

Л. О. АТОВЯН, Ю. А. СОКОЛОВА, В. В. ТКАЧЕВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ДИОКСОСОЕДИНЕНИЙ Mo(VI)  
[MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub>O И K<sub>2</sub>[MoO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 20 II 1970)

Ранее мы сообщили о строении кристаллов MoO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO)<sub>2</sub> (1). Настоящая работа является продолжением систематического исследования, принятого с целью выяснения стереохимии диоксосоединений молибдена. Некоторые общие положения стереохимии диоксосоединений переходных металлов, основанные и на результатах ранних исследований, приведены в (2).

Кристаллы [MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub>O (1) были неожиданно получены при попытке синтезировать MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2DMF согласно прописи (3). Кристаллы K<sub>2</sub>[MoO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O (2) синтезированы по известной методике (4). Кристаллографические данные: (1) [MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub>O:  $a = 12,99 \pm 0,03$ ;  $b = 13,70 \pm 0,09$ ;  $c = 13,49 \pm 0,03$ ;  $\beta = 90^\circ$ , пространственная группа C<sub>2</sub>/c,  $M = 606,94$ ;  $V = 2368 \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{изм}} = 1,66 \text{ г/см}^3$ ,  $D_{\text{выч}} = 1,71 \text{ г/см}^3$ ,  $Z = 4$ .

Трехмерный экспериментальный материал был получен в эквинанном рентгеногониометре Вайссенберга на неотфильтрованном CuK<sub>α</sub>-излучении. С разверток слоевых линий  $h0l - h7l$  и  $hk0$  зарегистрировано 1028 независимых ненулевых отражений. (2) K<sub>2</sub>[MoO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O:  $a = 12,90 \pm 0,03$ ;  $c = 9,07 \pm 0,03 \text{ \AA}$ , пространственная группа P6<sub>3</sub>;  $M = 458,49$ ,  $V = 1307 \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{изм}} = 1,75 \text{ г/см}^3$ ,  $D_{\text{выч}} = 1,75 \text{ г/см}^3$ ,  $Z = 3$ .

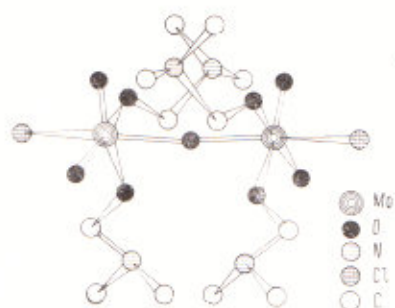


Рис. 1. Строение молекулы [MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub>O



Рис. 2. Строение аниона K<sub>2</sub>[MoO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O

Трехмерный экспериментальный материал получен в рентгеногониометре КФОР на неотфильтрованном MoK<sub>α</sub>-излучении с разверток слоевых линий  $hk0 - hk4$  и  $h0l$ . Зарегистрировано 210 независимых ненулевых отражений. Интенсивности отражений для обеих структур были определены визуально. Поглощение не учитывалось, обе структуры расшифрованы методом тяжелого атома. Уточнение структур проводилось м.н.к. с полной матрицей и изотропными температурными поправками. На данной стадии исследования для (1)  $R = 0,134$  и для (2)  $R = 0,102$ .

На рис. 1 показана молекула [MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub>O. Молекула, аналогично аниону в K<sub>2</sub>[MnO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, имеет димерное строение с длиной связи Mo—O<sub>м</sub> =  $1,90 \pm 0,03 \text{ \AA}$ , угол Mo—O—Mo =  $171^\circ$ . Длины связей

$\text{Mo}-\text{O}_\pi = 1,68 \pm 0,03 \text{ \AA}$  близки к таковым в структурах  $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]_2\text{O}$  (<sup>5</sup>),  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{DMF}$  (<sup>6</sup>) и  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2$  (<sup>1</sup>). Максимальные погрешности в определении расстояний между легкими атомами в структуре (I) равны 0,05 Å, а в структуре (II) 0,04 Å.

На рис. 2 показано строение аниона  $[\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2)_2]^{2-}$ . Длины связей  $\text{Mo}-\text{O}_\pi = 1,77 \pm 0,03 \text{ \AA}$  существенно увеличены по сравнению с рассмотренными выше структурами. Такие значения длин связей  $\text{Mo}-\text{O}_\pi$  более характерны для триоксо соединений (<sup>2</sup>). С другой стороны, длина связи  $\text{Mo}-\text{O}$ , расположенной в транс-положении к укороченной, несколько меньшая по сравнению с обычно встречающимися расстояниями  $2,15 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Тем не менее, в обеих структурах отчетливо наблюдается эффект транслания кратной связи (<sup>7</sup>) и сопутствующий ему выход атома молибдена из экваториальной плоскости в сторону этой связи. Аналогичное явление наблюдается и в структуре кристаллов  $[\text{MoO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{N}]$  (<sup>8</sup>).

Авторы выражают благодарность А. К. Киракосяну за синтез кристаллов  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{DMF}]_2\text{O}$ .

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
20 II 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. O. Atovmyan, O. N. Krasochka, Chem. Commun., **12**, 649 (1969). <sup>2</sup> Л. О. Атовмян, М. А. Порай-Кошиц, ЖСХ, **10**, 5, 853 (1969). <sup>3</sup> M. L. Larson, F. W. Moore, Inorg. Chem., **5**, 801 (1966). <sup>4</sup> R. Weinland, A. Babel et al., Zs. anorg. Chem., **150**, 177 (1926). <sup>5</sup> F. A. Cotton, S. M. Morehouse, I. S. Wood, Inorg. Chem., **3**, 1603 (1964). <sup>6</sup> R. Fronton, E. R. Corey, Inorg. Chem., **7**, 723 (1968). <sup>7</sup> М. А. Порай-Кошиц, Л. О. Атовмян, Кристаллохимия координационных соединений молибдена. Итоги науки. Кристаллохимия, М., 1968, стр. 5. <sup>8</sup> L. O. Atovmyan, O. N. Krasochka, Chem. Commun., (in press).