

П. А. КОЗЬМИН

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ КРАТНОСТЬЮ И ДЛИНОЙ СВЯЗИ МЕТАЛЛ — МЕТАЛЛ В СОЕДИНЕНИЯХ РЕНИЯ

(Представлено академиком И. В. Тананасевым 29 IV 1972)

В настоящее время известно сравнительно большое число координационных соединений переходных элементов со связями металл—металл. Связи эти разнообразны по длине, а иногда значительно короче (на 15—20%) межатомных расстояний в структурах соответствующих элементов. Было бы интересно обсудить вопрос о корреляции между длиной и кратностью связи, однако сделать это в общей форме довольно трудно по многим причинам, в частности из-за различия в размерах атомов металлов. Поэтому целесообразно попытаться систематизировать длины связей в зависимости от кратности в отдельности для каждого элемента.

В данной работе проведено сопоставление межатомных расстояний Re—Re в координационных соединениях с кратностью связи * и ковалентным радиусом рения.

В табл. 1 приведены межатомные расстояния Fe—Re**, данные о числе электронов, не участвующих в связях металл—лиганд, на один

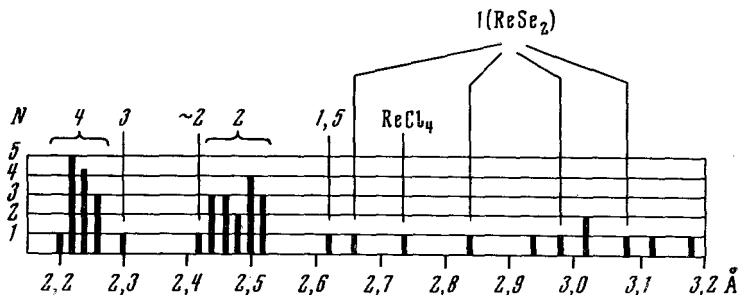


Рис. 1

контакт металл — металл и кратность связи Re—Re для 32 соединений рения.

На рис. 1 по оси абсцисс отложены длины связей Re—Re. Диапазон межатомных расстояний от 2,20 до 3,20 Å разбит на интервалы по 0,02 Å. По оси ординат показано количество длин связей, укладывающихся в данном интервале. Числа над осью абсцисс соответствуют кратности связи данной длины.

* Под кратностью связи понимают обычно величину, определяемую разностью между числом пар электронов, размещенных на связывающих орбитах, и числом пар электронов на разрыхляющих орбитах. Если строение комплекса со связями Me—Me не рассматривалось в рамках метода м.о., то кратность связи принимается равной числу пар электронов, которые могут принимать участие в этой связи исходя из формального состояния окисления металла.

** Величины длин связей приведены с точностью до 0,01 Å, так как погрешности в определении межатомных расстояний Re—Re в большинстве случаев не больше 0,01 Å.

Из табл. 1 и рис. 1 видно, что имеются две большие группы длин связей. Первая группа соответствует четверной связи ($1\sigma + 2\pi + 1\delta$) в димерных комплексах (от 2,20 до 2,26 Å). Более длинная связь, 2,24—2,26 Å, найдена в соединениях $\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4 \cdot 2\text{CHCl}_3$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Re}_2\text{Cl}_6(\text{HCOO})_2]$, $\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_3\text{ReO}_4$ и $(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_4\text{Re}_2(\text{ReO}_4)_2$, где имеются аксиальные, слабо связанные с атомом рения лиганды — хлор и кислород. Более короткая связь наблюдается в комплексах, в которых либо нет аксиального ли-

Таблица 1

Соединение	Длина связи Re—Re, Å	Число элек- тронов	Крат- ность связи	Источник
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{H}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]$	3,17	2	1	(1)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2\text{Re}(\text{CO})_8$	3,12	2	1	(2)
ReSe_2	3,08; 2,93; 2,84; 2,65	2	1	(3)
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	3,02	2	1	(4)
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]$	3,02; 2,98	2	1	(5)
ReCl_4	2,73	6	?	(6)
ReO_2	2,61	3	1,5	(7)
$\text{Re}_2\text{OCl}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	2,52	6	2	(8)
$\text{Re}_2\text{OCl}_3(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$	2,51	7	2	(9)
Re_3J_9	2,51; 2,44	4	2	(10)
$\text{Cs}_3\text{Re}_3\text{Br}_{12}$	2,50	4	2	(11)
$\text{Cs}_2\text{Re}_3\text{Br}_{11}$	2,50; 2,43	4	2	(12)
$\text{Re}_3\text{Cl}_9[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}]_3$	2,49	4	2	(13)
Re_3Cl_9	2,49	4	2	(14)
$\text{Cs}_3\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$	2,48	4	2	(15,16)
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{Re}_3\text{Cl}_{11}(\text{H}_2\text{O})$	2,48; 2,44	4	2	(17)
$\text{Cs}_3\text{Re}_3\text{Cl}_3\text{Br}_7(\text{H}_2\text{O})_2$	2,46; 2,45	4	2	(11)
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH})_2(\text{ReBr}_6)[\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{H}_2\text{O})_3]$	2,46	4	2	(10,18)
$\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$	2,42	5/3	2	(19,20)
$\text{Re}_2\text{Cl}_5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2)_2$	2,29	9	3	(21)
$(\text{NH}_4)_2[\text{Re}_2\text{Cl}_6(\text{HCOO})_2]$	2,26	8	4	(22)
$\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{ReO}_4$	2,26	8	4	(23)
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_4\text{Re}_2(\text{ReO}_4)_2$	2,25	8	4	(24)
$\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,24	8	4	(25)
$\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4 \cdot 2\text{CHCl}_3$	2,24	8	4	(26)
$\text{Cs}_4[\text{Re}_2\text{Cl}_8][\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	2,23; 2,21	8	4	(27)
$\text{Cs}_2\text{Re}_2\text{Br}_8$	2,23	8	4	(28)
$(\text{PyH})(\text{H})\text{ReCl}_4$	2,22	8	4	(29)
$\text{Re}_2\text{Cl}_6[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$	2,22	8	4	(30)
$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO}(\text{H}))_2(\text{H}_2\text{O})_2$	2,22	8	4	(31)
$(\text{PyH})(\text{H})\text{ReBr}_4$	2,21	8	4	(32)
$\text{Re}_2\text{J}_4(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2$	2,20	8	4	(33)

ганда, либо таким лигандом является вода. Исключение составляют соединения $\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4 \cdot 2\text{CHCl}_3$ с аксиальным лигандом (Cl) и $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ без аксиального лиганда, в которых длина связи Re—Re в пределах погрешности одинакова (2,24 Å).

Тройная связь ($1\sigma + 2\pi$) Re—Re длиной 2,29 Å осуществляется только в одном соединении $\text{Re}_2\text{Cl}_5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2)_2$. Из 9 электронов в димерном комплексе, не принимающих участия в связях металл—лиганд, 6 электронов находятся на связывающих и 3 на несвязывающих молекулярных орбитах.

Следующее по величине межатомное расстояние Re—Re (2,42 Å), найденное в соединении $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$, по-видимому, соответствует кратности связи, равной 2. На формульную единицу $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ приходится 16 электронов, которые могут быть использованы в связях металл—металл. 6 электронов дают σ -связи Re—Re. Остальные 10 электронов, вероятно, делокализованы по всему объему кристалла, принимают участие в образовании слабых связей Re—Re (3,52 Å) и Re—La (3,40 Å) и повышают кратность связи Re—Re (2,42 Å). Некоторые свойства, напри-

мер удельное сопротивление, типичны для металлов и подтверждают делокализацию электронов.

Большая группа межатомных расстояний (от 2,43 до 2,52 Å) наблюдается в димерных и тримерных комплексах с двойной связью Re—Re. В тримерных комплексах более короткие связи (2,43—2,46 Å) осуществляются между атомами рения, по крайней мере один из которых является «дефицитным» (атом, не имеющий концевых лигандов в плоскости треугольника). Молекулы воды не влияют на длину связи Re—Re.

В димерных комплексах $\text{Re}_2\text{OCl}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ и $\text{Re}_2\text{OCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ осуществляются формально двойные связи ($1\sigma + 1\pi$), так как 2 и 3 электрона, соответственно, занимают несвязывающие молекулярные орбиты.

В ромбической модификации двуокиси рения металлические атомы составляют зигзагообразные цепочки, в которых часть электронов используется для образования σ -связей

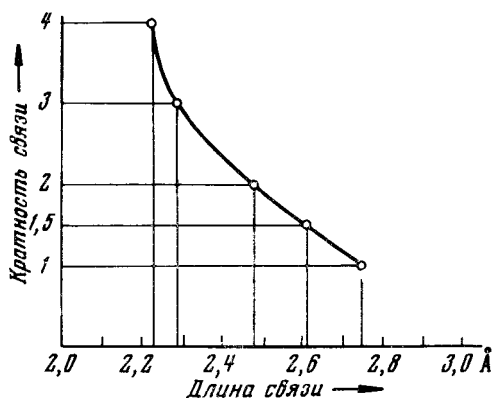


Рис. 2

Ме—Ме, а оставшиеся электроны, по-видимому, делокализованы по цепочке. На каждые два контакта Re—Re приходится 2 делокализованных электрона. Поэтому, в соответствии с диамагнетизмом, формальная кратность связи в ReO_2 1,5, а ее длина 2,61 Å.

В диселениде рения на каждую связь металл—металл приходится в среднем по 2 электрона, и связи должны быть одипарными. Однако неравноценность атомов рения в структуре приводит к неравноценности связей.

В тетрахлориде рения на каждые 2 атома рения в димере приходится 6 электронов. Таким образом, формально может осуществляться тройная связь Re—Re. С другой стороны, при π -донорном взаимодействии $\text{Cl} \rightarrow \text{Re}$ кратность связи Re—Re должна понизиться. Сделать вывод о связях в тетрахлориде рения нельзя, так как отсутствуют данные по длинам связей Re—Cl и Cl—Cl в этом соединении. Межатомное расстояние Re—Re (2,73 Å) близко к сумме ковалентных радиусов рения (2,75 Å).

В соединениях рения, где основным лигандом является группа CO, расстояния металл—металлы (2,98—3,17 Å) увеличены по сравнению с удвоенным ковалентным радиусом рения.

Из рассмотрения межатомных расстояний металл—металл в соединениях рения можно сделать следующие выводы.

1. Существует зависимость между кратностью связи Re—Re и ее длиной. Средняя длина четверной связи составляет $\approx 2,23$ Å, двойной связи $\sim 2,48$ Å. Для тройной и полуторной связи известны два соединения: $\text{Re}_2\text{Cl}_5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2)_2$ (2,29 Å) и ReO_2 (2,61 Å).

На рис. 2 представлена зависимость кратность связи — длина связи Re—Re. Длина одинарной связи принята равной сумме ковалентных радиусов рения. Ход кривой показывает, что изменение длины связи более значительно при слабых связях. Увеличение кратности от 3 до 4 приводит к незначительному уменьшению расстояния Re—Re (на $\sim 0,06$ Å). Это можно объяснить тем, что энергия δ -связи сравнительно невелика, а силы отталкивания между внутренними электронными оболочками атомов рения на столь коротких расстояниях существенно возрастают.

2. В димерных комплексах с четверной связью и тримерных комплексах с двойной связью расстояние Re—Re увеличивается на 0,03—0,05 Å

в присутствии слабо связанных аксиальных лигандов. Молекула воды в качестве аксиального лиганда не удлиняет связь Re—Re. Равенство (в пределах погрешности) длин связей Re—Re в соединениях $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ без аксиального лиганда и в $\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 2\text{CHCl}_3$ с аксиальным лигандом ($\sim 2,24$ Å) объясняется, по-видимому, влиянием других факторов.

3. Замена сильно связанных экваториальных лигандов в димерных и тримерных комплексах, а также наличие мостиковых групп мало влияет на длину связи Re—Re.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. R. Churchill, P. H. Bird et al., J. Am. Chem. Soc., **90**, 7135 (1968).
- ² J. K. Hoyoano, M. Elder, W. A. G. Graham, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4568 (1969).
- ³ N. W. Alcock, A. Kjekshus, Acta chem. scand., **19**, 79 (1965). ⁴ L. F. Dahl, E. Ischichi, R. F. Rundl, J. Chem. Phys., **26**, 1750 (1957). ⁵ R. Bau, B. Fontal et al., J. Am. Chem. Soc., **89**, 6374 (1967). ⁶ M. J. Bennett, F. A. Cotton et al., J. Am. Chem. Soc., **89**, 2759 (1967). ⁷ A. Magnelli, Acta crystallogr., **9**, 1038 (1956).
- ⁸ F. A. Cotton, B. M. Foxman, Inorg. Chem., **7**, 1784 (1968). ⁹ F. A. Cotton, R. Eiss, B. M. Foxman, Inorg. Chem., **8**, 950 (1969). ¹⁰ M. J. Bennett, F. A. Cotton, B. M. Foxman, Inorg. Chem., **7**, 1578 (1968). ¹¹ M. Elder, G. J. Gainsford et al., Chem. Commun., **13**, 731 (1969). ¹² M. Elder, B. R. Penfold, Inorg. Chem., **5**, 1763 (1966). ¹³ F. A. Cotton, J. T. Mague, Inorg. Chem., **3**, 1094 (1964).
- ¹⁴ F. A. Cotton, J. T. Mague, Inorg. Chem., **3**, 1402 (1964). ¹⁵ W. T. Robinson, J. E. Fergusson, B. R. Penfold, Proc. Chem. Soc., **1963**, 116. ¹⁶ J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dollase, Inorg. Chem., **2**, 1166 (1963). ¹⁷ B. R. Penfold, W. T. Robinson, Inorg. Chem., **5**, 1758 (1966). ¹⁸ F. A. Cotton, S. J. Lippard, Inorg. Chem., **4**, 59 (1965). ¹⁹ J. M. Longo, A. W. Sleight, Inorg. Chem., **7**, 108 (1968). ²⁰ N. L. Morrow, L. Katz, Acta crystallogr., **24**, 1466 (1968). ²¹ M. J. Bennett, F. A. Cotton, R. A. Walton, Proc. Roy. Soc. A, **303**, 175 (1968).
- ²² П. А. Козьмин, М. Д. Суражская, Т. Б. Ларина, ЖСХ, в печати. ²³ C. Calvo, N. C. Jagedevan, C. J. L. Lock, Canad. J. Chem., **47**, 4213 (1969). ²⁴ C. Calvo, N. C. Jayedevan et al., Canad. J. Chem., **48**, 219 (1970). ²⁵ F. A. Cotton, C. B. Harris, Inorg. Chem., **4**, 330 (1965). ²⁶ M. J. Bennett, W. K. Bratton et al., Inorg. Chem., **7**, 1570 (1968). ²⁷ П. А. Козьмин, Г. Н. Новицкая, В. Г. Кузнецов, ЖСХ, в печати. ²⁸ F. A. Cotton, B. G. Deboer, M. Jeremic, Inorg. Chem., **9**, 2143 (1970). ²⁹ В. Г. Кузнецов, П. А. Козьмин, ЖСХ, **4**, 55 (1963). ³⁰ F. A. Cotton, B. M. Foxman, Inorg. Chem., **7**, 2135 (1968). ³¹ П. А. Козьмин, М. Д. Суражская, В. Г. Кузнецов, ЖСХ, **11**, 313 (1970). ³² П. А. Козьмин, В. Г. Кузнецов, З. В. Попова, ЖСХ, **6**, 651 (1965). ³³ W. K. Bratton, F. A. Cotton, Inorg. Chem., **8**, 1299 (1969).