

УДК 546.773

БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА(III)

Казин П. Е., Спицын В. И., Зеленцов В. В.

Рассмотрены методы синтеза, свойства, структура и электронное строение биядерных комплексов молибдена(III). Описаны димеры, не имеющие одноатомных мостиков, димеры с мостиковыми атомами кислорода, серы, галогена. Обсуждается влияние мостиковых лигандов на характер связи $M-M$, зависимость расстояния между атомами металла в димерных галогеномолибдатах(III) от природы внутренней и внешней координационных сфер.

Библиография — 132 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2035
II. Биядерные комплексы, не имеющие одноатомных мостиков	2035
III. Биядерные комплексы с мостиковыми атомами кислорода	2038
IV. Биядерные комплексы с мостиковыми атомами серы	2039
V. Биядерные комплексы с галогенидными мостиками	2042
VI. Нонагалогенодимольбидаты(III)	2044

I. ВВЕДЕНИЕ

За молибденом прочно установилась репутация элемента — рекордсмена по разнообразию образуемых им кластерных систем и соединений со связью $M-M$ (металл—металл), включая четверную [1].

Для трехвалентного молибдена известно большое количество полиядерных комплексов, связи $M-M$ в которых сильно различаются по длине и энергии. Разнообразие химии кластеров молибдена(III) свидетельствует о том, что даже для одной электронной конфигурации, в зависимости от лигандного окружения, степень взаимодействия между атомами металла может изменяться в широких пределах. В настоящем обзоре будут рассмотрены биядерные комплексы молибдена(III), представляющие собой наиболее простые системы, в которых может осуществляться связь $Mo-Mo$.

Димерные комплексы молибдена(III) можно разделить на две группы: 1) комплексы, стабильность которых определяется главным образом взаимодействием $Mo-Mo$; 2) соединения, в стабилизацию которых определенным вклад вносят как взаимодействие $Mo-Mo$, так и лигандные мостики. К первой группе относятся димеры, не содержащие мостиковых лигандов, а также комплексы, которые в дополнение к прочной связи $Mo-Mo$ имеют бидентатные лиганды, образующие многоатомные мостики. Наличие таких лигандов не вызывает существенного изменения в строении комплексов по сравнению с безмостиковыми димерами. Ко второй группе относятся комплексы, в которых атомы металла связаны одноатомными мостиками. Свойства и строение таких соединений в значительной мере зависят от природы мостикового лиганда.

II. БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, НЕ ИМЕЮЩИЕ ОДНОАТОМНЫХ МОСТИКОВ

Молибден(III) способен образовывать прочные тройные связи $M \equiv M$. Такие связи имеются в димерах типа Mo_2L_6 ($L=OR^-$, R^- , NR_2^-) и их производных. Особенностью этих соединений является наличие объемных концевых лигандов, содержащих, как правило, атомы с сильными донорными свойствами [2—7].

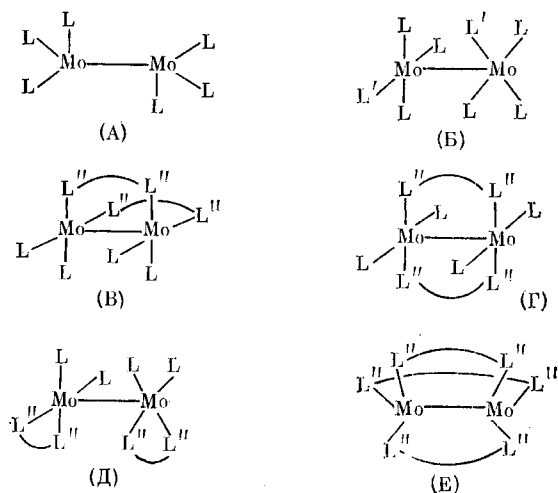


Рис. 1. Структуры димеров, не имеющих одноатомных мостиков

Амидные, триметилсилилметильные и тиофенольные производные типа Mo_2L_6 получены взаимодействием хлоридов молибдена с LiL , остальные комплексы синтезированы путем обмена или присоединения лигандов, либо посредством внедрения ненасыщенных молекул по связи $\text{Mo}-\text{L}$ в исходные димеры Mo_2L_6 в среде углеводородных растворителей [1, 5, 8—28].

На рис. 1 изображены наиболее распространенные структуры димеров, в табл. 1 приведены сведения о синтезе комплексов и данные о межатомных расстояниях $\text{Mo}-\text{Mo}$.

Молекулы Mo_2L_6 имеют этаноподобную конформацию (А). При замещении двух лигандов обычно получают 1,2-изомеры, имеющие *анти*- или *гош*-конформацию, хотя методом ЯМР обнаружены и 1,1-изомеры [25]. Для продуктов присоединения оснований Льюиса (L') к Mo_2L_6 характерно «шахматное» расположение лигандов с почти плоским квадратом $\text{MoL}_3\text{L}'$ (Б). Хелатообразующие лиганды (L'') могут быть координированы бидентатно, либо одним атомом молибдена [структура (Д)], либо образуют мостики [структуры (В), (Г), (Е)]. Конформация комплексов с мостиковыми лигандами близка к заклоненной.

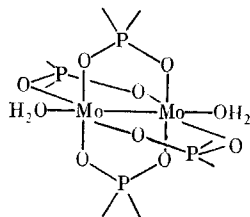


Рис. 2. Строение иона $[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$

Соединения, приведенные в табл. 1, представляют собой твердые, достаточно летучие в вакууме диамагнитные вещества, окрашенные в цвета от желтого до красного, весьма чувствительные к действию кислорода воздуха и влаги.

Длины связей $\text{Mo}-\text{Mo}$ в димерах составляют около 2,2 Å, что соответствует длине тройной связи $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$. Качественное рассмотрение орбиталей ионов металла заставляет предположить, что в димерах происходит перекрывание d_{z^2} -орбиталей атомов молибдена с образованием σ -связи и d_{xz} , d_{yz} -орбиталей с образованием двух π -связей. Это предположение подтверждается расчетами по методу самосогласованного поля X_α -рассеянных волн (ССП- X_α -РВ) [1, с. 443].

Для комплексов типа Mo_2L_6 характерны следующие химические реакции: а) частичное или полное замещение лигандов ($\text{Mo}_2\text{L}_6 \rightarrow \text{Mo}_2\text{L}_6'$); б) присоединение оснований Льюиса ($\text{Mo}_2(\text{OR})_6 \rightarrow \text{Mo}_2(\text{OR})_6\text{L}_2'$); в) внедрение по связям $\text{Mo}-\text{L}$ ненасыщенных молекул; г) восстановительное элиминирование ($\text{Mo}_2\text{R}_2(\text{NMe}_2)_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mo}_2^{4+} + \text{алкен} + \text{алкан}$); д) окислительное присоединение ($\text{Mo}_2(\text{OR})_6 + \text{ROOR} \rightarrow \text{Mo}_2(\text{OR})_8$); е) реакции с NO и CO , сопровождающиеся понижением порядка связи $\text{Mo}-\text{Mo}$;

Сведения о синтезе и строении димеров, не имеющих односторонних мостиков

Исходные реагенты *	Продукты *	R ^m -м. Å	Структурный тип (рис.1)	Ссылки
$MoCl_5 + LiCH_2SiMe_3$ $Mo_2(uso-OPr)_6 + Mg(CH_2Ph)_2$ $MoCl_3 + LiNMe_2$ $Mo_2(NMe_2)_6 + HOCH_2Bu-npem$ $Mo_2(npem-Bu)_2(SiMe_3)_4 + HSC_6H_4Me_3^{**}$ $MoCl_4 + Na + HSC_6H_4(uso-Pr)_3$ $Mo_2Cl_3(NMe_2)_4 + LiMe$ $Mo_2Cl_2(NMe_2)_4 + LiP(mpem-Bu)_2$ $Mo_2Br_2(CH_3SiMe_3)_4 + LiOC_6H_4Me_2$ $Mo_2(NMe_2)_6 + HOCH_2H(mpem-Bu)Me$ $Mo_2(NMe_2)_6 + HOC_6H_4Me_2$ $Mo_2(uso-OPr)_6 + HSC_6H_4Me_3$ $Mo_2Cl_2(NMe_2)_4 + LiLi$ $Mo_2Cl_2(NMe_2)_4 + LiLi$ $Mo_2(NMe_2)_6 + HOSiMe_3$ $Mo_2F_4(mpem-OBu)_8 + PMe_3$ $Mo_2(npem-OBu)_6 + CO_2$ $Mo_2(uso-OPr)_6 + MhpH$ $Mo_2Me_2(NMe_2)_4 + DttAH$ $Mo_2(NMe_2)_6 + DttAH$ $Mo_2(OCH_2Bu-npem)_6 + AcacH$ $Mo_2Cl_2(NMe_2)_4 + LiMeNC_6H_4NHMe$	$Mo_2(CH_3SiMe_3)_6$ $Mo_2(CH_2Ph)_6$ $Mo_2(NMe_2)_6$ $Mo_2(OCH_2Bu-npem)_6$ $Mo_2(SC_6H_4(uso-Pr)_3)_6$ $Mo_2(SC_6H_4Me_3)_2$ $Mo_2(OCH_2Bu-npem)_6$ $Mo_2(SC_6H_4(uso-Pr)_3)_6$ $Mo_2Cl_2(NMe_2)_4$ $Mo_2Me_2(NMe_2)_4$ $Mo_2(P(mpem-Bu)_2)(NMe_2)_4$ $Mo_2(OC_6H_4Me_2)_2(CH_3SiMe_3)_4$ $Mo_2(OC_6H_4Me_2)_2(C_6H_4SiMe_3)_4$ $Mo_2(OC_6H_4Me_2)_2(mpem-Bu)Me_2(NMe_2)_4$ $Mo_2(OC_6H_4Me_2)_4(NMe_2)_2$ $Mo_2(uso-OPr)_2(SC_6H_4Me_3)_4$ $Mo_2(NMe_2)_4(LiLi)_2$ $Mo_2(OSiMe_3)_6(NHMe_2)_2$ $Mo_2F_4(npem-OBu)_4(PMe_3)_2$ $Mo_2(npem-OBu)_4(O_2COBu)_2$ $Mo_2(uso-OPr)_4(Mhp)_2$ $Mo_2Me_2(NMe_2)_2(DttA)_2$ $Mo_2(NMe_2)_4(DttA)_2$ $Mo_2(OCH_2Bu-npem)_4(Acac)_2$ $Mo_2MeNC_6H_4NHMe_3$	2,167 2,175 2,214 2,222 2,239 2,228 2,201 2,204 2,214 2,218 2,220 2,227 2,230 2,204 2,241 2,27 2,241 2,241 2,241 2,206 2,174 2,212 2,237 2,214	(A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (B) (B) (B) (B) (B) (D) (D) (E)	[1, С. 237] [8] [1, С. 238] [5] [9] [10] [11] [12] [13] [14] [15] [16] [17] [18] [19] [20] [5] [21] [22] [23] [24] [1, С. 251]

* Принятые сокращения: LiтН — 2,6-лутидий, DttAH — дитолтриазин, MhpH — 2-окси-6-метиридин, AcacH — ацетилацетон.
 ** Двухзамещенные фенолы и тиофенолы содержат заместители в положениях 2 и 6; тризамещенные — в положениях 2, 4 и 6.

ж) образование полиядерных соединений, олигомеризация $\text{Mo}_2(\text{OR})_6$, замещение OR^- -групп в $\text{Mo}_2(\text{OR})_6$ на галогенид-ионы с образованием тетраядерных продуктов [2, 4, 6].

Помимо соединений, рассмотренных выше, известен также фосфатный комплекс молибдена(III) — $[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4]^{2-}$, который был получен при растворении $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на воздухе в 2М H_3PO_4 [29, 30]. Синтезированы устойчивые на воздухе соли $(\text{PyH})_3[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4\text{Cl}]$ и $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (рис. 2) [29, 30].

III. БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С МОСТИКОВЫМИ АТОМАМИ КИСЛОРОДА

Атомы молибдена в димерах могут быть связаны мостиковыми атомами кислорода, входящими в состав гидроксо-, алкоксо- или феноксо-групп.

В водных растворах Mo^{III} в присутствии некомплексообразующих кислот содержится зеленый ион $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mo}(\mu\text{-OH})_2\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ [31]. В результате восстановления солянокислого раствора MoO_3 цинком с последующим добавлением бис-(дифенилфосфино)этана (ДФФЭ) в 8 М HCl получен небесно-голубой комплекс $[\text{ДФФЭН}_2]_2[\text{Mo}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ [32]. При гидролизе $\text{MoCl}_3(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2$ ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ — 1,4,7-триазаациклононан) в присутствии MeCOO^- или HCO_3^- выделяются зеленые димеры $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{MeCOO})(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]_2\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]_2\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Взаимодействием последнего с MeSO_3H , HCOOH , HCl в водном растворе синтезированы $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{I}_4$, $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2 \cdot (\text{HCOO})(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]_2\text{I}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]_2\text{I}_2$ [33]. При восстановлении димерного оксокомплекса молибдена(V) — $[\text{Mo}_2\text{O}_4 \cdot (\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3)_2] \cdot [\text{ClO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3$ — 1,5,9-триазаациклододекан) — амальгамированным цинком в водных растворах HBF_4 , RCOOH , HCl с последующим введением I^- или ClO_4^- получены соответственно комплексы $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{I}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{RCOO}) \cdot (\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3)_2]_2\text{I}_3$ и $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3)_2\text{Cl}_2][\text{ClO}_4]_2$ [34]. Восстановление этилендиаминтетраацетатного комплекса $[\text{Mo}_2^{\text{VO}}\text{O}_4(\text{ЭДТА})]^{2-}$ в уксуснокислом растворе дает ди- μ -гидроксо-димеры $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{Me}_3\text{COO}) \cdot (\text{ЭДТА})]^-$, $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{ЭДТА})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{ЭДТА})(\text{SCN})_2]^{2-}$ [35, 36]. Упаривание водного раствора KMoOCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ приводит к получению $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [37].

Структурные исследования димеров, в состав которых входят 1,4,7-триазаациклононан или ЭДТА, показали, что геометрически комплексы представляют собой образованные атомами лигандов искаженные октаэдры с общим ребром $(\mu\text{-OH})_2$ (табл. 2) [33, 35, 38]. Расстояния M—M в них на 0,2—0,3 Å больше, чем в димерах, не содержащих мостиковых атомов. Мостиковый карбоксилат-ион, по всей видимости, мало влияет на длину связи Mo—Mo и, скорее всего, ослабление этой связи обусловлено появлением мостиковых гидроксо-групп.

Формальный порядок связи в ди- μ -гидроксо-димерах равен 3 ($\sigma^2\pi^2\delta^2$) [33]. Однако большие расстояния M—M по сравнению с таковыми в безмостиковых димерах объясняются меньшим вкладом π -взаимодействия.

Димерные комплексы, содержащие ЭДТА [36] и 1,5,9-триазаациклододекан [34], диамагнитны. Комплексу $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ свойствен небольшой парамагнетизм, свидетельствующий об ослаблении связи между атомами металла [37].

Реакцией $\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6$ с 4-метилфенолом в гексане получен димер с тремя мостиковыми фенолят-ионами $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{Mo}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me})_7 \cdot (\text{HNMe}_2)_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ (табл. 2), в котором в результате увеличения расстояния Mo—Mo до 2,601 Å вышележащие парамагнитные состояния становятся температурно заселенными [39].

Известны димерные комплексы Mo с двумя алколсидными мостиками, содержащие лиганды $\mu\text{-OH}$ и $\mu\text{-Br}$ (табл. 2) [40].

Из смеси солянокислого раствора молибдена(III) и ацетона выделен оксихлорид $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [41—43], димерное строение которого и на-

Строение димеров, имеющих мостиковые атомы кислорода

Соединение	$R_{M-M}, \text{\AA}$	Строение	Ссылки
$[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]\text{I}_2$	2,501		[33]
$[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,471		[33]
$\text{K}[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{ЭДТА})(\text{CH}_3\text{COO})]$	2,430		[35, 38]
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{Mo}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me})_7(\text{HNMe}_2)_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$	2,601		[39]
$\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu-mpem})_4(\text{CNBu-mpem})_2(\text{Me}_2\text{C}_3\text{HO}_2)_2$	2,508		[40]
$[\text{Mo}_2(\text{OH})\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2\text{Br}_2]$	2,558		[40]

личие в нем оксо-мостиков предположительно установлено на основании анализа магнитных свойств и ИК-спектров. Получен ряд производных этого димера с ацетилацетоном, карбоновыми кислотами, S-донорными лигандами (LH) типа $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_x$ и Mo_2OSiL_3 [41—44]. При взаимодействии $\text{Mo}(\text{OH})_3$ с щавелевой кислотой в водно-ацетоновом растворе получен $\text{Mo}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [45]. Электролизом раствора молибдена(VI) в 1 М HF синтезирован $\text{Mo}_2\text{OF}_4(\text{H}_2\text{O})_6$, предположительно содержащий фрагмент $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ [46].

IV. БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С МОСТИКОВЫМИ АТОМАМИ СЕРЫ

В табл. 3 приведены структурные данные о димерах, имеющих мостиковые атомы серы. Расстояние $\text{Mo}-\text{Mo}$ в них еще больше, чем у комплексов с мостиковыми атомами кислорода.

Взаимодействие $(\text{NH}_4)_5\text{Mo}_2\text{Cl}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с RSSR в присутствии дитиаоктана (ДТО), дитиадекана (ДТД) и бис-(диметилфосфино)этана (ДМФЭ) (LL) приводит к образованию димера $\text{Mo}_2(\text{SR})_2\text{Cl}_4(\text{LL})_2$ [47]. В работе [48] исследованы магнитные свойства таких димеров и выполнены расчеты электронного строения модельных молекул методами Фенске-Холла и ССП-Х_с-РВ. Эффективная кратность связи $\text{Mo}-\text{Mo}$ оказалась близкой к двум ($\sigma^2\pi^2$), а δ -взаимодействие весьма слабым. В предположении, что основным является состояние димеров $^1A_{1g}$ ($\sigma^2\pi^2\delta^2$), по магнитным дан-

Строение димеров, имеющих мостиковые атомы серы

Соединение	$R_M-M, \text{ \AA}$	Строение *	Ссылки
$Mo_9(SET)_2Cl_4(DTO)_2$ $Mo_9(SET)_2Cl_4(DMOF)_2$	$\begin{Bmatrix} 2,682 \\ 2,712 \end{Bmatrix}$		[47, 48]
$Ba_2[Mo_2S_2(CN)_8]$	2,644		[49—51]
$(Ph_4P)_4[Mo_9S_3(SO_2)(CN)_8]$ $K_4[Mo_9S_3(SO_2)(CN)_8]$	$\begin{Bmatrix} 2,730 \\ 2,691 \end{Bmatrix}$		[52] [53]
$Mo_9(EtOCS_2)_4Br_2$ $Mo_9(EtOCS_2)_4I_2$	$\begin{Bmatrix} 2,723 \\ 2,717 \end{Bmatrix}$		[54]
$Cp'_2Mo_2(S_2CH_2)(SC_2H_5S)$	2,601		[55]
$Cp_2Mo_2[S_2C_2(CF_3)_2]_2$	2,584		[56]
$Cp'_2Mo_2(S_2CH_2)(SMe)_2$	2,596		[55]
$[Cp'_2Mo_9(SC_2H_5S)(S_2CSMe)]I$	2,623		[57]
$[Cp_2Mo_9(S_2CH_2)(S_2CMe)Br^{-1}/_2EtOH]$	2,635		[58]

Таблица 3 (продолжение)

Соединение	$R_{M-M}, \text{\AA}$	Строение *	Ссылки
$\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{SMe})_4$	2,603		[59]
$[(\text{PhMe})_2\text{Mo}_2(\text{SMe})_4][\text{BPh}_4]_2$	2,614		[60]
$[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{SMe})_3(\text{CO})_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,785		[64]
$[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{SBu-}i\text{mpem})_2(\text{CO})_4] \cdot [\text{BF}_4]_2$	3,008		[62]
$\text{Cp}_2\text{Mo}_2[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]_2(\text{CO})_2$	3,256		[56]

* Для простоты углеводородные заместители не показаны.

ным были рассчитаны энергии температурно-заселенных состояний $^3B_{1u}$, $^1B_{1u}$, $^1A_{1g}^*$, соответствующих заполнению электронами δ^* -орбитали.

Получены комплексы $\text{K}_6[\text{Mo}_2\text{S}_2(\text{CN})_8]$ и $\text{Ba}_3[\text{Mo}_2\text{S}_2(\text{CN})_8]$, содержащие по два сульфидных мостика [49—51]. Окисление комплексного аниона $[\text{Mo}_2\text{S}_2(\text{CN})_8]^{6-}$ кислородом воздуха приводит к образованию $[\text{Mo}_2\text{S}_2(\text{SO}_2)(\text{CN})_8]^{4-}$, в котором атомы молибдена связаны дисульфид-ионом и молекулой SO_2 , координированной через атом серы [52, 53].

При взаимодействии $\text{Mo}_2(\text{MeCOO})_4$ с $\text{K}(\text{EtOCS}_2)$ в этаноле с последующим окислением продукта свободным галогеном в дихлорэтановом растворе был синтезирован этилксантатный комплекс $\text{Mo}_2(\text{EtOCS}_2)_4\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), содержащий четыре мостиковых атома серы от двух ксантат-ионов [54].

Описана большая серия диамагнитных циклопентадиенильных димеров молибдена(III) с четырьмя мостиковыми атомами серы [55—60, 63—65]. При взаимодействии $\text{CrMoH}(\text{CO})_3$ или $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]_2$ (Cr — циклопентадиенил) с тиоэпоксидами в тетрагидрофуране были выделены комплексы $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{SC}_n\text{H}_{2n}\text{S})_2$, где $n=2$ или 3, из которых взаимодействием с алкенами и алкинами получены комплексы $\text{Cr}_2\text{Mo}_2 \cdot (\text{SCHRCHRS})_2$ и $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{SCRCRS})_2$ [64]. В результате обработки $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]_2$ диметилдисульфидом выделен $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{SMe})_4$ [59]. Взаимодействие $\text{Cr}_2'\text{Mo}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CR}_2)$ (Cr' — метилциклопентадиенил) с теми же алкенами и алкинами приводит к получению дитиоловых и дитиолоновых производных $\text{Cr}_2'\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{CR}_2)(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})$ и $\text{Cr}_2'\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{CR}_2)(\text{SC}_2\text{H}_2\text{S})$, а с LiMe образуется комплекс $\text{Cr}_2'\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{CH}_2)(\text{SMe})_2$ [55]. Синтезиро-

ваны также димеры $\text{Cr}_2'\text{Mo}_2(\text{SC}_2\text{H}_2\text{S})(\text{S}_2\text{CS})$, $[\text{Cr}_2'\text{Mo}_2(\text{SC}_2\text{H}_2\text{S}) \cdot \text{—S}_2\text{CSMe)]I}$ [57], $[\text{Cr}_2'\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{CH}_2)(\text{S}_2\text{CMe})]\text{Br} \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$ [58], $\text{Cr}_2\text{Mo}_2 \cdot (\text{S}_2\text{CNR})_2$ и $[\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{CNR}')_2]\text{X}_2$ [63].

При реакции $[(\text{PhR})\text{MoPy}_3][\text{PF}_6]$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}$) с избытком водного раствора MeSH и MeOH с последующей экстракцией HPF_6 в ацетоне выделены оранжевые комплексы $[(\text{PhR})_2\text{Mo}_2(\text{SMe})_4][\text{PF}_6]_2$, в результате обмена анионов получен $[(\text{PhMe})_2\text{Mo}_2(\text{SMe})_4][\text{BPh}_4]_2$ [60]. Восстановление этих соединений амальгмированным цинком в присутствии 1-метилимидазола (MeIm) в ацетонитриле, окисление кислородом и экстракция HPF_6 в ацетоне приводит к зеленому парамагнитному ($\mu_{\text{эф}} = 1,45$ М. Б.) комплексу $[\text{Mo}_2(\text{SMe})_3(\text{MeIm})_6][\text{PF}_6]_3$, в котором предположительно имеется три мостиковых тиолатных лиганда.

В димерах с четырьмя мостиковыми атомами серы расстояние Mo—Mo колеблется в пределах $2,60 \div 2,72$ Å (табл. 3). Расчет расширенным методом Хюккеля (PMX) приводит к электронной конфигурации a_{1g} ($\sigma\text{-Mo—Mo}$), $b_{1u}(\delta^*\text{-Mo—Mo})$, $b_{2g}(\delta\text{-Mo—Mo})$ или $\sigma^2\delta^*\delta^2$, что фактически соответствует одинарной связи Mo—Mo .

Известны карбонилсодержащие димеры молибдена с $\mu\text{-S}$ -лигандами: $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_2(\text{CO})_2$ [56], $[\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{SMe})_3(\text{CO})_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [61] и $[\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{SBU-трет})_2(\text{CO})_4][\text{BF}_4]_2$ [62]. В первом из них атомы молибдена находятся на расстоянии 3,256 Å, и, по-видимому, связь Mo—Mo отсутствует.

В работе [66] описан синтез димерных комплексов с N-, O- и S-содержащими тиолами типа $\text{Mo}_2\text{Cl}_6\text{L}_m$, $m=2, 3$. Значения эффективных магнитных моментов этим комплексов существенно ниже чисто спиновой величины. Предполагается существование в этих комплексах сульфидных мостиков.

V. БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ГАЛОГЕНИДНЫМИ МОСТИКАМИ

В димерных комплексах молибдена(III) с галогенидными мостиками ($\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) связи Mo—Mo имеют примерно ту же длину, что и в димерах, содержащих мостиковые атомы серы (табл. 4).

При выдерживании дихлорметанового раствора $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{ДТО})_2$ под слоем гексана образуются кристаллы $\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{ДТО})_2$. Комплекс $\text{Mo}_2\text{Cl}_6 \cdot (\text{ДТО})_2$ представляет собой два соединенных по ребру Cl—Cl октаэдра [67]. Аналогичное строение имеет $\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$, полученный взаимодействием $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{Cl}_8$ с $\text{HC}(\text{PPh}_2)_3$ [40].

Восстановлением $\text{MoCl}_4(\text{Me}_2\text{S})_2$ при помощи Et_3SiH в дихлорметане синтезирован $\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{Me}_2\text{S})_3$, из которого путем обмена Me_2S -группы на Cl^- получен комплекс $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mo}_2\text{Cl}_7(\text{Me}_2\text{S})_2]$ [68]. Данные ЯМР свидетельствуют о температурной заселенности электронных состояний последнего комплекса со спинами $S \neq 0$. Аналогичное строение (с тремя галогенидными мостиками) имеют ионы $\text{Mo}_2\text{X}_9^{3-}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), которые будут рассмотрены в гл. VI.

Комплексы молибдена(III) типа $\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{—R})_2\text{Cl}_4$, (R-изо-Pr), содержащие четыре мостиковых атома хлора, получены обработкой $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{—R})$, хлористым водородом в толуоле [71].

Взаимодействием $\text{MoI}_3(\text{ТГФ})_3$ с PMe_3 , NMe_4I и AsPh_4I синтезированы комплексы $[\text{PMe}_3]_3[\text{Mo}_2\text{I}_7(\text{PMe}_3)_2]$ и $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Mo}_2\text{I}_7(\text{PMe}_3)_2]$, имеющие по три иодидных мостика [78].

Ассоциация $\text{MoCl}_3(\text{ТГФ})_3$ в растворе CH_2Cl_2 приводит к образованию димерного $\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{ТГФ})_3$, а взаимодействие MoCl_5 с MeCN — к $\text{Mo}_2\text{Cl}_6 \cdot (\text{MeCN})_3$ [79]. Замещением органических лигандов в таких комплексах на третичные фосфины, пиридин, нитрилы можно получить продукты типа $\text{Mo}_2\text{Cl}_6\text{L}_3$ [79, 80]. При термоллизе мономерных галогеномолибдатов(III) образуются соединения, содержащие ионы $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}^{4-}$ [81]; термическое разложение $(\text{OxineH}_2)_3\text{Mo}_2\text{Cl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ приводит к $\text{Mo}_2\text{Cl}_6 \cdot (\text{OxineH})_3$ (OxineH — 8-оксихинолин) [82]. Известны аналогичные три- μ -хлоридные комплексы с производными тиомочевина [83] и бис-(дифенилфосфино)этаном [84].

Строение димеров с галогенидными мостиками

Соединение	R_{M-M} , Å	Строение	Ссылки
$Mo_2Cl_6(ДТО)_2$	2,735		[67]
$Mo_2Cl_6(Ph_2PCH_2PPh_2)_2$	2,789		[40]
$(Ph_4P)[Mo_2Cl_7(Me_2S)_2]$	2,746		[68]
$Mo_2Cl_6(Me_2S)_3$	2,462		[68]
$Cs_3Mo_2Cl_9$ $Cs_3Mo_2Br_9$ $Cs_3Mo_2I_9$	$\left. \begin{array}{l} 2,655 \\ 2,816 \\ 3,07^* \end{array} \right\}$	 X = Cl, Br, I	[69] [69] [70]
$Mo_2[C_5H_4(azo-Pr)]_2Cl_4$	2,607		[71]
$Rb_3Mo_2Cl_8H$ $(PyH)_3Mo_2Cl_8H$ $(Me_4N)_3Mo_2Cl_8H$ $(Et_4N)_2(H_5O_2)Mo_2Cl_8H$ $(Et_4N)_3(H_5O_2)[Mo_2Cl_8H][MoOCl_4(H_2O)]$ $(Me_4N)_2(H_7O_3)Mo_2Br_8H$ $(Et_4N)_2(H_7O_3)Mo_2I_8H$	$\left. \begin{array}{l} 2,38 \\ 2,371 \\ 2,374 \\ 2,384 \\ 2,375 \\ 2,384 \\ 2,408 \end{array} \right\}$		[72] [73] [74] [75] [76] [77] [77]
$[PHMe_3][Mo_2I_7(PMe_3)_2]$ $[AsPh_4][Mo_2I_7(PMe_3)_2]$	$\left. \begin{array}{l} 3,021 \\ 3,022 \end{array} \right\}$		[78] [78]

* По данным порошковой рентгенографии.

Подробно изучены галоген-гидридо-мостиковые диамагнитные комплексы типа $A_3Mo_2X_8H$ ($X=Cl, Br, I$; A — однозарядный катион) (табл. 4). Их синтез был осуществлен путем растворения $Mo_2(MeCOO)_4$ в концентрированной кислоте HX при $60^\circ C$ и осаждения образовавшегося $Mo_2X_8H^{3-}$ подходящим катионом [72—77, 85]. Комплексы такого типа легко превращаются в соединения Mo^{III} ($Mo_2X_9^{3-}$, MoX_3Py_3) или Mo^{II} ($Mo_2Cl_4Py_4$) [86]. Введение гидридного мостика уменьшает расстояние $Mo-Mo$ на $\sim 0,3$ Å по сравнению с таковым в чисто хлоридно-мостиковых димерах. Это объясняется малыми размерами гидрид-иона в сравнении с галогенид-ионами, препятствующими сближению атомов молибдена [85]. Как видно из табл. 4, лигандное окружение мало влияет на

длину связи Mo—Mo в ионе $\text{Mo}_2\text{X}_8\text{H}^{3-}$, что свидетельствует о большой жесткости группировки $\text{Mo}(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})_2\text{Mo}$, геометрия которой в значительной мере определяется наличием гидрид-иона.

VI. НОНАГАЛОГЕНОДИМОЛИБДАТЫ(III)

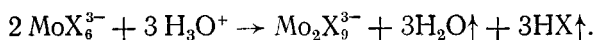
Анионы $\text{Mo}_2\text{X}_9^{3-}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) представляют большой интерес, поскольку взаимодействие d -электронов двух атомов молибдена приводит к образованию относительно слабой связи Mo—Mo, вследствие чего лигандное окружение и даже внешняя координационная сфера комплекса заметно влияют на связывание атомов молибдена.

Известен единственный иодидный комплекс $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{I}_9$: изучены его ИК-спектры [87], определено расстояние Mo—Mo в димере по рентгенограмме порошка [70]. Имеются также сведения о синтезе $\text{K}_3\text{Mo}_2\text{F}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [88. С. 111].

Нонахлоро- и наонабромодимолибдаты(III) можно получить следующими методами: а) диспропорционирование MoX_6^{2-} в жидком аммиаке [89]; б) окислением димеров Mo^{II} и $\text{Mo}^{\text{II, III}}$ [90—92] или электроокислением иона $\text{Mo}_2\text{X}_8\text{H}^{3-}$ в концентрированной HX [72]; в) сплавлением галогенидов металлов ($2\text{MoX}_3 + 3\text{CsX}$) при 800°C [93]; г) сопорционированием карбонилгалогенидных комплексов Mo^0 , Mo^{II} и галогенидов Mo^{IV} , Mo^{V} [94—96]; д) осаждением подходящим катионом Mo^{III} в соляной кислоте [97]; е) замещением лигандов в димерах Mo^{III} на галогенид-ионы [90, 98]; ж) электровосстановлением MoO_3 в концентрированной соляной кислоте, упариванием раствора Mo^{III} в концентрированной соляной или бромистоводородной кислотах и осаждением наонагалогенотимолибдата(III) соответствующим катионом [82, 99—105].

Наиболее удобен последний метод синтеза. Он основан на том, что при повышении концентрации молибдена(III) в галогеноводородной кислоте происходит взаимодействие ионов MoX_6^{3-} и $[\text{MoX}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ с образованием иона $\text{Mo}_2\text{X}_9^{3-}$ [99, 104]. Если упаривание раствора Mo^{III} проводить в смеси HCl и HBr , можно получить смешанногалогенидные анионы $\text{Mo}_2\text{Cl}_3\text{Br}_6^{3-}$ и $\text{Mo}_2\text{Cl}_6\text{Br}_3^{3-}$ [102].

Процесс димеризации галогеномолибдат(III)-ионов протекает по следующей схеме



Аналогичная реакция происходит при термоллизе «кислых» галогеномолибдатов(III) $(\text{PimH})_2(\text{H}_5\text{O}_2)\text{MoX}_9$ (Pim — 2-амино-4,6-дигидроксипиримидин) и $(\text{OxineH}_2)_2\text{H}[\text{MoBr}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, из которых путем изотермического разложения получают $(\text{PimH})_3\text{Mo}_2\text{X}_9$ и $(\text{OxineH}_2)_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$ [82, 105].

Удобными реагентами для синтеза наонахлоро- и наонабромодимолибдатов(III) с органическими катионами оказались хорошо растворимые в HX моноэтаноламмонийные (MeaH) соли $(\text{MeaH})_3\text{Mo}_2\text{X}_9$, из которых путем обмена катионов синтезирован ряд соединений, в том числе смешанные соли как по катиону, так и по аниону [106—108].

Хлоро- и бромок комплексы представляют собой твердые вещества, окрашенные в оттенки красного и коричневого цветов. Они в большей или меньшей мере устойчивы к действию кислорода воздуха и влаги, в растворах постепенно окисляются кислородом воздуха. В растворах галогеноводородных кислот происходит медленный распад димера $\text{Mo}_2\text{X}_9^{3-}$ с образованием ионов MoX_6^{3-} и $[\text{MoX}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (при комнатной температуре в течение нескольких часов) [102, 109]. Однако в присутствии 4,4'-дипиридила в смеси концентрированной HCl и этанола $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ очень быстро расщепляется на мономерные комплексы [108]. Взаимодействие $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{X}_9$ с пиридином при 200°C приводит к образованию *транс*- MoX_3Py_3 [86]. В отличие от мономерных галогеномолибдатов(III), ион $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ легко восстанавливается амальгамированным цинком до димеров Mo^{II} [110].

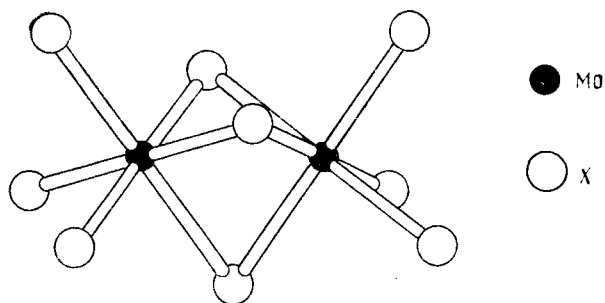


Рис. 3. Строение иона $\text{Mo}_2\text{X}_9^{3-}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) [69]

Полный рентгеноструктурный анализ $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ и $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$, впервые выполненный в работе [69], позволил установить строение аниона, которое представлено на рис. 3. Сравнение геометрических характеристик ионов $\text{M}_2\text{X}_9^{3-}$, где $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ (табл. 5), позволило выявить интересные особенности строения молибденовых димеров. В ионах $\text{Cr}_2\text{X}_9^{3-}$ атомы Cr смещены из центров октаэдров в сторону внешних атомов галогена, связь Cr—Cr отсутствует. Это подтверждается наличием трех неспаренных электронов в каждом ионе Cr^{3+} по данным магнитных измерений [111]. В ионе $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ расстояние W—W на $\sim 0,7$ Å короче, чем расстояние Cr—Cr в $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$. Атомы вольфрама сильно смещены из центров октаэдров по направлению друг к другу, образуя связь W—W. Вследствие этого $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ обладает только температурно независимым парамагнетизмом. В $\text{Mo}_2\text{X}_9^{3-}$ атомы Mo смещены из центров октаэдров по направлению друг к другу в меньшей степени, чем в $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$; связь Mo—Mo слабее, чем связь W—W, поэтому соединения $\text{A}_3\text{Mo}_2\text{X}_9$ характеризуются слабым парамагнетизмом, температурная зависимость которого свидетельствует о значительном антиферромагнитном взаимодействии между атомами молибдена в таких димерах [104, 109, 112]. В системах, где имеет место прямой обмен между атомами молибдена, энергия антиферромагнитного взаимодействия может характеризовать прочность связи Mo—Mo [113, с. 125].

Еще в конце 1960-х годов было обнаружено, что величина антиферромагнитного обменного взаимодействия в нонагалогенидмолибдат(III)-ионе в значительной мере зависит от природы катиона, и тогда же были предприняты попытки связать это явление с изменением расстояния Mo—Mo в димере [103, 104, 114].

В работе [114] рассмотрена зависимость величины обменного интеграла от расстояния Mo—Mo в ряду нонахлоридомолибдат(III) с различными катионами. Однако эти расстояния были известны только для соединений $\text{K}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ и $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$, и, как выяснилось в дальнейшем, найденная корреляция оказалась неверной.

В [103] установлена зависимость частот валентных колебаний мостиковых атомов хлора от размеров катиона. Совместный анализ ИК-спект-

Таблица 5

Структурные характеристики ионов $\text{M}_2\text{X}_9^{3-}$
($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [69]

Соединение	$R_{\text{M—M}}, \text{Å}$	Угол $\text{X}_{\text{M—M}}\text{—X}_{\text{M}}, \text{град}^*$
$\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$	3,12	85,8
$\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$	3,31	83,0
$\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	2,66	94,2
$\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$	2,82	93,9
$\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$	2,41	98,4

* X_{M} — мостиковый атом галогена.

ров и структурных характеристик $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ и $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ позволил предположить, что при увеличении угла $\text{Cl}_\text{м}—\text{Mo}—\text{Cl}_\text{м}$ ($\text{Cl}_\text{м}$ — мостиковый атом хлора), т. е. при аксиальном сжатии димера, разница между частотами колебаний a_2'' и e' связи $\text{Mo}—\text{Cl}_\text{м}$ также будет увеличиваться. При переходе от $\text{K}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ к $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ угол $\text{Cl}_\text{м}—\text{Mo}—\text{Cl}_\text{м}$ возрастает, а угол $\text{Cl}_\text{т}—\text{Mo}—\text{Cl}_\text{т}$ ($\text{Cl}_\text{т}$ — концевой атом хлора) меняется мало [69, 103]. Следовательно, различие в частотах колебаний a_2'' и e' связи $\text{Mo}—\text{Cl}_\text{т}$ будет мало, а для связи $\text{Mo}—\text{Cl}_\text{м}$ — значительно. Это предположение подтверждает также анализ ИК-спектров [103]. Более того, с увеличением размера катиона уменьшается разница в частотах a_2'' и e' связи

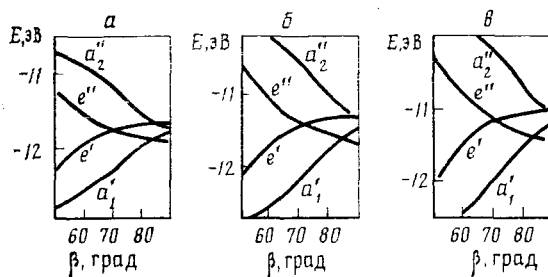


Рис. 4. Зависимость энергии электронных уровней иона $\text{M}_2\text{Cl}_9^{3-}$ от величины угла $\text{M}—\text{Cl}_\text{м}—\text{M}$ где $\text{M}=\text{Cr}$ (а), Mo (б), W (в) [118]

$\text{Mo}—\text{Cl}_\text{м}$, т. е. уменьшается угол $\text{Cl}_\text{м}—\text{Mo}—\text{Cl}_\text{м}$, а значит (если пренебречь изменением расстояния $\text{Mo}—\text{Cl}_\text{м}$) в ряду катионов K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ димер все более «вытягивается» в аксиальном направлении [103].

Изучена зависимость величины химического сдвига (ΔE) линии L_{α_1, α_2} в рентгеновских эмиссионных спектрах $\text{K}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$, $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$, MoCl_3 , K_3MoCl_6 от расстояния $\text{Mo}—\text{Mo}$ [115]. С уменьшением расстояния $\text{Mo}—\text{Mo}$ ΔE возрастает, что соответствует увеличению степени связывания d -электронов атомов молибдена.

Первые расчеты электронного строения иона $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ были проведены методами РМХ [116] и Фенске-Холла [117]. Позднее была рассмотрена зависимость энергии орбиталей, ответственных за связывание $\text{M}—\text{M}$, от степени аксиального искажения димерного аниона $\text{M}_2\text{Cl}_9^{3-}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (рис. 4) [118]. В качестве параметра величины искажения, в соответствии с предложенным в [119] методом рассмотрения таких димеров, был взят угол $\text{M}—\text{Cl}_\text{м}—\text{M}$. Как видно из рис. 4, при уменьшении угла $\text{M}—\text{Cl}_\text{м}—\text{M}$ (это соответствует сближению атомов металла при фиксированной длине связи $\text{M}—\text{Cl}_\text{м}$) происходит снижение энергии связывающих орбиталей $\text{M}—\text{M}$ $a_1'(\sigma)$ и $e'(\pi)$ и увеличение энергии разрыхляющих орбиталей $a_2''(\sigma^*)$ и $e'(\pi^*)$. В ряду $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ увеличивается расщепление связывающих и разрыхляющих орбиталей в димере, при этом усиление связи между атомами металла способствует сжатию биоктаэдра вопреки отталкиванию терминальных и мостиковых атомов хлора и жесткости угла $\text{M}—\text{Cl}_\text{м}—\text{M}$ [118].

Более строгие расчеты электронного строения иона $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ в солях $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ и $\text{K}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ выполнены методом ССП-Х_α-РВ в работе [120]. Теоретически найдены энергии обменного антиферромагнитного взаимодействия и проведено их сопоставление с экспериментальными данными. Данные о строении верхних молекулярных орбиталей соли $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ представлены в табл. 6. Последовательно расположенные орбитали $21a_1'$, $22e'$, $17e''$ и $18a_2''$ на 64—81% сохраняют характер $4d$ -орбиталей Mo и представляют собой соответственно следующие орбитали связи $\text{Mo}—\text{Mo}$: σ , $2(1/3\pi^*+2/3\delta)$, $2(1/3\pi^*+2/3\delta^*)$ и σ^* . Электронная конфигурация основного состояния $\sigma^2(1/3\pi^*+2/3\delta)^4$ отвечает формально образованию тройной связи $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$. Однако в то время как расщепление $\sigma—\sigma^*$ довольно велико (~ 2 эВ), различие энергии орбиталей $22e'$ и $17e''$ на порядок меньше, т. е. фактически связь между атомами молибдена является одинарной.

Для определения вклада сверхобменных взаимодействий через мостиковые атомы хлора в общее обменное взаимодействие проведен рас-

Таблица 6

Энергетические уровни иона $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ в $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$
(расчет методом ССП-Х_α-РВ [120])

Энергетический уровень	Энергия, а. е.	Распределение заряда, %					Сферические гармоники	Описание
		2Mo	6Cl _T	3Cl _M	int	out		
$22a'_1$	-0,124	1	3	3	59	35	—	—
$23e'$	-0,180	54	8	16	17	5	d_{xz}, d_{yz} $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$	Mo—Cl разрыхляющая
$18e''$	-0,209	68	12	8	10	2		Mo—Cl разрыхляющая
$18a''_2$	-0,278	78	2	10	10	0	d_{z^2}	σ^* -Mo-Mo; Mo, Cl несвяз.
$17e''$	-0,384	81	2	7	10	0	d_{xz}, d_{yz} $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$	$(\pi+\delta)^*$ -Mo-Mo; Mo, Cl несвяз.
$22e'$	-0,403	64	0	21	14	0		$(\pi+\delta)$ -Mo—Mo; Mo, Cl несвяз.
$21a'_1$	-0,485	69	7	13	11	0	d_{z^2}	σ - Mo—Mo; Mo, Cl несвяз.

чет электронной структуры димерного аниона в $\text{K}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ при уменьшении на 0,06 Å расстояния $\text{Mo}-\text{Cl}_m$ [120]. Изменение величины обменного интеграла составило при этом менее 1%. Подобного результата и следовало ожидать, так как связывающие орбитали $\text{Mo}-\text{Mo}$, хотя и перекрываются с орбиталями мостиковых атомов хлора, являются несвязывающими по отношению к ним и, следовательно, не дают существенного вклада во взаимодействие $\text{Mo}-\text{Mo}$ [120].

В электронных спектрах ионов $\text{Mo}_2\text{X}_9^{3-}$ обычно присутствуют 4 полосы поглощения [91, 93—95, 99—101, 121]. Появление полос при $\sim 13\,000$ и $\sim 15\,000\text{ см}^{-1}$ обусловлено образованием связи $\text{Mo}-\text{Mo}$ [91]. Исследование спектров поглощения, кругового дихроизма и зеемановского расщепления для монокристаллов $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ [122] позволило выявить и интерпретировать тонкую структуру полос поглощения, обусловленных взаимодействием $\text{Mo}-\text{Mo}$. Полосы поглощения отнесены к следующим переходам: $^1A' \rightarrow ^3E$ (7800 см^{-1}), $^1A_1' \rightarrow ^3A_1''$ ($\sim 11\,600\text{ см}^{-1}$), $^1A_1' \rightarrow ^1A_1'$, $^1A_1''$ ($12\,600-14\,000\text{ см}^{-1}$), $^1A_1' \rightarrow ^1E'$ ($\sim 15\,300\text{ см}^{-1}$). На основании теоретических расчетов был сделан вывод о весьма слабом π -взаимодействии $\text{Mo}-\text{Mo}$ при высокой прочности σ -связи $\text{Mo}-\text{Mo}$.

Были подробно изучены геометрия и магнитные свойства иона $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ в зависимости от кристаллического окружения и определены структуры 10 наонахлородимоллибдатов(III) с различными органическими катионами и аммонием [109, 123—127]. В кристаллической решетке каждого соединения этот ион подвергается низкосимметричным искажениям. В табл. 7 приведены усредненные геометрические параметры, найденные в предположении о D_{3h} симметрии димерного аниона.

Анион $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ характеризуется следующими особенностями. Угол $\text{Mo}-\text{Cl}_m-\text{Mo}$ во всех случаях меньше $70,5^\circ$ (для правильного биоктаэдра) и атомы молибдена сближены вследствие связывания $\text{Mo}-\text{Mo}$. Димерный анион легко деформируется вдоль оси $\text{Mo}-\text{Mo}$ под влиянием кристаллического окружения. Расстояние между атомами металла в димере изменяется от 2,815 Å в тетрабутиламмонийной соли (I) до 2,569 Å в простой аммонийной соли (XI). С уменьшением расстояния $\text{Mo}-\text{Mo}$ уменьшается и угол $\text{Cl}_m-\text{Mo}-\text{Cl}_m$, а длины связей $\text{Mo}-\text{Cl}_m$ и $\text{Mo}-\text{Cl}_t$ и угол $\text{Cl}_t-\text{Mo}-\text{Cl}_t$ изменяются мало. Из этого следует, что в основном деформируется только мостиковый фрагмент $\text{Mo}(\text{Cl}_m)_3\text{Mo}$.

Геометрия димерного аниона определяется двумя противоположно действующими силами: 1) взаимным притяжением атомов молибдена, приводящим к сжатию димера и 2) «расталкивающим» действием мостиковых атомов хлора, которое обусловлено увеличением перекрывания атомных орбиталей в системе $\text{Mo}-\text{Cl}_m-\text{Mo}$, и одновременно взаимным отталкиванием мостиковых и терминальных атомов хлора. Баланс сил, вероятно, приводит к тому, что энергетическая кривая вблизи минимума по координате z (ось проходит вдоль связи $\text{Mo}-\text{Mo}$) имеет малую кривизну, и, следовательно, даже при существенном изменении расстояния $\text{Mo}-\text{Mo}$ энергия иона $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ изменяется лишь незначительно.

В свободном от внешних воздействий ионе $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ отталкивание атомов хлора способствует вытягиванию димера по оси $\text{Mo}-\text{Mo}$. В кристаллической решетке под влиянием положительных зарядов катионов межлигандное отталкивание ослабляется, что, вместе с взаимодействием $\text{Mo}-\text{Mo}$, приводит к сжатию фрагмента $\text{Mo}(\text{Cl}_m)_3\text{Mo}$ и уменьшению расстояния $\text{Mo}-\text{Mo}$.

Наиболее выраженное влияние оказывают катионы, образующие водородные связи. Так, в $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_2^{11}\text{Cl}_9][\text{Mo}^{\text{V}}\text{OCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$ положительные центры катионов значительно удалены от атомов хлора, влияние катионов мало и расстояние $\text{Mo}-\text{Mo}$ наибольшее (см. табл. 7). В структуре $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H}_7\text{O}_3)\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ только один из катионов, а именно гидратированный протон, оказывает заметное влияние на геометрию димера вследствие образования водородных связей; расстояние $\text{Mo}-\text{Mo}$ составляет 2,743 Å. В кристаллических решетках соединений (III)—(VI) все катионы своими положительными центрами ориентированы к атомам хлора, в результате образуются водородные связи $\text{N}-\text{H} \dots \text{Cl}$ и расстоя-

Таблица 7

Средние геометрические параметры ионов $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ [123]

Соединение	Химическая формула	Геометрические параметры					
		Mo—Mo, Å	Mo—Cl _M , Å	Mo—Cl _T , Å	Mo—Cl _M —Mo, град	Cl _M —Mo—Cl _M , град	Cl _T —Mo—Cl _T , град
(I)	$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{Cl}_9][\text{Mo}^{\text{V}}\text{OCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$	2,815 (3)	2,465 (6)	2,418 (7)	69,7 (2)	90,6 (2)	91,0 (2)
(II)	$(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H}_7\text{O}_9)\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	2,743 (3)	2,459 (6)	2,415 (6)	67,8 (1)	91,9 (2)	90,2 (2)
(III)	$(\text{PipeH})_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	2,734 (1)	2,447 (2)	2,409 (2)	67,9 (1)	91,8 (1)	89,3 (1)
(IV)	$\beta\text{-(4-MePyH)}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	2,719 (5)	2,45 (1)	2,41 (1)	67,3 (3)	92,2 (4)	90,0 (4)
(V)	$(\text{PyH})_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	2,685 (1)	2,460 (1)	2,409 (1)	66,15 (5)	93,0 (1)	90,1 (1)
(VI)	$\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	2,655 (11)	2,487 (12)	2,384 (6)	64,5 (1)	94,2 (1)	91,0 (3)
(VII)	$\alpha\text{-(4-MePyH)}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	2,634 (2)	2,465 (3)	2,411 (4)	64,6 (1)	94,1 (1)	91,6 (1)
(VIII)	$(4,4'\text{-DipyH}_2)(\text{MeaH})\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	2,619 (1)	2,470 (2)	2,417 (2)	64,03 (5)	94,5 (1)	91,5 (1)
(IX)	$(4\text{-NH}_3\text{PyH})(\text{MeaH})\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	2,610 (2)	2,465 (5)	2,410 (5)	63,9 (1)	94,6 (2)	91,0 (2)
(X)	$(\text{EtH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]\text{Cl}$	2,585 (3)	2,460 (7)	2,404 (8)	63,4 (2)	94,9 (3)	90,7 (3)
(XI)	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	2,569 (4)	2,462 (6)	2,397 (6)	62,9 (1)	95,3 (2)	90,5 (2)

ние Mo—Mo уменьшается. В структурах нонахлородимолибдатов(III), содержащих двухзарядные катионы, наблюдается дальнейшее сжатие мостиковой группировки. Эти структуры характеризуются трехмерной сеткой водородных связей, объединяющих все катионы и анионы. Катион аммония оказывает максимальное воздействие на расстояние Mo—Mo: в $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ оно наименьшее. Примечательно, что в соединениях (VII)—(X) (табл. 7), содержащих гораздо большие по размерам органические катионы, чем в $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$, длина связи Mo—Mo меньше, чем в цезиевой соли. Это указывает на сильное воздействие именно водородных связей на геометрию димерной группировки.

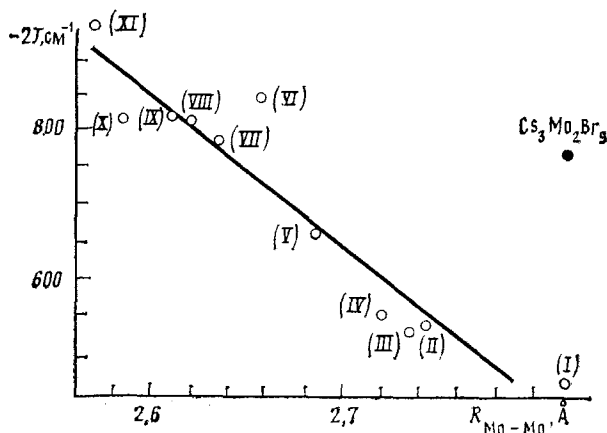


Рис. 5. Зависимость величины обменного интеграла от расстояния Mo—Mo в ионах $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ [109]. Нумерацию соединений, см. в табл. 7

Можно полагать, что минимальное воздействие катионов и, соответственно, максимальное расстояние Mo—Mo в ионе $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ в кристаллической решетке будет наблюдаться при наличии объемных малополярных катионов. Если же катионы, даже обладающие большим объемом, способны образовывать прочные водородные связи с анионом, расстояние Mo—Mo в нонагалогенодимолибдатах(III) будет относительно коротким.

Для структурно охарактеризованных нонахлородимолибдатов(III) по данным магнитной восприимчивости рассчитаны величины обменных интегралов (для соединений (I)—(V), (VII)—(XI) — в работе [109], для $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ и $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$ в работе [104]).

По всей видимости, в ионах $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ осуществляется в основном прямое обменное взаимодействие Mo—Mo [120]. На рис. 5 представлена зависимость величины обменного интеграла ($-2J$) от расстояния Mo—Mo в димере. Так как относительное изменение параметров невелико, эта зависимость аппроксимируется линейной функцией [109]. Очевидна тенденция увеличения обменного взаимодействия с уменьшением расстояния Mo—Mo, однако отклонения от линейной зависимости значительны.

Для более точного описания обменного взаимодействия величины обменных интегралов были выражены в виде линейной двухпараметрической функции R и α (этими двумя параметрами определяется геометрия мостикового фрагмента $\text{Mo}(\text{Cl}_m)_3\text{Mo}$ в симметрии D_{3h}) [109]. Полученные зависимости энергии антиферромагнитного взаимодействия от геометрических параметров иона $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ могут оказаться полезными для прогнозирования строения аналогичных димеров по их магнитным свойствам.

Для структурного охарактеризованного соединения $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$ величина $-2J$ существенно больше той, которая должна была бы наблюдаться в случае применимости к нему линейной зависимости $-2J$ от $R_{\text{Mo-Mo}}$, выполняющейся для ионов $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ (рис. 5). Наиболее вероятной причиной увеличения обменного взаимодействия является меньшая электро-

отрицательность брома по сравнению с хлором. Вследствие этого в бромидном комплексе эффективный положительный заряд на атомах молибдена меньше, что обуславливает большую диффузность $4d$ -орбиталей атомов металла и соответственно большее перекрывание орбиталей по направлению связи $\text{Mo}—\text{Mo}$, чем в хлоридном димере, при одном и том же расстоянии между атомами молибдена.

Для изоморфных нонабромодимолибдатов(III) величины $-2J$ по отношению к хлоридным аналогам обычно меньше [104, 109]. Видимо, уменьшение обмена вследствие увеличения расстояния $\text{Mo}—\text{Mo}$ в бромocomплексах перекрывает его возрастание, обусловленное увеличением диффузности $4d$ -орбиталей атомов молибдена.

Взаимодействием $(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}$ с I_2 в дихлорэтановом растворе с последующим добавлением диэтилового эфира был синтезирован $(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{I}$, а в результате обмена катионов в метаноле выделен $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{I}$. Димерные анионы содержат мостиковые атомы иода наряду с атомами хлора [128]. Величины $-2J$, рассчитанные по магнитной восприимчивости аммонийной и тетрабутиламмонийной солей существенно отличаются друг от друга. По-видимому, природа катиона оказывает такое же сильное влияние на геометрию иона $\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{I}^{3-}$, как и на строение нонахлоро- и нонабромодимолибдат(III)-ионов.

Термическим разложением в твердой фазе «кислых» нонагалогенодимолибдатов(III) получены соединения, содержащие ионы $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8 \cdot (\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $\text{Mo}-\text{X}_8^{2-}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) [129—132]. Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости показало, что обменные взаимодействия в таких соединениях локализованы в пределах димеров [109]. По всей видимости, в кристаллической решетке сохраняется мостиковая группировка $\text{Mo}(\text{X}_m)_3\text{Mo}$.

Ниже приведены величины обменных интегралов для комплекса $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{Mo}_2\text{X}_n$, исходных «кислых» тетраэтиламмонийных солей и продуктов их термоллиза.

Соединение	$-2J, \text{см}^{-1}$	Соединение	$-2J, \text{см}^{-1}$
$(\text{Et}_4\text{N})_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	480 ± 13	$(\text{Et}_4\text{N})_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$	430 ± 10
$(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H}_9\text{O}_4)\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	540 ± 15	$(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H}_9\text{O}_4)\text{Mo}_2\text{Br}_9$	490 ± 15
$(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	600 ± 15	$(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Mo}_2\text{Br}_9$	555 ± 15
$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})]$	580 ± 15	$(\text{Et}_4\text{N})_2\text{Mo}_2\text{Br}_8$	515 ± 15
$(\text{Et}_4\text{N})_2\text{Mo}_2\text{Cl}_8$	575 ± 15		

При замене в $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ одного катиона Et_4N^+ на тетрагидрат протона H_9O_4^+ , который образует водородные связи с анионами и тем самым способствует сжатию димера, обменное взаимодействие возрастает. В комплексе $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Mo}_2\text{Cl}_9$, содержащем дигидрат протона, наблюдается дальнейшее усиление обменного взаимодействия, что можно объяснить упрочнением водородных связей иона гидроксония с комплексным анионом. Значения $-2J$ для $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})]$ и $(\text{Et}_4\text{N})_2 \cdot \text{Mo}_2\text{Cl}_8$ находятся внутри интервала величин обменных интегралов для двух предыдущих соединений. Такая же картина наблюдается в случае тетраэтиламмонийных бромocomплексов. Следовательно, замена терминальных лигандов в ионе $\text{Mo}_2\text{X}_9^{3-}$ приводит к изменению обменного взаимодействия примерно в той же степени, что и замена одного из катионов, и влияние лигандного окружения на магнитные свойства и геометрию фрагмента $\text{Mo}(\text{X}_m)_3\text{Mo}$ сравнимо с влиянием внешнесферных катионов.

* *

*

Анализ литературных данных показывает, что молибден(III) в бинадерных комплексах может образовывать прочные тройные связи $\text{Mo} \equiv \text{Mo}$. Однако такая ситуация реализуется только в безмостиковых димерах и в комплексах, содержащих многоатомные мостики. Появление одноатомных мостиков приводит к значительному ослаблению связи $\text{Mo}—\text{Mo}$. Каковы же основные причины этого?

Расстояния Мо—Мо в димерах молибдена (III) с различными мостиковыми лигандами

Мостиковый фрагмент	Интервал расстояний Мо—Мо, Å	Количество известных соединений	Ссылки
Без мостиковых лигандов	2,17—2,27	16	[4,7—20, 23, 24]
Многоатомные мостики	2,17—2,24	4	[4,7, 21, 22]
Одноатомные мостики:			
(μ -H) + 2(μ -X), X = Cl, Br, I	2,37—2,41	7	[72—77]
2(μ -O), 3(μ -O)	2,43—2,60	4	[33, 35, 38, 39]
(μ -S) + 2(μ -Cl)	2,46	1	[68]
2(μ -S), 3(μ -S), 4(μ -S)	2,60—2,79 3,01; 3,26	15	[47—62]
2(μ -Cl), 3(μ -Cl), 4(μ -Cl)	2,57—2,82	16	[67—71, 123]
3(μ -Br)	2,82	1	[69]
3(μ -I)	3,02—3,07	3	[70, 78]

Расчеты электронного строения безмостиковых димеров свидетельствуют, что связь Мо—Мо образуется за счет заполнения электронами σ - и 2π -орбиталей. Димеры с одноатомными мостиками имеют следующие электронные конфигурации: при двух мостиках — $\sigma^2\pi^2\delta^2$, при трех — $\sigma^2(1/3\pi+2/3\delta)^4$, при четырех — $\sigma^2\delta^2\delta^2$. Таким образом, мостиковые лиганды используют часть $4d$ -орбиталей атомов металла для образования связей Мо—L—Мо. При этом σ -связь Мо—Мо остается без изменений, а π -связи Мо—Мо с увеличением числа мостиков постепенно заменяются на гораздо менее эффективные δ -связи. Одновременно уменьшается порядок связи Мо—Мо, так что в четырехмостиковом димере он становится равным 1. Однако, как следует из табл. 2—4, явных корреляций между длиной связи Мо—Мо и количеством одноатомных мостиков не прослеживается, зато заметное влияние оказывают размеры мостиковых атомов. В табл. 8 обобщены литературные данные о расстояниях Мо—Мо в димерах молибдена (III).

Связи Мо—Мо в безмостиковых димерах и комплексах с многоатомными мостиками имеют наименьшую длину. В комплексах $\text{Mo}_2\text{X}_8\text{H}^{3-}$, геометрию которых определяет гидридный мостик, расстояния Мо—Мо в среднем на 0,2 Å больше, чем в безмостиковых димерах. В биядерных комплексах с кислородными мостиками длины связей Мо—Мо несколько больше, чем в комплексах с гидридными мостиками. Дальнейшее увеличение расстояния Мо—Мо характерно для димеров, имеющих мостиковые атомы серы или хлора.

В $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$ расстояние Мо—Мо представляет собой верхнюю границу интервала этих расстояний для хлоридно-мостиковых димеров. Если сравнить длины связей Мо—Мо в изоморфных солях $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ и $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$ (2,655 и 2,815 Å соответственно), можно сделать предположение, что расстояния Мо—Мо в бромидных димерах будут в среднем на 0,15 Å больше.

В комплексах с иодидными мостиками расстояния Мо—Мо превышают 3 Å, что является следствием большого размера иодид-иона.

Таким образом, хотя одноатомные мостики и ослабляют взаимодействие Мо—Мо в димерах, вовлекая $4d$ -орбитали атомов молибдена в образование связи Мо—L, по всей вероятности, основным результатом их присутствия в молекуле является воздействие на геометрическое строение димеров, что и приводит к существенному удлинению связи Мо—Мо. Ослабление этой связи в свою очередь сопровождается уменьшением жесткости мостиковой группировки. В этом случае, как показывают исследования димерных галогеномолибдатов (III), необходимо рассматривать в совокупности влияние внутренней и внешней координационных сфер на характеристики связей Мо—Мо.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коттон Ф. А., Уолтон Р. Кратные связи металл — металл. М.: Мир, 1985. 535 с.
2. Chisholm M. H.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1986. V. 25. P. 21.
3. Chisholm M. H.//Trans. Metal. Chem. 1978. V. 3. P. 321.
4. Chisholm M. H., Cotton F. A.//Account. Chem. Res. 1978. V. 11. P. 356.
5. Chisholm M. H.//Polyhedron. 1983. V. 2. P. 681.
6. Chisholm M. H.//Adv. Chem. Ser. 1979. V. 173. P. 396.
7. Chisholm M. H.//Faraday Symp. Chem. Soc. 1980. № 14. P. 194.
8. Beshouri S. M., Rothwell I. P., Folting K. et al.//Polyhedron. 1986. V. 5. P. 1191.
9. Blower P. J., Dilworth J. R., Zubieta J.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 2866.
10. Chisholm M. H., Corning J. F., Huffman J. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 5924.
11. Akiyama M., Chisholm M. H., Cotton F. A. et al.//Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 2407.
12. Chisholm M. H., Cotton F. A., Extine M. W., Murillo C. A.//Ibid. 1978. V. 17. P. 2338.
13. Buhrö W. E., Chisholm M. H., Folting K., Huffman J. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 905.
14. Coffindaffer T. W., Rothwell I. P., Huffman J. C.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 1249.
15. Coffindaffer T. W., Rothwell I. P., Huffman J. C.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 1643.
16. Coffindaffer T. W., Rothwell I. P., Huffman J. C.//Ibid. 1984. V. 23. P. 1433.
17. Chisholm M. H., Corniry J. F., Huffman J. C.//Ibid. 1984. V. 23. P. 784.
18. Chisholm M. H., Folting K., Hoffman J. C., Rothwell I. P.//Ibid. 1981. V. 20. P. 1496.
19. Chisholm M. H., Cotton F. A., Extine M. W., Reiccheri W. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 153.
20. Chisholm M. H., David L. C., Huffman J. C.//Polyhedron. 1985. V. 4. P. 1203.
21. Chisholm M. H., Folting K., Huffman J. C., Rothwell I. P.//Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 2215.
22. Chisholm M. H., Haitko D. A., Huffman J. C., Folting K.//Ibid. 1981. V. 20. P. 2211.
23. Chisholm M. H., Haitko D. A., Huffman J. C., Folting K.//Ibid. 1981. V. 20. P. 171.
24. Chisholm M. H., Folting K., Huffman J. C., Ratermann A. L.//Ibid. 1984. V. 23. P. 613.
25. Chisholm M. H., Rothwell I. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 5950.
26. Ahmed K. J., Chisholm M. H., Folting K., Huffman J. C.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 4039.
27. Harwood W. S., Kennedy S. M., Lytle F. E. et al.//Ibid. 1987. V. 26. P. 1784.
28. Sharp P. R., Rankin M. T.//Ibid. 1986. V. 25. P. 1508.
29. Bino A., Cotton F. A.//Ibid. 1979. V. 18. P. 3562.
30. Hopkins M. D., Miaszkowski V. M., Gray H. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 959.
31. Ardon M., Pernick A.//Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 2275.
32. Herbowski A., Sobezak J. M., Ziolkowski J. J.//Polyhedron. 1986. V. 5. P. 399.
33. Wieghardt K., Hahn M., Swiridoff W., Weiss J.//Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 94.
34. Wieghardt K., Guttmann M., Chaudhuri P., Gebert W.//Ibid. 1985. V. 24. P. 3151.
35. Kneale G. G., Geddes A. J., Sasaki Y. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. P. 356.
36. Shibahara T., Sykes A. G.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978. № 2. P. 95.
37. Wajda S., Bezak E.//Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. 1977. V. 25. P. 109.
38. Kneale G. G., Geddes A. J.//Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. P. 1233.
39. Coffindaffer T. W., Niccolai G. P., Powell D. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3572.
40. Cotton F. A.//Polyhedron. 1987. V. 6. P. 667.
41. Wardlaw W., Wormell R. L.//J. Chem. Soc. (London). 1927. P. 130.
42. Bezak E., Wajda S.//Wiad. Chem. 1977. V. 31. № 3. P. 163.
43. Mitchell P. C. H., Scarle R. D.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. № 16. P. 1809.
44. Mitchell P. C. H., Scarle R. D.//Ibid. 1975. № 2. P. 110.
45. Wajda S., Bezak E.//Byll. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. 1977. V. 25. P. 45.
46. Lamache M.//Compt. rend. 1976. V. 282. P. 1081.
47. Cotton F. A., Powell G. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3371.
48. Cotton F. A., Diebold M. P., O'Connor C. J., Powell G. L.//Ibid. 1985. V. 107. P. 7438.
49. Drew M. G. B., Mitchell P. C. H., Pygall C. F.//Angew. Chem. 1976. B. 88. S. 855.
50. Müller A., Jostos R., Eltzner W. et al.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 2872.
51. Garner C. D.//Coord. Chem. Revs. 1981. V. 37. P. 117.
52. Potvin C., Brégeault J. M., Manoli J. M.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 664.
53. Manoli J. M., Brégeault J. M., Potvin C.//Inorg. chim. acta. 1984. V. 88. P. 75.
54. Cotton F. A., Extine M. W., Niswander R. H.//Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 692.
55. McKenna M., Wright L. L., Miller D. J. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 5329.
56. Rosselet K., Doan K. E., Johnsen S. D. et al.//Organometallics. 1987. V. 6. P. 480.
57. Wright L. L., Haltiwanger R. C., Noordik J., DuBois R. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 282.
58. Coons D. E., Laurie J. C. V., Haltiwanger R. C., DuBois R. M.//Ibid. 1987. V. 109. P. 283.
59. Connelly N. G., Dahl L. F.//Ibid. 1970. V. 92. P. 7470.
60. Silverthorn W. E., Coudwell C., Prout K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. P. 1009.

61. De Lima M. B. G., Guerchais J. E., Mercier R., Petillion F. Y.//*Organometallics*. 1986. V. 5. P. 1952.
62. Gueguen M., Guerchais J. E., Petillion F. Y., Talarmin J.//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987. P. 557.
63. Miller D. J., DuBois R. M.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 4925.
64. DuBois R. M., Haltiwanger R. C., Miller D. J., Glatzmaier G.//*Ibid.* 1979. V. 101. P. 5245.
65. DuBois D. L., Miller W. K., DuBois R. M.//*Ibid.* 1981. V. 103. P. 3429.
66. Lindoy L. F., Livinstone S. E., Lockyer T. H.//*Austral. J. Chem.* 1965. V. 18. P. 1549.
67. Cotton F. A., Fanwick P. E., Fitch J. W.//*Inorg. Chem.* 1978. V. 17. P. 3254.
68. Boorman P. M., Moynihan K. J., Oakley R. T.//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982. P. 899.
69. Saillant R., Jacrson R. B., Streib W. E. et al.//*Inorg. Chem.* 1971. V. 10. P. 1453.
70. Stranger R., Grey I. E., Madsen I. C., Smith P. W.//*J. Solid State Chem.* 1987. V. 69. P. 162.
71. Grebenik P. D., Green M. L. H., Izquierdo A. et al.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987. P. 9.
72. Bennet M. I., Brencic J. V., Cotton F. A.//*Inorg. Chem.* 1969. V. 8. P. 1060.
73. Bino A., Cotton F. A.//*Angew. Chem.* 1979. B. 91. S. 356.
74. Cotton F. A., Leung P. C. W., Poth W. J. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 117.
75. Bino A., Burstein B., Cotton F. A., Founng A.//*Inorg. Chem.* 1982. V. 21. P. 3775.
76. Bino A., Cotton F. A.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 4150.
77. Bino A., Luski S.//*Inorg. chim. acta.* 1984. V. 86. P. L35.
78. Cotton F. A., Pole R.//*Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 3310.
79. Miniscloux C., Martino G., Sajus L.//*Bull. Soc. Chim. France.* 1973. P. 2179.
80. Anker M. W., Chatt J., Leigh G. J., Wedd A. G.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975. P. 2639.
81. Спицын В. И., Мозгин С. В., Субботина Н. А., Фелин М. Г.//*Докл. АН СССР.* 1983. Т. 272. С. 423.
82. Спицын В. И., Казин П. Е., Субботина Н. А. и др.//*Журн. неорг. химии.* 1984. Т. 29. С. 3053.
83. Евдокимов В. Б., Зеленцов В. В., Колли И. Д. и др.//*Докл. АН СССР.* 1962. Т. 145. С. 1282.
84. Herbowski A., Dzialewski J. O.//*Chem. Scr.* 1984. V. 24. P. 41.
85. Cotton F. A., Kalbacher B. J.//*Inorg. Chem.* 1976. V. 15. P. 522.
86. San F. J., King M. A. S.//*Ibid.* 1976. V. 15. P. 1228.
87. Smith P. W., Stranger R.//*Austral. J. Chem.* 1986. V. 39. P. 1269.
88. Опаловский А. А., Тычинская И. И., Кузнецова Э. М., Самойлов П. П. Галогениды молибдена. Новосибирск: Наука, 1972. 256 с.
89. Edwards A. J., Peacock R. D., Said A.//*J. Chem. Soc.* 1962. P. 4643.
90. Bino A.//*Inorg. Chem.* 1981. V. 20. P. 623.
91. Glicksman H. D., Hamer A. D., Smith T. J., Walton R. A.//*Ibid.* 1976. V. 15. P. 2205.
92. Best S. A., Smith T. J., Walton R. A.//*Ibid.* 1978. V. 17. P. 99.
93. Saillant R., Wentworth R. A. D.//*Ibid.* 1969. V. 8. P. 1226.
94. Delphin W. H., Wentworth R. A. D., Matson M. S.//*Ibid.* 1974. V. 13. P. 2552.
95. Delphin W. H., Wentworth R. A. D.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P. 7920.
96. Delphin W. H., Wentworth R. A. D.//*Inorg. Chem.* 1974. V. 13. P. 2037.
97. Herbowski A., Lis T.//*Polyhedron.* 1985. V. 4. P. 127.
98. Hey E., Weller F., Simon B. et al.//*Z. anorg. allg. Chem.* 1983. B. 501. S. 61.
99. Lewis J., Nyholm R. S., Smith P. W.//*J. Chem. Soc. A.* 1969. P. 57.
100. Smith P. W., Wedd A. G.//*Ibid.* 1970. P. 2447.
101. Чи Н. Х., Зеленцов В. В., Субботина Н. А. и др.//*Журн. неорг. химии.* 1972. Т. 17. С. 3260.
102. Чи Н. Х. Дис. ... канд. хим. наук. М., МГУ, 1974. 148 с.
103. Grey I. E., Smith P. W.//*Austral. J. Chem.* 1969. V. 22. P. 1627.
104. Grey I. E., Smith P. W.//*Ibid.* 1969. V. 22. P. 121.
105. Спицын В. И., Казин П. Е., Субботина Н. А. и др.//*Журн. неорг. химии.* 1985. Т. 30. С. 2554.
106. Спицын В. И., Казин П. Е., Субботина Н. А. и др.//*Там же.* 1987. Т. 32. С. 71.
107. Спицын В. И., Казин П. Е., Фелин М. Г. и др.//*Там же.* 1987. Т. 32. С. 1262.
108. Казин П. Е., Спицын В. И., Субботина Н. А. и др.//*Там же.* 1987. Т. 32. С. 377.
109. Казин П. Е. Дис. ... канд. хим. наук. М., МГУ, 1986. 178 с.
110. Bino A., Gibson D.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 4277.
111. Saillant R., Wentworth R. A. D.//*Inorg. Chem.* 1968. V. 7. P. 1606.
112. Зеленцов В. В., Чи Н. Х., Фалькенгоф А. Т. и др.//*Журн. неорг. химии.* 1973. Т. 18. С. 2790.
113. Ракитин Ю. В.//*Строение молекул и химическая связь.* Т. 10. М.: ВИНТИ. 1986. С. 125. (Итоги науки и техники).
114. Grey I. E., Smith P. W.//*Austral. J. Chem.* 1971. V. 24. P. 73.
115. Костикова Г. П., Морозова М. П., Костилов Ю. П., Корольков Д. В.//*Теорет. и эксперим. химия.* 1974. Т. 10. С. 69.
116. Корольков Д. В., Мисснер Х.//*Там же.* 1973. Т. 9. С. 336.
117. Natkaniec L.//*Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* 1978. V. 26. P. 633.
118. Summerville R. H., Hoffman R.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 3821.
119. Cotton F. A., Ucko D. A.//*Inorg. chim. acta.* 1972. V. 6. P. 161.

120. Ginsberg A. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 111.
121. Trogler W. C.//Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 697.
122. Dubicki L., Krausz E., Stranger R. et al.//Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 2247.
123. Субботин М. Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М., МГУ, 1985. 185 с.
124. Спицын В. И., Казин П. Е., Субботин М. Ю. и др.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. С. 134.
125. Субботин М. Ю., Казин П. Е., Асланов Л. А., Зеленцов В. В.//Координац. химия. 1985. Т. 11. С. 1568.
126. Субботин М. Ю., Казин П. Е., Асланов Л. А., Зеленцов В. В.//XV Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений: Тез. докл. Киев, 1985. Ч. 1. С. 146.
127. Subbotina N. A., Kazin P. E., Subbotin M. Ju. et al.//XXIV Intern. Conf. on Coord. Chem.: Proc. Athens, 1986. P. 292.
128. Митюков А. М., Зеленцов В. В., Казин П. Е. и др.//Журн. неорг. химии. 1987. Т. 32. С. 2939.
129. Казин П. Е., Субботина Н. А., Фелин М. Г. и др.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. С. 1383.
130. Спицын В. И., Казин П. Е., Субботин М. Ю. и др.//Координац. химия. 1986. Т. 12. С. 1563.
131. Спицын В. И., Казин П. Е., Субботин М. Ю. и др.//XV Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений: Тез. докл. Киев, 1985. Ч. 2. С. 518.
132. Казин П. Е. Материалы конф. молодых ученых хим. факультета МГУ. Москва, 1985. Ч. 2. С. 318. Рукопись деп. в ВИНТИ 5.12.85, № 8374-В.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова