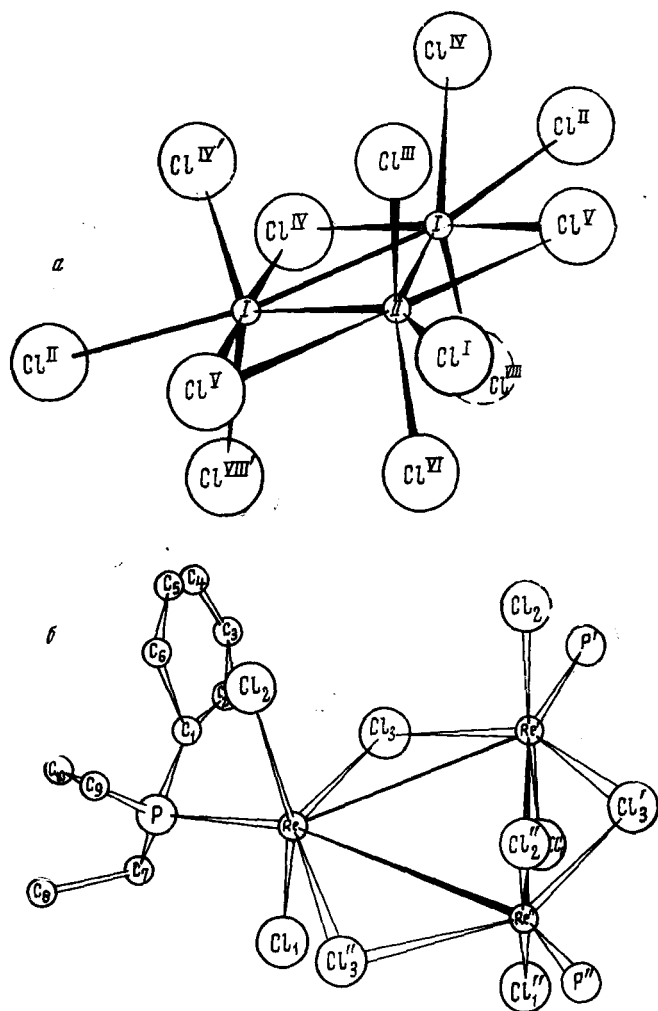


Рис. 3. а — Структура иона  $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$  в  $\text{Cs}_3\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$ <sup>20</sup>; б — структура  $\text{Re}_3\text{Cl}_9[\text{PC}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ <sup>22</sup>

чащение, оказалось, что хлорид и бромид  $\text{Re}^{\text{III}}$  построены из группировок  $\text{Re}_3\text{X}_9$ <sup>27</sup>, соединенных мостиковыми атомами X, и эти группировки составляют, по-видимому, более 90% газообразных соединений при температуре  $\sim 650^\circ$ <sup>28, 29</sup>. Расстояния  $\text{Re} - \text{Re}$  во всех случаях равны 2,43—2,50 Å, что свидетельствует о прочной связи металл — металл, хотя эта связь и менее прочна, чем в ионах  $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$ . Две типичные структуры изображены на рис. 3. Имеются также косвенные указа-

ния<sup>30</sup> на то, что  $\text{ReCl}_4$  построен из группировок  $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$ , изоструктурных с  $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$ , но вместе с тем, достоверно известно, что  $\text{TcCl}_4$  не содержит кластеров<sup>31</sup>.

в. *Октаэдрические кластеры.* Такие кластеры являются наиболее распространенными и делятся на два типа<sup>8</sup>. Первый из них — тип  $\text{M}_6\text{X}_8$  (рис. 4), обнаруженный в так называемых «дигалогенидах» молибдена

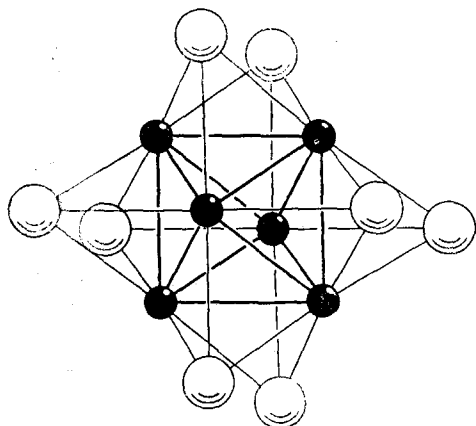


Рис. 4. Структура  $\text{M}_6\text{X}_8$  на примере  $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{2+}$

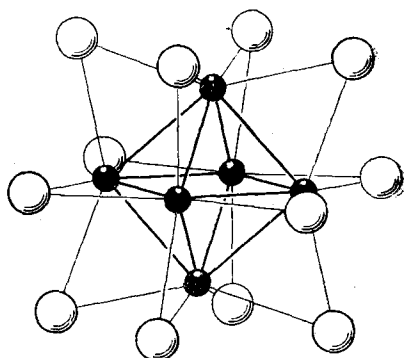


Рис. 5. Структура  $\text{M}_6\text{X}_{12}$  на примере  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{2+}$

и вольфрама, в которых на каждой грани октаэдра имеется атом X, образующий три связи. Вторым типом является  $\text{M}_6\text{X}_{12}$  (рис. 5), обнаруженный впервые в соединениях  $\text{Nb}_6\text{X}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ta}_6\text{X}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и содержащийся также, как сейчас известно<sup>6, 33</sup>, в  $\text{NbCl}_{2,33}$  ( $\text{Nb}_6\text{Cl}_{11}$ );  $\text{TaI}_{2,33}$ ;  $\text{NbF}_{2,5}$  ( $\text{Nb}_6\text{F}_{13}$ );  $\text{TaCl}_{2,5}$ ;  $\text{TaBr}_{2,5}$  и  $\text{PtCl}_2$ .

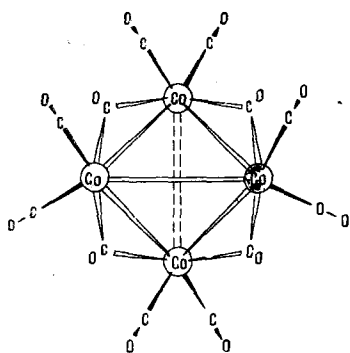


Рис. 6. Структура  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ , установленная в результате рентгеноструктурного исследования и изучения ИК спектра

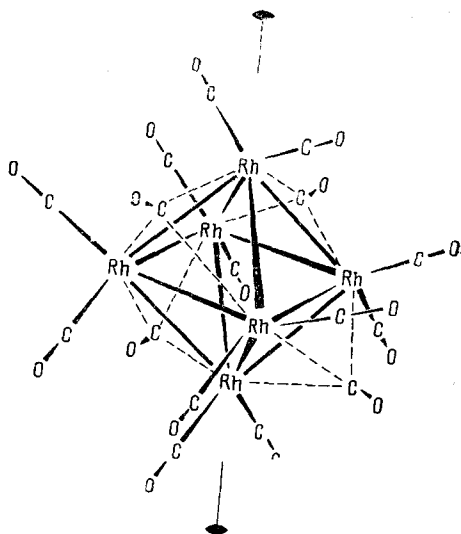


Рис. 7. Структура  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ <sup>40</sup>

### Б. Карбонилы металлов и родственные системы

Известно очень много карбониллов, содержащих связи металл — металл; мы упомянем лишь некоторые наиболее симметричные кластеры.

а. *Двухядерные кластеры.* В эту категорию попадают практически все двухядерные карбонилы. Важными представителями этого типа, не содержащими мостиковых групп, служат изоструктурные соединения  $^{34} M_2(CO)_{10}$  с  $M = Mn, Tc$  и  $Re$ .

б. *Треугольные кластеры.* Двумя отчетливыми примерами служат  $Os_3(CO)_{12}^{35}$  и  $(\pi-C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2^{36}$ . В первом из этих соединений нет мостиковых групп CO; в обоих случаях атомы металла образуют правильные треугольники.

в. *Тетраэдрические кластеры.* Такие кластеры были обнаружены в  $Co_4(CO)_{12}$  (рис. 6), структура которого установлена на основании рентгеноструктурного исследования<sup>37</sup> и данных по ИК спектру<sup>38</sup>, и в изоэлектронном  $FeCo_3(CO)_{12}$ .

г. *Кластер в виде квадратной пирамиды.* Такой кластер содержится в соединении  $Fe_5(CO)_{15}C$ , причем атом углерода лежит в основании пирамиды<sup>39</sup>.

д. *Октаэдрический кластер.* Единственным известным до сих пор примером октаэдрического кластера является  $Rh_6(CO)_{16}$  (рис. 7).

### 3. Химические и физические свойства

В интересующей нас области еще очень многое предстоит исследовать. Особенно это относится к химическим свойствам соединений. Из их физических свойств, кроме геометрического строения, изучались, хотя и недостаточно, магнетизм и электронные спектры. Установлено, что все кластеры либо не имеют неспаренных электронов, либо содержат один неспаренный электрон. Кластеры без неспаренных электронов часто обладают, однако, температурно независимым парамагнетизмом<sup>6, 41, 42</sup>. Сведений об исследовании электронного парамагнитного резонанса или магнитной анизотропии в литературе почти совершенно нет. Были получены спектры поглощения в видимой области ряда низших галогенидов, содержащих кластеры из атомов металла<sup>5, 12, 21–26, 43, 44</sup> (см. стр. 1805).

Под химическими свойствами мы понимаем: 1) реакции уже образовавшихся кластеров и 2) получение кластеров. Первые из этих свойств исследованы сравнительно систематически, а в отношении способов получения пока не удалось обнаружить каких-либо общих принципов.

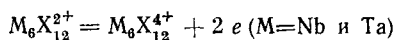
#### А. Реакции кластеров

Известны три основных типа таких реакций, а именно реакции обмена лигандов, окислительно-восстановительные реакции и реакции разложения.

а. *Реакции обмена лигандов.* По-видимому, существует общее правило, согласно которому атомы неметаллов, служащие мостиками, либо обмениваются или замещаются лишь медленно, либо не обмениваются вообще. Так, в ионах  $Mo_6X_8^{2+}$  восемь атомов X, по существу, не реакционноспособны<sup>45</sup>. Однако каждый атом Mo связан еще с одним дополнительным лигандом (таких лигандов всего имеется шесть), и эти лиганды легко подвергаются замещению, образуя, например  $(Mo_6X_8)Y_n \cdot L_{6-n}^{(4-n)+}$ , где Y — анион с зарядом — 1, а L — нейтральный лиганд<sup>45, 46</sup>. Группировки  $W_6X_8$  гораздо менее стабильны, но они пока мало изучены.

Кластеры  $M_6X_{12}^{2+}$  ( $M=Nb$  и  $Ta$ ), по-видимому, сравнительно нестабильны, их трудно изучать и пока о них известно мало<sup>44</sup>. В кластерах  $Re_3X_9$  также имеются три положения для сравнительно слабых связей с дополнительными лигандами, и в некоторых случаях эти три положения остаются незанятыми<sup>21–25</sup>. Далее, из девяти атомов  $X$  три мостиковых атома, по-видимому, не реакционноспособны, а шесть остальных могут обмениваться или замещаться сравнительно легко с образованием  $Re_3X_3Y_6$  и их производных<sup>21–25</sup>. Кластеры  $Re_2X_8^{2-}$  и  $Re_2(O_2CR)_2X_2$  довольно легко подвергаются реакциям обмена лигандов<sup>12</sup> с сохранением группировки  $Re_2$ .

б. *Окислительно-восстановительные реакции.* Единственными окислительно-восстановительными реакциями, проведенными до сих пор в растворах, являются, по-видимому, реакции типа<sup>47</sup>:



Несмотря на то, что в твердом соединении ( $MX_{2,5}$ ) существует группировка  $M_6X_{12}^{3+}$ , до сих пор не получено никаких указаний о существовании такого иона в растворах. Весьма вероятно, что в будущем будут открыты и исследованы также другие окислительно-восстановительные реакции кластеров.

в. *Реакции разложения.* Кластеры обычно разлагаются при окислении в жестких условиях, щелочном гидролизе и пиролизе (кластеры в карбонилах). Пока более детальных сведений об этих процессах нет, за исключением процессов разложения<sup>45</sup>  $Mo_6X_8^{2+}$ .

#### Б. Получение кластеров

До сих пор не описано ни одного случая, когда бы проводилась реакция синтеза (или ряд реакций) со специальной целью получения определенного кластера из мономерных исходных веществ. Напротив, все кластеры были открыты случайно или получены без отчетливых предварительных намерений. Таким образом, исследователь в области химии кластеров находится в какой-то степени в положении собирателя ракушек или метеоритов, который бродит по берегу и издает восторженный возглас, когда ему выпадает удача найти новый образец. Естественно, возникает желание изменить такое положение, предложив рациональный путь направленного синтеза кластеров из атомов металла, и это, вероятно, является наиболее важной проблемой в данной области.

#### 4. Связь и электронное строение

Попытки описания электронных структур кластеров из атомов металла могут быть проверены путем сопоставления с тремя типами экспериментальных данных: 1) магнитными свойствами, 2) длинами связей и 3) электронными спектрами. Вопрос о природе связей обсуждался с использованием: а) теории валентных связей (т. е. представлений о локализованных двухцентровых связях, образованных направленными гибридными орбитами), б) метода молекулярных орбит ( $MO$  — с делокализованными связями) и в) в некоторых случаях на основании представлений о промежуточных степенях делокализации. Наибольшее внимание было уделено кластерам типа галогенидов и окислов металлов, и поэтому они будут рассмотрены первыми и более детально.

Подход к таким системам на основании теории валентных связей нельзя считать естественным вытекающим из их строения, так как приходится постулировать образование очень сильно изогнутых связей.

При перекрывании двух направленных орбит с образованием сильно изогнутой связи нарушается основное предположение теории валентных связей о том, что орбиты должны быть направлены так, чтобы обеспечивалось максимальное перекрывание между орбитами связанных атомов. Более того, в таких случаях как  $\text{Nb}_6\text{X}_{12}^{2+}$  или  $\text{Nb}_6\text{X}_{14}^{4+}$  число электронов, приходящееся на каждую связь металл — металл, нецелое. Поэтому приходится расширять теорию валентных связей, включая резонанс между каноническими структурами. Далее, в этих случаях, как и во всех остальных, проявляется непригодность простой теории валентных связей для объяснения электронных спектров. По этим причинам мы остановимся только на некоторых недавних попытках объяснения таких соединений в рамках метода молекулярных орбит.

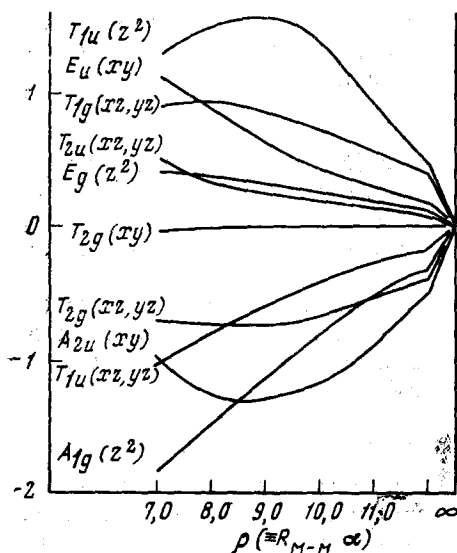


Рис. 8. Диаграмма уровней энергии для кластера  $\text{M}_6\text{X}_{12}$  в области наиболее вероятных значений экспоненты  $d$ -орбит Nb и Ta. Единицей энергии является потенциал ионизации в валентном состоянии, равный приближенно орбитальной энергии  $d$ -орбит атома металла. Параметр  $\rho$  представляет собой произведение расстояния металл — металл  $R_{\text{M-M}}$  в атомных единицах (0,529 Å) и использованного значения экспоненты в слейтеровской орбите  $\alpha$ , которое едва ли выходит за пределы интервала 1,5—2,2 (см.<sup>45</sup>)<sup>38</sup>

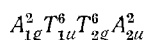
орбиты комбинируются в соответствии с правилами теории групп с образованием МО кластера, и энергии этих МО оцениваются грубо приближенно на основании предположения о том, что они пропорциональны перекрыванию. Вместо использования абсолютных единиц энергии (которые невозможно определить, так как для некоторых тяжелых металлов нет даже необходимых данных по атомным спектрам), за единицу энергии выбирается энергия  $d$ -орбит металла. Далее проводятся вычисления для набора разумных значений радиальных волновых функций  $d$ -орбит, для того чтобы продемонстрировать, что результаты не слишком чувствительны к выбору плохо известной переменной — экспоненты в радиальной части функции. На рис. 8 приведены результаты такого расчета для системы  $\text{M}_6\text{X}_{12}$ .

Очень грубое рассмотрение всех типов кластеров проводилось в рамках метода МО с целью приближенного определения последовательности МО кластера из атомов металла по энергии, без детального включения взаимодействий металл — галоген (или металл — кислород) и без вычисления абсолютных орбитальных энергий. Самое большее, чего можно ожидать от такого подхода, это объяснения суммарных магнитных свойств, корреляции с длинами связей и общего согласия со структурой молекулы. Если даже проводить такие оценки наилучшим образом, не приходится надеяться на возможность передать полностью электронные спектры, и если это и удастся в какой-то мере сделать, то такой успех бывает случайным<sup>44</sup>.

В простом методе МО некоторые орбиты металла оставляются для  $\sigma$ -связей металл — лиганд ( $\pi$ -связи не учитываются); таковыми естественно считать орбиты, наиболее подходящие для октаэдрической или квадратной координации. Остальные



Эта диаграмма объясняет димagnetизм  $M_6X_{12}^{2+}$  ( $M=Nb, Ta$ ) и наличие одного неспаренного электрона у систем  $M_6X_{12}^{3+}$ <sup>6</sup>. В соединениях первого из этих типов имеется 16 электронов, которые надлежит распределить между МО кластера, так что электронная конфигурация имеет вид:



(в интервале  $p$  от  $\sim 8$  до  $\sim 11$ ). У ионов с зарядом  $3+$  на орбите  $A_{2u}$  находится только один электрон. Предположив, что последовательность орбит сохраняется неизменной, мы можем предсказать, что ионы  $M_6X_{12}^{4+}$  не должны содержать неспаренных электронов, но экспериментальных данных по этому вопросу пока нет. Аналогично, диаграммы для систем  $M_6X_8$ <sup>48</sup>,  $Re_3X_9$ <sup>48</sup> и  $M_3X_8$ <sup>3</sup> (или  $M_3O_8$ ) приводят к электронным конфигурациям в согласии с магнитными свойствами. Более того, можно оценить порядки связей металл — металл (как число пар электронов на связывающих МО, деленное на число пар соседних атомов металла). Эти порядки связей изменяются от  $8/12 = 2/3$  в кластерах  $M_6X_{12}^{2+}$ , через  $12/12 = 1$  для  $Mo_6X_8^{4+}$  до  $6/3 = 2$  в кластерах  $Re_3X_9$ .

Особый интерес представляют ионы  $Re_2X^{2-8}$ , так как связь  $R-Re$  в них должна включать  $\sigma$ -связь, две  $\pi$ -связи и  $\delta$ -связь<sup>49</sup>. Таким образом, полный порядок связи равен 4 (четверная связь), что объясняет исключительно короткое расстояние  $Re-Re$ . Получает объяснение и затменная конформация, так как наличие  $\delta$ -связи приводит к появлению барьера вращения с минимумом при затменной конфигурации.

Если составить график зависимости порядков связей, оцененных с помощью метода МО, от наблюдаемых длин связей (рис. 9), то получается кривая, имеющая разумный, с физической точки зрения, вид<sup>49</sup>. Это показывает, что основные особенности электронного строения передаются в таком подходе правильно.

Недостатком рассмотрения таких сложных систем в рамках метода МО без произвольных ограничений делокализации является невозможность понять некоторые качественные особенности связей. В отдельных случаях может оказаться полезным рассмотрение, включающее предположение о том, что молекулярные орбиты делокализованы лишь в небольшой степени. Так, например, пользуясь наборами эквивалентных трех- и четырехцентровых орбит, можно показать<sup>50</sup> (хотя это и не очевидно из диаграмм<sup>48</sup>), что системы  $M_6X_8$  и  $M_6X_{12}$  связаны между собой интересным образом. Связь, имеющую порядок, равный 2 в кластерах типа  $Re_3X_9$ , можно описать в терминах  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей<sup>51</sup>.

Совсем недавно<sup>43</sup> была сделана попытка интерпретировать детально электронные спектры  $Nb_6X_{12}^{2+}$  и  $Ta_6X_{12}^{2+}$ . Комбинируя спектральные данные с грубым расчетом в рамках метода МО и вводя некоторые произвольные допущения относительно влияния взаимодействий металл — лиганд, авторы нашли последовательность МО кластера, несколько отличающуюся от изображенной на рис. 8. В некоторой степени

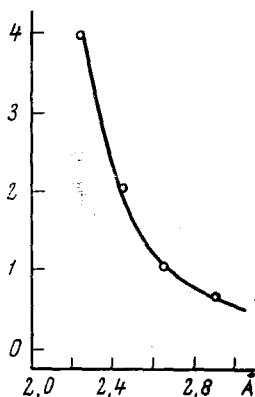


Рис. 9. График зависимости расстояний металл — металл (абсцисса) от порядков связей (ордината), оцененных по простому методу МО в кластерах из атомов металла для различных галогенидов металлов. Кружки слева направо соответствуют  $Re_2Cl_8^{2-}$ ,  $Re_3X_9$  (несколько соединений),  $Mo_6Cl_8^{4+}$  и системам  $M_6X_8^{2+}$  ( $M=Nb, Ta$ ; усредненные данные)<sup>3</sup>

правильность различных диаграмм можно будет проверить с помощью магнитных данных для кластеров  $M_6X_{12}^{4+}$ . Кластеры  $Re_2X_8^{2-}$  являются наиболее удобным объектом для спектроскопических исследований, так как они наиболее просты, и для них рассмотрение в методе МО позволило дать разумную интерпретацию спектров<sup>49</sup>, а гораздо более строгие расчеты подтвердили предварительные результаты<sup>52</sup>.

Порядки связей и степени делокализации в кластерах из атомов металла в соединениях типа карбониллов обычно меньше, чем у низших галогенидов. Об этом свидетельствуют относительно большие длины связей металл — металл. Однако и в этих случаях наилучшим подходом является рассмотрение в методе МО с учетом делокализации. Так, в случае  $Os_3(CO)_{12}$  простое предположение о том, что имеются три группы  $Os(CO)_4$ , основанные на октаэдрических гибридных орбитах Os и объединенные за счет образования трех сильно изогнутых ординарных связей Os — Os, сразу наталкивается на затруднение, поскольку возникает естественный вопрос о том, почему не образуется предпочтительно  $Os_4(CO)_{16}$ , без изогнутых связей. Основываясь на методе МО, можно показать, что пример более благоприятен, так как в нем взаимодействие Os — Os [на единицу  $Os(CO)_4$ ] сильнее<sup>52</sup>. Подобно этому, рассмотрение  $Rh_6(CO)_{16}$  в рамках простой теории валентных связей не позволяет объяснить диамагнетизм этой молекулы<sup>40</sup>. Основной трудностью при трактовке карбонильных систем на основании простого метода МО является значительное взаимодействие  $d_{\pi}$ -орбит металла с  $\sigma$ -орбитами CO. Эти взаимодействия во всех случаях должны сильно влиять на характер и прочность связей металл — металл. Об этом свидетельствуют данные для сравнительно простых систем<sup>53</sup>  $M_2(CO)_{10}$  ( $M = Mn, Fe$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lewis, R. S. Nyholm, *Science Progr.*, **52**, 557 (1964).
2. J. Lewis, *Pure and Appl. Chem.*, **10**, 11 (1965).
3. F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **3**, 1217 (1964).
4. C. Brosset, *Arkiv Kemi, Min., Geol.*, **A20**, № 7 (1946); **22**, № 11 (1947); *Arkiv Kemi*, **25**, 1 (1947).
5. J. C. Sheldon, *Austral. J. Chem.*, **17**, 1191 (1964).
6. H. Schafer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.*, **76**, 833 (1964).
7. F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science*, **145**, 1303 (1964).
8. В. Г. Кузнецов, П. А. Казьмин, *Ж. структ. химии*, **4**, 55 (1963).
9. F. A. Cotton, C. B. Harris, *Inorg. Chem.*, **4**, 330 (1965).
10. F. A. Cotton, W. R. Robinson (неопубликованные данные).
11. F. A. Cotton, W. K. Bratton, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 921 (1965).
12. F. A. Cotton, N. F. Curtis, B. F. G. Johnson, W. R. Robinson, *Inorg. Chem.*, **4**, 326 (1965).
13. D. Lawton, R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 921 (1965).
14. A. D. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Clarendon, Oxford, 1962.
15. J. B. Goodenough, *C. r.*, 1200 (1965).
16. W. H. McCarrroll, L. Katz, R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5410 (1957).
17. P. C. Donohue, L. Katz, *Nature*, **201**, 180 (1964).
18. H. G. Schnering, H. Wohrle, H. Schafer, *Naturwiss.*, **48**, 159 (1961).
19. W. T. Robinson, J. E. Fergusson, B. R. Penfold, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, 116.
20. J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dollase, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1963 (1963); *Inorg. Chem.*, **2**, 1106 (1963).
21. F. A. Cotton, S. J. Lippard, J. T. Mague, *Inorg. Chem.*, **4**, 508 (1965).
22. F. A. Cotton, J. T. Mague, *Там же*, **3**, 1094 (1964).
23. J. E. Fergusson, B. R. Penfold, W. T. Robinson, *Nature*, **201**, 181 (1964).
24. W. T. Robinson, J. E. Fergusson, *J. Chem. Soc.*, 1964, 5683.
25. M. Elder, B. R. Penfold, *Nature*, **205**, 276 (1965).
26. F. A. Cotton, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **4**, 59 (1965).

27. F. A. Cotton, J. T. Mague, *Inorg. Chem.*, **3**, 1402 (1964).
28. K. Rinke, H. Schaffer, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **4**, 148 (1965).
29. A. Buchler, P. E. Blackburn, J. L. Stauffer, *J. Phys. Chem.*, **70**, 685 (1966).
30. R. Colton, R. L. Martin, *Nature*, **205**, 239 (1965).
31. M. Elder, B. R. Penfold, *Chem. Commun.*, **1965**, 308.
32. K. Brodersen, G. Thiele, H. G. Schnering, *Ztschr. anorg. Chem.*, **337**, 120 (1965).
33. H. Schafer, D. Bauer, Там же, **339**, 155 (1965).
34. M. F. Bailey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **4**, 1140 (1965).
35. E. R. Corey, L. F. Dahl, Там же, **1**, 521 (1962).
36. A. A. Hock, O. Mills, в книге *Advances in the chemistry of the Coordination Compounds*, ed. S. Kirschner, MacMillan, N. Y., 1961, стр. 640.
37. P. Corradini, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1676 (1959).
38. D. L. Smith, Там же, **42**, 1460 (1965).
39. E. H. Bray, W. Hubel, L. F. Dale, D. L. Wampler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4633 (1962).
40. E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, Там же, **85**, 1202 (1963).
41. D. Brown, R. Colton, *Austral. J. Chem.*, **18**, 441 (1965).
42. H. C. Longuet-Higgins, A. J. Stone, *Mol. Phys.*, **5**, 417 (1962).
43. M. B. Robin, N. A. Kuebler, *Inorg. Chem.*, **4**, 798 (1965).
44. R. J. Allern, J. C. Sheldon, *Austral. J. Chem.*, **18**, 277 (1965).
45. J. C. Sheldon, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1007, 3106; **1963**, 4183; **1964**, 1287.
46. F. A. Cotton, N. F. Curtis, *Inorg. Chem.*, **4**, 241 (1965).
47. R. E. McCarley, B. G. Hughes, F. A. Cotton, R. Zimmerman, Там же, **4**, 1491 (1965).
48. F. A. Cotton, T. E. Haas, Там же, **3**, 10 (1964).
49. F. A. Cotton, Там же, **4**, 334 (1965).
50. S. F. A. Kettle, *Theoret. Chim. Acta*, **3**, 211 (1965).
51. J. E. Fergusson, B. R. Panfold, M. Elder, B. H. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5500.
52. F. A. Cotton, C. B. Harris (неопубликованные данные).
53. F. A. Cotton, R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, **4**, 1328 (1965).

Массачусетский технологический ин-т  
Кембридж, США