

ОХИ
ВХ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ И.С.КУРНАКОВА

на правах рукописи

АХМЕДОВ ЭЛДАР ЛЯТИФ ОГЛЫ

УДК 546.772-057+543.42.061

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА БИЯДЕРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ МОЛЫБДЕНА СО СВЯЗЯМИ МЕТАЛЛ-
-МЕТАЛЛ ПОВЫШЕННОЙ КРАТНОСТИ

/02.03.01 - неорганическая химия/

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Москва - 1982

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР.

Научные руководители: кандидат хим. наук А.С.Котельникова
кандидат техн. наук Т.Х.Курбанов

Официальные оппоненты: доктор хим. наук, профессор
Ю.Я.Харитонов
член-корр. АН Азерб. ССР, доктор
геол.-мин. наук, профессор
Х.С.Мамедов

Ведущая организация: Московский институт тонкой химической
технологии им. М.В.Ломоносова
/кафедра химии и технологии редких
и рассеянных элементов/

Защита состоится " _____ " _____ 1982 г. в 10 часов
на заседании специализированного совета по присуждению ученой
степени кандидата наук /К 002.37.01/ в Институте общей и
неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу:
г.Москва, П17071, Ленинский проспект,31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря
специализированного совета в ИОНХ АН СССР.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1982 г.

Ученый секретарь специализированного совета
кандидат химических наук

И.Ф.Аленчикова

И.Ф.Аленчикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Химия биядерных соединений рения с четверной связью металл-металл в известном смысле стимулировала развитие исследований аналогичных комплексов молибдена. Кроме научного интереса к биядерным соединениям подобного типа, обусловленного своеобразным строением и характером связи металл-металл, изучение биядерных комплексов молибдена имеет большое значение для решения ряда практических проблем. Применение димерных кластеров переходных металлов с каждым годом расширяется /электроника, приборостроение, металл-комплексный катализ и др./, что является следствием увеличения числа исследованных соединений и обнаружения у них важных для техники свойств, например, летучести галогенокарбоксилатов дирения и их способности образовывать при термоллизе металл высокой чистоты.

Однако недостаточная изученность биядерных соединений молибдена затрудняет понимание их химических особенностей, реакционной способности, характера замещения лигандов в сфере биядерного координирующего центра. С другой стороны, трудоемкость синтеза и малый выход некоторых биядерных кластеров молибдена ограничивали возможность проведения систематических исследований. Поэтому разработка направленного синтеза биядерных кластеров молибдена и их физико-химическое исследование являются весьма актуальными задачами.

Цель работы заключалась в разработке новых, более эффективных, методов синтеза тетра- μ -карбоксилатных комплексов димолибдена, главным образом, тетра- μ -формиата Mo_2^{4+} и карбоксилатов с арильными заместителями; в изучении реакционной способности и других свойств этих комплексов, их строения. Особенный интерес представляли получение производных с оптически активными изомерами, исследования их методом кругового дихроизма /КД/, разработка общих основ синтеза ранее неизвестных биядерных соединений молибдена с неоднородным лигандным окружением.

Поставленные задачи решались с привлечением методов рентгеноструктурного анализа /РСА/, ИК и лазерной КР спектроскопии, изучения электронных спектров поглощения /ЭСИ/, КД и других методов исследования.

Научная новизна. Разработан простой и надежный метод синтеза тетра- μ -карбоксилатов димолибдена, в том числе, неизвестных ранее комплексов с неоднородным лигандным окружением.

Установлена большая склонность тетра- μ -формиата димолибдена к присоединению донорных оснований.

Проведенное систематическое исследование ИК и КР спектров полученных комплексов Mo_2^{4+} выявило взаимообусловленные изменения значений частот $\nu(MoMo)$ и $\nu(MoO)$, в зависимости от природы аксиального заместителя и лигандов экваториального окружения.

Проведено исследование оптической активности производных Mo_2^{4+} с D- и L- изомерами миндальной кислоты /*mind.H*/, полученные данные использованы для отнесений частот в спектрах.

Практическая ценность. Разработанные методы получения тетра- μ -карбоксилатных, галогеноформиатных, сульфатоформиатных комплексов Mo_2^{4+} позволяют проводить направленный синтез соединений заданного состава и строения.

Предложены методы качественного и количественного анализа биядерных комплексов молибдена, отличающиеся быстротой и простотой; при этом в процессе определения сохраняется биядерный фрагмент Mo_2^{4+} .

Синтезированные соединения Mo_2^{4+} могут оказаться эффективными и более дешевыми катализаторами в реакциях эпоксицирования, например, циклогексена, а также послужить основой создания исходных материалов для получения молибденовых покрытий и пленок.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на IV Всесоюзном совещании "Химия и технология молибдена и вольфрама" /Ташкент, 1980/; УП Всесоюзном совещании "Физические и математические методы в координационной химии" /Кишинев, 1980/; XII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии /Баку, 1981/; Научной конференции сотрудников ИОНХ АН СССР /1980/.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано II работ, получено авторское свидетельство на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 112 страницах машинописного текста /без рисунков, таблиц и списка литературы/; состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитированной литературы, включающего 158 наименования. Диссертация содержит 38 таблиц и 27 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе I дан обзор литературы по методам получения биядерных соединений молибдена II и некоторых других переходных металлов. Рассмотрены особенности строения и химического поведения, а также результаты спектроскопического исследования соединений молибдена II со связью металл-металл.

В главе 2 описаны методики эксперимента и охарактеризованы методы исследования. В качестве основных методов исследования в работе применяли: рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, электронную, ИК и лазерную КР спектроскопию, метод кругового дихроизма, потенциметрическое титрование.

Глава 3. Известно, что тетра- μ -формиатный комплекс Mo_2^{4+} является наиболее трудно получаемым из карбоксилатов димолибдена.

Предложен новый способ получения тетра- μ -формиата димолибдена, основанный на взаимодействии биядерных эциклопроизводных Mo_2^{4+} , в частности, $Mo_2Cl_8^{4-}$, $Mo_2Cl_9^{5-}$, $Mo_2(SO_4)_4^{4-}$, в водных растворах с формиатом аммония. По такой схеме были синтезированы $Mo_2(O_2CH)_4H_2O$, $Mo_2(O_2CH)_4D_2O$ и $Mo_2(O_2C^18O)_4D_2O$.

Соединение $Mo_2(O_2CH)_4H_2O$ получено в виде монокристаллов. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии.*

В кристаллах комплекса $Mo_2(O_2CH)_4H_2O$ присутствуют димеры двух типов: $Mo_2(O_2CH)_4$ I и $Mo_2(O_2CH)_4 \cdot 2H_2O$ II. Димер II содержит аксиальные молекулы воды / $Mo-O_{H_2O}$ 2,575/7/ Å/. Средняя длина связи молибдена с атомами кислорода формиатных групп в обоих димерах равна 2,12 Å, расстояние C-O равно 1,21 Å. В кристалле димеры I и II упакованы таким образом, что атом кислорода разных формиатных групп димеров II занимает положение аксиальных лигандов в димере I с расстоянием $Mo-O_{акс.}$, равным 2,71 Å. Димеры I и II, чередуясь, образуют полимерные цепочки за счет связей $Mo-O_{акс.}$. Небольшое увеличение длины связей $Mo/I/-Mo/I/$ /2,100 Å/, по сравнению с $Mo/2/-Mo/2/$ /2,081 Å/, можно объяснить взаимодействием атома $Mo/I/$ с аксиальным лигандом.

В ИК спектрах $Mo_2(O_2CH)_4H_2O$ /А/ и $Mo_2(O_2CH)_4D_2O$ /В/ в области 1500-1550 cm^{-1} найдено по одной интенсивной полосе при

*Рентгеноструктурные исследования проводились П.А.Козьминым, М.Д.Суражской и Т.Б.Лариной в лаборатории рентгеноструктурного анализа им. Н.С.Курнакова АН СССР.

1535 и 1545 см^{-1} ; для $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4|\text{Cl}|$ - две интенсивные полосы при 1520 и 1535 см^{-1} , неактивные в спектре КР; эти полосы отнесены к $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$. В области 1300 - 1500 см^{-1} для /А/ и /В/ наблюдаются три интенсивные полосы с максимумами 1309, 1335, 1355, 1308, 1330 и 1355 см^{-1} , тогда как для /С/ в той же области найдены только две полосы около 1325 и 1355 см^{-1} . Полосы при 1355 см^{-1} для /А/, /В/ и /С/ отнесены к антисимметричным деформационным колебаниям формиат-иона, так как при дейтерировании эти полосы смещаются до 1015 см^{-1} . Более низкочастотные полосы отнесены к $\nu_s(\text{COO})$. В отличие от $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, колебанию $\nu_s(\text{COO})$ в спектрах КР соответствует очень интенсивная линия.

В области 410-500 см^{-1} в ИК спектрах всех комплексов найдены две интенсивные полосы поглощения, неактивные в спектре КР, что дает возможность отнести их к колебанию $\nu_{\text{as}}(\text{MoO})$.

В области 350-410 см^{-1} для всех формиатных комплексов Mo_2^{4+} наблюдается полоса средней интенсивности около 372 см^{-1} . В спектре КР $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4\text{H}_2\text{O}$ в этой области имеется триплет при 354, 372 и 409 см^{-1} ; в спектрах $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4\text{H}_2\text{O}$ - две линии при 369 и 410 см^{-1} . Высокочастотные линии отличаются значительной интенсивностью и не имеют аналогов в ИК спектре. Полосы и линии 354, 369, 372 см^{-1} отнесены к симметричному валентному колебанию связей $\text{Mo}-\text{O}$; интенсивная линия около 409; 410 см^{-1} может быть отнесена к преимущественно валентному колебанию связей $\text{Mo}-\text{Mo}$.

В отличие от других карбоксилатов димolibдена, в спектре тетра- μ -формиата Mo_2^{4+} частоты валентных колебаний связей $\text{Mo}-\text{O}$ имеют повышенные значения; разность частот антисимметричного и симметричного валентных колебаний связей металл-кислород больше, чем в спектрах других карбоксилатов, и составляет $\sim 100 \text{см}^{-1}$.

Некоторые колебательные частоты приведены в таблице I.

Материал главы 4 содержит данные о синтезе и физико-химическом исследовании производных тетра- μ -формиата Mo_2^{4+} с различными донорными основаниями в аксиальных позициях, в частности, с амидами, сульфоланом /*Sylf*/, ДМСО, ТММ, Ру и его замещенными, диэтилникотинамидом /*ДЭНА*/ и др. Всего получено 25 комплексов.

Для выяснения влияния природы R_2 в R_1CONR_2 на смещение частот «амид I» и на частоты колебаний металл-металл, а так-

Таблица I

Некоторые колебательные частоты (см^{-1}) тетра- μ -форматов Mo_2^{4+} и их огнесение
(X = H или J)

Соединение	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$		$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$		$\nu(\text{COO})$		$\delta(\text{COO})$		$\nu_{\text{as}}(\text{MoO})$		$\nu_{\text{s}}(\text{MoO})$		$\nu(\text{MoO})$		$\nu(\text{MoO})/\nu(\text{OX})$		Частоты воды		
	МК	МК	МК	КР	МК	КР	МК	КР	МК	КР	МК	КР	МК	КР	МК	КР	МК	МК	
$\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4\text{H}_2\text{O}$	1555	1355	1335	1326	1027	778	791	468	372	372	409	5570	1620						
	1520п		1309		1020			443	354			3520							
	1510п																		
$\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4\text{J}_2\text{O}$	1545	1355	1330	1327	1028	779	792	465	372	369	410	2700-	1185						
	1525п		1308		1010			440				-2500							
	1510п																		
$\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CJ})_4\text{J}_2\text{O}$	1530	1015	1300		870	778		460				2788	1182						
	1510п																		
$\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$ после удаления воды при 1150С	1535	1355	1325		1022	780		475	372										
	1520				1015п			445											
	1510п																		

же для сравнительного изучения общих спектральных характеристик комплексов Mo_2^{4+} нами были синтезированы и исследованы форматные соединения димолибдена типа $Mo_2(O_2CH)_4L_2$, где L = формамид /ФА/, диметилформамид /ДМФА/, диэтилформамид /ДЭФА/, диметилацетамид /ДМАА/, диэтилацетамид /ДЭАА/, *Sulf*, диметилсульфоксид /ДМСО/, тетраметилмочевина /ТММ/. Синтез этих комплексов проводили по единой методике. Навеска $Mo_2(O_2CH)_4 \cdot H_2O$ растворялась при нагревании в токе инертного газа в соответствующем растворителе, являющимся донорным основанием. Затем растворы охлаждались в инертной среде, выпавшие кристаллические осадки отфильтровывались, промывались эфиром, высушивались в вакууме при комнатной температуре. Выход составлял 70-90%.

Исследование термических свойств проводилось в интервале температур 25-200°C в инертной атмосфере для изучения процессов, связанных с удалением аксиальных заместителей. Наибольшей термической устойчивостью обладают производные с ДЭФА/195°C/, с ФА/178°C/, с ТММ/175°C/.

Особенностью ИК и КР спектров комплексов Mo_2^{4+} является то, что независимо от природы аксиального лиганда, полосы $\nu_{as}(COO)$, $\nu_s(COO)$, $\delta_{as}(HCOO)$ и $\delta(COO)$ проявляются наиболее интенсивно; в спектрах КР им соответствуют малоинтенсивные линии /кроме колебания $\nu_s(COO)$ /.

В области 410-470 cm^{-1} в ИК спектрах всех полученных комплексов имеются дублетные интенсивные полосы, соответствующие частоты неактивны в спектрах КР. Это дает основание отнести их к антисимметричным валентным колебаниям связей $Mo-O$. В длинноволновой части ИК спектра в области 350-410 cm^{-1} найдена одна полоса средней интенсивности. В этой области в спектре КР найдены две линии, низкочастотные из которых довольно интенсивны и не имеют аналогов в ИК спектре.

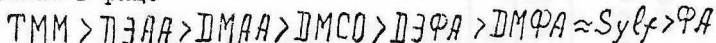
В ИК спектрах комплексов Mo_2^{4+} в ряду ФА - *Sulf* - ДМФА - ДЭФА - ДМСО - ДМАА - ДЭАА - ТММ разность $\Delta\nu(COO)$ частот антисимметричных и симметричных валентных колебаний группы COO увеличивается от 218 до 235 cm^{-1} /табл.2/. Если принять, что разность $\Delta\nu(COO)$ приблизительно характеризует степень ковалентности связей металл-кислород, то можно полагать, что в этом ряду ковалентность связей металл-кислород и соответствующие силовые постоянные должны несколько увеличиваться. Такое предположение, в свою очередь,

приводит к выводу о том, что в этом же ряду частоты валентных колебаний связей M_0-O должны смещаться в высокочастотную область. По сравнению с исходным $Mo_2(O_2CH)_4H_2O$ для всех обсуждаемых комплексов спектры КР в области $350-410\text{ см}^{-1}$ существенно изменяются. В спектре КР $Mo_2(O_2CH)_4H_2O$ наиболее интенсивной линией, не имеющей аналога в ИК спектре, является высокочастотная 409 см^{-1} ; в спектрах КР остальных комплексов самые интенсивные линии, не имеющие аналогов в ИК спектрах, смещаются на $48-54\text{ см}^{-1}$ в длинноволновую область, а менее интенсивные линии - в высокочастотную. Наиболее интенсивные линии в области $350-410\text{ см}^{-1}$, не имеющие аналогов в ИК спектрах, предположительно отнесены к преимущественно валентному колебанию M_0-M_0 , а менее интенсивные линии - к симметричному валентному колебанию связей M_0-O .

Полученный материал по ИК спектрам и спектрам КР биядерных комплексов Mo_2^{4+} позволяет сделать заключение, что ФА, *Sylf*, ДМФА, ДЭФА, ДМСО, ДМАА, ДЭАА, ТММ координируются атомами кислорода. В спектрах аксиальных лигандов отмечаются следующие изменения.

1. Частоты «амид I» понижены по сравнению с аналогичными частотами в спектрах свободных амидов. Понижение частот «амид I» возрастает с удлинением алкильного радикала амидной группы в ряду ФА - ДМФА - ДЭФА - ДМАА - ДЭАА.

2. По понижению частот $\nu(CO)_{\text{акс.}}$ и $\nu(SO)_{\text{акс.}}$ лиганды можно расположить в ряд:



К этому ряду следует относиться с некоторой осторожностью, если связывать величину понижения частоты $\nu(CO)_{\text{акс.}}$ и $\nu(SO)_{\text{акс.}}$ с прочностью связи $M_0-L_{\text{акс.}}$, так как он может быть не характерным для биядерных комплексов других металлов.

При введении в реакцию с $Mo_2(O_2CH)_4H_2O$ полифункциональных лигандов с двумя донорными центрами, ставилась задача изучения предпочтительных способов координации. В качестве аксиальных лигандов использовали 4-амино пиридин / $4-NH_2Py$ / и ДЭНА. В работе синтезированы соответствующие производные и изучены их спектральные характеристики.

В ИК спектрах $Mo_2(O_2CH)_4(4-NH_2Py)_2$ присутствуют интенсивные полосы поглощения около $3475, 3375, 3230\text{ см}^{-1}$, отнесенные к антисимметричному и симметричному валентным колебаниям амино-

группы, они повышены по сравнению с $\nu(\text{NH}_2)$ некоординированного лиганда на 30-60 см^{-1} . Это обстоятельство указывает на то, что в молекуле $4\text{-NH}_2\text{Py}$ донорный атом азота аминогруппы не участвует в связи с атомом Mo и координация осуществляется через атом азота пиридинового кольца. Такой вывод согласуется с тем, что частоты колебаний кольца в области 1500-1600 и 1000-1100 см^{-1} при координации повышаются на $\sim 10\text{-}30\text{ см}^{-1}$.

В случае ДЭНА возможны три способа координации: Mo-N/пиридин/, Mo-O и Mo-N/амид/. Изучение ИК спектров и спектров КР показало, что осуществляется координация первого типа. Не обнаружено существенного понижения частот $\nu(\text{CO})$ и, наоборот, наблюдалось повышение частот ν кольца, наблюдаются также изменения относительных интенсивностей частот плоских и неплоских деформационных колебаний связей C-H и C-C и др. Особенно чувствительной к координации через атом N кольца является частота 615 см^{-1} колебаний $\delta(\text{CCC})$ и $\delta(\text{CNC})$, которая в спектре $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4(\text{ДЭНА})_2$ смещается до 627 см^{-1} и становится более интенсивной.

Таким образом, при координировании $4\text{-NH}_2\text{Py}$ и ДЭНА осуществляется координация аксиального лиганда через атом азота пиридинового кольца.

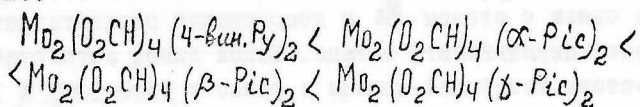
В работе получены комплексы с пиридином, его производными и рядом азотсодержащих оснований по описанной выше схеме.

Выделены желтые ромбовидные кристаллы $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4(\text{Py})_2$.

Результаты исследования термических свойств показывают, что наиболее высокая температура удаления аксиального лиганда наблюдается у производного с β - и γ -R₂C, самая низкая - у производного с α -R₂C.

Анализ колебательных спектров полученных комплексов и исходного $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4\text{H}_2\text{O}$ позволяет сделать вывод о наиболее существенных изменениях, наблюдаемых в спектрах производных Mo_2O_4 . Так, обнаружено смещение в длинноволновую область $\nu(\text{MoMo})$ и в высокочастотную область частот неплоских, плоских деформационных колебаний связей C-H, C-C и ν кольца. Учитывая, что коротковолновый сдвиг этих частот обычно соответствует увеличению полярности связей C-N и C-C, можно объяснить наблюдаемое смещение частот пиридинового кольца координацией лиганда и через гетеро атом азота. Известно, что величина смещения обуславливается

частот может служить мерой прочности координационной связи, исходя из чего можно предположить, что прочность связи металл- $L_{акс}$ лиганд увеличивается в ряду



Вероятно, это обусловлено разностью в величине индуктивно-го эффекта, создаваемого группами CH_3^- и $CH_2=CH^-$ - и их положением в кольце.

Таким образом, исследование ИК, КР спектров соединений $Mo_2(O_2CH)_4 L_2$ / где $L = Py$, $4-вин. Py$, α -, β -, δ -Pic / показало, что все лиганды координируются атомом азота, причем природа заместителей / CH_3^- , $CH_2=CH^-$ / в пиридиновом кольце и положение CH_3^- - группы в орто-, мета-, пара- позициях оказывают влияние на прочность связей $Mo-N$, на величины смещения ν /кольца/, частот неплоских, плоских деформационных колебаний связей C-H и C-C. В ряду комплексов с $4-вин. Py$, и α -Pic и Py $\nu(MoMo)$ смещается на 48-59 cm^{-1} в длинноволновую область по сравнению с ее значением в спектре исходного $Mo_2(O_2CH)_4 \cdot 2H_2O$ / 409 cm^{-1} /.

Реакции тетра- N -формата Mo_2^{4+} с объемистыми гетероциклическими аминами были изучены на примере хинолина, хинальдина, α, α' - и β, β' -бипиридина / $biPy$ / и орто-фенантролина / $o-phen$ /. В одних и тех же условиях опыта получались продукты различного состава - с одним и двумя аксиальными заместителями. Попытка получения соединения с хинальдином не удалась, не был получен и продукт с акридином. По-видимому, это связано с пространственными затруднениями, создаваемыми CH_3^- -группой, находящейся в α -положении в молекуле хинальдина и большим объемом акридина. Так, если брать хинолин, не имеющий α -заместителей, то получается аддукт типа $Mo_2(O_2CH)_4 L_2$ - с двумя молекулами хинолина в димере. Также не удалось синтезировать комплекс типа $Mo_2(O_2CH)_4 L_2$, где L - хелатообразующие молекулы α, α' -, β, β' - $biPy$, $o-phen$. Получен лишь комплекс $Mo_2(O_2CH)_4 L$. Очевидно, можно говорить о стерическом влиянии орто-заместителей и объема лиганда в целом на характер координации и на преимущественное образование аддуктов состава I:I или I:2.

Таким образом, можно сделать заключения:

1. В случае более объемистых лигандов затрудняется или вообще не происходит координации второй молекулы аксиального лиганда.

2. Все изученные лиганды координируются через гетероатом азота.

3. При координации объемистых лигандов высокочастотные смещения частот ν /кольца/, $\delta(\text{CCC})$ и $\delta(\text{CNC})$ уменьшаются по сравнению с наблюдаемыми смещениями в спектрах пиридинового и пиколинового аддуктов.

Таким образом, изучение методами ИК и КР спектроскопии тетра-*л*-форматных комплексов димolibдена позволило охарактеризовать влияние природы донорных аксиальных лигандов на изменения связей Mo-Mo и состояние форматного каркаса. ИК спектры и спектры КР этих комплексов существенно отличаются от спектров других карбоксилатов, что в свою очередь, позволило на примере тетра-*л*-форматных комплексов Mo_2^{4+} сделать отнесение $\nu(\text{MoMo})$ и $\nu(\text{MoO})$.

Природа аксиальных заместителей влияет не только на частоты $\nu(\text{MoMo})$ и $\nu(\text{MoO})$, но и на бидентатные форматные лиганды. В ИК спектрах и спектрах КР практически всех полученных производных тетра-*л*-форматов Mo_2^{4+} имеются слабые полосы и линии в области 1950-2100 cm^{-1} , которые относятся к колебаниям карбонильных групп. В этой же области могут находиться частоты валентных колебаний связей M-H. Поэтому были синтезированы образцы $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CD})_4\text{D}_2\text{O}$ и $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CD})_4(\beta\text{-Pic})_2$ и изучены их спектральные характеристики. Однако, в спектрах дейтерированного образца не наблюдалось ожидаемого / Mo-H \rightarrow Mo-D / смещения частот. Характер обсуждаемых частот зависит от природы присоединенного аксиального лиганда. В целом, увеличение относительной интенсивности этих полос коррелируется с усилением донорных свойств аксиальных лигандов. Отмечено также увеличение интенсивности полосы при нагревании твердых образцов в атмосфере инертного газа до температуры удаления аксиального лиганда.

Глава 5 посвящена синтезу и изучению физико-химических свойств тетра-*л*-арилкарбоксилатов Mo_2^{4+} . Для этих целей были выбраны комплексы Mo_2^{4+} с миндальной и фенилуксусной кислотой. Кроме того, ставилась задача проследить изменения химических

свойств тетра- μ -карбоксилатов Mo_2^{4+} при замене гидроксогруппы миндальной кислоты на атом водорода в фенилуксусной кислоте.

В качестве исходных веществ были выбраны $K_4 Mo_2 O_9$, $(NH_4)_5 Mo_2 O_9 \cdot H_2 O$ и $(NH_4)_4 [Mo_2 (SO_4)_4] \cdot 2H_2 O$. Реакции проводили в водных растворах с избытком миндальной или фенилуксусной кислот при энергичном перемешивании раствора и последующем охлаждении реакционной смеси до $5-10^{\circ}$. Полученные комплексы выделялись в виде мелкокристаллических осадков желтого цвета.

Тетра- μ -мандалат димолибдена мало растворим в воде, что позволило использовать реакцию образования комплекса в аналитических целях.

Известно, что количественное определение молибдена и ацидолигандов в биядерных соединениях молибдена весьма затруднительно, так как требует полного разрушения комплекса и окисления молибдена в жестких условиях. Для анализа на содержание ацидолигандов требуется вторая навеска. Реакция с миндальной кислотой позволяет быстро и просто определить из одной навески ацидолиганд и молибден. Навеска исследуемого вещества помещается в водный раствор миндальной кислоты, взятой в избытке. Полученная смесь энергично перемешивается в течение 3 мин., затем охлаждается льдом до $5-10^{\circ}C$ и выдерживается при этой температуре в течение 10-15 мин. Осадок тетра- μ -мандалата Mo_2^{4+} отфильтровывается, промывается несколькими порциями дистиллированной воды, затем двумя порциями по 3 мл этанола и высушивается в вакууме при комнатной температуре. Полученный продукт представляет собой $Mo_2 / mind. /_4$, являющийся весовой формой. В маточном растворе и промывной жидкости содержатся все имевшиеся в исходном продукте ацидолиганды и катионы, которые далее определяют методами количественного анализа.

Образование труднорастворимого светло-желтого мелкокристаллического тетра- μ -мандалата Mo_2^{4+} происходит только в присутствии $Mo_2^{4+} (II, II)$, другие биядерные фрагменты - $Mo_2^{5+} / II, III /$ или $Mo_2^{6+} / III, III /$ такой реакции не дают.

Свойства производных Mo_2^{4+} с рацемической формой, а также D- и L-изомерами миндальной кислоты практически одинаковы; соединения различаются несколько растворимостью и спектральными характеристиками. В ИК спектре $Mo_2 / mind. /_4$ с рацемической формой в области $\nu(COO)$ имеются две интенсивные полосы около

1538 и 1428 см^{-1} и две интенсивные узкие полосы около 1530 и 1422; 1540 и 1425 см^{-1} для право- и левовращающих изомеров, соответственно, относящиеся к $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$. Самая интенсивная линия в спектре КР $\text{Mo}_2/\text{mind.}/4$ с рацемической кислотой, относящаяся к $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, находится около 1428 см^{-1} , что подтверждает отнесение ее к $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$. Этот частотный интервал $\nu(\text{COO})$ характерен для карбоксилатных групп с выравненными связями COO ; спектроскопические данные подтверждают бидентатный мостиковый характер карбоксилатных лигандов.

Гидроксогруппа кислоты не участвует в связях с атомами металла, так как в спектрах комплексов Mo_2^{4+} с рацемической мандальной кислотой и ее оптическими изомерами сохраняются интенсивные полосы $\nu(\text{OH})$, причем максимумы этих полос в спектрах комплексов сдвинуты в высокочастотную область на 50-60 см^{-1} соответственно.

Данные по ЭСП и КД растворов $\text{Mo}_2[\text{D}(-)-\text{O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5]_4$ и $\text{Mo}_2[\text{L}(+)\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5]_4$ в DMF представлены в таблице 3.

Полученные данные по ЭСП тетра- μ -мандалата Mo_2^{4+} хорошо согласуются с таковыми для $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$, где RCOO - анион адипиновой кислоты. Отсутствие bathochromic сдвига полосы II под влиянием ароматического кольца карбоксилатного лиганда обусловлено, по-видимому, его удаленностью от COO^- группы. В ЭСП тетра- μ -мандалата димolibдена в ближней УФ-области отсутствуют интенсивные полосы переноса заряда, появление которых следовало бы ожидать при условии координации гидроксогруппы мандалатного лиганда. В ЭСП биядерных тетра- μ -салицилатов диродаия полоса поглощения, отвечающая переносу заряда между группой салицилатного лиганда и Rh_2^{4+} ионом, лежит в области 32000 см^{-1} и имеет интенсивность $\epsilon \sim 2 \cdot 10^4$.

Спектры КД исследованных тетра- μ -мандалатов Mo_2^{4+} с анионами $\text{D}(-)$ - и $\text{L}(+)\text{-}$ изомеров мандальной кислоты являются, как и следовало ожидать, зеркально-изомерными по знакам наблюдаемых шести эффектов Коттона в измеренном спектральном интервале. Полученные результаты позволили уточнить природу наблюдаемых в ЭСП полос и подтвердить сделанное ранее отнесение полосы I к переходу $\bar{\Gamma}_{\text{Mo}} - \text{Mo} \rightarrow \bar{\Pi}_{\text{Mo}}^*$. Три интенсивных эффекта Коттона в области полосы II отвечают дипольно-разрешенным переходам; наиболее низкоэнергетический из них /26042 см^{-1} /, возможно, отвеча-

Таблица 3

Спектры поглощения и кругового дихроизма растворов оптически активных бияцетных тетра-μ-мандалатов $Mn(II)$ в $DMSO$

$Mn_2 [D(-)-O_2 CSH(OH)C_6H_5]_4$		$Mn_2 [L-(+)-O_2 CSH(OH)C_6H_5]_4$		ЭСП	λ, см ⁻¹	ε	Δε	λ, см ⁻¹	ε	Δε	Тип переходов		
ЭСП	λ, см ⁻¹	ЭСП	λ, см ⁻¹									КД	КД
I0	17391	+0,0031	19500пл	I2	17544	-0,0036	δ _{Mn-Mn} → π _{Mn-Mn} *	17391	127	-0,059	δ _{Mn-Mn} → π _{Mn-Mn} *		
I30	21978	+0,0625	22500	I27	21978								
II00пл	26042	-2,2	26500пл	II50	26042	+2,025	δ _{Mn-Mn} → σ _{Mn-Mn} *	26042	5625	-2,025	δ _{Mn-Mn} → σ _{Mn-Mn} *		
30500пл	29586	+2,125	29500пл	6125	29586								
31500	32895	-0,5	31500	6125	32895	+0,4	π _{Mn-Mn} → σ _{Mn-Mn} *						
32000пл	6150												
λ39500	λ37175	+1,325	λ39500	λ5475	37245	-1,225	π _{Mn-Mn} → π _{COO} *	37245			π _{Mn-Mn} → π _{COO} *		
	38029	+1,25			38028	-1,1							
λ	λ41667	λ-1,25	λ	λ41667	λ41667	+1,55							

λ/ Выше 41700 см⁻¹ не прмерено из-за поглощения растворителя.

от $\sigma_{Mo-Mo} \rightarrow \sigma_{Mo-Mo}^*$, а два других /29586 и 32845 см⁻¹/ обусловлены $\sigma_{Mo-O} \rightarrow \sigma_{Mo-O}^*$ и π_{Mo-Mo} , $\pi_{Mo-O} \rightarrow \sigma_{Mo-Mo}^*$ переходами, соответственно.

Интенсивный эффект Коттона в интервале 57000-38000 см⁻¹ отвечает, по-видимому, переходу $\sigma_{Mo-Mo} \rightarrow \pi_{COO}^*$, а следующий за ним, более высокоэнергетический, переходу π_{Mo-Mo} , $\pi_{Mo-O} \rightarrow \pi_{Mo-Mo}^*$. Таким образом, полученные данные по спектрам КД дают основание предполагать, что $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переход в ЭСП биядерных тетра- μ -карбоксилатов Mo/II/ лежит в области полосы поглощения II, а не является самым низкоэнергетическим из α - d переходов Mo_2^{4+} , как это имеет место в спектрах $Mo_2X_8^{4-}$ и других родственных комплексов.

Попытки получения комплексов типа $Mo_2/mincl_n/L_n/n=1,2/$, где L - молекулы органических оснований, не приводили к положительным результатам. По-видимому, наличие гидроксигрупп, находящихся в α -положении к COO -группам в миндальной кислоте, препятствует присоединению аксиальных лигандов. Действительно, удалось получить ряд фенилацетатных комплексов состава $Mo_2(O_2CCH_2C_6H_5)_4L_2$, где $L = \alpha$ - и β - пиколин, 4-вин. пиридин, хинолин, и изучить их физико-химические свойства.

Глава 6 посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств биядерных кластерных соединений Mo_2^{4+} с неоднородным экваториальным лигандным окружением, названных нами "смешанными или ацидоформатными комплексами"; к ним относятся хлоро- и сульфатоформатные производные.

Разработанный нами метод синтеза смешанных комплексов основан на взаимодействии $(NH_4)_5Mo_2Cl_9 \cdot H_2O$, $K_4Mo_2Cl_8$ и $(NH_4)_4[Mo_2(CO_4)_4] \cdot 2H_2O$ с водными растворами солей карбоновых кислот, в частности, формиата аммония, взятых в определенных количественных соотношениях.

Хлоро- и сульфатоформатные комплексы Mo_2^{4+} с водным раствором миндальной кислоты дают трудно растворимый тетра- μ -мандалат $Mo_2(O_2CCH(OH)C_6H_5)_4$, что является доказательством наличия в соединениях биядерного фрагмента Mo_2^{4+} и что подтвердилось также реакцией с $KNCS$, приводящей к образованию темно-синих комплексов с анионом $Mo_2(NCS)_8^{4-}$.

Состав и строение хлороформатного комплексного аниона $Mo_2(O_2CH)_3Cl_2^-$ подтверждаются полным рентгеноструктурным анали-

зом аммониевой /I/ и рубидиевой /II/ солей /рис. I/. Оба соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Соединения имеют одинаковое строение и состоят из анионов $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_3\text{Cl}_2^-$ с расстоянием молибден-молибден $2,099/3/\text{Å}$ для /I/ и $2,106/3/\text{Å}$ для /II/. Имеются три мостиковые формиатные группы с $\zeta(\text{Mo}-\text{O}_{\text{cp}}) = 2,10\text{Å}$ для /I/ и $2,13\text{Å}$ для /II/; расстояния с $\zeta(\text{Mo}-\text{Cl}) = 2,446/5/$ и $2,483/6/\text{Å}$ для /I/ и /II/ соответственно. Расстояние $\text{MoL}_{\text{акс.}}/2,87\text{Å}/$ указывает на очень слабое взаимодействие молибдена с аксиальным лигандом.

Индивидуальность смешанных сульфатоформиатных комплексов Mo_2^{4+} подтверждена данными рентгенофазового анализа, ИК спектрами, спектрами КР, изучением электропроводности и pH водных растворов этих комплексов. В ИК спектрах смешанных сульфатоформиатных комплексов Mo_2^{4+} наблюдаются полосы формиатных и сульфатных лигандов, характерные для тетрасульфатного и тетраформиатного комплексов димолибдена. Относительная интенсивность их растет с увеличением числа соответствующих групп. В спектрах моно-дисульфатных комплексов частоты $\nu(\text{SO}_4)$ и $\delta(\text{SO}_4)$ близки к таковым в спектре тетрасульфатного комплекса. В ИК спектре трисульфатного производного появляется дублет с максимумами при

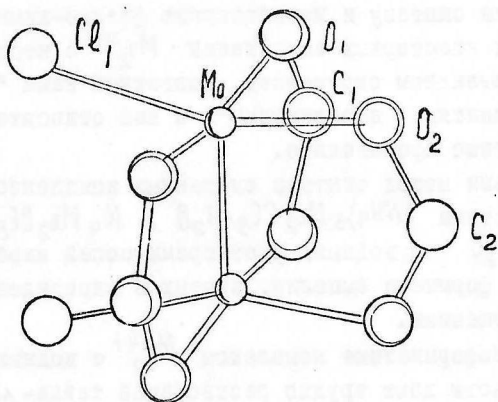


Рис. I. Строение анионов $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_3\text{Cl}_2^-$

968 и 930 см^{-1} вместо одной узкой интенсивной полосы, наблюдаемой в области 940-970 см^{-1} в спектре моно- ди- и тетрасульфатного производного. В области 1000-1040 см^{-1} в ИК спектре трисульфатного комплекса найдена одна интенсивная полоса около 1038 см^{-1} ; в ИК спектре моно- ди- и тетрасульфатного комплекса Mo_2^{4+} эта полоса смещается до 1008, 1003 и 1000 см^{-1} соответственно.

Частота деформационного колебания групп COO смещается в низкочастотную область при переходе от тетра- μ -формиата димолибдена к смешанным сульфатоформиатам Mo_2^{4+} /табл.4/.

Особенностью смешанных комплексов Mo_2^{4+} является отсутствие четко выраженной склонности к присоединению аксиальных лигандов. Очевидно, в зависимости от состава экваториального окружения комплекса Mo_2^{4+} склонность к присоединению аксиальных лигандов может проявляться различно. Например, для тетра- μ -формиатного комплекса Mo_2^{4+} синтезировано около 25 аддуктов. Замена одного бидентатного экваториального формиатного лиганда в $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CN})_4$ на атомы хлора в $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CN})_3\text{Cl}_2$ вызывает изменение природы аксиального лиганда, в качестве которого выступает группа сложного состава - $\text{M}_2[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CN})_3\text{Cl}_2][2\text{Ce}(\text{H}^+)2\text{H}_2\text{O}]$. Заменить аксиальную группу органическими основаниями не удалось. По-видимому, появление во внутренней сфере атома хлора уменьшает положительный заряд на атоме молибдена, и аксиальный заместитель, имеющий некоторый отрицательный заряд, отодвигается на большое расстояние.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза различных биядерных карбоксилатных комплексов молибдена с однородным и смешанным лигандным окружением. Охарактеризована реакционная способность тетра- μ -карбоксидатов Mo_2^{4+} по отношению к донорным основаниям. Методами химического и рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и лазерных КР спектров установлено, что полученные соединения относятся к группе димерных кластеров молибдена II с четверной связью металл-металл. В ходе исследования синтезировано 60 биядерных комплексов молибдена, из них 41 получен впервые.

2. Предложены методы синтеза тетра- μ -формиата димолибдена. Получен комплекс $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CN})_4\text{H}_2\text{O}$, построенный из димеров, содержащих четверную связь $\text{Mo}-\text{Mo}$ /2,100 Å/ и с расстоянием

$\text{Mo}-\text{O}_{\text{акс}}$, равным 2,58 Å. Димеры образуют полимерные цепочки $[\text{Mo}-\text{O}_{\text{акс}}]_{2,71}$ Å/ за счет связей с атомами кислорода разных форматных групп соседних димеров. В ИК и КР спектрах тетра- μ -формата димолибдена, в отличие от других карбоксилатов Mo_2^{4+} , частоты валентных колебаний связей $\text{Mo}-\text{O}$ повышены; разность частот антисимметричного и симметричного валентных колебаний связей $\text{Mo}-\text{O}$ больше $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, чем у других карбоксилатов $\sim 50 \text{ см}^{-1}$.

Частоты при 409 см^{-1} предположительно отнесены к преимущественно валентному колебанию связей $\text{Mo}-\text{Mo}$, а частоты при $354, 372 \text{ см}^{-1}$ - к симметричному валентному колебанию связей $\text{Mo}-\text{O}$.

3. На основе структурных данных и данных по электронным свойствам тетра- μ -форматного комплекса димолибдена сделан вывод об активности комплекса по отношению к донорным основаниям, подтвержденный экспериментально синтезом 25 производных. Спектроскопически установлен характер координации аксиальных лигандов - как через атом азота, так и через атом кислорода.

4. Впервые проведено систематическое спектральное /ИК, КР/ исследование тетра- μ -карбоксилатов димолибдена с различными аксиальными лигандами. Показано, что при увеличении прочности связей $\text{Mo}-\text{L}_{\text{акс}}$ самая интенсивная линия в лазерных спектрах КР, не имеющая аналога в ИК спектре и отнесенная к преимущественно валентному колебанию связей $\text{Mo}-\text{Mo}$, смещается в длинноволновую область, а частота $\nu(\text{MoO})$ - в высокочастотную область. Такой характер изменения $\nu(\text{MoMo})$ и $\nu(\text{MoO})$ объясняется, очевидно, ослаблением связей $\text{Mo}-\text{Mo}$ и повышением степени ковалентности связей $\text{Mo}-\text{O}$ в ряду полученных комплексов. Природа заместителей влияет не только на частоты $\nu(\text{MoMo})$ и $\nu(\text{MoO})$, но и на состояние бидентатных форматных лигандов.

Установлено, что в амидных аддуктах типа $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}_n)_4\text{L}_2$, где $\text{L} = \text{ФА}, \text{ДМФА}, \text{ДЭФА}, \text{ДМАА}, \text{ДЭРА}$ при удлинении алкильного радикала со стороны атомов азота длинноволновое смещение частот $\langle \text{амид I} \rangle$ увеличивается.

5. Синтезированы неизвестные ранее тетра- μ -карбоксилатные комплексы $\text{Mo}/\text{II}/$ с мандальной кислотой /D-, L- и рацемической формой/ и фенилуксусной кислотой. Охарактеризованы их физико-химические свойства. По данным электронной и ИК-спектроскопии установлено отсутствие координации гидроксо-группы мандалятного

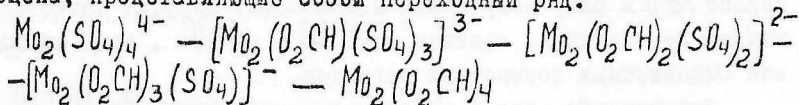
лиганда в тетра- μ -мандалате димолибдена. Показано, что тетра- μ -мандалат Mo_2^{4+} не склонен к присоединению аксиальных лигандов, в то время как $Mo_2(O_2CCH_2C_6H_5)_4$ взаимодействует с органическими основаниями, причем присоединение аксиальных заместителей, в отличие от тетра- μ -формиатных комплексов, не вызывает изменений в спектре лигандов экваториального окружения, а связи $Mo-L_{акс.}$ - слабее, чем у соответствующих тетра- μ -формиатных производных Mo_2^{4+} .

6. Методом кругового дихроизма впервые изучена винчальная оптическая активность биядерного тетра- μ -карбоксилата димолибдена со связью металл-металл, наведенная в электронных переходах симметричного Mo_2O_8 -хромофора под влиянием асимметрического центра зеркально-изомерных мандалатных лигандов. Полученные данные использованы для отнесений частот в спектре.

7. Разработана методика аналитического определения биядерного фрагмента Mo_2^{4+} . Метод позволяет проводить количественный анализ молибдена и ацидолигандов исходного комплекса из одной навески.

8. Разработаны общие основы синтеза смешанных по составу лигандного окружения комплексов Mo_2^{4+} . Впервые выделены соединения с комплексными анионами $Mo_2(O_2CH)_3Ce_2^-$. Для аммонийной и рубидиевой солей проведено рентгеноструктурное исследование, показавшее наличие в комплексах биядерного фрагмента Mo_2^{4+} с четверной связью металл-металл /расстояния $Mo-Mo$ для MNH_4^+ и Rb^+ солей составляют 2,099/3/ и 2,103/3/ Å соответственно/.

9. Синтезированы сульфатоформиатные биядерные комплексы молибдена, представляющие собой переходный ряд:



Различными методами /рентгенофазовый анализ, ИК спектроскопия, спектры КР и т.д./ охарактеризованы свойства выделенных соединений. Показана принадлежность их к классу димерных кластеров со связью $Mo-Mo$ повышенной кратности. В этом ряду комплексов наблюдается закономерное изменение растворимости и увеличение склонности к гидролизу от $[Mo_2(O_2CH)_3(SO_4)]^{-}$ до $[Mo_2(O_2CH)(SO_4)_3]^{3-}$, что подтверждено измерением pH и электропроводности водных растворов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах.

1. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б., Котельникова А.С., Ахмедов Э.Л. Синтез и предварительные данные о структуре $Mo_2(O_2SCH)_4H_2O$. - Ж. неорган.химии, 1979, т.24, №12, с.3383-3384.
2. Ахмедов Э.Л., Котельникова А.С., Евстафьева О.Н. Тетраминцилат димолибдена - $Mo_2(O_2CSH(OH)C_6H_5)_4$. - Ж. неорган.химии, 1980, т.25, № 12, с.3305-3308.
3. Ахмедов Э.Л., Котельникова А.С., Евстафьева О.Н. Синтез смешанных хлоро- и сульфатоформатных комплексов Mo_2^{4+} . - Коорд. химия, 1981, т.7, № 8, с.1193-1202.
4. Козьмин П.А., Ларина Т.Б., Суражская М.Д., Котельникова А.С., Ахмедов Э.Л. Монохлоротриформатные комплексы молибдена с четверной связью металл-металл. - Коорд.химия, 1980, т.6, № 11, с.1766.
5. Ахмедов Э.Л., Котельникова А.С., Евстафьева О.Н. Форматные соединения Mo_2^{4+} с различными аксиальными заместителями. - Коорд.химия, 1981, т.7, № 4, с.368-374.
6. Ахмедов Э.Л., Котельникова А.С., Смирнов А.Н. Синтез смешанных хлоро- и сульфатоформатных комплексов Mo_2^{4+} . - Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 3, с.496-498.
7. Ахмедов Э.Л., Котельникова А.С., Смирнов А.Н., Курбанов Т.Х., Цивадзе А.Ю. Физико-химическое исследование биядерных комплексов $Mo/II/$. - Тез. докл. XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Баку, 1981, выпуск I , с.384.
8. Голованева И.Ф., Ахмедов Э.Л., Котельникова А.С., Щелокс Р.Н. Исследование методом кругового дихроизма вицинальной оптической активности биядерного карбоксилата молибдена $II/$ с кратной связью металл-металл. - Тез. докл. VII Всесоюзного совещания по физическим и математическим методам в координационной химии. Кишинев, 1980, с.62.
9. Козьмин П.А., Ларина Т.Б., Суражская М.Д., Котельникова А.С., Ахмедов Э.Л. Синтез и структура кристаллов соединения состава $(NH_4)_2 MoO_5 \cdot H_2O$. - Коорд. химия, 1979, т.5, № 9, с.1343-1345.

- Ю. Ахмедов Э.Л., Котельникова А.С., Евстафьева О.Н. Синтез и исследование бинадерных соединений молибдена /II/. - Тез. докл. IУ Всесоюзного совещания по химии и технологии молибдена и вольфрама. Ташкент, 1980, с.59.
- II. Ахмедов Э.Л., Котельникова А.С., Курбанов Т.Х., Лебедев В.Г., Османов Н.С., Штеменко А.В., Мисаилова Т.В., Виноградова Р.А. Способ получения димерного кластерного тетракарбонилата молибдена. Авторское свидетельство, № 883050, - Бюллетень, 1981, № 48.

Э. Ахмедов