

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 М—М, 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. Нонагалогенодимолибдаты(III)	2044

I. ВВЕДЕНИЕ

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

Для трехвалентного молибдена известно большое количество полиядерных комплексов, связи М—М 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 определенный 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].

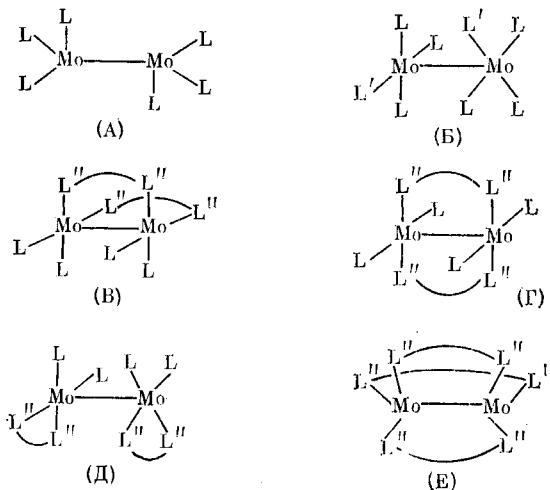


Рис. 1. Структуры димеров, не имеющих одноатомных мостиков

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 получаются 1,2-изомеры, имеющие анти- или гоши-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 [структуре (Д)], либо образуют мостики [структуры (В), (Г), (Е)]. Конформация комплексов с мостиковыми лигандами близка к заслоненной.

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 ($\text{Mo}_2\text{L}_6^1 \rightarrow \text{Mo}_2\text{L}_6^2$); 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 $\text{Mo}-\text{Mo}$;

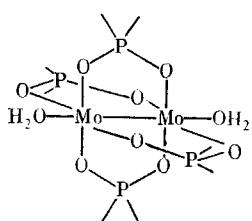


Рис. 2. Строение иона $[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$

Cryptologia o cinthee n ctppoeinn jnmepoee, he nemoulinx qhoatommix mctnkor

Taubuña I

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 феноксогрупп.

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 $[\text{DFFH}_2]_2[\text{Mo}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_8]$ [32]. При гидролизе $\text{MoCl}_3(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)$ ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ — 1,4,7-триазациклононан) в присутствии MeCOO^- или HCO_3^- выделяются зеленые димеры $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{MeCOO})(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]I_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]I_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Взаимодействием последнего с MeSO_3H , HCOOH , HCl в водном растворе синтезированы $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]I_4$, $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2 \cdot (\text{HCOO})(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]I_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]I_2$ [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-триазациклогодекан) — амальгамированным цинком в водных растворах HBF_4 , RCOOH , HCl с последующим введением I^- или ClO_4^- получены соответственно комплексы $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]I_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{RCOO}) \cdot (\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3)_2]I_3$ и $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]I[\text{ClO}_4]_2$ [34]. Восстановление этилендиаминтетраакетатного комплекса $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{EDTA})]^{2-}$ в уксусной кислоте дает ди- μ -гидроксо-димеры $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{Me}_3\text{COO}) \cdot (\text{EDTA})]^-$, $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{EDTA})(\text{SCN})_2]^{2-}$ [35, 36]. Упаривание водного раствора KMnOCl_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-триазациклононан или ЭДТА, показали, что геометрически комплексы представляют собой образованные атомами лигантов 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-триазациклогодекан [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].

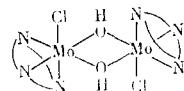
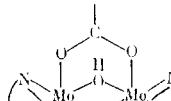
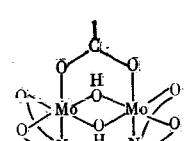
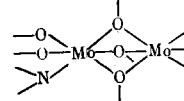
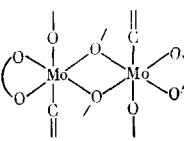
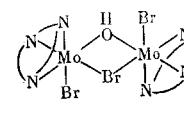
Реакцией $\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6$ с 4-метилфенолом в гексане получен димер с тремя мостиковыми фенолят-ионами $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{Mo}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me})_7 \cdot (\text{HNMe}_2)_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ (табл. 2), в котором в результате увеличения расстояния Mo—Mo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

Таблица 2

Строение димеров, имеющих мостиевые атомы кислорода

Соединение	R_{M-M} , Å	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]
$\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu}-t\text{pem})_4(\text{CNBu}-t\text{pem})_2(\text{Me}_2\text{C}_3\text{HO}_2)_2$	2,508		[40]
$[\text{Mo}_2(\text{OH})\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{Br}_2]$	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_2OClL_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 мостиевые атомы серы. Расстояние $\text{Mo}—\text{Mo}$ в них еще больше, чем у комплексов с мостиевыми 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-(диметилfosфино)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-X_a-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 ${}^1\text{A}_{1g}$ ($\sigma^2\pi^2\delta^2$), по магнитным дан-

Таблица 3

Строение димеров, имеющих мостиковые атомы серы

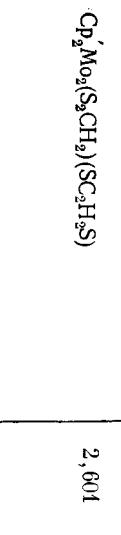
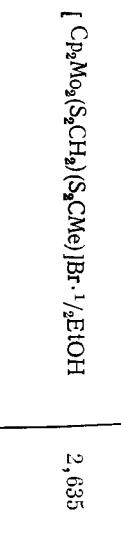
Соединение	$R\text{M}-\text{M}_2 \text{A}$	Строение *	Ссылки
$\text{Mo}_2(\text{SEt})_2\text{Cl}_4(\text{HTO})^2$ $\text{Mo}_2(\text{SEt})_2\text{Cl}_4(\text{ДМФЭ})_2$	2,682 2,712		[47, 48]
$\text{Ba}_3[\text{Mo}_2\text{S}_2(\text{CN})_8]$	2,644		[49—51]
$(\text{Ph}_3\text{P})[\text{Mo}_2\text{S}_2(\text{SO}_2)(\text{CN})_8]$ $\text{K}_4[\text{Mo}_2(\text{EtOCSS}_2)_4]^2$	2,730 2,691		[52] [53]
$\text{Mo}_2(\text{EtOCSS}_2)_4\text{Br}_2$ $\text{Mo}_2(\text{EtOCSS}_2)_4\text{I}_2$	2,723 2,717		[54]
$\text{Cp}'_2\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{CH}_2)(\text{SC}_2\text{H}_2\text{S})$	2,601		[55]
$\text{Cp}_2\text{Mo}_2[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]_2$	2,584		[56]
$\text{Cp}_2'\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{CH}_2)(\text{SMc})_2$	2,596		[55]
$[\text{Cp}_2'\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{CH}_2)(\text{S}_2\text{CMe})]\text{Br}^{-1/2}\text{EtOH}$	2,623		[57]
$[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{CH}_2)(\text{S}_2\text{CMe})]\text{Br}^{-1/2}\text{EtOH}$	2,635		[58]

Таблица 3 (продолжение)

Соединение	R_{M-M} , Å	Строение *	Ссылки
$Cp_2Mo_2(SMe)_4$	2,603		[59]
$[(PhMe)_2Mo_2(SMe)_4][BPh_4]_2$	2,614		[60]
$[Cp_2Mo_2(SMe)_3(CO)_2]Br \cdot H_2O$	2,785		[61]
$[Cp_2Mo_2(SBu-t\text{-}p\text{-}em})_2(CO)_4] \cdot [BF_4]_2$	3,008		[62]
$Cp_2Mo_2[S_2C_2(CF_3)_2]_2(CO)_2$	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 $K_6[Mo_2S_2(CN)_8]$ и $Ba_3[Mo_2S_2(CN)_8]$, содержащие по два сульфидных мостика [49—51]. Окисление комплексного аниона $[Mo_2S_2(CN)_8]^{6-}$ кислородом воздуха приводит к образованию $[Mo_2S_2(SO_2)(CN)_8]^{1-}$, в котором атомы молибдена связаны дисульфид-ионом и молекулой SO_2 , координированной через атом серы [52, 53].

При взаимодействии $Mo_2(MeCOO)_4$ с $K(EtOCS_2)$ в этаноле с последующим окислением продукта свободным галогеном в дихлорэтановом растворе был синтезирован этилксантатный комплекс $Mo_2(EtOCS_2)_4X_2$ ($X = Cl, Br$), 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 $CpMoH(CO)_3$ или $[CpMo(CO)_3]_2$ (Cp — циклопентадиенил) с тиоэпоксидами в тетрагидрофуране были выделены комплексы $Cp_2Mo_2(SC_nH_{2n}S)_2$, где $n = 2$ или 3, из которых взаимодействием с алканами и алканами получены комплексы $Cp_2Mo_2 \cdot (SCHRCHRS)_2$ и $Cp_2Mo_2(SCRCRS)_2$ [64]. В результате обработки $[CpMo(CO)_3]_2$ диметилдисульфидом выделен $Cp_2Mo_2(SMe)_4$ [59]. Взаимодействие $Cp'_2Mo_2S_2(S_2CR_2)$ (Cp' — метилцикlopентадиенил) с теми же алканами и алканами приводит к получению дитиоловых и дитиоленовых производных $Cp'_2Mo_2(S_2CR_2)(SC_2H_2S)$ и $Cp'_2Mo_2(S_2CR_2)(SC_2H_2S)_2$, а с $LiMe$ образуется комплекс $Cp'_2Mo_2(S_2CH_2)(SMe)_2$ [55]. Синтезиро-

ваны также димеры $\text{Cp}_2'\text{Mo}_2(\text{SC}_2\text{H}_2\text{S})(\text{S}_2\text{CS})$, $[\text{Cp}_2'\text{Mo}_2(\text{SC}_2\text{H}_2\text{S}) \cdot \cdot \text{S}_2\text{CSMe}]_2$ [57], $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{CH}_2)(\text{S}_2\text{CMe})]\text{Br} \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$ [58], $\text{Cp}_2\text{Mo}_2 \cdot \cdot (\text{S}_2\text{CNR})_2$ и $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{CNRR}')_2]\text{X}_2$ [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 HPCl_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 амальгамированным цинком в присутствии 1-метилемидазола (MeIm) в ацетонитриле, окисление кислородом и экстракция HPCl_6 в ацетоне приводят к зеленому парамагнитному ($\mu_{\text{eff}}=1,45 \text{ M. B.}$) 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 $\text{Mo}-\text{Mo}$ колеблется в пределах $2,60-2,72 \text{ \AA}$ (табл. 3). Расчет расширенным методом Хюкеля (PMX) приводит к электронной конфигурации a_{1g} (σ - $\text{Mo}-\text{Mo}$), $b_{1u}(\delta^*-\text{Mo}-\text{Mo})$, $b_{2g}(\delta-\text{Mo}-\text{Mo})$ или $\sigma^2\delta^{*2}\delta^2$, что фактически соответствует одинарной связи $\text{Mo}-\text{Mo}$.

Известны карбонилсодержащие димеры молибдена с μ -S-лигандами: $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_2(\text{CO})_2$ [56], $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{SMe})_3(\text{CO})_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [61] и $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{SBu-трет})_2(\text{CO})_4][\text{BF}_4]_2$ [62]. В первом из них атомы молибдена находятся на расстоянии $3,256 \text{ \AA}$, и, по-видимому, связь $\text{Mo}-\text{Mo}$ 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 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 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 $\text{Mo}_2\text{Cl}_6 \cdot \cdot (\text{ДТО})_2$ представляет собой два соединенных по ребру $\text{Cl}-\text{Cl}$ 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.

Комpleксы 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 $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_5\text{H}_4-\text{R})$, хлористым водородом в толуоле [71].

Взаимодействием $\text{MoI}_3(\text{TГФ})_3$ с PMe_3 , NMe_2I и AsPh_4I синтезированы комплексы $[\text{PHMe}_3][\text{Mo}_2\text{I}_7(\text{PMe}_3)_2]$ и $[\text{AsPh}_4][\text{Mo}_2\text{I}_7(\text{PMe}_3)_2]$, имеющие по три иодидных мостика [78].

Ассоциация $\text{MoCl}_3(\text{TГФ})_3$ в растворе CH_2Cl_2 приводит к образованию димерного $\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{TГФ})_3$, а взаимодействие MoCl_5 с MeCN — к $\text{Mo}_2\text{Cl}_6 \cdot \cdot (\text{MeCN})_3$ [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 термолизе мономерных галогеномолибдатов(III) образуются соединения, содержащие ионы $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}^{4-}$ [81]; термическое разложение $(\text{OxineH}_2)_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ приводит к $\text{Mo}_2\text{Cl}_6 \cdot \cdot (\text{OxineH})_3$ (OxineH — 8-оксихинолин) [82]. Известны аналогичные три- μ -хлоридные комплексы с производными тиомочевины [83] и бис-(ди-фенилфосфино)этаном [84].

Таблица 4

Строение димеров с галогенидными мостиками

Соединение	R_{M-M} , Å	Строение	Ссылки
$\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{ДТО})_2$	2,735		[67]
$\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$	2,789		[40]
$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Mo}_2\text{Cl}_7(\text{Me}_2\text{S})_2]$	2,746		[68]
$\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{Me}_2\text{S})_3$	2,462		[68]
$\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$ $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{I}_9$	$2,655 \left\{ \begin{array}{l} 2,816 \\ 3,07^* \end{array} \right.$		[69] [69] [70]
$X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$			
$\text{Mo}_2[\text{C}_5\text{H}_4(\text{изо-Pr})_2\text{Cl}_4$	2,607		[71]
$\text{Rb}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}$ $(\text{PyH})_3\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}$ $(\text{Me}_4\text{N})_3\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}$ $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}$ $(\text{Et}_4\text{N})_3(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}][\text{MoOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$ $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{H}_7\text{O}_3)\text{Mo}_2\text{Br}_8\text{H}$ $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H}_7\text{O}_3)\text{Mo}_2\text{I}_8\text{H}$	$2,38 \left\{ \begin{array}{l} 2,371 \\ 2,374 \\ 2,384 \\ 2,375 \\ 2,384 \\ 2,408 \end{array} \right.$		[72] [73] [74] [75] [76] [77]
$\text{[PHMe}_3\text{]} \text{Mo}_2\text{I}_7(\text{PMMe}_3)_2$ $\text{[AsPh}_4\text{]} \text{[Mo}_2\text{I}_7(\text{PMMe}_3)_2]$	$3,021 \left\{ \begin{array}{l} 3,022 \end{array} \right.$		[78] [78]

* По данным порошковой рентгенографии.

Подробно изучены галоген-гидридо-мостиковые диамагнитные комплексы типа $A_3\text{Mo}_2X_8\text{H}$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; A — однозарядный катион) (табл. 4). Их синтез был осуществлен путем растворения $\text{Mo}_2(\text{MeCOO})_4$ в концентрированной кислоте HX при 60°C и осаждения образовавшегося $\text{Mo}_2X_8\text{H}^{3-}$ подходящим катионом [72—77, 85]. Комплексы такого типа легко превращаются в соединения Mo^{III} ($\text{Mo}_2X_9^{3-}$, MoX_3Py_3) или Mo^{II} ($\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$) [86]. Введение гидридного мостика уменьшает расстояние $\text{Mo}-\text{Mo}$ 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)

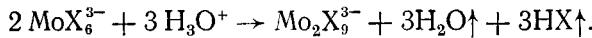
Анионы $\text{Mo}_2\text{X}_9^{3-}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) представляют большой интерес, поскольку взаимодействие d -электронов двух атомов молибдена приводит к образованию относительно слабой связи Mo—Mo, вследствие чего лигандное окружение и даже внешняя координационная сфера комплекса заметно 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 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{F}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [88, С. 111].

Нонахлоро- и нонабромодимолибдаты(III) можно получить следующими методами: а) диспропорционирование MoX_6^{2-} в жидким аммиаке [89]; б) окислением димеров Mo^{II} и $\text{Mo}^{\text{II}, \text{III}}$ [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) сопропорционированием 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 лигантов в димерах Mo^{III} на галогениды-ионы [90, 98]; ж) электровосстановлением MoO_3 в концентрированной соляной или бромистоводородной кислотах и осаждением нонахлородимолибдата(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 смешанные галогенидные 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 термолизе «кислых» галогеномолибдатов(III) ($\text{PimH}_2(\text{H}_5\text{O}_2)\text{MoX}_6$ (Pim — 2-амино-4,6-дигидроксиипirimидин) 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 нонахлоро- и нонабромодимолибдатов(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 бромокомплексы 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].

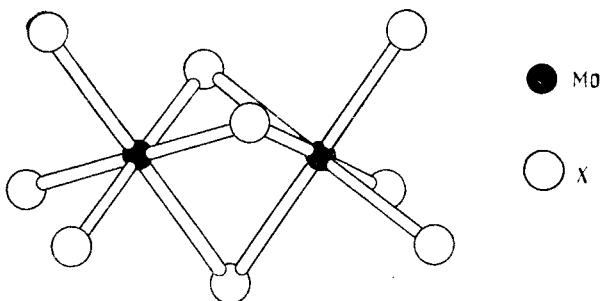


Рис. 3. Строение иона $\text{Mo}_2\text{X}_9^{3-}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) [69]

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 $\sim 0,7 \text{ \AA}$ 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 нонагалогенодимолибдат(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 нонагалогенодимолибдатов(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	$R_{\text{M}-\text{M}}, \text{\AA}$	Угол $\text{X}_{\text{M}}-\text{M}-\text{X}_{\text{M}}$, 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 $\text{Cl}_m\text{—Mo—Cl}_m$ (Cl_m — мостиковый атом хлора), т. е. при аксиальном сжатии димера, разница между частотами колебаний a_2'' и e' связи Mo—Cl_m 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 $\text{Cl}_m\text{—Mo—Cl}_m$ возрастает, а угол $\text{Cl}_t\text{—Mo—Cl}_t$ (Cl_t — концевой атом хлора) меняется мало [69, 103]. Следовательно, различие в частотах колебаний a_2'' и e' связи Mo—Cl_t будет мало, а для связи Mo—Cl_m — значительно. Это предположение подтверждает также анализ ИК-спектров [103]. Более того, с увеличением размера катиона уменьшается разница в частотах a_2'' и e' связи

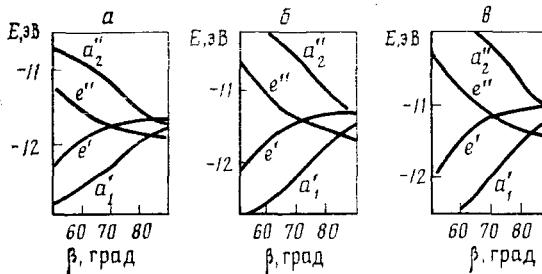


Рис. 4. Зависимость энергии электронных уровней иона $\text{M}_2\text{Cl}_9^{3-}$ от величины угла $\text{M—Cl}_m\text{—M}$, где $\text{M}=\text{Cr}$ (a), Mo (b), W (c) [118]

Mo—Cl_m , т. е. уменьшается угол $\text{Cl}_m\text{—Mo—Cl}_m$, а значит (если пренебречь изменением расстояния Mo—Cl_m) 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 Mo—Mo [115]. С уменьшением расстояния Mo—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 M—M , от степени аксиального искажения димерного аниона $\text{M}_2\text{Cl}_9^{3-}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [118]. В качестве параметра величины искажения, в соответствии с предложенным в [119] методом рассмотрения таких димеров, был взят угол $\text{M—Cl}_m\text{—M}$. Как видно из рис. 4, при уменьшении угла $\text{M—Cl}_m\text{—M}$ (это соответствует сближению атомов металла при фиксированной длине связи M—Cl_m) происходит снижение энергии связывающих орбиталей $\text{M—M } a'_1(\sigma)$ 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 $\text{M—Cl}_m\text{—M}$ [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- X_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 Mo—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. с.	Распределение заряда, %					Сферические гармоники	Описание
		2Mo	6Cl _T	3Cl _M	int	out		
22a ₁ '	-0,424	1	3	3	59	35	—	—
23e'	-0,480	54	8	16	17	5	d_{xz}, d_{yz}	Mo—Cl разрыхляющая
18e''	-0,209	68	12	8	10	2	$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$	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}	$(\pi + \delta)^*$ -Mo-Mo; Mo, Cl несвяз.
22e'	-0,403	64	0	21	14	0	$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$	$(\pi + \delta)$ -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 $K_3Mo_2Cl_9$ при уменьшении на 0,06 Å расстояния Mo— Cl_m [120]. Изменение величины обменного интеграла составило при этом менее 1%. Подобного результата и следовало ожидать, так как связывающие орбитали Mo—Mo, хотя и перекрываются с орбиталями мостиковых атомов хлора, являются несвязывающими по отношению к ним и, следовательно, не дают существенного вклада во взаимодействие Mo—Mo [120].

В электронных спектрах ионов $Mo_2X_9^{3-}$ обычно присутствуют 4 полосы поглощения [91, 93—95, 99—101, 121]. Появление полос при $\sim 13\,000$ и $\sim 15\,000$ см $^{-1}$ обусловлено образованием связи Mo—Mo [91]. Исследование спектров поглощения, кругового диахроизма и зеемановского расщепления для монокристаллов $Cs_3Mo_2Cl_9$ [122] позволило выявить и интерпретировать тонкую структуру полос поглощения, обусловленных взаимодействием Mo—Mo. Полосы поглощения отнесены к следующим переходам: ' A' \rightarrow ' E ' (7800 см $^{-1}$), ' A'_1 ' \rightarrow ' A'_1 " ($\sim 11\,600$ см $^{-1}$), ' A'_1 ' \rightarrow ' A'_1 ', ' A'_1 " ($12\,600$ — $14\,000$ см $^{-1}$), ' A'_1 ' \rightarrow ' E' ($\sim 15\,300$ см $^{-1}$). На основании теоретических расчетов был сделан вывод о весьма слабом π -взаимодействии Mo—Mo при высокой прочности σ -связи Mo—Mo.

Были подробно изучены геометрия и магнитные свойства иона $Mo_2Cl_9^{3-}$ в зависимости от кристаллического окружения и определены структуры 10 нонахлородимолибдатов (III) с различными органическими катионами и аммонием [109, 123—127]. В кристаллической решетке каждого соединения этот ион подвергается низкосимметричнымискажениям. В табл. 7 приведены усредненные геометрические параметры, найденные в предположении о D_{3h} симметрии димерного аниона.

Анион $Mo_2Cl_9^{3-}$ характеризуется следующими особенностями. Угол Mo— Cl_m —Mo во всех случаях меньше $70,5^\circ$ (для правильного биоктаэдра) и атомы молибдена сближены вследствие связывания Mo—Mo. Димерный анион легко деформируется вдоль оси Mo—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 Mo—Mo уменьшается и угол Cl_m —Mo— Cl_m , а длины связей Mo— Cl_m и Mo— Cl_t и угол Cl_t —Mo— Cl_t изменяются мало. Из этого следует, что в основном деформируется только мостиковый фрагмент $Mo(Cl_m)_3Mo$.

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 Mo— Cl_m —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 Mo—Mo) имеет малую кривизну, и, следовательно, даже при существенном изменении расстояния Mo—Mo энергия иона $Mo_2Cl_9^{3-}$ изменяется лишь незначительно.

В свободном от внешних воздействий ионе $Mo_2Cl_9^{3-}$ отталкивание атомов хлора способствует вытягиванию димера по оси Mo—Mo. В кристаллической решетке под влиянием положительных зарядов катионов межлигандное отталкивание ослабляется, что, вместе с взаимодействием Mo—Mo, приводит к сжатию фрагмента $Mo(Cl_m)_3Mo$ и уменьшению расстояния Mo—Mo.

Наиболее выраженное влияние оказывают катионы, образующие водородные связи. Так, в $(Bu_4N)_4[Mo_2^{III}Cl_9][Mo^VCl_4(H_2O)]$ положительные центры катионов значительно удалены от атомов хлора, влияние катионов мало и расстояние Mo—Mo наибольшее (см. табл. 7). В структуре $(Et_4N)_2(H_2O_3)Mo_2Cl_9$ только один из катионов, а именно гидратированный протон, оказывает заметное влияние на геометрию димера вследствие образования водородных связей; расстояние Mo—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 N—H...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)	(Bu ₄ N) ₄ [Mo ₂ ^{III} Cl ₉][Mo ^V OCl ₄ (H ₂ O)]	2,815 (3)	2,465 (6)	2,418 (7)	69,7 (2)	90,6 (2)	91,0 (2)
(II)	(Et ₄ N) ₂ (H ₇ O ₃)Mo ₂ Cl ₉	2,743 (3)	2,459 (6)	2,415 (6)	67,8 (1)	91,9 (2)	90,2 (2)
(III)	(PipeH) ₃ Mo ₂ Cl ₉	2,734 (1)	2,447 (2)	2,409 (2)	67,9 (1)	91,8 (1)	89,3 (1)
(IV)	β -(4-MePyH) ₃ Mo ₂ Cl ₉	2,719 (5)	2,45 (1)	2,41 (1)	67,3 (3)	92,2 (4)	90,0 (4)
(V)	(PyH) ₃ Mo ₂ Cl ₉	2,685 (1)	2,460 (1)	2,409 (1)	66,15 (5)	93,0 (1)	90,1 (1)
(VI)	Cs ₃ Mo ₂ Cl ₉	2,655 (11)	2,487 (12)	2,384 (6)	64,5 (1)	94,2 (1)	91,0 (3)
(VII)	α -(4-MePyH) ₃ Mo ₂ Cl ₉	2,634 (2)	2,465 (3)	2,411 (4)	64,6 (1)	94,1 (1)	91,6 (1)
(VIII)	(4,4'-DipyH ₂)(MeaH)Mo ₂ Cl ₉	2,619 (1)	2,470 (2)	2,417 (2)	64,03 (5)	94,5 (1)	91,5 (1)
(IX)	(4-NH ₃ PyH)(MeaH)Mo ₂ Cl ₉	2,610 (2)	2,465 (5)	2,410 (5)	63,9 (1)	94,6 (2)	91,0 (2)
(X)	(Et ₁₁ H ₂) ₂ [Mo ₂ Cl ₉]Cl	2,585 (3)	2,460 (7)	2,404 (8)	63,4 (2)	94,9 (3)	90,7 (3)
(XI)	(NH ₄) ₂ Mo ₂ 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.

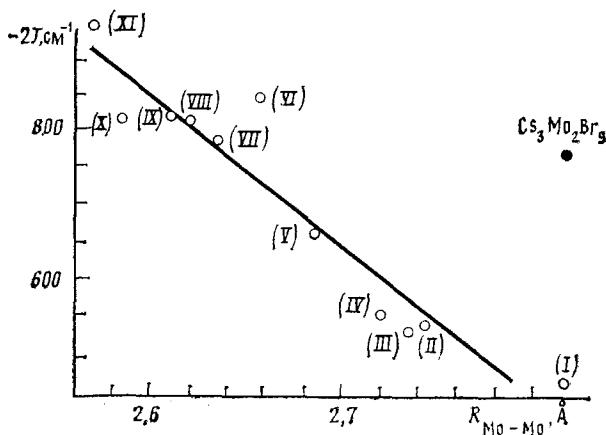


Рис. 5. Зависимость величины обменного интеграла от расстояния Mo—Mo в ионах $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ [109]. Нумерацию соединений, см. в табл. 7

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 наблюдаваться в случае применимости к нему линейной зависимости $-2J$ от $R_{\text{Mo}-\text{Mo}}$, 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 обусловливает большую диффузность 4d-орбиталей атомов металла и соответственно большее перекрывание орбиталей по направлению связи Mo—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 Mo—Mo в бромокомплексах 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 $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{3-}$, 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 Mo-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 $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{Mo}_2\text{X}_8$, исходных «кислых» тетраэтиламмонийных солей и продуктов их термолиза.

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 скатию 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 бромокомплексов. 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 би-ядерных 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 Mo—Mo. Каковы же основные причины этого?

Таблица 8

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

Мостиковый фрагмент	Интервал расстояний Mo—Mo, 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 Mo—Mo 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 Mo—L—Mo. При этом σ -связь Mo—Mo остается без изменений, а π -связи Mo—Mo с увеличением числа мостиков постепенно заменяются на гораздо менее эффективные δ -связи. Одновременно уменьшается порядок связи Mo—Mo, так что в четырехмостиковом димере он становится равным 1. Однако, как следует из табл. 2—4, явных корреляций между длиной связи Mo—Mo и количеством одноатомных мостиков не прослеживается, зато заметное влияние оказывают размеры мостиковых атомов. В табл. 8 обобщены литературные данные о расстояниях Mo—Mo в димерах молибдена (III).

Связи Mo—Mo 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 Mo—Mo в среднем на 0,2 Å больше, чем в безмостиковых димерах. В биядерных комплексах с кислородными мостиками длины связей Mo—Mo несколько больше, чем в комплексах с гидридными мостиками. Дальнейшее увеличение расстояния Mo—Mo характерно для димеров, имеющих мостиковые атомы серы или хлора.

В $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$ расстояние Mo—Mo представляет собой верхнюю границу интервала этих расстояний для хлоридно-мостиковых димеров. Если сравнить длины связей Mo—Mo 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 Mo—Mo в бромидных димерах будут в среднем на 0,15 Å больше.

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

Таким образом, хотя одноатомные мостики и ослабляют взаимодействие Mo—Mo в димерах, вовлекая $4d$ -орбитали атомов молибдена в образование связи Mo—L, по всей вероятности, основным результатом их присутствия в молекуле является воздействие на геометрическое строение димеров, что и приводит к существенному удлинению связи Mo—Mo. 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 Mo—Mo.

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., Zubietta 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. Buhr 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., Reichert 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., Miaskowski 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., Sobczak 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. Rosselot 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., Jacson R. B., Streib W. E. et al.*//*Inorg. Chem.* 1971. V. 10. P. 1453.
70. *Stranger R., Grey I. E., Madsen J. 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., Foung 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. *Herbowksi A., Dzielewski 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 З. 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. *Herbowksi 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. Чу Н. Х., Зеленцов В. В., Субботина Н. А. и др.//Журн. неорг. химии. 1972. Т. 17. С. 3260.
102. Чу 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., Чу 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.: ВИНИТИ. 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., Костиков 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.//Координат. 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.//Координат. 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 ВИНИТИ 5.12.85, № 8374-В.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова