

УДК 547.1'13

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛ—МЕТАЛЛ В КОМПЛЕКСАХ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ****Дж. Льюис*

В последнее время усилился интерес к соединениям, содержащим связи металл — металл; в большом числе комплексов обнаружено взаимодействие между переходными элементами и элементами, следующими за ними. Для ограничения обсуждаемой проблемы мы опишем соединения, в которых имеются связи между элементами переходных периодов, и включим взаимодействие с элементами триад меди и цинка (имеющих конфигурации $d^{10}s^1$ и $d^{10}s^2$). Однако перед обсуждением этих комплексов важно дать определение терминам «степень окисления» и «конфигурация». Степень окисления может быть определена как формальный заряд, остающийся на атоме, когда все лиганды удалены и имеют собственные конфигурации и все связи «элемент — элемент» разорваны гомолитически. Подобным образом, формальная электронная конфигурация атома металла может быть определена, как конфигурация, существующая до образования связи металл — металл. Так, в $Mn_2(CO)_{10}$ и Hg_2Cl_2 электронная конфигурация марганца d^7 , ртути $d^{10}s^1$, а соответствующие степени окисления Mn^0 и Hg^I . Обсуждение проблемы взаимодействия металл—металл удобно разделить на три раздела: а) образование связи металл — металл между атомами одного и того же металла; б) образование связи металл — металл между атомами различных металлов; в) методы, применяемые для обнаружения взаимодействия металл — металл.

Образование связи металл—металл между атомами одного и того же элемента

В табл. 1 приведены элементы и их степени окисления, для которых установлено образование связи металл — металл. Взаимодействие металл — металл возможно для любого переходного металла за исключением триады скандия. Для первых переходных элементов образование связи такого типа происходит легко даже при высоких степенях окисления, тогда как для более тяжелых переходных элементов образование связи происходит лишь при низких степенях окисления. По имеющимся, хотя и ограниченным данным, тенденция к образованию связи металл — металл в различных степенях окисления достигает максимума для переходных элементов, находящихся в середине периодической системы, и эта тенденция сильнее для элементов второго и третьего периода, чем

* Pure and Applied Chemistry, 10, 11—36 (1965). Перев. с англ. Т. Н. Леоновой.

ТАБЛИЦА 1а

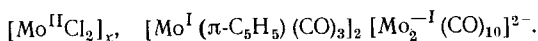
Электронная конфигурация	Степень окисления			
	II	III	IV	V
d^1-d^1	— — —	TiCl ₃ ZrCl ₃ HfCl ₃ (?)	VO ₂ NbI ₄ TaO ₂	[Ho(OC ₆ H ₅) ₃ Cl ₂] ₂
d^2-d^2	— — —	— NbCl ₃ —	CrO ₂ MoO ₂ WO ₂	— — —
d^3-d^3	—	[Mo ₃ Cl ₉] ³⁻ [W ₂ Cl ₉] ³⁻	TcO ₂ ReO ₂	— —
d^4-d^4	[Cr(CH ₃ COO) ₂] ₂ ·2H ₂ O MoCl ₂ WCl ₂	— — [Re ₃ Cl ₁₂] ³⁻	— — —	— — —

ТАБЛИЦА 1б

Электронная конфигурация	Степень окисления			
	-I	0	I	II
d^5-d^5	— — —	V(CO) ₄ [P(C ₆ H ₁₁) ₃] ₂ — —	[(π-C ₅ H ₅)Cr(CO) ₃] ₂ [(π-C ₅ H ₅)Mo(CO) ₃] ₂ [(π-C ₅ H ₅)W(CO) ₃] ₂	— — —
d^7-d^7	[Cr ₂ (CO) ₁₀] ²⁻ [Mo ₂ (CO) ₁₀] ²⁻ [W ₂ (CO) ₁₀] ²⁻	Mn ₂ (CO) ₁₀ Tc ₂ (CO) ₁₀ Re ₂ (CO) ₁₀	[(CO) ₄ FeI] ₂ — —	[Co(CNCH ₃) ₅] ₂ (ClO ₄) ₄ [Rh(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O] ₂ —
d^8-d^8	— — —	Fe ₂ (CO) ₉ Ru ₃ (CO) ₁₂ Os ₃ (CO) ₁₂	— [Rh(CO) ₂ Cl] ₂ —	Ni(ДМГ) ₂ * [Pd(NH ₃) ₄][PdCl ₄] [Pt(NH ₃) ₄][PtCl ₄]
d^9-d^9	[Fe ₂ (CO) ₈] ²⁻ — —	Co ₂ (CO) ₈ Rh ₂ (CO) ₈ Ir ₂ (CO) ₈	[Ni ₂ (CN) ₆] ⁴⁻ — —	[Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O] ₂ — —
s^1-s^1	H ₂ [Ni ₂ (CO) ₆] — —	Cu ₂ Ag ₂ Au ₂	— Cd ₂ (AlCl ₄) ₂ Hg ₂ Cl ₂	— — —

* ДМГ — диметилглиоксим.

для элементов первого. Так, для молибдена установлено образование связи металл — металл для следующих степеней окисления:



Этот ряд иллюстрирует многообразие классов комплексов и множество проблем, входящих в эту область. Интересным фактом, касающимся вышеприведенного ряда и данных табл. 1, является отсутствие примеров образования связи металл — металл для конфигурации d^6 . Это может быть связано с легким образованием октаэдрических спин-спаренных комплексов для металлов с такой конфигурацией и относительно высокой устойчивостью образующейся конфигурации.

Рассмотрим более детально каждый комплекс из вышеприведенного ряда.

(а) $[Mo(OC_6H_5)_3Cl_2]_2$. Было показано¹, что эта молекула димерна, имеет мостиковые атомы хлора и относительно короткое расстояние

металл — металл (2,8 Å). В противоположность этому, в «исходной» молекуле пентахлорида молибдена, хотя тоже димерной с мостиковыми атомами хлора, расстояние металл — металл гораздо больше (3,84 Å)². Расстояние металл — металл в феноляте молибдена того же порядка, что и в металлическом молибдене (2,73 Å) может быть объяснено образованием связи металл — металл, тогда как в MoCl_5 расстояние металл — металл слишком велико для образования такой связи. Магнитные свойства этих комплексов согласуются с таким объяснением; фенолят практически диамагнитен¹, тогда как пентахлорид имеет при комнатной температуре магнитный момент 1,65 магнетонов Бора, меняющийся с температурой³.

Если мы считаем, что остающийся на металле при образовании комплекса заряд важен при образовании связи металл — металл, то следует ожидать, что замещение хлора на фенолят будет уменьшать заряд на металле и способствовать образованию связи металл — металл.

(б) MoO_2 . Здесь мы имеем пример полимерной структуры со связью металл — металл. В твердом состоянии MoO_2 имеет модифицированную структуру рутила, с двумя расстояниями $\text{Mo}—\text{Mo}$ (2,50 и 3,10 Å), первое из которых является расстоянием для пары связанных между собой ионов молибдена⁴. Соединение диамагнитно, что соответствует такому объяснению. Найдено, что подобная ассоциация между парами ионов металла для веществ со структурой рутила существует у двуокисей вольфрама⁴, технеция⁴, рения⁴, ванадия⁵. Октаэдрические полимерные структуры имеют тетрахлорид и тетрабромид ниобия⁶, где тоже происходит образование связи металл — металл.

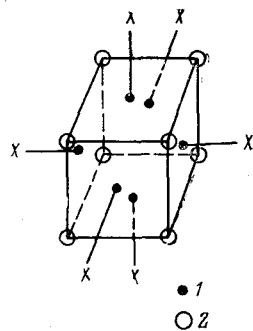


Рис. 1. Структура $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$. 1 — Mo; 2 — Cl

(в) $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$. Этот ион имеет структуру, подобную $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, в которой два октаэдра из ионов хлора вокруг каждого атома вольфрама имеют общую грань. Расстояние $\text{W}—\text{W}$ составляет 2,40 Å, тогда как в металле оно равно 2,74 Å⁷. Чтобы объяснить диамагнетизм и очень короткое расстояние металл — металл, предполагают наличие тройной связи между ионами металла. Более детальное исследование структуры показывает, что октаэдр из ионов хлора искажается, позволяя ионам вольфрама сблизиться. В соответствующем ионе $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ ионы хрома удалены друг от друга на расстояние 3,12 Å, это соединение парамагнитно⁸. Поскольку комплекс молибдена диамагнитен⁸, ему приписывают структуру, аналогичную структуре комплекса вольфрама.

(г) $[\text{MoCl}_2]$. Хлорид молибдена имеет решетку, состоящую из элементарных ячеек $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, показанную на рис. 1. Шесть ионов молибдена находятся в центрах граней куба, восемь атомов хлора занимают вершины⁹. В результате взаимодействия ионов молибдена образуется многоцентровая система связей, где каждый ион молибдена связан с четырьмя другими, отстоящими от него на 2,64 Å. Такая связь в комплексах наиболее удовлетворительно объясняется теорией молекулярных орбит¹⁰. Было показано, что такая система ведет себя, как псевдоатом, координирующий шесть групп, по одной к каждому иону молибдена, образуя комплексы типа $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{X}_4\text{L}]$, где $\text{X}—\text{Cl}$ или OH , $\text{L}—\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, NEt_3 или ионы типа $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{X}_6]^{2-11}$.

(д) $[\text{Mo}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$. Этот комплекс был одним из первых соединений, для которых в результате рентгеноструктурного анализа было установлено, что две молекулы в димере соединены только связью ме-

талл — металл и не имеется никаких других связывающих мостиковых групп¹². Расстояние металл — металл в этом соединении оказалось очень большим (3,22 Å), как и в $Mn_2(CO)_{10}$ ¹³ по сравнению с расстоянием в металле (2,73 Å). Как будет показано ниже, расстояние металл — металл в комплексах может существенно зависеть от ряда факторов. Так, для комплексов ртути большие изменения длины связи наблюдаются при изменении координированных групп, и представляет интерес установить, будет ли происходить существенное изменение расстояния металл — металл для комплексов переходных металлов.

(е) $[Mo_2(CO)_{10}]^{2-}$. Эта молекула изоэлектронна с карбонилем технеция; предполагают, что она имеет подобную структуру со связью металл — металл и не содержит мостиковых карбонильных групп.

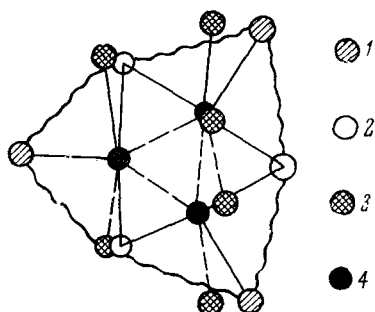


Рис. 2. Структура треугольного ренийового иона $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$: 1 — краевой Cl (в плоскости); 2 — мостиковый Cl, 3 — краевой Cl (вне плоскости); 4 — Re

Из этого короткого обзора очевидно, что связь металл — металл может образовываться в различных степенях окисления и давать разнообразные типы структур. Последние структурные исследования соединений первых переходных элементов показывают, что связь металл — металл для них относительно обычна и может играть существенную роль в химии этих элементов. Было показано, что многие из низших галогенидных комплексов ниобия и тантала содержат структуры со связями металл — металл и соединения со смешанной валентностью $NbCl_2$, $_{33}$ состоит из групп Nb_3Cl_3 ^{14, 15}.

Были обнаружены системы, содержащие три, четыре, пять и шесть ионов металла, и вероятно, многие из таких структур могут сохраняться в растворе¹⁶. Полиядерные агрегаты этих типов наверняка содержатся во многих промежуточных продуктах сольволиза комплексов переходных металлов.

Важное значение образования связи металл — металл и соотношений между различными комплексами можно показать на примере недавней работы по галогенидам Re^{III} . Ион $[ReCl_4]^-$ считали тетраэдрическим, чтобы объяснить диамагнетизм солей¹⁷. Действительная структура комплекса содержит трехъядерный ренийовый ион $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ ^{18, 19}. Структура этого иона показана на рис. 2. Три атома рения связаны друг с другом и лежат в вершинах равностороннего треугольника. Имеются три вида атомов хлора, которые по отношению к плоскости атомов рения могут быть названы: мостиковый, краевой в плоскости и краевой вне плоскости. Было показано, что другие соединения рения имеют структуру, сходную с этим ионом. Так, структура иона $[Re_3Cl_{11}]^{3-}$ получается удалением одного из краевых в плоскости атомов хлора²⁰, а в комплексе $(Et_2PC_6H_5)_3 Re_3Cl_9$ фосфиновые группы замещают три концевых в плоскости атома хлора²¹. Одним из отличительных свойств структуры этих комплексов является небольшое изменение структурных параметров при замещении внутри систем, и этот факт считают подтверждением высокой устойчивости трехъядерной ренийовой группировки²⁰. Данные для этих комплексов приведены в табл. 2. Показано также, что структура трихлорида рения подобна этим структурам²². Молекула содержит агрегаты трехъядерных ренийовых ионов, связанных между собой краевыми внеплоскостными и в плоскости атомами хлора из $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$. Считают, что такая ячейка устойчива в рас-

ТАБЛИЦА 2

Комплекс	$[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$	$[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}]^{2-}$	$[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{Et}_2\text{PPh})_3]$
Re—Re расстояние, Å	2,47	2,46	2,49
Re—Cl мостиковый, Å	2,39	2,41	2,39; 2,37
Re—Cl краевой в плоскости, Å	2,52	2,53	—
Re—Cl вне плоскости, Å	2,36	2,30; 2,49	2,32
Cl (краев.)—Re—Cl (краев. вне плоскости), градусы	158	158	159

творях трихлорида рения и является основной исходной структурой для образования других подобных соединений, описанных выше. Подобные ряды комплексов существуют для системы бромида рения²³.

Было найдено, что при восстановлении перрената в водном солянокислом растворе гипохлоритом образуется рениевый двухъядерный хлорокомплекс $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ нового типа. Структура этого иона была недавно установлена²⁴, особенностью этого иона является очень небольшое расстояние Re—Re (2,27 Å) и отсутствие мостиковых атомов галоида. Атомы хлора расположены в углах квадрата вокруг ионов рения один над другим. Для объяснения этого, а также короткого расстояния металл — металл, предположили, что в молекуле содержатся четыре набора связывающих орбит между атомами рения. Если через оба атома рения проходит ось Z, то между ними образуется σ -связь перекрыванием d_{z^2} -орбит, две π -связи взаимодействием d_{xz} - и d_{yz} -орбит и δ -связь перекрыванием d_{xy} -орбит. Восемь электронов рениевой системы, по четыре от каждого иона рения, тогда занимали бы эти четыре набора орбит, давая диамагнитный комплекс. Для эффективного перекрывания d_{xy} -орбит двух атомов рения атомы хлора должны находиться один над другим; однако такое расположение приводило бы к максимальному пространственному взаимодействию между хлорами, и для компенсации этого эффекта δ -связь должна быть достаточно прочной.

Подобное распределение по орбитам было предложено для объяснения диамагнетизма двухъядерного ацетата двухвалентного хрома, в котором восемь электронов ионов хрома, по четыре от каждого, должны занимать четыре связывающих орбиты²⁵.

Связь металл—металл между различными металлами

В табл. 3 приведены синтезированные соединения, содержащие связи металл — металл между атомами разных металлов. Хотя их перечень невелик, это, вероятно, указывает на малое количество проводимых в этой области препаративных работ, и не связано с прочностью связей металл—металл такого типа. Одним из наиболее продуктивных направлений является использование групп с конфигурацией $d^{10}s^1$. Недавно было синтезировано множество аддуктов фосфиновых комплексов золота и галогенидов ртути с комплексами переходных металлов, и эти группы во многом ведут себя как псевдогалогены.

Энергии связи в двухатомных молекулах, состоящих из атомов $d^{10}s^1$ -конфигурации, достаточно велики; так, только энергия связи в молекуле хлора превышает энергию связи в двухатомной молекуле золота. В табл. 4^{40, 41} приведены значения энергии связей, полученные масс-спектрометрическим методом, для таких двухатомных молекул. Спектроскопические исследования указывают на высокую энергию связи и значительные силовые константы для множества двухатомных молекул, со-

ТАБЛИЦА 3

Связи металл—металл между разными переходными металлами

Конфигурация	Соединение	Ссылки на литературу
d^5-d^5	$[\pi-C_5H_5(CO)_3W-Mo(CO)_3\pi-C_5H_5]$	26
d^7-d^5	$[\pi-C_5H_5(CO)_2Fe-Mo(CO)_3\pi-C_5H_5]$	27
d^7-d^7	$[\pi-C_5H_5(CO)_2Fe-Mn(CO)_5]$	27
	$[(CO)_5Mn-Re(CO)_5]$	28
d^8-d^8	$[Pd(NH_3)_4][PtCl_4]$; $[Pt(NH_3)_4][PdCl_4]$	29
d^9-d^7	$[(CO)_4Co-Mn(CO)_5]$	30
	$[(CO)_4Co-Fe(CO)_2\pi-C_5H_5]$	30
	$[\pi-C_5H_5(CO)_2Fe-Ni(CO)\pi-C_5H_5]$	31
	$[(\pi-C_5H_5Ni)_2C_6H_5C\equiv CC_6H_5Fe(CO)_3]$	31
	$[(\pi-C_5H_5Ni)_2C_6H_5C\equiv CC_6H_5(Fe(CO)_3)_2]$	31
d^9-d^8	$[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$	32
d^9-d^9	$[FeCo_3(CO)_{12}]^-$	33
$d^{10}s^1-d^5$	$[Ph_3PAu-W\pi-C_5H_5(CO)_3]\cdot Ph_3PAuV(CO)_6$	34, 35
$d^{10}s^1-d^7$	$[LAu-Mn(CO)_5]$; $L=Ph_3P, (PhO)_3P$; $(p-MeOC_6H_4)_3P, Ph_3As, Ph_3Sb$ $[PhP-Au-Mn(CO)L']$; $L'=PhP; (PhO)P,$ Ph_3As, C_4H_5N $CH_3-C \begin{matrix} \nearrow CH_2AsMe_2AuMn(CO)_5 \\ \searrow CH_2AsMe_2AuMn(CO)_5 \end{matrix}$ $CH_3-C \begin{matrix} \nearrow CH_2AsMe_2AuMn(CO)_5 \\ \searrow CH_2AsMe_2AuMn(CO)_5 \end{matrix}$ $TrA^*Ag-Mn(CO)_5$ $CH_3-C \begin{matrix} \nearrow CH_2AsMe_2 \\ \searrow CH_2AsMe_2 \end{matrix} Cu-Mn(CO)_5$	36 36 37 37 37
$d^{10}s^1-d^7$	$(X-Hg-IrClX(CO)(Ph_3P)_2)$; $X=Cl, Br, I, CH_3COO$ $[(Ph_2AsMe)_2Cl_2Rh-HgX]$; $X=F, Cl, Br, I, CH_3COO$	38 39
$d^{10}s^1-d^8$	$[(Ph_3PAu)_2Fe(CO)_4]$; $[(TrA)Cu]_2Fe(CO)_4$ $[(Ph_3AsCu)_2Fe(CO)_4]$; $[(TrA)Ag]_2Fe(CO)_4$	34 35
$d^{10}s^1-d^9$	$[Ph_3PAu-Co(CO)_4]$; $(TrA)Ag-Co(CO)_4$ $(TrA)Cu-Co(CO)_4$	34 35

* $TrA-(o-Me_2AsC_6H_4)_2AsMe$.

ТАБЛИЦА 4

Конфигурация	Молекула	Энергия связи, ккал/моль	Молекула	Энергия связи, ккал/моль
s^1-s^1	Li—Li	26,0		
	Na—Na	17,8		
	K—K	11,8	Na—K	14,3
	Rb—Rb	11,1		
	Cs—Cs	10,4	Na—Rb	13,1
$d^{10}s^1-d^{10}s^1$	Cu—Cu	45,7	Cu—Ag	40,7
	Ag—Ag	37,6	Cu—Au	54,5
	Au—Au	51,5	Ag—Au	47,6
$d^{10}s^1-d^5s^1$			Au—Cr	50,4
$d^{10}s^1-d^{10}$			Au—Pd	33,3
$d^{10}s^1-s^2p^2$			Cu—Sn	41,4
			Ag—Sn	31,6
			Au—Sn	57,5

державших золото и другой элемент⁴². Кроме того, интересно отметить, что относительно устойчивые молекулы образуются из разных металлов, а не только из атомов одного и того же металла. Неустойчивость двухатомных молекул в этой области периодической таблицы следует связывать не с низкой энергией связи внутри самой молекулы, а с тем, что при «полимеризации» до металлического состояния получают более высокие энергии. Поэтому в принципе было бы возможно модифицировать химию металлов, могущих образовывать при координации других групп устойчивые связи металл — металл.

Используя реакции обмена или просто добавляя галогениды металлов к плоским комплексам, можно получить разнообразные комплексы, в которых Au, Cu, Ag, Hg образуют связи с переходными металлами (табл. 3). Из данных табл. 4 следует, что возможны устойчивые связи металл — металл и в других металлах, например, Au — Sn. Многие комплексы, содержащие связь металл — металл такого типа, были получены ранее, но не было установлено существование этой связи. Комплексы типа $(\text{XHg})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, где X = Cl, Br, I, CN или CNS, были впервые получены в 1928 г. Хоком и Штульманом⁴³. Мы исследовали эти комплексы и оказалось, что они содержат связи ртуть — железо с *цис*-распределением групп.

Исследуя эти комплексы, мы попытались определить порядок электроотрицательности по отношению к иоду аддуктов галогенидов золота и ртути, сравнивая ИК спектры их комплексов с карбонилем железа⁴⁴. В табл. 5 приведены данные

ТАБЛИЦА 5

Инфракрасные спектры $\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$

Лиганд	Положение полосы поглощения $\bar{\nu}$, см^{-1}		
$\text{Ph}_3\text{P}-\text{Au}$	2004 (cp)	1934 (c)	1894 (c)
$\text{X}-\text{Hg}$	2090—2095 (cp)	2040—2025 (c)	2020 (c)
I	2135 (cp)	2089 (c)	2068 (c)

(cp)—средняя; (c)—сильная

по ИК спектрам ряда комплексов с этими металлами. Так как группы $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Au}$ и $\text{X}-\text{Hg}^+$ обе имеют $d^{10}s^1$ -конфигурацию, следовало ожидать, что электроотрицательность группы $\text{X}-\text{Hg}^+$ будет больше, чем $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Au}$ вследствие заряда на ртути. По характеру частот CO в ИК спектре мы установили, что структура этих

трех наборов комплексов одинакова, и по изменениям частот CO электроотрицательность группы $\text{X}-\text{Hg}^+$ лежит между электроотрицательностями трифенилфосфинзолита и иода. Для комплексов, содержащих аддукты золота с замещенными фосфином и арсином с пентакарбонилем марганца³⁶, удивительной особенностью является изменение ИК спектра в области колебаний карбонила при изменении группы $[\text{Hg}-\text{X}]^+$, где X = Cl, Br, I, CN. Подобным образом. Ньюхольм и Врииз³⁸ обнаружили лишь небольшие изменения частот карбонила для иридиево-ртутных комплексов $[\text{X}-\text{Hg}-\text{IrClX}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (табл. 3) при изменении группы X. Для последних комплексов и для соединений, содержащих связь Fe — Hg, мы измерили ИК спектры в низкочастотной области и обнаружили колебания ртуть — металл в области $250-140 \text{ см}^{-1}$. При изменении заместителя у ртути как-будто происходит изменение этой частоты, но так как колебания металл — галоген также проявляются в этой области, трудно определить степень наложения колебаний металл — металл и металл — лиганд.

Важно обсудить факторы, влияющие на устойчивость связи металл — металл в этих системах. В настоящее время данные, по которым можно оценить эти факторы, ограничены, но, как говорилось выше

(табл. 1), тенденция к образованию связи металл — металл сильнее для элементов второго и третьего периодов, чем для первого периода. Связь металл — металл более обычна для высоких степеней окисления элементов в правой части переходных периодов. Эти закономерности могут быть частично скоррелированы с эффективным зарядом ядра иона металла. При заданной степени окисления по мере движения по периодической таблицы эффективный заряд иона металла будет увеличиваться, и связывающие орбиты становятся более сжатыми, что влияет на возможность образования связи и может привести к значительным ограничениям. Если мы предполагаем образование устойчивой связи для первых переходных элементов, то следует ожидать, что устойчивость связей металл — металл для низких степеней окисления тяжелых переходных металлов может быть связана с увеличением размера орбит при уменьшении заряда иона. Влияние заряда на связь металл — металл можно видеть на примере комплексов конфигурации d^9 (табл. 1). Устойчивые связи металл — металл образуются для Fe^I , Co^0 , Ni^{+I} , но для Cu^{II} устойчивость связи металл — металл зависит от групп, связанных с металлом. Этот вопрос будет рассмотрен позднее, при обсуждении магнитных свойств.

Кроме σ -связывания, мы должны учитывать влияние π -связывания и несвязывающих взаимодействий в системах. Можно рассматривать три типа π -связывания в комплексах металлов: 1) прямое π -связывание между металлами (связь металл — металл); 2) дативная (донорно-акцепторная) связь; 3) возможность оттягивания электронов от лиганда к металлу.

Трудно оценить степень кратности связи между ионами металлов при образовании связи металл — металл во многих из этих систем или факторы, влияющие на эту связь. Однако, очевидно, что возможно образование связей разной степени кратности, например, для $[Re_2Cl_8]^{2-}$. Дативная связь легче всего образуется, вероятно, с металлами в низких степенях окисления и координированных с молекулами-акцепторами электронов. Такой тип связи присущ карбонильным комплексам. Связь такого типа будет увеличивать эффективный заряд на металле и, таким образом, влиять на σ -связывание, как сказано выше. Кроме того, это будет уменьшать возможность любого несвязывающего взаимодействия между орбитами металла. π -Связывание за счет дативной связи вероятнее всего происходит для металлов в высоких степенях окисления. Это уменьшает эффективный заряд на металле и влияет на σ -связывание в системе. Последний фактор, который может влиять на прочность связи металл — металл, — это так называемые «несвязывающие взаимодействия». Если мы рассматриваем прочность связи металл — металл в этих системах подобно тому, как рассматривают прочность связи элемент — элемент для элементов от углерода до фтора в периодической системе, то прочность связи будет уменьшаться: 1) в присутствии групп, способствующих делокализации электронов, занятых в связи; 2) при наличии стерического взаимодействия между двумя мономерными единицами и 3) при отталкивании несвязывающих электронов³⁴.

Предполагают³⁴, что тенденция к образованию димеров, наблюдаемая у комплексов карбонила марганца с замещенными фосфинами, связана с тем, что фосфин может давать π -связи. Чем больше возможность образования π -связи для фосфина, тем менее вероятно, что d -электроны двух атомов марганца, не занятые в первичной σ -связи, будут взаимодействовать друг с другом, и тем более вероятно образование димера.

ТАБЛИЦА 6

Длины связей металл—металл

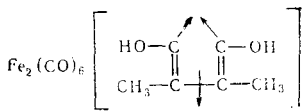
Соединение		Расстояние металл—металл (А)	Ссылки на литературу
Ti	$\beta\text{-TiCl}_3$	2,91	54
V	VO_2	2,65	5
Nb	NbI_4	3,2	6
	NbCl_4	3,06	6
	NbOCl_2	3,14	14
	NbOI_2	3,16	14
	Nb_3Cl_8	2,78	14
	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	2,85	55
Ta	$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	2,90	55
	$[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]^{2+}$	2,90	55
Cr	$[\text{Cr}_3\text{Cl}_9]^{3-}$	3,12	56
	$[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,64	57
Mo	$[\text{MoCl}_5]_2$	3,84	2
	$[\text{Mo}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2]_2$	2,8	1
	$\text{Zn}_2\text{Mo}_5\text{O}_8$	2,53	58
	MoO_2	2,50	4
	MoOCl_2	2,96	14
	MoCl_3	2,76	14
	$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$	2,64	9
	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$	3,22	12
W	WO_2	2,49	4
	$[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$	2,41	7
Mn	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	2,93	13
Tc	TcO_2	2,48	4
Re	ReO_2	2,49	4
	$[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$	2,47	18, 19
	$[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}]^{2-}$	2,46	20
	$[\text{Re}_2\text{Cl}_9(\text{PEt}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$	2,49	21
	$[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$	2,25	24
	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	3,02	13
Fe	$\text{Se}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$	2,65	59
	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{SFe}(\text{CO})_3]_2$	2,54	60
	$\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$	2,49	61
	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})]$	2,53	62
	$\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$	2,64	63
	$\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ 	2,49	64

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

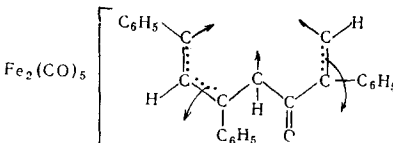
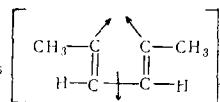
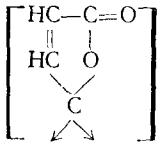
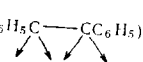
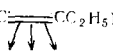
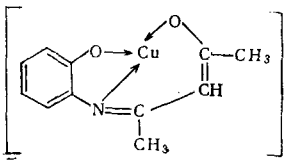
Соединение	Расстояние металл—металл (А)	Ссылки на литературу
$\text{Fe}_2(\text{CO})_5$  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6]^{2-}$ $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SFe}(\text{NO})_2]_2$ $\text{K}[(\text{NO})_7\text{Fe}_4\text{S}_3]$	 2,50 2,46 2,75 2,88 2,72 2,76; 3,57	 65 66 67 68 69 70
$\text{Os}_2(\text{CO})_6$ 	2,76	71
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ $[\text{Co}(\text{CNCH}_3)_5]_2^{2+}$ $\text{Co}_3(\text{CO})_8$ $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	 2,88 2,74 2,52 2,50	 72 73 74 75
$(\text{CO})_7\text{Co}_2$ 	 2,45 (триклинная) 2,43 (орторомбическая)	76
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5)$ 	2,47	77
$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}=\text{CC}_2\text{H}_5)$ 	2,43; 2,55; 3,55	78
$\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}=\text{CC}_2\text{H}_5)_3$ $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_{12})_2]$ $[\text{Rh}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3]$ $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	 2,45 3,12; 3,31 3,50 2,68 2,78	 79 80 81 82 83 84
Ni (ацетилацетонат) ₂ Ni (диметилглиоксим) ₂ $\text{Ni}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5)$ $\text{Ni}_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_2$	 2,90 3,25 2,33 2,39	 85 86 87 88
Pd (диметилглиоксим) ₂ $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdBr}_4]$ $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{SCN})_4]$	 3,26 3,25 3,33 3,35	 89 90 48 48
Pt—Pd $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$	 3,25 3,25	 48 48

ТАБЛИЦА 6 (окончание)

Соединение		Расстояние металл—металл (Å)	Ссылки на литературу
Pt	[Pt (диметилглюксим) ₂]	3,23	48
	K ₂ [Pt(C ₂ O ₄) ₂]	2,75	90
	[Pt(NH ₃) ₄] [PtCl ₄]	3,25	48
	[Pt(NH ₃ Me) ₄] [PtCl ₄]	3,25	48
	[Pt(NH ₃) ₄] [PtBr ₄]	3,31	48
	[Pt(NH ₃ Me) ₄] [PtBr ₄]	3,30	48
	[Pt(NH ₃) ₄] [Pt(SCN) ₄]	3,35	48
Cu	[Cu(N,метилсалицилальдимино) ₂]	3,33	91
	[руCu(CH ₃ COO) ₂] ₂	2,63	92
		(моноклинная)	
		2,64	
	[(H ₂ O)Cu(CH ₃ COO) ₂] ₂	(орторомбическая)	93
		2,64	94
		3,00	95
Cu--Pt	[Cu(C ₆ H ₅ N=N—NC ₆ H ₅) ₂]	2,45	96
	[(CH ₃) ₃ As—Cu—I] ₄	2,60	97
	[Me ₃ PCuC≡CC ₆ H ₅] ₄	2,45; 2,45; 2,69	98
Ag	[Cu(NH ₃) ₄] [PtCl ₄]	3,23	99
Au	[Me ₃ PAGC ≡ CC ₆ H ₅] _x	3,03	98
Hg	[i-C ₃ H ₇ NH ₂ Au≡CC ₆ H ₅] _x	3,72; 3,28	98
	[(n-C ₂ H ₇) ₂ NCS ₂ Au] ₂	2,76	100
	[Au(диметилглюксим) ₂] [AuCl ₂]	3,26	101
Hg	Hg ₂ F ₂	2,43	102
	Hg ₂ Cl ₂	2,53	103
	Hg ₂ Br ₂	2,58	103
	Hg ₂ I ₂	2,69	103
	[Hg ₂ N ₂ (COCH ₃) ₂] _x	2,90	104
	Hg ₂ (NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	2,54	105

Интересно рассмотреть вышеприведенное рассуждение по отношению к данным по длинам связей, известным для ртутных комплексов. Из табл. 6 видно, что длина связи Hg — Hg меняется в очень широком интервале; разница между фторидом и ацетилгидразидом составляет 0,47 Å.

Эти данные трудно объяснить просто рассуждениями об электроотрицательности, так как, вероятно, электроотрицательность группы X в комплексе Hg₂X₂ уменьшает положительный заряд на металле и это привело бы к уменьшению расстояния металл — металл, поскольку уменьшалось бы прямое отталкивание между ионами металла. Однако у фторида, с наиболее электроотрицательной группой, имеется самое короткое расстояние металл — металл. Большой эффективный положи-

тельный заряд на ионах металла во фториде уменьшал бы возможность кратной связи между ионами ртути, так как это приводило бы к сжатию нижних заполненных d -орбит и увеличению разности энергии между d -орбитами и пустыми p -орбитами ртути, которые, вероятно, играют роль акцепторов по любому механизму π -связывания.

Наоборот, оттягивание электронов от группы X к ртути уменьшало бы эффективный заряд на металле и способствовало бы образованию более устойчивых и коротких связей ртуть — ртуть. Чтобы объяснить наблюдаемый порядок длин связей, фторид следует рассматривать как более эффективную группу для образования дативной связи, чем хлорид <бромид < иодид. Это ряд галогенов, установленный для дативной связи в случае галогенидов бора. Однако при таком объяснении требовалось бы, чтобы вода стояла рядом с хлором, так что это можно рассматривать только как частичное объяснение. Наблюдающееся изменение длин связей слишком велико, чтобы можно было объяснить его только одной причиной.

Изменение длины связи может быть связано с изменением гибридизации в системе. Если мы считаем, что гибридизация вокруг ртути sp или sd , то в комплексах Hg_2X_2 по мере увеличения электроотрицательности группы X связь Hg — X будет принимать более d - или p -характер, что будет приводить к большему s -характеру для связи Hg — Hg и к более короткому расстоянию между ионами ртути. Расчеты показали, что для систем с d -орбитами таким путем могут быть объяснены изменения в длинах связей до $0,1 \text{ \AA}^{45}$.

Влияние этих изменений на «несвязывающие взаимодействия» способствовало бы образованию более короткой связи для фторидного комплекса, так как более высокий положительный заряд на металле в этом случае уменьшал бы размер несвязывающих орбит и, следовательно, уменьшал бы взаимодействие между двумя наборами орбит ртути. Очевидно, было бы интересно установить, происходят ли подобные изменения расстояний металл — металл в других комплексах, и какие факторы влияют на эти расстояния.

Обнаружение взаимодействия металл — металл

Основные методы, используемые для обнаружения взаимодействия металл — металл, показаны на рис. 3. Здесь невозможно дать детальный обзор этих методов, поэтому в этой главе в основном будет идти речь о магнитном критерии взаимодействия металл — металл и будет дан краткий обзор других методов.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ прямым путем устанавливает наличие связи металл — металл. Однако часто встречающаяся трудность связана с максимальным расстоянием между двумя ионами, когда имеется связь металл — металл. Очень часто делается сравнение с межатомами расстояниями в чистом металле, и Полинг⁴⁶ привел значения радиусов на основе этих данных. Однако стало очевидным, что в некоторых случаях расстояния между ионами металла могут быть значительно больше, чем по этим данным, и все же это будет прямая связь металл — металл. Так, в димере карбонила марганца¹³ и в димере циклопентадиентрикарбонилмолибдена¹² в молекулах имеются «длинные» расстояния металл — металл по сравнению с радиусами Полинга, однако в них

связь металл — металл является единственной связью между ионами металла.

В табл. 6 приведены данные рентгеноструктурного анализа изученных до сих пор связей металл — металл. Длины этих связей существенно

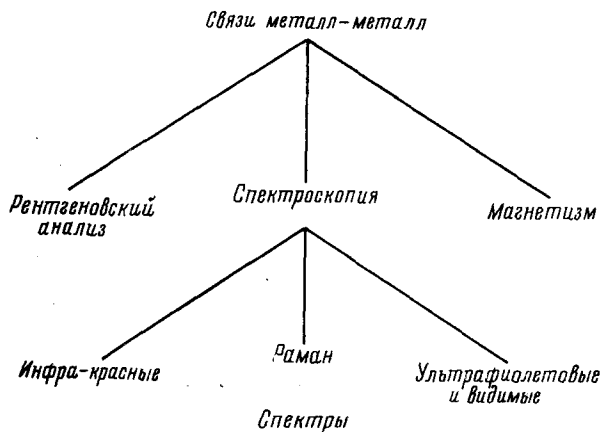


Рис. 3. Методы обнаружения взаимодействий металл — металл

различны, и имеются молекулы с непрочными связями, как, например, в диметилглиоксиматах никеля и подобных соединениях, и молекулы с прочными связями типа $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$. Существуют и некоторые неясности; так, для комплексов Cu^I , Ag^I и Au^I , приведенных в табл. 6, расстояние металл — металл относительно короткое. Обычно считают, что ионы с конфигурацией d^{10} образуют связь металл — металл. Однако если брать в качестве критерия образования связи расстояние между ионами металла, то в этих комплексах должно быть взаимодействие металл — металл. Так как эти комплексы диамагнитны, необходимо предположить наличие кратной связи между ионами металлов. Рассмотрение систем этого типа приводит к переоценке критериев образования связи между двумя атомами.

Спектроскопия

Спектроскопические свойства систем металл — металл в ультрафиолетовой и видимой области мало изучены. Ямада ⁴⁷ использовал поляризованные спектры комплексов для обнаружения взаимодействия металл — металл в d^8 -донорных системах, таких как соль Магнуса и ряд соединений никеля с диметилглиоксимом. В последней работе Миллер ⁴⁸ также интерпретировал спектры поглощения подобных соединений как наличие связи металл — металл. Однако во многих случаях не было проведено детальное исследование спектров поглощения полиядерных комплексов.

ИК и Раман-спектры комплексов со связью металл — металл также мало использованы для обнаружения колебаний металл — металл прямым путем, так как эти колебания проявляются при низких частотах $>200 \text{ см}^{-1}$. Изучение Раман-спектра растворов нитрата ртути было одним из первых примеров применения спектроскопии к проблемам неорганической химии. Вудворд ⁴⁹ подтвердил наличие связи ртуть — ртуть в этих системах, обнаружив колебание $\text{Hg} - \text{Hg}$ при 160 см^{-1} .

Недавно с помощью этого же метода было установлено существование димерного иона Cd_2^{2+} при изучении спектров $\text{Cd}(\text{AlCl}_4)_2$ ⁵⁰. Широкое применение Раман-спектроскопии для изучения таких систем ограничено из-за отсутствия подходящих источников.

Косвенное доказательство наличия связи металл — металл в образцах было получено при рассмотрении изменений колебаний металл — лиганд и колебаний лиганда в ИК спектрах. Недавно было установлено, что спектры дикобальтоктакарбонила существенно зависят от используемого растворителя⁵¹. В твердом состоянии комплекс содержит связь металл — металл между атомами кобальта и две мостиковые карбонильные группы⁵². Изменение в ИК спектре карбонила при смене растворителя было объяснено существованием равновесия между молекулами, содержащими мостиковые и немостиковые группы⁵³. Обнаружение структурных изменений такого типа чрезвычайно важно, в особенности при любом рассмотрении реакционной способности этих комплексов.

Магнитные свойства

Исследование магнитных свойств — один из наиболее обычных методов, используемых для обнаружения связи металл — металл в комплексах переходных металлов. Диамагнетизм эннекарбонила железа наряду с коротким расстоянием $\text{Fe} — \text{Fe}$ ⁶⁶ был объяснен наличием связи $\text{Fe} — \text{Fe}$. Однако при применении магнитного критерия для изучения взаимодействия металл — металл имеется ряд трудностей, так как диамагнетизм или уменьшение парамагнетизма в системе может возникнуть за счет других взаимодействий, которые можно систематизировать следующим образом.

а. Для систем с четным числом электронов у металла спаривание электронов может быть результатом каких-то стереохимических требований, а не образования связи металл — металл. Примером обратного толкования служит интерпретация структуры $[\text{ReCl}_4]^-$ как тетраэдрического, а не полиядерного иона.

б. Для металлов с орбитально вырожденными основными состояниями магнитные свойства могут меняться из-за спин-орбитального взаимодействия. Для d^1 октаэдрических комплексов основной терм ${}^2T_{2g}$, спин-орбитальное взаимодействие снимает это вырождение, давая основной уровень с нулевым магнитным моментом. Парамагнетизм, наблюдаемый для металлов этой конфигурации, у которых имеется сильное спин-орбитальное взаимодействие, обусловлен температурно независимым парамагнитным термом²⁵. «Эффективный диамагнетизм» трихлорида циркония может быть обусловлен взаимодействием металл — металл, как это установлено для β -формы трихлорида титана⁵⁴, или большой величиной константы спин-орбитального взаимодействия для Zr^{III} ($\lambda \sim 500 \text{ см}^{-1}$), которая дала бы температурно независимую восприимчивость $\sim 300 \cdot 10^{-6}$ ед CGS. Так как эта восприимчивость мала и не зависит от температуры, такие соединения часто называют «диамагнитными». Очевидно, гораздо легче иметь дело с магнитными свойствами систем, где есть взаимодействие металл — металл и остаточный парамагнетизм, чем с орбитально невырожденными системами.

в. Магнитное взаимодействие между ионами металла может происходить с участием мостиковых групп. Яркий пример — антиферромагнитные взаимодействия в системах галогенид — окись металла. Для более простых систем классическим примером такого взаимодействия служит диамагнетизм двухъядерного комплекса $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, интерпретированный с помощью метода МО Дуницем и Оргелом¹⁰⁷ и

обусловленный сильным π -взаимодействием в системе $\text{Ru} - \text{O} - \text{Ru}$. Как и антиферромагнитное взаимодействие в системах окислов, наиболее ярко выраженное магнитное спаривание имеется в системах с линейными группами металл — кислород — металл. Во многих случаях трудно разделить прямое взаимодействие между двумя ионами металла и взаимодействие через мостиковую группу и, несомненно, в некоторых системах присутствуют оба эти вида.

Наиболее интересны по магнитным свойствам системы, в которых не произошло полное спаривание спинов. Одним из лучших примеров являются монокарбоксилаты Cu^{II} ; для димерных молекул этого ряда основное магнитное взаимодействие происходит по связи металл — металл.

Было установлено, что моногидрат ацетата меди представляет собой двухъядерный комплекс с четырьмя ацетатными мостиками между двумя ионами меди⁹⁴ (рис. 4). Расстояние металл — металл 2,64 Å; установлено наличие связи металл — металл. Недавно обсуждалось, включает ли эта связь перекрывание d_{z^2} -орбит ионов меди¹⁰⁸ или образование δ -связи перекрыванием $d_{x^2-y^2}$ -орбит¹⁰⁹. Молекулы воды координированы в краевых положениях, и если считать, что металл

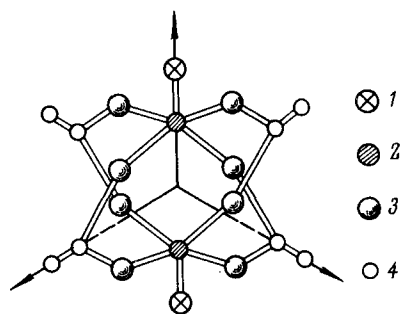


Рис. 4. Структура моногидрата ацетата меди: 1 — H_2O ; 2 — Cu^{2+} ; 3 — O ; 4 — CH_3

занимает стереохимическую позицию в координационной сфере другого иона меди, то каждый из этих ионов имеет октаэдрическую координацию. Многие комплексы металлов с карбоновыми кислотами содержат полиядерные структуры; подобное ацетату меди строение было установлено для моногидратов ацетатов хрома⁵⁷ и родия⁸⁰ с расстояниями металл — металл 2,64 и 2,45 Å соответственно. В соли родия очень короткое расстояние металл — металл. Обе соли диамагнитны. Ряд алифатических карбоксилатов двухвалентного хрома был исследован Херцогом¹¹⁰, обнаружившим незначительную парамагнитную восприимчивость этих комплексов при комнатной температуре $\sim 200 \cdot 10^{-6}$ ед. CGS. Эрншоу, Ларкуорси и Пател¹¹¹ предполагают что формиат хрома существует в двух формах: одной двухъядерной со значительным магнитным взаимодействием, и другой, монойдерной, с обычным магнитным поведением.

Если мы считаем, что в ацетатных комплексах координация меди октаэдрическая, то следует ожидать магнитных моментов 1,9—2,0 магнетонов Бора. Магнитный момент $\mu_{\text{эфф}} = \mu_s [1 - (2\lambda/\Delta)]$, где Δ — расщепление d -уровней в поле лигандов, λ — константа спин-орбитального взаимодействия, μ_s — момент спина²⁵. Следует ожидать подчинения восприимчивости закону Кюри — Вейсса. В противоположность этому, ацетат и моногидрат ацетата меди имеют моменты 1,39 и 1,43 магнетонов Бора при комнатной температуре, а кривые зависимости восприимчивости от температуры имеют максимумы при 270 и 260° К¹¹².

Фиггис и Мартин¹¹², используя спектры ЭПР, полученные Блини и Бауэрсом¹¹³, сумели объяснить магнитное поведение ацетата и моногидрата ацетата меди, предполагая спин-синглетное основное и спин-триплетное возбужденное состояния, причем разница между синглетным и триплетным состояниями равна 302 см^{-1} для безводной соли и 286 см^{-1} для гидрата. Ряд алифатических карбоксилатов Cu^{II} был изучен Мартином¹¹⁴. В случае формиата меди¹¹⁴ были выделены три формы, отли-

чающиеся по магнитным свойствам от ацетата. Автор считает, что эти соли имеют полядерную структуру и связь $\text{Cu} - \text{Cu}$ отсутствует.

Различие между формиатами и другими алифатическими комплексами может быть связано с изменением поляризуемости карбоксильных атомов кислорода. Так как pK_a муравьиной кислоты меньше, чем для других алифатических карбоновых кислот, поляризуемость связывающих атомов кислорода должна быть меньше и эффективный заряд на ионах меди должен быть больше. Это привело бы к большему отталкиванию между ионами меди в двухъядерном комплексе.

Если считать, что карбоксильная группа может давать мостики трех видов, могут быть три типа связывания:

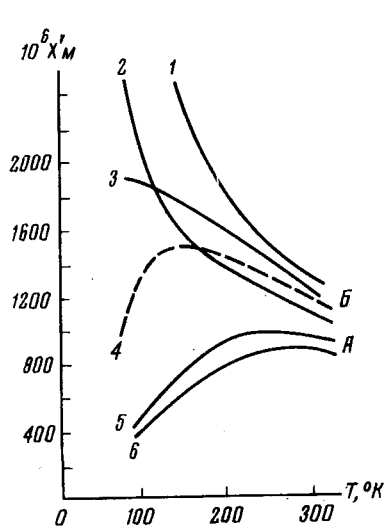
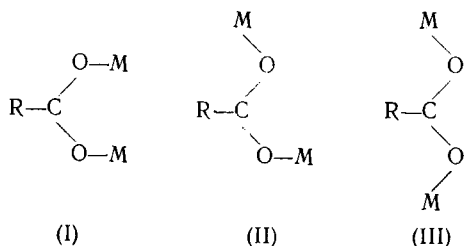


Рис. 5. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для некоторых солей бензойной кислоты. 1 — *m*-хлорбензоат меди (II); 2 — *p*-хлорбензоат меди (II); 3 — *m*-метилбензоат (β) меди (II); 4 — *o*-хлорбензоат меди (II); 5 — *o*-нитробензоат меди (II); 6 — бензоат (γ) меди (II)



Структура (I) соответствует расположению атомов в ацетате меди, структура (II) была установлена для одной из форм безводного формиата меди¹¹⁵, структура (III) относится к тетрагидрату формиата меди¹¹⁶. Максимального взаимодействия и образования связи металл — металл следует ожидать в случае структуры (I). Предполагают, что формиат принимает структуры (II) или (III) для уменьшения отталкивания ионов металла из-за заряда на металле. Кроме рассмотрения чисто электростатического взаимодействия между ионами металла считают, что увеличение эффективного заряда на металле будет влиять на перекрывание связывающих орбит³⁴. Несомненно, что эффективный заряд на ионе металла оказыва-

ет влияние и на тенденцию образования связи металл — металл для металлов с конфигурацией $d^9 - \text{Fe}^{-1}$, Co^0 , Ni^1 и Cu^{11} .

Чтобы применить эти результаты к системам, где имеется гораздо большее различие в величинах pK_a для кислот и, возможно, обнаружить стерические эффекты, мы исследовали магнитное поведение замещенных бензойных кислот. На рис. 5 показана температурная зависимость восприимчивости некоторых солей. По магнитным свойствам они делятся на два класса, и это говорит о различии в их структурах. Магнитные свойства ряда взаимодействующих магнитных центров зависят от числа связанных между собой ионов металла. В табл. 7 показана связь изменения с температурой магнитного момента в системе ионов меди ($s=1/2$) для разного числа ионов, и обменного интеграла I . Если обменный интеграл велик, на основании магнитного поведения при изменении

температуры можно различить димерные и полимерные структуры. Интересно поведение производного ортобензойной кислоты, так как оно оказалось двухъядерным с гораздо меньшим разрешением синглет-триплет. Магнитный момент при комнатной температуре поэтому гораздо выше, чем для других двухъядерных комплексов, и это подчеркивает опасность использования моментов при комнатной температуре для установления класса соединения, как было предложено ранее.

ТАБЛИЦА 7

Магнитные моменты многоядерных комплексов

I/кТ	Магнитные моменты, магнетоны Бора			
	n-2	n-3	n-4	n-9
0,5	1,48	1,44	1,43	1,42
1	1,07	1,22	1,21	1,22
2	0,46	1,04	0,88	0,99
3	0,17	1,00	0,61	0,82

В табл. 8 показана зависимость магнитного поведения ряда замещенных бензоатов от pK_a кислоты. Для кислот с большими pK_a результаты могут быть легко проанализированы, если считать эти комплексы двухъядерными, тогда как для кислот с низкими значениями pK_a результаты нельзя интерпретировать таким образом. Из этого правила есть ряд исключений. Оказалось, что некоторые орто-замещенные кислоты, например, *о*-нитробензойная, двухъядерны, хотя соответствующие мета- и пара-кислоты слабее и имеют полиядерную структуру. Мы считаем, что это происходит из-за стерического взаимодействия с группами в орто-положении, которое должно быть больше для структур (II) и (III). Это приводит к образованию двухъядерной формы типа (I) ¹¹⁷. Существенно, что величина обменного интеграла I очень близка к

ТАБЛИЦА 8

Соединение	pK_a	$\mu_{\text{эфф}}$ магн. Бора	$-2I$, см^{-1}	g
Ацетат	4,75	1,39	302	2,17
<i>p</i> -Метилбензоат	4,35	1,36	289	2,14
<i>m</i> -Метилбензоат	4,25	1,42	289	2,18
γ -Бензоат	4,18	1,38	340	2,18
<i>p</i> -Хлорбензоат	4,05	1,57	—	—
<i>о</i> -Метилбензоат	3,92	1,41	278	2,13
<i>m</i> -Хлорбензоат	3,80	1,72	—	—
Формиат	3,75	1,61	—	—
<i>m</i> -Нитробензоат	3,47	1,67	—	—
<i>p</i> -Нитробензоат	3,40	1,59	—	—
<i>о</i> -Нитробензоат	3,21	1,45	278	2,19
<i>о</i> -Хлорбензоат	2,89	1,64	167	2,14

величине для алифатических карбоксилатов. Вероятно, в этих комплексах взаимодействие через карбоксилатный ион играет важную роль.

Некоторые комплексы можно получить в нескольких формах. Бензоат меди был получен в трех формах ^{118, 119}, две из которых полимерны и одна димерна (γ -форма). С помощью порошковых диаграмм обнаружены три фазы ^{118, 119}, существование которых подтверждено также различием в спектрах отражения твердых образцов ¹¹⁸. Два продукта были выделены для *m*-метилбензоата и *о*-хлорбензоата; один из них димер, другой — полимер ¹¹⁷. Существование нескольких модификаций в этом случае может быть связано со значениями pK_a кислот, так как бензоат и метилбензоат принадлежат к области pK_a , где происходит переход от двухъядерной к многоядерной форме. Две формы для орто-хлоркислот могут быть связаны со взаимным влиянием стерических эффектов и зарядов.

Подробно были изучены спектры поглощения этих двухъядерных комплексов меди. Для производных алифатической карбоксильной кислоты полосу 375 $m\mu$ относят к взаимодействию $\text{Cu} - \text{Cu}$ в димерных молекулах. Спектры поглощения поляризованного света показывают, что поглощение при 375 $m\mu$ гораздо сильнее вдоль связи $\text{Cu} - \text{Cu}$, чем в плоскости комплекса. Вероятно, эта полоса относится к переносу за-

ряда внутри молекулы как целого, а не к простому $d-d$ -переносу¹⁰⁸. Хотя эта полоса не обязательно указывает на связь металл — металл, она обнаруживается для всех двухъядерных комплексов, в которых имеется заметное взаимодействие между ионами металла.

Все димерные комплексы производных бензойной кислоты (табл. 8) имеют слабую полосу в области 380—420 $m\mu$. Изменение положения полосы в этом случае сильнее, чем для ряда алифатических кислот; у комплексов, имеющих несколько модификаций, полоса имеет форму, согласующуюся с димерной, но не с полиядерными формами.

Определения молекулярных весов в диоксане показали, что вещества, которые по магнитным свойствам относятся к димерам, имеют молекулярные веса, соответствующие димерной структуре. Однако это не

ТАБЛИЦА 9

Аддукты *o*-хлорбензоата меди

Соединение	$\mu_{\text{эфф}}$ магн. Бора	$-2I$, cm^{-1}	g	N_a
<i>o</i> -Хлор	1,62	167	2,14	60
H ₂ O	1,51	245	2,17	60
Пиридин	1,32	312	2,07	60

может служить указанием на существование димерной структуры в твердом состоянии, так как спектры поглощения растворов обычно отличаются от спектров твердого вещества из-за образования в растворе новых структур. Мартин¹¹⁴ наблюдал для многих безводных производных алифатических карбоксилатов Cu^{II} образование молекулярных соединений, а для формиата меди удалось получить двухъядерный аддукт типа $[Cu(HCOO)_2 \cdot L]_2$, где L — пиридин, α -, β - и γ -пиколиты. Можно выделить подобные двухъядерные аддукты для ряда бензоатов. В табл. 9 приведены некоторые аддукты *o*-хлорбензоата меди.

Таким образом, можно связать магнитное взаимодействие в этих рядах комплексов с pK_a кислоты, при условии допущения любых стерических влияний в системе. Однако в некоторых случаях чрезвычайно трудно решить только на основе магнитных факторов, происходит ли прямой обмен между ионами металла, или он идет с участием мостиковых групп. Во многих случаях природа мостиковой группы является решающей при объяснении магнитного взаимодействия, происходящего в системе. В результате значительного числа работ по кислородным мостикам было установлено, что линейный мостик металл — кислород — металл играет существенную роль при магнитном взаимодействии, преимущественно по π -связывающему механизму. Кроме описанного выше комплекса $K_4Ru_2OCl_{10} \cdot H_2O$ Тщебятковская с сотрудниками¹²¹ детально изучила комплексы Re^{IV} , содержащие систему $[Re-O-Re]^{4+}$, и объяснила результаты исследования магнитных свойств существованием обмена при участии кислородных мостиков²⁵.

Влияние природы кислородного мостика можно проиллюстрировать на примере двухъядерных аминов хрома — $[(NH_3)_5CrOHCr(NH_3)_5]X_5$, *родо*-ряда и $[(NH_3)_5CrOHCr(NH_3)_4(H_2O)]X_5$, *эритро*-ряда. Кроме кислых солей, каждый ряд дает соответствующие основные соли; в *родо*-ряду протон отрывается от мостиковой оксигруппы, в *эритро*-ряду — от координированной молекулы воды¹⁰⁶. Поэтому *эритро*-соли и кислые *родо*-соли содержат мостиковую оксигруппу, а основная родосоли —

ТАБЛИЦА 10

Соединение	$\mu_{\text{эфф}}$ при 20°, магн. Бора	I , cm^{-1}	g
Кислый родо- бромид	3,44	—20,25	1,94
Кислый эритро- бромид	3,52	—20,7	1,99
Кислый эритро- хлорид	3,62	—20,7	1,99
Основной эрит- робромид	3,50	—14	1,91

кислородный мостик. Эти два класса комплексов обладают разными магнитными свойствами: комплексы с оксимостиками имеют несколько уменьшенные магнитные моменты по сравнению с моноядерным комплексом (3,83 магн. Бора), тогда как у основной родосоли с кислородным мостиком наблюдается значительное уменьшение момента: 1,29 магн. Бора при 300° К, 0,7 магн. Бора при 100° К ¹²².

Данные для основного родокомплекса нельзя удовлетворительно объяснить, так как трудно гарантировать отсутствие небольших количеств основной эритросоли, сильно влияющей на магнитные свойства. Различие в поведении этих двух типов солей может быть связано с углом связей металл — кислород — металл. Этот угол должен быть порядка 120° в оксимостике, тогда как связь может быть линейной в основной родосоли с кислородным мостиком. В последнем случае имеется максимальная возможность перекрывания *d*-орбит металла и *p*-орбит кислорода, приводящего к максимальному магнитному взаимодействию.

Последний пример структуры с кислородным мостиком, где имеется магнитный обмен — основные ацетаты Fe^{III} и Cr^{III}. На основании электрометрического титрования ¹²³ и опытов по диализу ¹²⁴ считали, что оксиацетаты Cr^{III} и Fe^{III}, обычно изображаемые формулой [M₃(OAc)₆(OH)₃]_х · nH₂O, где M — Fe, Cr, трехъядерны. Мы изучили магнитные свойства некоторых из этих комплексов; результаты приведены

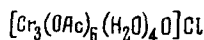
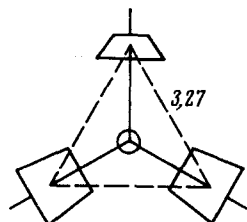


Рис. 6. Рентгеновская структура сложного комплекса ацетата хрома

ТАБЛИЦА II

Соединение	μ _{эфф} тв. тверд. магн. Бора	μ _{эфф} , водн. раствора магн. Бора	— <i>I</i> , см ^{−1}
<i>a</i>			
[Cr ₃ (CH ₃ COO) ₆ (OH) ₂]Cl · 8H ₂ O	3,39	3,37	15,6
[Cr ₃ (C ₆ H ₅ COO) ₆ (OH) ₂]NO ₃ · 3H ₂ O	3,48	3,41	14
[Cr ₃ (CH ₃ COO) ₆ (OH) ₂]CNS · 3H ₂ O	3,42	3,37	15
<i>б</i>			
[Fe ₃ (CH ₃ COO) ₆ (OH) ₂]Cl · 4H ₂ O	3,34	3,68	40,3
[Fe ₃ (CH ₂ ClCOO) ₆ (OH) ₂]ClO ₄ · 4H ₂ O	3,22	3,09	45,4
[Fe ₃ (CCl ₃ COO) ₆ (OH) ₃] · 7H ₂ O	3,18	4,60	47,3
[Fe ₃ (C ₆ H ₅ COO) ₆ (OH) ₂]ClO ₄ · 3H ₂ O	3,28	—	42,0

в табл. 11 ¹²⁵. Обменный интеграл *I* был вычислен из результатов магнитных измерений по способу Камбе ¹²⁶. Рентгеноструктурное исследование ацетата хрома было проведено Фигисом и Робертсоном ¹²⁷; полученная структура приведена на рис. 6. Атом кислорода окружен тремя ионами хрома в углах равностороннего треугольника. Каждый ион хрома октаэдрически координирован с тремя парами ацетатных мостиков, связывающих ионы хрома, а шестая позиция в октаэдре занята молекулой воды. Это как раз та структура, которую предложил Оргел для соединений такого типа ¹²⁸. Три иона хрома и центральный атом кислорода лежат в плоскости, и, если мы считаем, что связь кислорода с ионами металла происходит по типу *sp*²-гибридизации, то магнитное взаимодействие возникает за счет перекрывания *d*-орбит металла и заполненных несвязывающих *p*-орбит кислорода. Однако из магнитных

свойств комплексов этого типа следует, что эта форма взаимодействия не является такой же эффективной, как в линейной системе металл — кислород — металл.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. C. H. Mitchell, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4570.
2. D. E. Sands, A. Zalkin, *Acta Cryst.*, **12**, 723 (1959).
3. W. Klemm and H. Steinberg, *Ztsch. Anorg. Allgem. Chem.*, **227**, 193 (1936).
4. A. Magneli, G. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1378 (1955).
5. G. Andersson, Там же, **10**, 623 (1956).
6. L. F. Dahl and D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3150 (1959).
7. C. Brosset, *Arkiv Kemi*, **1**, 353 (1949).
8. J. Lewis, R. S. Nyholm, P. Smith, Неопубликованные результаты.
9. C. Brosset, *Arkiv. Kemi*, **1**, 353 (1949).
10. F. A. Cotton, T. E. Hass, *Inorg. Chem.*, **3**, 10 (1964).
11. J. Sheldon, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1007.
12. F. C. Wilson, D. P. Schoemaker, *J. Chem. Phys.*, **27**, 809 (1957).
13. L. F. Dahl, R. E. Rundle, Там же, **26**, 1750 (1957); *Acta Cryst.*, **16**, 419 (1963).
14. H. G. Schnering, H. Wöhrle, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **2**, 558 (1963).
15. H. Schäfer, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 206; *Angew. Chem.*, **76**, 883 (1964).
16. J. Lewis, R. S. Nyholm, *Sci. Progr.*, **1964**, 557.
17. L. E. Orgel, 10e Conseil de l'Institut International de Chimie Solvay, Stoops, Brussels, 1956.
18. J. E. Robinson, W. T. Fergusson, B. R. Penfold, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 116.
19. J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dollase, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1349 (1963); *Inorg. Chem.*, **2**, 1166 (1963).
20. J. E. Fergusson, B. R. Penfold, W. T. Robinson, *Nature*, **201**, 181 (1964).
21. F. A. Cotton, J. T. Mague, *Inorg. Chem.*, **3**, 1094, 1402 (1964).
22. F. A. Cotton, Частное сообщение.
23. J. E. Fergusson, W. T. Robinson, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 189.
24. F. A. Cotton, N. Curtis, C. Harris, B. F. G. Johnson, S. Lippard, J. T. Mague, W. Robinson, *Science*, **145**, 1305 (1964).
25. B. N. Figgis, J. Lewis, *Progress in Inorganic Chemistry*. (Ed. Cotton), Interscience, London, 1964, v. 6.
26. E. W. Abel, A. Singh, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1321.
27. P. M. Treichel, F. G. A. Stone, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 747.
28. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, И. С. Коломников, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 194.
29. J. R. Miller, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 318.
30. K. K. Joshi and P. L. Pauson, *Naturforsch.*, **176**, 565 (1962).
31. J. E. Tilney-Basset, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4784.
32. М. Буковска, М. А. Порай-Кошиц, *Кристаллогр.*, **5**, 127 (1960).
33. P. Chini, L. Colli, M. Peraldo, *Gazz. Chim. Ital.*, **90**, 1005 (1960).
34. C. E. Coffey, J. Lewis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1741.
35. A. S. Kasenally, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5343.
36. A. S. Kasenally, J. Lewis, A. Manning, J. R. Miller, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, Там же, **1965**, 3407.
37. A. S. Kasenally, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1884 (1964).
38. R. S. Nyholm, K. Vrieze, *Chem. a. Ind.*, **1964**, 318.
39. R. S. Nyholm, K. Vrieze, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 138.
40. M. Ackerman, F. E. Stafford, J. Drowart, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1748 (1960); **36**, 1557 (1962).
41. M. Ackerman, F. E. Stafford, G. Verhaegen, Там же, **36**, 1560 (1962).
42. R. F. Barrow, W. J. M. Cissane, D. N. Travis, *Nature*, **201**, 804 (1964).
43. H. Hock, H. Stuhlman, *Chem. Ber.*, **61B**, 2097 (1928).
44. J. Lewis, B. Wild, Неопубликованные результаты.
45. R. Mason, Неопубликованные результаты.
46. L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, 1960.
47. S. Yamada *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1579 (1951).
48. J. Miller, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4452; **1965**, 713.
49. L. A. Woodward, *Phil. Mag.*, **18**, 823 (1934).
50. J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **1**, 700 (1962).
51. G. Sumner, H. P. Klug, L. E. Alexander, *Acta Cryst.*, **17**, 732 (1964).
52. K. Noack, *Spectrochim. Acta*, **19**, 1925 (1963).

53. G. Bor, Там же, **19**, 2065 (1963).
54. G. Natta, P. Corradini G., Allegra, J. Polymer., Sci. **51**, 399 (1961).
55. P. A. Vaughan, K. Sturtevant, L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5477 (1950).
56. G. J. Wessel, D. J. W. Ijdo, Acta Cryst., **10**, 466 (1957).
57. J. N. Van Niekerk, E. R. L. Schoening, J. F. de Wet, Там же, **6**, 501 (1953).
58. W. H. McCaroll, L. Katz, R. Ward, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5410 (1957).
59. L. F. Dahl, P. W. Sutton, Inorg. Chem., **2**, 1067 (1963).
60. L. F. Dahl, C. H. Wei, Там же, **2**, 328 (1963).
61. O. S. Mills, Acta Cryst., **11**, 620 (1958).
62. O. S. Mills, B. W. Shaw, Частное сообщение.
63. E. M. Braye, W. Hubel, L. F. Dahl, D. L. Wampler, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4633 (1962).
64. A. A. Hock, O. S. Mills, Acta Cryst., **14**, 139 (1961).
65. G. S. D. King, Там же, **15**, 243 (1962).
66. H. M. Powell, R. V. G. Ewens, J. Am. Chem. Soc., **1939**, 286.
67. R. E. Rundle, L. F. Dahl, J. Chem. Phys., **26**, 1751 (1957).
68. O. S. Mills, A. Palmer, Частное сообщение.
69. J. T. Thomas, J. H. Robertson, E. G. Cox, Acta Cryst., **11**, 599 (1958).
70. G. Johansson, W. N. Lipscomb, Там же, **11**, 594 (1958).
71. R. P. Dodge, O. S. Mills, V. Schomaker, Proc. Chem. Soc., **1963**, 380.
72. E. R. Corey, L. F. Dahl, Inorg. Chem., **1**, 521 (1962).
73. F. A. Cotton, T. G. Dunne, B. F. G. Johnson, J. S. Wood, Proc. Chem. Soc., **1964**, 175.
74. G. Gardner-Sumner, H. P. Klug, L. E. Alexander, Acta Cryst., **17**, 732 (1964).
75. P. Corrandi, J. Chem. Phys., **31**, 1676 (1959).
76. O. S. Mills, G. Robinson, Proc. Chem. Soc., **1959**, 156.
77. W. G. Sly, J. Am. Chem. Soc., **81**, 81 (1959).
78. L. F. Dahl, D. L. Smith, Там же, **84**, 2450 (1962).
79. O. S. Mills, G. Robinson, Proc. Chem. Soc., **1964**, 1871.
80. М. А. Порай-Кошиц, А. С. Анцышкина, ДАН, **146**, 1102 (1962).
81. L. F. Dahl, C. Martell, D. L. Wampler, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1761 (1961).
82. J. A. Ibers, R. G. Snyder, Там же, **84**, 495 (1962).
83. J. Nice, O. S. Mills, Частное сообщение.
84. E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1202 (1963).
85. G. J. Bullen, R. Mason, P. J. Pauling, Nature, **189**, 291 (1961).
86. L. E. Godycki, R. E. Rundle, Acta Cryst., **6**, 487 (1953).
87. O. S. Mills, B. W. Shaw, Частное сообщение.
88. A. A. Hock, O. S. Mills, Advances in Chemistry of Coordination Compounds. (Ed. S. Kirschner) Macmillan, N. Y., 1961.
89. E. Frasson, C. Panattoni, R. Zannetti, Acta Cryst., **12**, 201, 1027 (1959).
90. K. Krogmann, P. Dodel, Proc. 7th I. C. C. C. (Stockholm), 1962, 67.
91. E. C. Lingafelter, B. Morosin, G. L. Simmons, Acta Cryst., **13**, 1025 (1960).
92. G. A. Barclay, C. H. L. Kennard, J. Chem. Soc., **1961**, 5244.
93. F. Hannic, D. V. Stempelova, K. Hanicova, Acta Cryst., **17**, 633 (1964).
94. J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening, Там же, **6**, 277 (1953).
95. G. A. Barclay, C. M. Harris, B. F. Hoskins, E. Kokot, Proc. Chem. Soc., **1961**, 264.
96. I. D. Brown, J. D. Dunitz, Acta Cryst., **14**, 480 (1961).
97. F. A. Wells, Ztschr. Krist., **94**, 447 (1936).
98. P. W. Corfield, H. M. M. Shearer, International Union of Crystallography 6th Congress Rome, 1963, A74.
99. М. Буковска, М. А. Порай-Кошиц, Кристаллография, **5**, 137 (1960).
100. R. Hesse, см.⁸⁸
101. R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3101 (1954).
102. D. Grdenic, C. Djordjevic, J. Chem. Soc., **1956**, 1316.
103. R. J. Havighurst, J. Am. Chem. Soc., **48**, 2113 (1926).
104. K. Broderson, L. Kunkel, Chem. Ber., **91**, 2698 (1958).
105. D. Grdenic, J. Chem. Soc., **1956**, 1313.
106. W. K. Wilmarth, H. Graff, S. Gustin, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2683 (1956).
107. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, J. Chem. Soc., **1953**, 2494.
108. L. S. Forster, C. J. Ballhausen, Acta Chem. Scand., **16**, 1385 (1962).
109. M. L. Tonnet, S. Yamada, I. G. Ross, Trans. Faraday Soc., **60**, 840 (1964).
110. S. Herzog, S. Kalies, Ztschr. Anorg. Allgem. Chem., **329**, 83 (1964).
111. A. Earnshaw, L. F. Larkworthy, K. S. Patel, Proc. Chem. Soc., **1963**, 281.
112. B. N. Figgis, R. L. Martin, J. Chem. Soc., **1956**, 3837.

113. B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A214**, 451 (1952).
114. R. L. Martin, H. Waterman, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2545; **1959**, 1359, 2960.
115. G. A. Barclay, C. H. L. Kennard, Там же, **1961**, 3289.
116. R. Kiriya, H. Ibamoto, K. Matsuo, *Acta Cryst.*, **7**, 482 (1954).
117. J. Lewis, R. Thompson, *Nature*, **200**, 468 (1963); неопубликованные результаты.
118. J. Lewis, F. Mabbs, Неопубликованные результаты.
119. M. Inoue, M. Kishita, M. Kubo, *J. Chem. Soc. Japan*, **84**, 759 (1963).
120. R. Tsuchida, S. Yamada, *Nature*, **176**, 1171 (1955).
121. B. J. Trzebiatowska, S. Wadja, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **2**, 249 (1954).
122. A. Earnshaw, J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 396.
123. W. D. Treadwell, W. Fisch, *Helv. Chim. Acta*, **13**, 1209 (1930).
124. H. Brintzinger, F. Jahn, *Ztschr. Anorg. Allgem. Chem.*, **230**, 176 (1936).
125. A. Earnshaw, B. N. Figgis, J. Lewis, Неопубликованные результаты.
126. K. Kambe, *J. Phys. Soc. Japan*, **5**, 48 (1950).
127. B. N. Figgis, G. Robertson, Частное сообщение.
128. L. E. Orgel, *Nature*, **187**, 504 (1960).

Дж. Льюис
Факультет неорганической химии
Манчестерского университета,
Великобритания
