

УДК 548.736

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. О. АТОВМЯН, В. В. ТКАЧЕВ, Т. Г. ШИШОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНОГО ДИОКСОСОЕДИНЕНИЯ Mo(VI)

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 28 I 1972)

При взаимодействии молибдатов с пирокатехином может быть выделен ряд кристаллических соединений (¹⁻³). Ранее нами было исследовано строение кристаллов $K_2[MoO_2(C_6H_4O_2)_2] \cdot 2H_2O$ (⁴). Кристаллы $NH_4[MoO_3(C_6H_4O_2)] \cdot 2H_2O$ получены согласно прописи (¹). Приписываемый соединению стехиометрический состав (²) вызвал у нас сомнение в правильности этой формулы. Мы предположили, что анион имеет димерное строение и для проверки этого предположения провели рентгеноструктурное исследование полученных кристаллов.

Кристаллографические данные: $a = 13,869 \pm 0,004$; $b = 30,487 \pm 0,009$; $c = 8,949 \pm 0,003$ Å; $V = 3783,8$ Å³; мол. вес. 560,2; пространственная группа P_{bca} ; $D_{изм} = 1,979$ г/см³; $D_{выч} = 1,978$ г/см³, $Z = 8$ (молекулярный вес вычислен в предположении димерного строения). Трехмерный экспериментальный материал был получен в рентгенгонометре КФОР на MoK_{α} -излучении с использованием циркониевого фильтра. Интенсивности 1970 независимых ненулевых отражений с разверток слоевых линий $hk0 - hk7$, $0kl$, $1kl$ были определены визуально. Уточнение структуры проводилось м.н.к. с полной матрицей и изотропными температурными поправками. На заключительном этапе ($R = 0,106$) была использована весовая схема $W = (a + |F_o| + b|F_o|^2)^{-1}$ (⁵) ($a = 40$, $b = 0,003$).

На рис. 1 показано строение аниона $[Mo_2O_5(C_6H_4O_2)_2]^{2-}$. Димер образуется за счет сопряжения двух октаэдров через общую грань. Один атом кислорода каждого пирокатехинового цикла является общим для двух молибденовых октаэдров. Расстояние между двумя атомами молибдена в димере равно $3,13 \pm 0,01$ Å. Такие расстояния обычно приписываются валентному взаимодействию между атомами металла.

В табл. 1 приведен перечень соединений, причем, если в первых двух (^{6,7}) наличие связи Mo—Mo не вызывает сомнения, то в трех последних такое взаимодействие отсутствует. В исследованном нами соединении каждый молибденовый октаэдр является по существу диоксосоединением. Для образования π -связей с двумя цис-расположенными концевыми атомами кислорода используются все три d -орбитали каждого атома молибдена (⁸). С точки зрения электронного баланса нет никаких оснований предполагать наличие связи Mo—Mo, тем более, что для соединений Mo(VI) не известно ни одного соединения, содержащего связи Mo—Mo. То же са-

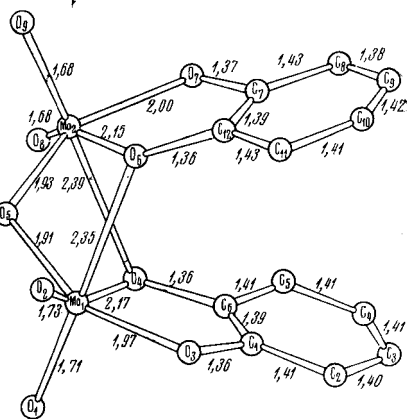


Рис. 1. Строение аниона $[Mo_2O_5 \cdot (C_6H_4O_2)_2]^{2-}$

мое можно отметить и для аниона $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ ⁽⁹⁾. Сопряжение фрагмента из двух октаэдров в этом анионе также происходит через общую грань. Сопряжение октаэдров в анионе $\{[\text{OsO}_2(\text{NO}_2)_2]_2\text{O}_2\}^{4-}$ ⁽¹⁰⁾ происходит через общее ребро. Атомы Os(VI) имеют электронную конфигурацию d^2 , поэтому и в этом случае связь Os—Os исключается. В то же время для расстояний значительно больших (соединения 1 и 2) наличие

Таблица 1

Расстояние М—М в биядерных комплексах (А)

№№ п. п.	Соединение	Рас- стоя- ние М—М	Источ- ник
1	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_3-\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	3,22	(6)
2	$[(\text{CO})_5\text{Mo}-\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$	3,12	(7)
3	$[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)]^{2-}$	3,13	
4	$[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$	3,13	(9)
5	$\{[\text{OsO}_2(\text{NO}_2)_2]_2\text{O}_2\}^{4-}$	3,06	(10)

валентного взаимодействия Мо—Мо не вызывает сомнения. По-видимому, расстояние между атомами металла в сложных соединениях не может служить критерием характера связи, а в некоторых случаях даже критерием наличия валентного взаимодействия.

Филиал Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
24 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. F. Weinland, F. Gaisser, J. Anorg. Chem., **103**, 231 (1919). ² R. F. Weinland, P. Huthmann, Arch. Pharm., **262**, 329 (1924). ³ R. F. Weinland, A. Babel et al., J. Anorg. Chem., **150**, 177 (1925). ⁴ Л. О. Атовмян, Ю. А. Соколова, В. В. Ткачев, ДАН, **195**, № 6, 1355 (1970). ⁵ D. W. I. Cruickshank, Computing Methods and Phase Problem in X-ray Crystal Analysis, Glasgow, 1961, p. 45. ⁶ L. Wilson, D. P. Shoemaker, J. Chem. Phys., **27**, 3, 809 (1957). ⁷ L. B. Handu, J. K. Ruff, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., **92**, 25, 7312 (1970). ⁸ Л. О. Атовмян, М. А. Порай-Кошиц, ЖСХ, **10**, 5, 853 (1969). ⁹ D. D. Dexter, I. V. Silverton, J. Am. Chem. Soc., **90**, 13, 3589 (1968). ¹⁰ Л. О. Атовмян, О. А. Дьяченко, ЖСХ, **8**, 1, 169 (1967).