

УСПЕХИ ХИМИИ

т. XXXIX

1970 г.

Вып. 9

УДК 541.49 : 661.668

СВЯЗИ МЕТАЛЛ—МЕТАЛЛ И КОВАЛЕНТНЫЕ АТОМНЫЕ РАДИУСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ИХ π -КОМПЛЕКСАХ И МНОГОЯДЕРНЫХ КАРБОНИЛАХ

Б. П. Бирюков и Ю. Т. Стручков

Обзор представляет собой сводку результатов, полученных за последнее время в одной из самых актуальных областей структурной химии — соединений со связями металл — металл.

Библиография — 56 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1672
II. π -Комплексы с ковалентными связями металл — металл	1673
А. Соединения с ковалентными связями между атомами переходных металлов	1673
Б. Соединения с ковалентными связями между переходными металлами и элементами I ₆ —IV ₆ групп	1681
III. Комплексы с металл-донорными связями	1685

I. ВВЕДЕНИЕ

Быстрое развитие химии π -комплексов переходных металлов привело к синтезу теперь уже многочисленных групп соединений, молекулы которых содержат два или несколько атомов металлов, связанных между собой либо непосредственно, либо дополнительно посредством мостиковых лигандов. Значительный интерес к изучению этого своеобразного класса соединений объясняется тем, что связи металл — металл во многом определяют химию соединений переходных металлов.

Проблема взаимодействия между атомами металлов в комплексных соединениях уже давно привлекала внимание широкого круга исследователей. Накопление большого экспериментального материала побудило многих авторов предпринять попытки его обобщения. К таким попыткам следует, в первую очередь, отнести обзорные работы^{1–12}.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению взаимодействия металл — металл в π -комплексах переходных металлов и основан на экспериментальных данных по величинам межатомных расстояний и валентных углов в их молекулах.

Наиболее удачная классификация соединений по типу связей металл — металл предложена Нихольмом^{2, 5}; она частично применима и к π -комплексам и многоядерным карбонилам. Прежде всего следует выделить группу соединений с ковалентными связями между атомами металлов, причем эта группа охватывает как молекулы с ковалентными связями между атомами переходных металлов (например, $Mn_2(CO)_{10}$, $[(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$, $(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_3$ — $Mn(CO)_5$, так и молекулы с ковалентными связями между элементами I₆ — IV₆-групп и переходными металлами (например, $(C_6H_5)_3PAuMn(CO)_5$, $Hg[Co(CO)_4]_2$,

$(C_6H_5)_3SnMn(CO)_5$. Первые можно подразделить на гомополиметаллические комплексы с одинаковыми электронными конфигурациями атомов переходных металлов (например, $Mn_2(CO)_{10}$, $[(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$) и гетерополиметаллические — с различными электронными конфигурациями атомов переходных металлов (например, $(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_3-Mn(CO)_5$).

Далее можно выделить группу π -комплексов с металл-донорными связями, молекулы которых в кристалле объединены в полимерные цепи за счет взаимодействия металл — металл.

II. π -КОМПЛЕКСЫ С КОВАЛЕНТНЫМИ СВЯЗЯМИ МЕТАЛЛ — МЕТАЛЛ

Льюис и Нихольм в своих обзорных работах^{2–6} попытались оценить факторы, определяющие характер взаимодействия между ковалентно связанными атомами металлов. Важнейшими среди этих факторов являются эффективный заряд атома металла, его электронная конфигурация, а также электронные свойства лигандов и их стерические характеристики.

Однако перечисленные факторы, по-видимому, не исчерпывают всей совокупности влияний на характер связи металл — металл, поскольку, как будет показано при рассмотрении межатомных расстояний, эти связи достаточно изменчивы по своей прочности, длине и числу электронов, участвующих в них. Безусловно важным представляется и влияние мостиковых групп, которые в целом ряде комплексов в значительной мере определяют характер взаимодействия металл — металл.

A. Соединения с ковалентными связями между атомами переходных металлов

1. Гомополиметаллические комплексы

Длины связей металл — металл в гомополиметаллических комплексах (табл. 1) варьируют в достаточно широких пределах (до $\sim 0,5 \text{ \AA}$ для связей Fe—Fe). Это, как отмечают авторы¹¹, означает, что кривая зависимости энергии взаимодействия металл — металл от межатомного расстояния имеет сравнительно пологий профиль с весьма размытым минимумом или серией из нескольких близких минимумов.

Поэтому возникает вопрос о правомерности применения общераспространенного критерия — суммы односвязных ковалентных радиусов — для характеристики силы взаимодействия металл — металл. Вопрос о величинах односвязных ковалентных радиусов атомов переходных металлов в их π -комплексах уже неоднократно обсуждался (см., например¹³), поскольку теоретические и экспериментальные результаты показали не-применимость предложенных Полингом¹⁴ величин односвязных радиусов переходных металлов для анализа межатомных расстояний в их π -комплексах. Заметим, кстати, что толчком к ревизии величин атомных радиусов переходных металлов послужило изучение именно соединений со связями металл — металл. Действительно, длина связи Mn — Mn $2,926 \text{ \AA}$ в молекуле димарганецдекакарбонила $Mn_2(CO)_{10}$ ¹⁵ увеличена на $\sim 0,4 \text{ \AA}$ по сравнению с величиной $2,54 \text{ \AA}$ удвоенного радиуса атома Mn по Полингу. Однако Коттон¹⁶ усмотрел противоречие между достаточно высокой энергией этой связи 34 ккал/моль^* и столь сильным ее растяжением, которое указывало на явно заниженную величину $1,27 \text{ \AA}$ радиуса атома Mn.

* См. сноску на стр. 1677.

ТАБЛИЦА 1

Длины связей (\AA) металл — металл в молекулах гомополиметаллических π -комплексов

Связь	Интервал изменения длин связей металл — металл		Удвоенный односвязный ковалентный радиус	Связь	Интервал изменения длин связей металл — металл		Удвоенный односвязный ковалентный радиус	Связь	Интервал изменения длин связей металл — металл		Удвоенный односвязный ковалентный радиус
	с мостиковыми лигандами	без мостиковых лигандов			с мостиковыми лигандами	без мостиковых лигандов			с мостиковыми лигандами	без мостиковых лигандов	
Ti—Ti	—	3,41	3,4 ₂	Zr—Zr	—	—	3,52	Hf—Hf	—	—	3,5 ₄
V—V	—	—	2,98	Nb—Nb	2,73—2,74	—	3,4 ₂	Ta—Ta	—	—	3,4 ₂
Cr—Cr	2,67—2,94	3,40 *	2,92	Mo—Mo	2,89—3,26	3,22—3,27	3,4 ₆	W—W	—	3,24	3,4 ₈
Mn—Mn	2,50—2,94	2,91—2,97	2,76	Tc—Tc	—	3,94	3,0 ₆	Re—Re	—	2,96—3,18; 3,39*	3,02
Fe—Fe	2,37—2,88	2,67—2,88	2,6 ₈	Ru—Ru	2,74; 2,95	2,85	2,9 ₈	Os—Os	2,74	2,88	3,00
Co—Co	2,37—2,64	2,66	2,58	Rh—Rh	2,62—2,73	2,66—2,73	2,92	Ir—Ir	2,73	2,68—2,73	2,9 ₄
Ni—Ni	2,33—2,80	—	2,7 ₀	Pd—Pd	2,58	—	2,9 ₈	Pt—Pt	2,75—2,79	—	2,8 ₆

* Трехцентровая связь металл — водород — металл.

ТАБЛИЦА 2

Односвязные ковалентные радиусы атомов переходных металлов в их π -комплексах

Ti 1,5 ₆ * (1,36; 1,46)**	V 1,49 (1,22; 1,34)	Cr 1,46 (1,19; 1,28)	Mn 1,38 (1,18; 1,27)	Fe 1,3 ₄ (1,17; 1,26)	Co 1,29 (1,16; 1,25)	Ni 1,3 ₅ (1,45; 1,24)
Zr 1,76 (1,51; 1,60)	Nb 1,6 ₆ (1,34; 1,46)	Mo 1,5 ₈ (1,30; 1,39)	Tc 1,5 ₃ (1,27; 1,36)	Ru 1,4 ₉ (1,25; 1,34)	Rh 1,46 (1,25; 1,34)	Pd 1,4 ₉ (1,28; 1,37)
Hf 1,7 ₇ (1,50; 1,59)	Ta 1,6 ₆ (1,34; 1,46)	W 1,5 ₉ (1,30; 1,39)	Re 1,5 ₁ (1,28; 1,37)	Os 1,5 ₀ (1,26; 1,35)	Ir 1,4 ₇ (1,27; 1,36)	Pt 1,4 ₃ (1,30; 1,39)

* По данным [13]. ** Величины односвязных ковалентных радиусов по Полингу [14]: первая для к. ч. 6, вторая для к. ч. 12 (к. ч. — координационное число).

Величины односвязных ковалентных радиусов переходных металлов в их π -комплексах¹³, которые будут использованы* при анализе межатомных расстояний металл — металл, в сопоставлении с предложенными Полингом¹⁴, приведены в табл. 2.

При анализе величин межатомных расстояний металл — металл в гомополиметаллических π-комплексах (табл. 1) привлекает внимание то обстоятельство, что наиболее короткие из них наблюдаются в тех молекулах, где присутствуют мостиковые лиганды. Это заставляет предположить, что такие лиганды в силу жесткости своей геометрии стягивают атомы металла.

Наиболее распространенными и доступными для простого геометрического рассмотрения представляются те молекулы, в которых мостиковые лиганды связаны лишь с двумя атомами металла (так называемые «реберные» мостики) и притом лишь одним своим атомом, образуя группировки $M XM$ (где $X=C, N, S$ и др.), например, в молекуле бис-(дикарбонил- μ -цикlopентадиенилжелеза) $[(\pi-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2^{20}$ (рис. 1). При образовании группировки $FeCFe$ в этой молекуле мостиковый атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации, вследствие чего наиболее благоприятной, вероятно, является. Однако рассмотрение геометрии показывает, что в этом случае расстояниями мостиковыми атомами углерода (при величине удвоенного ван-дер-ваалсова радиуса) недопустимо малым. Это обстоятельство ставит атомы углерода (азота, серы) в состояние с уменьшением реальных углов («идеального» 120°). Так, если в рассмотрении угол $FeCFe$ равным 90° , а длину связи между валентно не связанными мостиковыми атомами уже допустимой величины $2,7 \text{ \AA}$. При этом становится близким к $2,7 \text{ \AA}$, т. е. практическому удвоенному односвязного радиуса атома углерода, угол $FeCFe$, близкий к 90° , характеризует фрагмента Fe_2C_2 .

Однако при этом возникает вопрос, что является причиной сокращения расстояния Fe—Fe до 2,49 Å уменьшения угла FeCFe до 85° в молекуле $[(\pi-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ против оптимальных величин 2,7 Å и 90°, а в более общем случае — что обуславливает значительное варьирование расстояния металл — металл, а также мостикового угла в интервале 67—86°*. Можно попытаться ответить на этот вопрос следующим образом. Мостиковые лиганды в силу жесткости своей геометрии оказывают

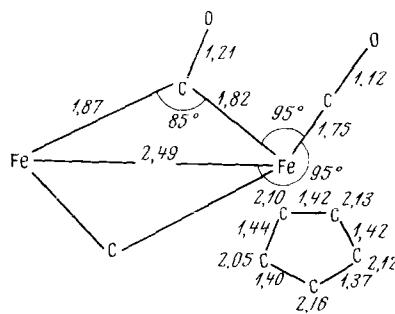


Рис. 1. Геометрия молекулы
[(π -C₅H₅)Fe(CO)₂]₂

* Особо подчеркнем, что высказывалось мнение¹⁷ о неприменимости самого понятия атомного радиуса в случае сложных (трехмерных) кластерных систем (см. стр. 1679), и эта точка зрения, безусловно, правомерна, из-за многоцентрового характера всех связывающих орбиталей, обеспечивающих взаимодействия металл-металла^{8,18,19}. Поэтому предлагаемая¹³ система радиусов приложима к комплексам, в которых связи являются в основном локализованными, а коллективные группировки атомов отсутствуют.

чисто геометрическое влияние на расстояние металл — металл; при этом различие в геометрических требованиях мостиковых групп (и, в частности, размера мостикового атома) определяет некоторую разницу в расстояниях металл — металл. К этому добавляются и эффекты, определяющие характер непосредственного взаимодействия между атомами металла, а именно: их электронная конфигурация и эффективный заряд; отталкивание несвязывающих электронов и стерические эффекты лигандов. Все это вызывает варьирование расстояний металл — металл, что, в свою очередь, ведет к изменению мостиковых углов. Таким образом, становится совершенно очевидной естественность широкого варьирования расстояний металл — металл в π-комплексах в присутствии мостиковых лигандов.

Все сказанное относится и к молекулам, содержащим мостиковые лиганды, связывающие три атома металла (так называемые «граневые» мостики); в этом случае геометрические требования лигандов также вызывают значительное варьирование расстояний металл — металл уже в треугольных системах из металлических атомов.

Из этих фактов ясно, что при наличии мостиковых или псевдомостиковых групп применение такого широко распространенного критерия характера связи, как сумма односвязных ковалентных радиусов, невозможно, поскольку расстояние металл — металл не отражает истинного характера взаимодействия. Более того, в ряде случаев, как установлено на основании магнитных измерений¹⁰, в одних молекулах мостиковые группы могут значительно сближать несвязанные атомы металла, в то время как в других достаточно сильное перекрывание орбит атомов металла может осуществляться на значительном расстоянии. Возникает вопрос, как характеризовать силу взаимодействия металл — металл в молекулах с мостиковыми группами. В ряде случаев таким критерием могут служить магнитные свойства соединения, однако, как отмечает Льюис⁴, во многих случаях трудно разделить непосредственное взаимодействие между двумя атомами металла и взаимодействие через мостиковую группу, и, несомненно, что иногда осуществляются взаимодействия обоих типов.

При сопоставлении длин связей металл — металл в молекулах, не содержащих мостиковых лигандов, с удвоенными величинами односвязных радиусов (табл. 1) существенно отметить, что для элементов первого ряда длины связей значительно увеличены. Это указывает на некоторое ослабление связей между атомами металлов первого переходного ряда по сравнению с ординарными ковалентными. Однако с увеличением порядкового номера металла в пределах данного переходного ряда наблюдается тенденция к сближению экспериментально найденных межатомных расстояний металл — металл со значениями удвоенных односвязных ковалентных радиусов, т. е. в первом переходном ряду сила взаимодействия металл — металл возрастает от V к Ni. Эта тенденция сохраняется и для второго и третьего рядов, причем наблюдается даже сокращение длин связей металл — металл в сравнении с удвоенным односвязным радиусом (табл. 1), что, по мнению Льюиса и Нихольма²⁻⁶, связано с изменением размеров орбит атомов, участвующих в образовании связи металл — металл.

* Как отмечает Дал²¹, проанализировавший структуры со связями между атомами металла первого переходного ряда и с симметричными мостиковыми CO-группами, в этих молекулах, за исключением $C_8H_8Fe_2(CO)_5$ и $[C_8H_4(CH_3)_4Fe_2(CO)_5]$, расстояния металл — металл не превышают 2,58 Å, длины связей M—C_{мост} 1,82—1,96 Å, а углы MCM 78—86°. Прямой корреляции между этими величинами не обнаружено.

Итак, металлы второго и третьего переходных рядов образуют более прочные связи, чем их аналоги из первого переходного ряда, что наглядно иллюстрируется рассмотрением однотипных и изоструктурных молекул $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Tc, Re$) (рис. 2). Сопоставление длин связей $Mn - Mn$ 2,923 Å в молекуле димарганецдекакарбонила $Mn_2(CO)_{10}$ ¹⁵, $Tc - Tc$ 3,036 Å в молекуле дитехнецийдекакарбонила $Tc_2(CO)_{10}$ ²², 3,02 Å

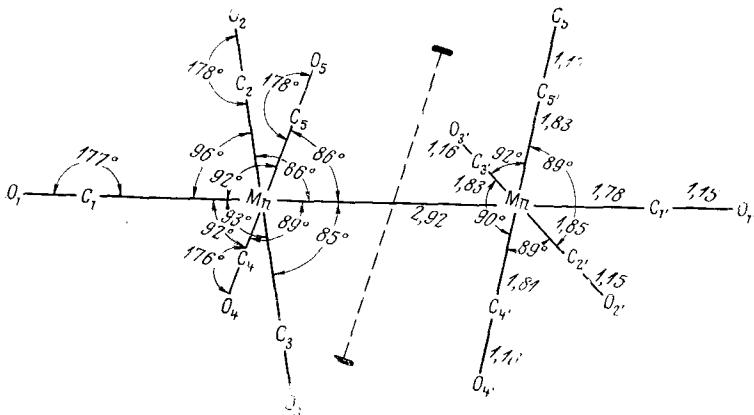


Рис. 2. Молекулы ряда $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Tc, Re$)

в молекуле диренийдекакарбонила $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ²³ с величинами удвоенных односвязных ковалентных радиусов (2,76, 3,06 и 3,02 Å соответственно) указывает на существенное различие характера связи металл — металл в этих изоструктурных молекулах: связь Mn—Mn удлинена на ~0,16 Å (т. е. ослаблена по сравнению с ординарной ковалентной), тогда как длины связей Tc—Tc и Re—Re практически совпадают с удвоенными радиусами (т. е. эти связи являются по-существу ординарными ковалентными).

Этот вывод полностью согласуется с соотношением нуклеофильностей анионов $Mn(CO)_5^- \ll Re(CO)_5^{-24}$, энергий диссоциации²⁵ связей $Mn-Mn$ 0,96 эв (22,1 ккал) * и $Re-Re$ 2,22 эв (51,1 ккал), силовых постоянных²⁵: $Mn-Mn < Re-Re$. Причиной упрочнения (вернее, отсутствие ослабления) связей $Tc-Tc$ и $Re-Re$ по сравнению со связью $Mn-Mn$ не могут быть стерические эффекты: молекулы изоструктурны, и расстояния между валентно не связанными атомами в них близки. По-видимому, причину различия в поведении переходных металлов в пределах группы следует искать также в изменении размеров орбит их атомов.

В случае таких гомополиметаллических комплексов, где объединяются металлы одной группы, но разных рядов, наблюдается их «аддитивное» взаимодействие. Так, в молекуле $(OC)_5Mn - Re(CO)_5$ связь Mn — Re (длиной 2,96 Å²⁶) является промежуточной по силе между связями Mn — Mn и Re — Re в их декакарбонилах: длина связи Mn — Mn

* Заметим, что в литературе приводятся сильно различающиеся данные по энергии связи $Mn-Mn$: 34 ± 13 (кинетические данные¹⁶), $18,9 \pm 1,4$ и $22,1$ ккал/моль (масс-спектрометрические данные²⁴).

увеличена на $\sim 0,16$ Å, Mn—Re на $\sim 0,07$ Å, а длина связи Re—Re со-впадает с длиной ординарной ковалентной связи.

Говоря о направлениях структурных исследований гомополиметаллических комплексов, следует прежде всего выделить работы Дала с сотрудниками, посвященные изучению биядерных карбонилов железа, в которых роль мостика играет атом серы или селена. Эта группа молекул с общей формулой $[XFe(CO)_3]_2$ (где X=S, RS, RSe, а R — органический радикал), типичным представителем которой является $[C_2H_5SFe(CO)_3]_2$ ²⁷ (рис. 3), привлекает внимание тем, что для описания

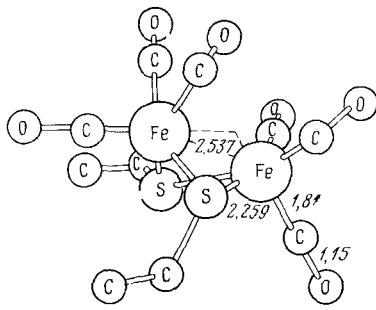


Рис. 3. Геометрия молекулы $[C_2H_5SFe(CO)_3]_2$

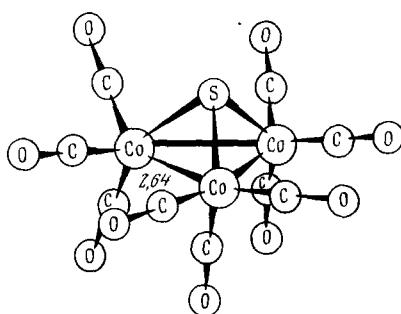


Рис. 4. Геометрия молекулы $Co_3(CO)_9$

взаимодействия металл — металл было введено представление о так называемых изогнутых связях. Действительно, в молекулах этой группы образование ковалентных связей между атомами металла путем коллинеарного перекрывания их атомных орбит невозможно без существенного искажения октаэдрической симметрии. Вследствие этого Дал²⁸ постулировал почти неискаженную октаэдрическую конфигурацию атома металла, который образует связь с другим атомом металла посредством неколлинеарного перекрывания пары их аксиальных орбит, т. е. связь является изогнутой (рис. 3).

Наиболее интересным из направлений, развиваемых Далем с сотрудниками, являются работы по выяснению влияния неспаренного электрона на молекулярную геометрию комплекса. Это направление иллюстрируется рассмотрением изоморфных комплексов $Co_3(CO)_9S$ и $FeCo_2(CO)_9S$. Парамагнитная молекула сульфида трикобальтеннеакарбонила $Co_3(CO)_9S$ ²⁹ содержит треугольник из атомов Co (рис. 4) со стороной средней длины 2,64 Å; атом S является тройным мостиком и находится на одинаковых расстояниях 2,14 Å от всех атомов Co. В изоморфном комплексе $FeCo_2(CO)_9S$, отличающемся от $Co_3(CO)_9S$ заменой атома Co на Fe, средняя длина связи металл — металл составила $2,554 \pm 0,007$ Å³⁰, т. е. на 0,08 Å короче, хотя ковалентный радиус Fe на 0,05 Å больше, чем радиус Co. По мнению Дала³⁰, это сокращение свидетельствует о влиянии неспаренного электрона на молекулярную геометрию комплекса. Действительно, замена одного из атомов Co в парамагнитной молекуле $Co_3(CO)_9S$ на атом Fe ведет к диамагнетизму $FeCo_2(CO)_9S$ и упрочнению связей металл — металл; это указывает, что неспаренный электрон в $Co_3(CO)_9S$ должен находиться на разрыхляющей молекулярной орбите.

Наконец, следует упомянуть структурные работы Дала с сотрудниками в области кобальторганических серусодержащих комплексов, в которых предпринимается попытка отыскания порядка связей Co — Co на ос-

нове квантово-химических представлений, использованных для анализа строения аниона $[Re_3Cl_{12}]^{-3}$ (см., например, ³¹).

В настоящее время многие авторы интенсивно изучают так называемые кластерные соединения, которые содержат группировки из конечного числа металлических атомов. Следуя Коттону ⁸, под термином «кластер» обычно понимают соединения с конечными замкнутыми группировками металлических атомов, образующих треугольники, как в $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni})_3(\text{CO})_2$ ³² (рис. 5), тетраэдры, как в $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ³³ (рис. 6),

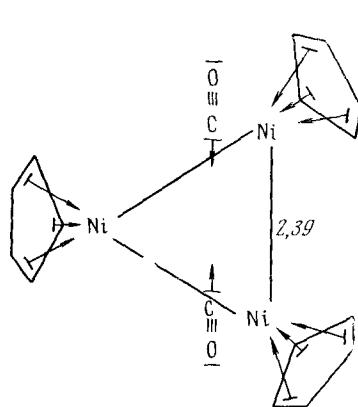


Рис. 5. Треугольная группировка металлических атомов в молекуле $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni})_3(\text{CO})_2$

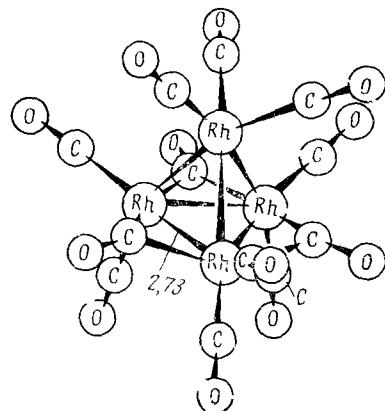


Рис. 6. Тетраэдрическая группировка металлических атомов в молекуле $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$

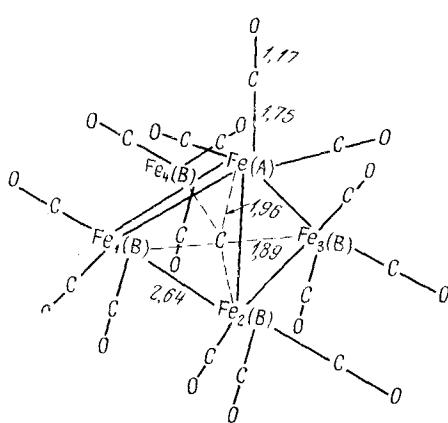


Рис. 7. Пентамерная группировка металлических атомов в молекуле $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$

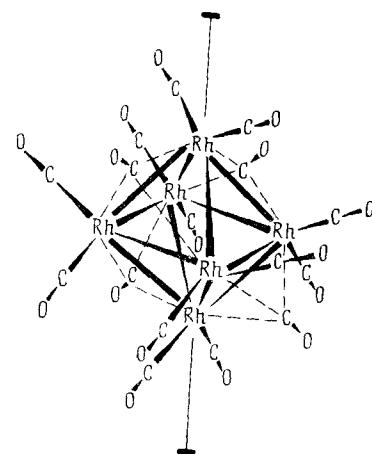


Рис. 8. Октаэдрическая группировка металлических атомов в молекуле $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$

пентамерные группировки, как в $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$ ³⁴ (рис. 7) и даже октаэдры, как в $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ³⁵ (рис. 8). Широкий интерес к изучению кластерных соединений объясняется, в первую очередь, их значительным своеобразием: приходится иметь дело не с отдельным атомом переходного металла, а с группировкой, для которой подчас неприменимы такие прочно укоренившиеся представления, как, например, координационное число и

атомный радиус*, поскольку вместо отдельных атомов рассматривается достаточно сложная коллективная электронная система группировки металлических атомов. Это обстоятельство позволяет отнести к группе комплексов с ковалентными связями лишь часть кластерных соединений; некоторые же из них по вышеуказанной причине могут рассматриваться лишь в рамках метода молекулярных орбит, применение которого к таким системам оказывается действенным и плодотворным.

2. Гетерополиметаллические комплексы

Число структурно изученных π -комплексов со связями между переходными металлами различных групп** невелико (табл. 3), и исследования не имеют систематического характера.

ТАБЛИЦА 3
Длины связей металл — металл в гетерополиметаллических
 π -комплексах

Связь	Длина связи, Å	Сумма односвязных ковалентных радиусов	Абсолютное изменение длины связи	Относительное изменение длины связи, %
Fe—Mn	2,82	2,7 ₂	+0,40	+3,7
Fe—Pd*	2,59	2,8 ₃	-0,24	-8,5
Mo—Mn	3,08	2,9 ₆	+0,12	+4,1
Mo—Re	3,12	3,0 ₉	+0,03	+1,0
W—Mn	3,16	2,9 ₇	+0,19	+6,4
Pt—Co	2,61	2,7 ₂	-0,11	-4,0
Pt—Mn	2,74	2,8 ₁	-0,07	-2,5

* Связь «укреплена» мостиковой группой.

Результаты исследования таких гетеродиметаллических молекул, как $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3 - \text{Mn}(\text{CO})_5$ ³⁶ (рис. 9), которые являются комбинацией мономерных фрагментов димерных гомодиметаллических молекул (в данном случае $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ ³⁷ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ¹⁵), образованной за счет связи металл — металл. Совпадение длины связи Mo—Mn 3,08 Å в этой молекуле с полусуммой расстояний Mo—Mo и Mn—Mn в димерных молекулах $(3,222 + 2,923)/2 = 3,072$ Å указывает, что при образовании гетеродиметаллических комплексов взаимодействие мономерных фрагментов оказывается «аддитивным», т. е. без значительных изменений характера орбит атомов металлов, участвующих в образовании связей металл — металл.

Таким образом, характер взаимодействия между ковалентно связанными атомами металлов в гетерополиметаллических комплексах определяется теми же факторами, что и в ранее рассмотренных гомополиметаллических.

Для иллюстрации этого вывода рассмотрим пары соединений $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3 - \text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Как видно из сравнения длин связей металл — металл (3,08³⁶ и 3,12 Å²⁶) с суммами односвязных ковалентных радиусов (2,96

* См. примечание на стр. 1673.

** Разумеется, к гетерополиметаллическим π -комплексам относятся и соединения, содержащие один и тот же атом металла с различной электронной конфигурацией, однако длины связей металл — металл в них близки к найденным в гомополиметаллических комплексах.

и 3,09 Å) для первой пары соединений связь Mo—Mn (относительное удлинение связи $\Delta_{\text{отн.}} = +4,1\%$, см. табл. 3) несколько слабее связи Mo—Re ($\Delta_{\text{отн.}} = +1,0\%$). Сравнение второй пары соединений показывает, что связь W—Mn несколько слабее связи Mo—Mn ($\Delta_{\text{отн.}} = 6,4$ и $4,1\%$ соответственно). Таким образом, и в случае гетерополиметаллических комплексов металлы второго и третьего переходных рядов образуют более прочные связи, а максимальная тенденция к этому проявляется у металлов второго переходного ряда.

Следует отметить, что хотя рассматриваемые молекулы со связями металл — металл не являются перегруженными в обычном понимании этого термина, некоторые детали их реальной конформации обусловлены именно взаимодействием валентно не связанных атомов. Так, в уже рассмотренной молекуле $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{-Mn}(\text{CO})_5$ ³⁶ (рис. 9) имеется значительное число коротких контактов между карбонильными группами при атомах Mo и Mn; т. е. фрагменты $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3$ и $\text{Mn}(\text{CO})_5$ испытывают взаимное стерическое отталкивание, что приводит к ослаблению взаимодействия металл — металл.

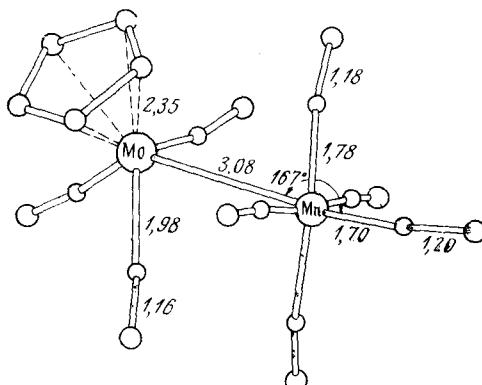


Рис. 9. Геометрия молекулы $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{CO})_5$

Б. Соединения с ковалентными связями между переходными металлами и элементами Iб — IVб-групп

Число структурных исследований соединений этого типа невелико, и только для соединений, содержащих непосредственные связи между переходными металлами и непереходными элементами IVб-группы, они имеют систематический характер.

Для соединений с непосредственными связями между элементами Iб-группы (Cu, Ag, Au) и переходными металлами, например, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ³⁸, характерно присутствие у первых фосфинового или арсинового лиганда. Такие группировки, как $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCu}$ по своей электроотрицательности приближаются кгалоидам². Это позволяет предположить³⁹ возможность электронного $d_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействия между указанными группировками и переходными металлами. Вследствие этого происходит перенос несвязывающих d -электронов атома переходного металла на вакантные d -орбиты элемента Iб-группы, причем стабильность производных типа $\text{R}_3\text{P}\rightarrow\text{Au}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ повышается⁴⁰ с ростом электроноакцепторных свойств заместителя R.

В пользу существования $d_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействия свидетельствует и тот факт, что реакции замещения в таких производных осуществляются по карбонильным группам. Наконец, сопоставление с суммами односвязных ковалентных радиусов длин связей между элементами Iб группы и переходными металлами (табл. 4) указывает на их значительное укорочение ($\sim 0,1$ — $0,3$ Å), свидетельствующее о повышении кратности этих связей по сравнению с ординарными ковалентными.

Аналогичная ситуация наблюдается и для соединений с непосредственными связями между элементами IIб-группы и переходными метал-

ТАБЛИЦА 4

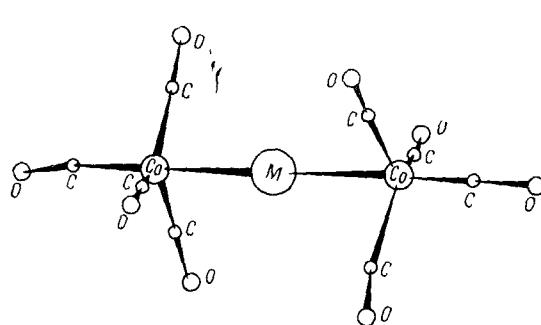
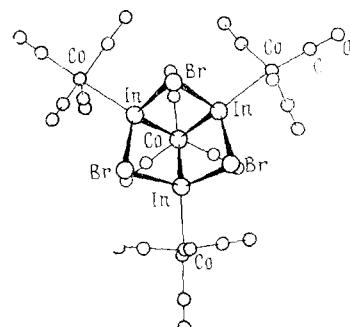
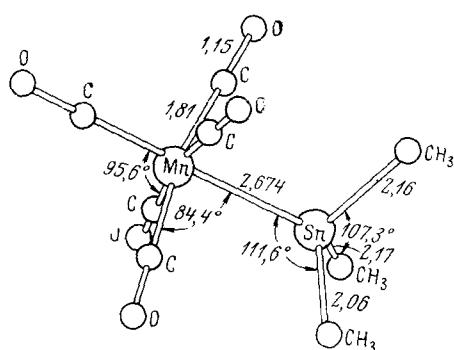
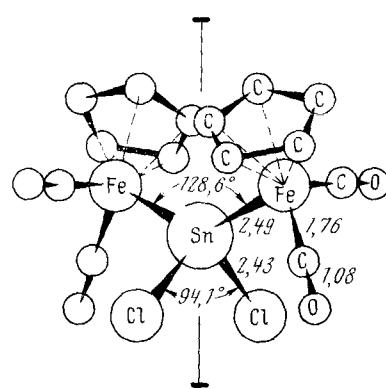
Ковалентные связи между атомами переходных металлов и элементов I—IV₆-группы

Связь	Длина связи ме- талл—металл, Å	Сумма одно- связанных кова- лентных ради- усов Å*	Абсолютное изменение длины связи, Å	Относительное изменение дли- ны связи, %
Элемент 16 — переходный металл				
Au—Mn	2,52—2,57	2,82	— (0,25—0,30)	8,9—10,6
Au—Co	2,50	2,73	—0,23	8,4
Au—W	2,69	3,0 ₃	—0,3 ₄	11,2
Cu—Mn	2,56	2,66	—0,40	3,8
Элемент II ₆ — переходный металл				
Hg—Fe	2,44—2,59	2,8 ₆	— (0,27—0,42)	9,4—14,7
Hg—Co	2,50—2,58	2,8 ₁	— (0,23—0,34)	8,2—11,0
Zn—Co	2,30	2,63	—0,33	12,5
Элемент III ₆ — переходный металл				
In—Co	2,53—2,63	2,73	— (0,10—0,20)	3,7—7,2
Элемент IV ₆ — переходный металл				
Sn—Cr	2,85	2,86	—0,01	0,3
Sn—Mo	2,75	2,9 ₈	—0,2 ₃	7,7
Pb—Mo	2,90	3,0 ₄	—0,4 ₄	4,6
Sn—W	2,76—2,81	2,9 ₉	— (0,1 ₈ —0,2 ₈)	6,0—7,7
Ge—Mn	2,53—2,60	2,60	— (0—0,07)	0—3,0
Ge—Re	2,69	2,73	—0,04	0,2
Sn—Mn	2,63—2,74	2,78	— (0,04—0,15)	1,0—5,3
Sn—Re	2,74	2,91	—0,17	5,8
Pb—Re	2,77	2,97	—0,20	6,7
Ge—Fe	2,36—2,40	2,5 ₆	— (0,1 ₆ —0,2 ₀)	6,2—7,8
Sn—Fe	2,46—2,75	2,7 ₄	— (0,01—0,28)	0,4—10,2
Sn—Ru	2,56—2,69	2,8 ₉	— (0,20—0,33)	6,9—11,4
Pb—Fe	2,71	2,8 ₀	—0,0 ₉	3,2
Si—Co	2,25—2,38	2,46	— (0,08—0,21)	3,2—8,5
Sn—Co	2,66	2,69	—0,03	4,1
Sn—Jr	2,64	2,8 ₇	—0,2 ₃	8,0
Sn—Pd	2,56	2,8 ₉	—0,3 ₃	11,4
Sn—Pt	2,80	2,8 ₃	—0,0 ₃	10,6

* Для элементов Іб — ІІІб-группы использованы величины радиусов по Полингу¹⁴ для к. ч. 12, для элементов в ІVб-группы — согласно⁹⁵, для переходных металлов — согласно¹⁵ (см. табл. 2).

лами, например, $M[Co(CO)_4]_2$ ($M = Hg$ ⁴¹ и Zn ⁴², рис. 10). Существенное ($\sim 0,3$ — $0,4$ Å; табл. 4) сокращение длин этих связей также позволяет предположить частично двойной их характер, обусловленный⁴³ переносом d -электронов с заполненных орбит атомов переходного металла на вакантные орбиты элементов ІІб-группы.

Что касается соединений, содержащих связи между элементами ІІб-группы и переходными металлами, то среди них структурно изучен⁴⁴ лишь продукт реакции $InBr$ с $Co_2(CO)_8$ состава $In_3Br_3Co_4(CO)_{15}$. Молекула содержит слегка гофрированное шестичленное кольцо (рис. 11), состоящее из чередующихся атомов In и Br . Каждый атом In связан с

Рис. 10. Молекулы ряда $M[Co(CO)_4]_2$ ($M=Hg, Zn$)Рис. 11. Геометрия молекулы $In_3Br_3CO_4(CO)_{15}$ Рис. 12. Длины связей и валентные углы в молекуле $(CH_3)_3SnMn(CO)_5$ Рис. 13. Длины связей и валентные углы в молекуле $[(\pi-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2 \cdot SnCl_2$

группой $Co(CO)_4$ посредством связи металл — металл длиной 2,53—2,58 Å, четвертый отличный от других атом Co группы $Co(CO)_3$ образует связи со всеми тремя атомами In длиной 2,57—2,63 Å. Длины всех этих связей короче суммы односвязанных радиусов 2,73 Å.

Приступая к обсуждению π -комплексов со связями между переходными металлами и непереходными элементами IVб-группы, типичным представителем которых может служить молекула $(CH_3)_3Sn-Mn(CO)_5$ ⁴⁵ (рис. 12), следует отметить, что эта группа соединений изучена наиболее полно. При рассмотрении межатомных расстояний металл — металл в этих молекулах обращают на себя внимание два факта: значительное варьирование длин связей металл — металл и существенное укорочение их по сравнению с суммами односвязанных ковалентных радиусов (см. табл. 4). Так, например, длины связей $Sn-Mn$ и $Sn-Fe$ изменяются в пределах 2,63—2,74 и 2,47—2,75 Å соответственно при суммах радиусов 2,78 и 2,74 Å.

Многочисленные исследования ИК-спектров таких рядов соединений показывают, что частоты валентных колебаний карбонильных групп при атоме переходного металла исключительно чувствительны к характеру заместителей X при атоме непереходного элемента IVб-группы. В литературе (см., например, ^{46—48}) выдвинуты две трактовки этого эффекта. Согласно первой из них, изменение характера σ -связи между атомами металлов при замене X (например, в результате изменения σ -донорных свойств лигандов X_3Sn- , $X_2Sn <$, $XSn <$) ведет к изменению эффектив-

ного заряда на атоме переходного металла, которое и проявляется в варьировании частот валентных колебаний CO-групп. Так, например, увеличение этих частот при замене $X=CH_3$ на более электроотрицательный $X=Cl$ в ряду $X_3Sn-Mn(CO)_5$ ($X=CH_3$, см. рис. 12) может быть обусловлено более положительным характером атома Mn в последнем

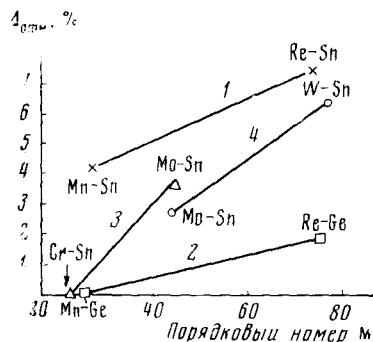


Рис. 14. Зависимость величины относительного сокращения длии связей металл — металл от порядкового номера атома переходного металла в молекулах с ковалентными связями между атомами переходного металла и непереходного элемента IVб группы: 1 — $(OC)_5M-Sn(C_6H_5)_3$; 2 — $(OC)_5M-Ge(C_6H_5)_3$; 3 — $C_5H_5(OC)_3M-Sn(C_6H_5)_3$; 4 — $[C_5H_5M(CO)_3]_2Sn(C_6H_5)_2$

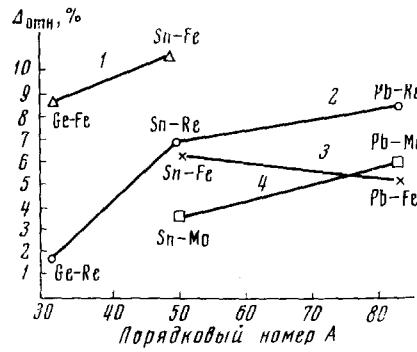


Рис. 15. Зависимость величины относительного сокращения длии связей металл — металл от порядкового номера атома переходного металла в молекулах с ковалентными связями между атомами переходного металла и непереходного элемента IVб-группы:
1 — $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2ACl_2$;
2 — $(OC)_5Re-A(C_6H_5)_3$;
3 — $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2A(CH_3)_2$;
4 — $C_5H_5(CO)_3Mo-A(C_6H_5)_3$

случае (иными словами, меньшим отрицательным зарядом на нем), что приводит к ослаблению дативной $d_\pi-d_\pi$ -связи $Mn-C$ и повышению кратности связи $C-O$.

Согласно второй трактовке эффект заместителя X заключается в изменении сродства вакантных d -орбит атома непереходного элемента IVб-группы к несвязывающим d -электронам атома переходного металла, если предположить существование $d_\pi-d_\pi$ -взаимодействия в рассматриваемой связи металл — металл. Таким образом, обе трактовки, не исключающие друг друга, требуют учета как σ -донорных, так и π -акцепторных свойств лигандов.

Нельзя не отметить, что проблема существования $d_\pi-d_\pi$ -взаимодействия в связях металл — металл является в настоящее время дискуссионной, в частности, из-за отсутствия квантово-химических расчетов по данной группе соединений, однако имеются косвенные спектроскопические⁴⁸ и химические подтверждения такого взаимодействия.

Экспериментальные данные по межатомным расстояниям металл — металл также свидетельствуют о некотором повышении их кратности. Так, например, длины связей Sn—Mn варьируют в пределах 2,63—2,74 Å и заметно укорочены в сравнении с суммой односвязных ковалентных радиусов 2,78 Å.

Среди другой наиболее полно изученной группы соединений со связями Sn—Fe можно выделить молекулы ряда $[(\pi-C_5H_5Fe(CO)_2)_2SnX_2]$, например с $X=Cl$ ⁴⁹ (рис. 13). Спектроскопические исследования также свидетельствуют^{50, 51} об изменении частот валентных колебаний CO-групп в зависимости от свойств заместителя X . Что же касается длии связей Sn—Fe, то по мере роста электроотрицательности X они постепенно сокращаются от 2,60 Å для $X=CH_3$ ⁵² до 2,49 Å для $X=Cl$ ⁴⁹ при

сумме односвязных ковалентных радиусов 2,75 Å. Наряду с этим наблюдается постепенное увеличение углов FeSnFe: от 123,4° до 128,6° при замене CH₃ на Cl. Все это позволяет предположить, что с ростом электротрицательности X происходит повышение кратности связи металл — металл, обусловленное как усилением d_{π} — d_{π} -взаимодействия, так и регибридиацией ($sp^3 \rightarrow sp^2$) тетраэдрических орбит атома непереходного элемента, участвующих в связях металл — металл, в соответствии с правилом Бента⁵³.

Экспериментальные данные по межатомным расстояниям позволяют сопоставить молекулы рассматриваемого ряда, различающиеся как атомом переходного металла, например, (C₆H₅)₃Ge—M(CO)₅ (где M=Mn, Re), так и атомом непереходного элемента IVб-группы, например, (C₆H₅)₃A—Re(CO)₅ (где A=Ge, Sn, Pb).

На рис. 14 представлены зависимости величин относительного сокращения длин связей металл — металл $\Delta_{\text{отн}} = \frac{\Delta_{\text{abc}}}{\Sigma r}$ от порядкового номера

переходного металла, показывающие, что общая тенденция атомов переходных металлов второго и третьего рядов давать более прочные связи металл — металл по сравнению с их аналогами из первого ряда сохраняется и в случае с атомами непереходного элемента IVб-группы.

Что касается молекул, различающихся атомом непереходного элемента IVб-группы, то в пределах имеющихся экспериментальных данных (рис. 15) оказывается, что олово образует более прочные связи, чем германий, а для свинца систематической тенденции не обнаружено.

III. КОМПЛЕКСЫ С МЕТАЛЛ-ДОНОРНЫМИ СВЯЗЯМИ

К этой группе принадлежат молекулы с плоско-квадратной координацией центрального атома металла, обладающего валентной конфигурацией d^8 , например, Rh(CO)₂[(CH₃CO)₂CH]⁵⁴ (рис. 16). В кристаллах молекулы таких соединений располагаются точно одна над другой в параллельных плоскостях с расстояниями металл — металл 3,2—3,3 Å (при удвоенных ковалентных радиусах 2,7—3,0 Å).

Таким образом координация атомов металла дополняется до искаженной октаэдрической за счет образования так называемых металл-донорных или полимерных связей металл — металл. Было показано³, что такое взаимодействие металл — металл, приводящее к образованию бесконечной одномерной полиметаллической системы, осуществляется за счет перекрывания заполненной d_{z^2} -орбиты одного атома металла и вакантной p_z -орбиты соседнего. Эти связи сообщают⁵⁶ кристаллу некоторые особенности металла, обуславливая, в частности, резкую анизотропию электро- и фотопроводимости. Взаимодействие металл — металл такого типа, по-видимому, не является полностью ковалентным, вследствие чего кристаллы подобных соединений обладают в большей степени полупроводниковыми, чем металлическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Nyholm, Proc. Chem. Soc., 1961, 273.
2. C. E. Coffey, J. Lewis, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1964, 1741.
3. J. Lewis, R. S. Nyholm, Science progress, 52, 557 (1964).

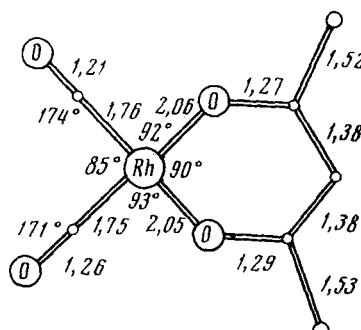


Рис. 16. Геометрия молекулы Rh(CO)₂[(CH₃CO)₂CH]

4. J. Lewis, Pure Appl. Chem., **10**, 11 (1965).
5. R. S. Nyholm, Proc. VIIIth Internat. Conf. Coord. Chem., 1964; Vienna, Wien/N.Y.
6. J. Lewis, Plenary Lectures on VIIth Internat. Conf. Coord. Chem., 1965, London.
7. M. Beck, ed., Proc. Symp. Coord. Chem., Budapest, 1965.
8. F. A. Cotton, Quart. Rev., **20**, 389 (1966).
9. E. L. Muetterties, C. M. Wright, Там же, **21**, 109 (1967).
10. B. J. Bulkin, C. A. Rundell, Coord. Chem. Revs, **2**, 371 (1967). .
11. М. А. Порай-Кошиц, Э. А. Гилинскаяя, Успехи кристаллохимии комплексных соединений, сб. Итоги науки, ВИНИТИ, М., 1966.
12. J. E. Young, Adv. Inorg. Chem. a. Radiochem., **11**, 91 (1968).
13. В. Г. Аниadianov, Б. П. Бирюков, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, **10**, 1145 (1969).
14. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960.
15. L. F. Dahl, R. E. Rundle, Acta crystallogr., **16**, 419 (1963).
16. F. A. Cotton, R. R. Monchamp, J. Chem. Soc., **1960**, 533.
17. L. F. Dahl, Доклад на IV Междунар. конф. по металлорганической химии, 1969, Бристоль.
18. M. R. Churchill, P. H. Bird, J. Am. Chem. Soc., **90**, 800 (1968).
19. S. F. A. Kettle, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 314.
20. O. S. Mills, Acta Crystallogr., **11**, 620 (1958).
21. C.-H. Wei, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3960 (1968).
22. M. F. Bailey, L. F. Dahl, Inorg. Chem., **4**, 1140 (1965).
23. L. F. Dahl, E. Iskikh, R. E. Rundle, J. Chem. Phys., **26**, 1750 (1957).
24. R. E. Dassy, R. B. King, M. Waldrop, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5117 (1966).
25. H. M. Gager, J. Lewis, M. J. Ware, Chem. Comm., **1966**, 616.
26. Ю. Т. Стручков, К. Н. Анисимов, О. П. Осипова, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмиянов, ДАН, **172**, 107 (1967).
27. L. F. Dahl, C.-H. Wei, Inorg. Chem., **6**, 1229 (1967).
28. L. F. Dahl, C. Martell, D. L. Wampler, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1761 (1961).
29. C.-H. Wei, L. F. Dahl, Inorg. Chem., **6**, 1229 (1967).
30. H. Vahrenkampf, V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3272 (1968).
31. C. H. Wei, L. F. Dahl, Там же, **90**, 3960 (1968).
32. Adv. in the Chem. Coord. Comp., Ed. S. Kirschner, N. Y., 1961, стр. 640, 647.
33. C.-H. Wei, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4792 (1967).
34. E. H. Braye, L. F. Dahl, W. Hübeler, D. L. Wampler, Там же, **84**, 4633 (1962).
35. E. R. Cooley, L. F. Dahl, W. Beck, Там же, **85**, 1202 (1963).
36. Б. П. Бирюков, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, **9**, 655 (1968).
37. W. C. Wilson, D. P. Shoemaker, J. Chem. Phys., **27**, 809 (1957).
38. H. M. Powell, K. Mannan, B. T. Kilbourn, P. Porta, Proc. VIIIth Internat. Conf. Coord. Chem., 1964; Vienna.
39. A. S. Kasenaliy, J. Lewis, A. B. Manning, J. R. Miller, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc., **1965**, 3407.
40. R. J. Haines, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 46.
41. G. M. Sheldrick, R. N. F. Simpson, Там же, **1968**, 1005.
42. B. Lee, J. M. Burlitch, J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6362 (1967).
43. H. W. Baird, L. F. Dahl, J. Organometall. Chem., **7**, 503 (1967).
44. P. D. Cradwick, W. A. G. Graham, D. Hall, D. J. Patmore, Chem. Comm., **1968**, 872.
45. R. F. Bryan, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 696.
46. W. A. G. Graham, Inorg. Chem., **7**, 315 (1968).
47. N. A. D. Carey, H. C. Clark, Там же, **7**, 94 (1968).
48. А. Н. Несмиянов, Б. В. Локшин, А. А. Иогансон, А. Б. Антонова, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1957.
49. J. E. O'Connell, E. R. Cooley, Inorg. Chem., **6**, 968 (1967).
50. К. Н. Анисимов, Б. В. Локшин, Н. Е. Колобова, В. В. Скрипкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1024.
51. N. Flitcroft, D. A. Hogbourn, J. Paul, P. M. Tucker, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 1130.
52. Б. П. Бирюков, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, **9**, 488 (1968).
53. H. A. Bent, Chem. Revs, **61**, 275 (1961).
54. N. A. Bailey, E. Coates, G. B. Robertson, F. Bonati, R. Ugo, Chem. Comm., **1967**, 1041.
55. Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, **9**, 722 (1968).
56. G. G. Pitt, L. K. Monteith, L. F. Ballard, J. P. Collman, J. C. Morrow, W. P. Roeg, D. Ulkü, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4286 (1966).