

ОУИ
6x

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

На правах рукописи

УДК 548.736

КОЗЬМИН Петр Алексеевич

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА И ЛИГАНДОВ И СТРОЕНИЕ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СВЯЗЬЮ МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ

(02.00.04 - физическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1982

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

Официальные оппоненты: член-корреспондент АН СССР
Порай-Кошиц М.А.
доктор химических наук, профессор
Зеленцов В.В.
доктор химических наук, профессор
Асланов Л.А.

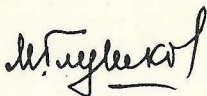
Ведущее предприятие: Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Защита состоится "___" _____ 198 г. в II часов на заседании Специализированного Совета Д. 002.37.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР по адресу: 117071 Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан "___" _____ 198 г.

Ученый секретарь Специализированного Совета
кандидат химических наук



М.А. Глушкова

Актуальность темы. Изучение взаимного влияния лигандов в координационных соединениях является одним из основных направлений современной неорганической химии и имеет большое значение для выяснения природы химической связи. Кроме того, многие химические и физические свойства координационных соединений, в том числе реакционная способность, зависят от пространственного расположения лигандов вокруг центрального атома в комплексах. Выявление закономерностей взаимного влияния лигандов необходимо для прогнозирования свойств и проведения направленного синтеза новых соединений с целью их применения в народном хозяйстве.

Среди координационных соединений большой интерес представляют соединения, в которых осуществляются непосредственные связи между атомами переходных элементов разной кратности и длины. Систематическое изучение этих соединений началось после того, как в 1961 году нами была найдена сильно укороченная связь металл-металл длиной $2,22 \text{ \AA}$ в соединении $(PuH)_2 Re_2 Cl_8$. Результаты исследования атомного строения октахлородидрената диниридия явились стимулом для многочисленных синтетических работ, а также структурных и спектральных исследований координационных соединений переходных элементов со связями между атомами металла как в СССР, так и за рубежом. Такие соединения получили название кластеров. По мере накопления экспериментальных данных становилось очевидным, что соединения, в которых имеется укороченная кратная связь металл-металл, не представляют собой исключения, а являются представителями сравнительно большого класса соединений. В настоящее время связи металл-металл в координационных соединениях известны практически для всех переходных элементов. Наиболее прочная четверная связь металл-металл найдена более чем в ста двадцати соединениях рения, технеция, молибдена,

вольфрама и хрома с изученной структурой кристаллов.

Большой интерес к изучению этого класса соединений определяется в основном двумя причинами.

Во-первых, всестороннее исследование соединений со связью металл-металл дает возможность более полного понимания природы химической связи, поскольку атомы переходных элементов способны образовывать в координационных соединениях связи металл-лиганд и металл-металл разной кратности благодаря участию в них d -электронов. Особый интерес представляет не известная в других классах соединений четверная связь металл-металл ($\sigma + 2\pi + \delta$). В настоящее время химические и физические свойства, а также атомное и электронное строение соединений с четверной связью металл-металл интенсивно изучаются с помощью теоретических и экспериментальных методов исследования.

Во-вторых, интерес к изучению соединений со связями металл-металл вызван возможностью практического применения этих соединений в качестве исходных веществ для получения металлических покрытий, катализаторов, биологически активных веществ.

В ИОНХ АН СССР около 20 лет проводятся систематические исследования атомного строения соединений с четверной связью рений-рений, а последние 5 лет - соединений с четверной связью технеций-технеций и молибден-молибден. Все соединения рения и молибдена синтезированы в ИОНХ АН СССР А.С. Котельниковой с сотрудниками, соединения технеция - в ИФХ АН СССР А.Ф. Кузиной с сотрудниками.

Цель работы. Интенсивный рост числа работ по синтезу и исследованию координационных соединений переходных элементов со связями металл-металл, с одной стороны, и специфика их атомного

строения, с другой стороны, обусловили постановку новой проблемы взаимного влияния центрального атома и лигандов. Наличие в комплексе нескольких центральных атомов, непосредственно связанных друг с другом, неизбежно приводит к возникновению влияния каждого из этих атомов на лиганды, образующие связи с остальными центральными атомами и, наоборот, к влиянию лигандов на центральные атомы. Взаимное влияние центрального атома и лигандов является важнейшим фактором, определяющим строение комплексов с непосредственными связями между атомами переходных элементов.

Главная цель работы заключалась в изучении взаимного влияния центрального атома и лигандов в соединениях рения, технеция и молибдена со связями металл-металл. Были рассмотрены следующие аспекты атомного строения комплексов.

1. Специфические закономерности пространственного расположения атомов в комплексах со связями металл-металл, обусловленные влиянием центрального атома на лиганды.

2. Зависимость длины связи рений-рений от ее кратности.

3. Взаимное влияние центрального атома и аксиального лиганда в комплексах с четверной связью металл-металл.

4. Влияние природы лигандов (в частности, их донорных свойств) на возможность образования связей металл-металл, а также на длину связи металл-металл.

Кроме того, была поставлена задача исследовать зависимость между атомным строением и некоторыми свойствами летучих соединений с четверной связью рений-рений с целью установить наиболее простые и экономичные условия образования металлических покрытий.

Научная новизна работы. Впервые установлено свойство перекрестных элементов образовывать в координационных соединениях сильно укороченную связь металл-металл, впоследствии интерпретированную как четверная связь ($\sigma + 2\pi + \delta$).

Выявлены неизвестные ранее закономерности строения координационных соединений с кратными связями металл-металл:

1) Сильное ослабляющее действие четверной связи металл-металл на связь металл-аксиальный лиганд, которое является причиной ряда химических превращений (удаление и замена аксиальных лигандов, переход комплекса из цис- в транс-форму).

2) Влияние аксиальных лигандов на длину кратной связи металл-металл.

В ходе экспериментальных исследований найдены новые типы комплексов рения, технеция и молибдена: димеры с цис-конфигурацией экваториальных лигандов, димеры, связанные в цепочки атомами галогена, мономер $[ReF_8]^{2-}$ в виде квадратной антипризмы.

Впервые найден комплекс со сложной системой связей, включающей четыре четверные связи металл-металл (октамер $[Tc_8Br_{12}]$).

При установлении зависимости длины связи металл-металл от ее кратности обоснован и использован способ, в котором необходимо большое количество экспериментальных данных и допускаются отклонения от общей закономерности.

Совокупность выдвигаемых положений позволяет рассматривать изучение закономерностей строения исследованных соединений как новое научное направление в химии с формулировкой: кристаллохимия соединений с кратными связями металл-металл.

Практическая ценность работы. Исследование структуры и изу-

чение закономерностей атомного строения соединений рения с чет-
верной связью металл-металл имеет большое значение для практи-
ческого использования этих соединений, позволяет объяснить хи-
мические превращения, происходящие в ходе получения металличе-
ских покрытий, и дает возможность вести направленный синтез сое-
динений с целью установить экономичные условия нанесения покры-
тий.

Определение структуры кристаллов $[(H_2O)_2H][Tc_8Br_{12}]Br$
открывает перспективы для синтеза новых координационных соеди-
нений, характеризующихся объединением атомов переходных элемен-
тов в большие группы со связями металл-металл высокой кратнос-
ти.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 47 работ
в центральных научных изданиях (Доклады АН СССР, Журн. структ.
химии, Журн. неорганич. химии, Коорд. химия) и тезисах конфе-
ренций, получено 2 авторских свидетельства. Материалы диссериа-
ции докладывались на Международных конгрессах по кристаллогра-
фии (Рим 1963 г.; Нью-Йорк, 1969 г.), на Международной конфе-
ренции по кристаллохимии (Москва, 1973 г.), на совещании по
кристаллохимии (Кишинев, 1961 г.), на Всесоюзном совещании по
химии комплексных соединений (Ташкент, 1963 г.), на Всесоюзном
совещании по проблеме рения (Москва, 1973 г.), на совещании На-
учного совета по неорганической химии АН СССР и секции химии
радиоактивных элементов (Москва, 1972 г.), на семинаре по
кристаллохимии координационных и металлоорганических соединений
(Черноголовка, 1971 г.), на Всесоюзном совещании по неоргани-
ческой кристаллохимии и кристаллохимии координационных соедине-
ний (Тбилиси, 1980 г.), на Всесоюзном совещании по кластерам

(Шушенское, 1981 г.), на Всесоюзных семинарах по кластерным и полиядерным комплексам (Москва, 1977 и 1982 г.), на Секции кристаллохимии Научного Совета по химической кинетике и строению АН СССР (Москва, 1981 г.), а также на ежегодных конференциях ИОНХ АН СССР (1961-1982 г.).

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, экспериментальной части и теоретической и выводов.

1. Экспериментальная часть включает шесть глав. В главе I указаны методики рентгеноструктурного анализа, применявшиеся для расшифровки структуры кристаллов. В главе II дано краткое описание соединений рения с четверной связью металл-металл, в главе III - соединений технеция и молибдена с четверной связью металл-металл. В главе IV приведена структура кристаллов мономерных соединений рения, технеция и молибдена, а в главе V - соединений формально трехвалентной платины. В главе VI рассматривается неупорядоченное расположение структурных единиц в кристаллах 9-ти исследованных соединений с точки зрения вероятности заполнения точек правильных систем и оцениваются трудности при решении структуры, обусловленные статистическим расположением атомов и атомных групп.

2. Теоретическая часть состоит из шести глав. В главе I рассматриваются формы комплексов со связями рений-рений разной кратности, с четверными связями технеций-технеций и молибден-молибден, и обсуждается влияние кратности связи металл-металл и стерических факторов на конфигурацию атомных групп. Кроме того, в главе I дана классификация соединений Re , Tc и Mo с четверными связями металл-металл в зависимости от состава и строения димерных комплексов. Глава II посвящена анализу зависи-

мости длины связи рений-рений от ее кратности с учетом всех структурно изученных соединений рения. В главе III рассматривается влияние стерических факторов и аксиального лиганда на длину связи рений-рений, а также сильное ослабляющее действие четверной связи $Re-Re$ на связь рений- аксиальный лиганд. В главе IV обсуждается влияние степени окисления центрального атома и электроотрицательности лигандов на возможность образования связей металл-металл переходными элементами разных групп Периодической системы и приведены примеры изменения длины четверной связи рений-рений при изменении электроотрицательности лигандов. В главе V описана структура соединения $[(H_2O)_2N][Tc_8Br_{12}]Br$ и интерпретирована система связей в октамере $[Tc_8Br_{12}]$. В главе VI дано объяснение летучести соединений рения с транс-конфигурацией димерной группы на основе атомного строения и рассматривается зависимость температуры разложения соединений рения с цис-конфигурацией димера от длины связи атома рения с аксиальным лигандом.

Объекты исследования. Анализ закономерностей атомного строения комплексов со связью металл-металл проводился на основании экспериментальных данных, полученных при целенаправленном исследовании координационных соединений рения, технеция и молибдена, а также литературных данных. При выборе объектов исследования учитывались главным образом характеристики вещества, свидетельствующие о существовании связи металл-металл, в частности, степень окисления атома переходного элемента, условия синтеза, состав и магнитные свойства соединения. Кроме того, предпочтение отдавалось соединениям, в которых комплексы имели не встречавшиеся ранее соотношения лигандов. Для доказательства влияния

аксиального лиганда на длину четверной связи металл-металл были изучены четыре комплекса рения, отличающиеся только группами, в состав которых входили аксиальные атомы кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе применялся метод рентгеноструктурного анализа, который в настоящее время является наиболее мощным средством определения атомного строения вещества.

Экспериментальный материал для расшифровки структуры кристаллов в зависимости от времени исследования получался фотометодом или на автодифрактометрах "Хилгер-Уоттс" и "Синтекс P2₁". Поиски модели структуры проводились методом тяжелого атома. Решение структуры кристаллов $[(H_2O)_2 N][Tc_8 Br_{12}] Br$ найдено прямым методом, поскольку наличие в элементарной ячейке сравнительно большого числа независимых атомов с близкими порядковыми номерами сделало невозможным использование метода тяжелого атома.

В таблице I приведен список тридцати восьми изученных соединений рения, технеция, молибдена и платины (в том числе двадцати девяти соединений с четверной связью металл-металл) с указанием симметрии кристалла, числа формульных единиц, количества независимых ненулевых отражений и фактора недостоверности.

На каждом этапе исследования атомного строения соединений, представленных в настоящей работе, встретились определенные трудности (разложение вещества, искажение интенсивностей рефлексов в результате анизотропии поглощения, недостаточный объем экспериментальных данных), которые осложняли расшифровку структуры и ухудшали качество результатов исследования. С целью со-

Таблица I

Список исследованных соединений

(Пр. гр. - пространственная группа симметрии, Z - число формульных единиц в элементарной ячейке кристалла, N - количество независимых ненулевых отражений, R - фактор недостоверности)

Соединение	Пр. гр.	Z	N	R	Примечание
I	2	3	4	5	6

Комплексы рения с четверной связью металл-металл

I	$(C_5H_5NH)_2Re_2Cl_8$	<i>Cmmm</i>	2	154	0,15	фотометод
II	$\alpha - (C_5H_5NH)_2Re_2Br_8$	<i>J4/mmm</i>	2	267	0,142	фотометод, неупорядоченное расположение пиридиновых колец
III	$\beta - (C_5H_5NH)_2Re_2Br_8$	<i>Ccsm</i>	4	152	0,15	фотометод, неупорядоченное расположение пиридиновых колец
IV	$Re_2Cl_4(CH_3COO)_2(H_2O)_2$	<i>P2_1/b</i>	4	2540	0,115	фотометод
V	$(NH_4)_2Re_2Cl_6(HCOO)_2$	<i>B2/b</i>	4	1200	0,120	фотометод
VI	$Cs_4[Re_2Cl_8](H_2O)_2$	<i>P2_1/b</i>	4	2079	0,146	фотометод
VII	$Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[HCON(CH_3)_2]_2$	<i>P2_1/b</i>	4	3400	0,068	
VIII	$Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[OS(CH_3)_2]_2$	<i>Pnma</i>	4	1535	0,055	

I		2	3	4	5	6
Комплексы рения с четверной связью металл-металл						
IX	$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	$\text{Pn}a2_1$	4	1250	0,066	
X	$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{P}\bar{1}$	I	720	0,089	
XI	$\{[(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}]_2\text{H}\}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$	$\text{P}2_1/\bar{6}$	2	2130	0,057	
XII	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$	$\text{P}\bar{1}$	2	3151	0,074	
XIII	$(\text{NH}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{P}\bar{1}$	I	2028	0,042	
XIV	$\text{Re}_2\text{Cl}_3(\text{HCOO})_3$	$\text{P}2_1\text{c}n$	4	1176	0,035	
XV	$\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2$	$\text{P}2_1/n$	4	2003	0,036	
XVI	$\text{Re}_2\text{Br}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{P}\bar{1}$	I	1415	0,093	
XVII	$\text{Re}_2\text{Cl}_x\text{Br}_{4-x}(\text{CH}_3\text{COO})_2 [(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}]_2$	$\text{P}2_1/n$	4	1812	0,083	неупорядоченное расположение комплексов разного состава
XVIII	$(\text{NH}_4)_2\text{Re}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{P}\bar{1}$	I	1989	0,039	
XIX	$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{HCOO})_2 [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCHO}]_2$	$\text{P}2_1/\bar{6}$	4	1482	0,044	
XX	$\{[(\text{CH}_3)_2\text{NCCH}_3\text{O}]_2\text{H}\}_2\text{Re}_2\text{Br}_8$	$\text{P}\bar{1}$	I	1984	0,052	неупорядоченное расположение комплексов
XXI	$\text{Re}_2\text{Br}_4 [(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2$	$\text{P}\bar{1}$	2	2973	0,057	

Таблица I (продолжение)

I	2	3	4	5	6	
Комплексы технеция и молибдена с четверной связью металла-Метг-л						
XXII	$K_8(H_3O)[Tc_2Cl_6](H_2O)_3$	P 3, 21	3	450	0,158	фотометод
XXIII	$[Mo_2(HCOO)_4][Mo_2(HCOO)_4(H_2O)_2]$	P 1	2	1664	0,056	
XXIV	$(NH_4)_2[Mo_2Cl_2(HCOO)_3(Cl, H_2O)]$	J 4, 1/amd	8	439	0,056	неупорядоченное расположение ионов хлора и молекул воды
XXV	$Rb_2[Mo_2Cl_2(HCOO)_3](Cl, H_2O)$	J 4, 1/a	8	1199	0,080	неупорядоченное расположение ионов хлора и молекул воды
XXVI	$Tc_2(CH_3COO)_4Cl$	C 2/c	2	1286	0,043	локализованы все атомы водорода
XXVII	$Tc_2(CH_3COO)_4Br$	C 2/m	1	683	0,033	локализованы все атомы водорода
XXVIII	$KTc_2(CH_3COO)_4Cl_2$	P 4/n	2	2283	0,039	локализованы все атомы водорода
XXIX	$[(H_2O)_2H][Tc_8Br_{12}]Br$	P 2, 1/n	2	2032	0,061	прямой метод, в комплексе $[Tc_8Br_{12}]$ четыре четверные связи металл-металл

Таблица I (продолжение)

	I	2	3	4	5	6
	Мономерные комплексы рения, технеция, молибдена и платины					
XXX	K_2ReF_8	<i>Pma</i>	4	173	0,138	фотометод
XXXI	$(NH_4)_2[TcCl_6]$	<i>Fm3m</i>	4	-	-	фотометод, структура определена по дебаеграмме
XXXII	$H_2[TcCl_6] \cdot 9H_2O$	<i>P1</i>	1	1300	0,188	локализованы шесть из девяти молекул воды
XXXIII	$(C_4N_2H_{10})[MoS_4]$	<i>P2_1/v</i>	4	1480	0,112	фотометод
XXXIV	$(NH_4)_2[MoCl_5 \cdot H_2O]$	<i>Pcmm</i>	4	1378	0,043	
XXXV	$Cs_2[PtNH_3NO_2Br_4][PtNH_3NO_2Br_4]Br_{0,5}$	<i>Pnam</i>	4	608	0,174	фотометод, частично неупорядоченное расположение атомов брома
XXXVI	$[(n-C_4H_9)_4N]\{Pt[S_2C_2(C_6H_5)_2]_2\}$	<i>P1</i>	2	4143	0,056	
XXXVII	$[(C_2H_5)_4N]\{Pt[S_2C_2(C_6H_5)_2]_2\}$	<i>Pnab</i>	2	1331	0,056	неупорядоченное расположение комплексов
XXXVIII	$Pt[S_2C_2(C_6H_5)_2]_2$	<i>P2_1/c</i>	2	1101	0,082	

хранения разлагающихся кристаллов до конца эксперимента выбранные монокристаллы покрывались защитной пленкой из канадского бальзама или помещались в запаянные стеклянные капилляры.

Наиболее серьезные трудности при определении структуры возникали из-за неупорядоченного расположения структурных единиц. Из сорока объектов исследования девять (то есть $\sim 25\%$) представляли собой кристаллы с различного вида статистическим размещением атомов или атомных групп. В последней главе экспериментальной части диссертации подробно описаны особенности статистики в каждом из девяти изученных соединений и указаны нестандартные приемы, примененные для выяснения реального расположения атомов в кристаллах. Кроме того, обсуждены следствия неупорядоченного расположения структурных единиц (ухудшение фактора достоверности, увеличение коэффициентов тепловых колебаний, искажение длин связей и валентных углов) и делается вывод о возможности существования объектов, не отличимых по внешнему виду от монокристаллов, структура которых принципиально неразрешима в рамках современного метода рентгеноструктурного анализа.

Закономерности пространственного расположения атомов в комплексах со связями металл-металл

Проведенные в последние годы исследования атомного строения большого числа соединений с непосредственной связью между атомами переходных элементов свидетельствуют о богатой стереохимии этого класса соединений. Априори можно полагать, что по сравнению с мономерами при прочих равных условиях комплексы со связью металл-металл должны иметь более сложное и разнообразное строение из-за присутствия нескольких центральных атомов и наличия

связей металл-металлы разной кратности и длины. Кроме того, координационные многогранники центральных атомов должны быть искажены в результате влияния центрального атома на лиганды и присутствия мостиковых атомов или атомных групп.

С целью выявления специфики строения комплексов со связью металл-металл были рассмотрены соединения рения, выбранного в качестве модельного элемента, поскольку для рения изучено сравнительно большое число соединений, лигандами являются большинство неметаллов, известны все кратности связи рений-рений (от I до 4) и комплексы содержат разное число центральных атомов.

В таблице 2 приведены координационные числа и координационные многогранники атомов рения при разной кратности связи металл-металл. Прежде всего обращает на себя внимание богатая стереохимия комплексов рения: координационные числа меняются от 5 до 9, для каждого координационного числа имеется несколько вариантов сочетания центральных атомов и лигандов и полиэдры разной формы. Среди наиболее часто встречающихся многогранников можно отметить искаженную пентагональную бипирамиду, в которой одна или две вершины в экваториальной плоскости заняты атомами рения, искаженный октаэдр с атомом рения в одной из вершин и тетрагональную пирамиду, в которой атом рения занимает вершину на оси четвертого порядка.

Во-вторых, все координационные многогранники в большей или меньшей степени искажены, отсутствуют высокосимметричные формы, а в некоторых случаях полиэдру трудно приписать какую-либо определенную форму.

В-третьих, при увеличении кратности связи металл-металл уменьшаются координационные числа и повышается симметрия координационных многогранников рения. Очевидно, что при большой

Таблица 2

Координационные числа и координационные многогранники атомов рения в комплексах со связями металл-металл

Кратность связи М-М !	Координационное число	Координационный многогранник
I	9(6L + 3Re)	Искаженный трехшпичный октаэдр Искаженный октаэдр с тремя центрованными ребрами Девятивершинник неправильной формы
	9(8L + 1Re)	Искаженная антипризма с центрированной квадратной гранью
	8(6L + 2Re) (7L + 1Re)	Искаженная гексагональная бипирамида
	7(4L + 3Re) (5L + 2Re) (6L + 1Re)	Искаженная пентагональная бипирамида
	7(6L + 1Re)	Искаженный одношпичный октаэдр
	6(4L + 2Re) (5L + 1Re)	Искаженный октаэдр
I,5	8(6L + 2Re)	Искаженный октаэдр с двумя центрованными ребрами
2	7(5L + 2Re) (6L + 2Re)	Искаженная пентагональная бипирамида
	6(4L + 2Re)	Искаженный октаэдр
3	7(6L + 1Re)	Искаженный октаэдр с центрированным ребром
	6(5L + 1Re)	Искаженный октаэдр
	5(4L + 1Re)	Тетрагональная пирамида
4	6(5L + 1Re)	Искаженный октаэдр
	5(4L + 1Re)	Правильная или искаженная тетрагональная пирамида

кратности связи металл-металл у центрального атома остается меньше возможностей образования связей с лигандами. Кроме того, кратная связь металл-металл накладывает определенные условия на пространственное расположение лигандов. В частности, тройная связь $Re-Re$ допускает только поворот двух половин димера вокруг осевой линии связи. Четверная связь определяет наиболее жесткие требования к расположению атомов в комплексах, а именно, димеры должны иметь заслоненную конфигурацию.

Таким образом, анализ соединений рения показывает, что многообразие форм и искажения координационных многогранников атомов переходного элемента в комплексах со связями металл-металл, а также повышение симметрии полиэдров при увеличении кратности связи металл-металл являются результатом присутствия нескольких связанных между собой центральных атомов и влияния центрального атома на лиганды.

Зависимость между кратностью и длиной связи рений-рений в координационных соединениях

Выяснение зависимости "кратность-длина ковалентной связи атом-атом" является одной из сложных проблем кристаллохимии. Трудности возникают, в частности, из-за противоречия между понятием кратности связи только двух атомов и действительным распределением валентных электронов, которые могут участвовать в многоцентровых связях.

Хорошо известна зависимость длины связи атом-атом от ее кратности для неметаллов. Менее четкая корреляция наблюдается для связей переходный элемент-неметалл. Поиски зависимости "кратность-длина связи металл-металл" осложняется по крайней мере

двумя обстоятельствами. Во-первых, атомы переходных элементов способны образовывать большое число связей (в том числе кратных), используя свои d -электроны и орбитали, и в результате появляются факторы, изменяющие межатомные расстояния металл-металл. Во-вторых, энергия связей металл-металл (особенно одинарной и двойной) сравнительно мала и изменения длины этой связи под действием посторонних факторов могут быть весьма значительны. Кроме того, надо учитывать вероятные ошибки в интерпретации кратности связи и невозможность в некоторых комплексах распределения валентных электронов по двухцентровым связям.

Первые попытки найти корреляцию "кратность-длина связи металл-металл" предпринял Ф. Коттон. Однако он использовал небольшое число экспериментальных данных и несколько переходных элементов, хотя очевидно, что длины связей одной и той же кратности между атомами разных элементов могут сильно отличаться. С нашей точки зрения поиск зависимости длины связи металл-металл от ее кратности надо проводить для каждого элемента в отдельности, используя максимально большое количество экспериментальных данных с целью свести к минимуму искажающее корреляцию влияние отдельных отклонений от средней величины межатомных расстояний.

Кривая зависимости "кратность-длина связи рений-рений" (рис. I), приведенная в статье 1972 года, получена на основе изученных в то время 30 соединений.

Полученные с тех пор данные еще по 30 соединениям согласуются с этой кривой. Длина одинарной связи $Re-Re$ меняется в пределах от 2,73 до 3,23 Å, двойной - от 2,42 до 2,52 Å, тройной - от 2,26 до 2,36 Å, четверной - от 2,18 до 2,26 Å. Отклонения длин связей $Re-Re$ от средних значений объясняются влиянием лигандов на центральный атом.

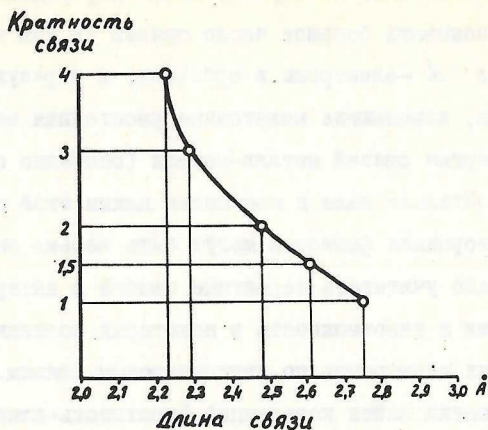


Рис. I. Кривая зависимости "кратность-длина связи $Re-Re$ "

Одним из факторов, изменяющих длину связи металл-металл, является стерическое отталкивание лигандов. Сравнение комплексов рения показывает, что четверная связь $Re-Re$ практически не зависит от стерических факторов, а одинарная и двойная связи $Re-Re$ под действием стерического отталкивания лигандов удлиняется на $0,03-0,05 \text{ \AA}$. Другие факторы, влияющие на длину связи металл-металл, описаны в последующих разделах.

Сходство и различия в атомном строении димерных комплексов рения, технеция и молибдена с четверной связью металл-металл

Сравнение димерных комплексов с четверной связью $Re-Re$, $Tc-Tc$ и $Mo-Mo$ позволяет обнаружить аналогию в их атомном

строении. Все димеры легко описать с помощью идеализированной формы (рис. 2), в которой обязательно присутствие двух атомов металла, восьми экваториальных лигандов X и возможно присутствие двух аксиальных лигандов L .

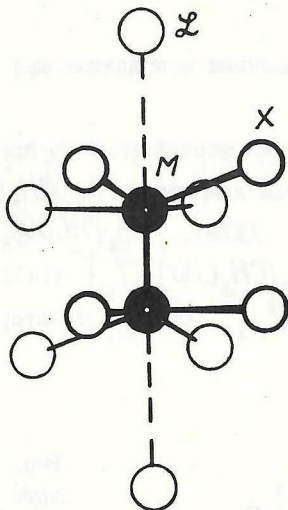


Рис. 2. Идеализированная форма димера $M_2X_8L_2$.

Характерной особенностью димеров с четверной связью металл-металл является заслоненная конфигурация, при которой экваториальные лиганды образуют тетрагональную или квадратную призму. Заслоненная конфигурация обусловлена природой четверной связи, а именно тем, что при такой форме димера осуществляется максимальное перекрывание в δ -связи металл-металл.

В зависимости от состава и строения все димерные комплексы рения, технеция и молибдена с четверной связью металл-металл мо-

гут быть условно разделены на шесть групп.

1) Димеры с одинаковыми монодентатными экваториальными лигандами. К их числу относятся $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (I*, VI, XI, XII, XIII), $[Re_2Br_8]^{2-}$ (II, III, XIX), $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ (XXII) и другие. Во всех комплексах отсутствуют аксиальные лиганды, кроме димера $[Re_2Cl_8(H_2O)_2]^{2-}$ (VI), где аксиальные положения занимают молекулы воды.

2) Два димера с разными монодентатными экваториальными лигандами.

3) Димеры с четырьмя мостиковыми группами типа "фонарик". К этой группе относятся комплексы $[Re_2(CH_3COO)_4Cl_2]$ (XV), $[Re_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ (XVIII), $[Mo_2(HCOO)_4]$, $[Mo_2(HCOO)_4(H_2O)_2]$ (XXIII), $[Tc_2(CH_3COO)_4Cl_2]^-$ (XXVIII). В нейтральном димере $[Re_2(CH_3COO)_4Cl_2]$ (рис. 3) экваториальными лигандами

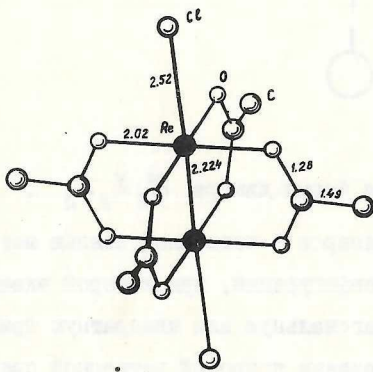
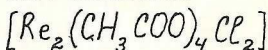


Рис. 3. Строение димерного комплекса



* Здесь и ниже римские цифры указывают на соединения, исследованные в данной работе и приведенные в таблице I.

являются атомы кислорода четырех мостиковых ацетатных групп, а два атома хлора занимают положение аксиальных лигандов. В анионе $[Re_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ (рис. 4) экваториальный фрагмент со-

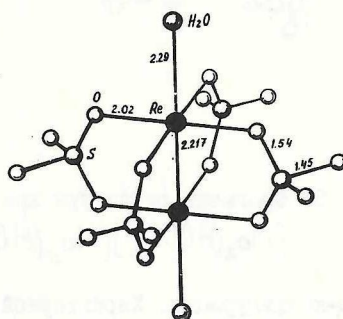


Рис. 4. Строение димерного аниона $[Re_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$.

ставляют два атома рения и четыре сульфатные группы. Молекулы воды смещены от продолжения линии связи $Re-Re$ ($\angle ReReO_{H_2O} = 174,5^\circ$). В кристаллах $[Mo_2(HCOO)_4][Mo_2(HCOO)_4 \cdot (H_2O)_2]$ присутствуют димеры двух типов (рис. 5). Один из них состоит из двух атомов молибдена, четырех мостиковых формиатных групп и двух аксиальных молекул воды. В другом димере собственные аксиальные лиганды отсутствуют, однако осуществляется слабое взаимодействие атомов молибдена с атомами кислорода ($2,71 \overset{O}{\text{Å}}$) из соседних комплексов. В результате образуются цепочки слабо связанных друг с другом чередующихся димеров разных типов.

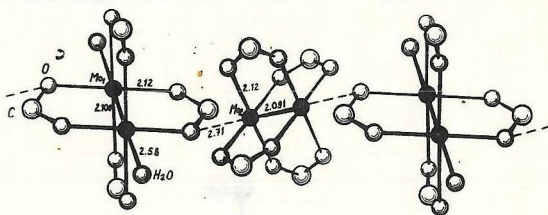


Рис. 5. Фрагмент структуры кристаллов
 $[Mo_2(HCOO)_4][Mo_2(HCOO)_4(H_2O)_2]$

4) Димеры цис-конфигурации. Характерной особенностью комплексов является цис-расположение двух мостиковых карбоксилатных групп. В соединении $Re_2Cl_4(CH_3COO)_4(H_2O)_2$ (IV) димеры (рис. 6) построены из двух атомов рения, двух ацетатных групп, четырех атомов хлора и двух аксиальных молекул воды, которые смещены в сторону атомов кислорода ($\angle ReReO$ 162°). Аналогичное строение имеют комплексы $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[(CH_3)_2NCHO]_2$ (V), $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[OS(CH_3)_2]_2$ (VI) и $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[OP(C_6H_5)_3]_2$ (VII) с разными аксиальными лигандами. Анион $[Re_2Cl_6(HCOO)_2]^{2-}$ (VIII) (рис. 7) состоит из двух атомов рения, двух мостиковых формиатных групп, четырех экваториальных и двух аксиальных атомов хлора. Особенностью строения нейтрального комплекса $Re_2Cl_4(HCOO)_2[(C_6H_5)_2NCHO]_2$ (IX) является неравноценность связей $Re-O_{акс}$ (2,32 и 2,45 Å). К димерам цис-конфигурации относится также комплекс

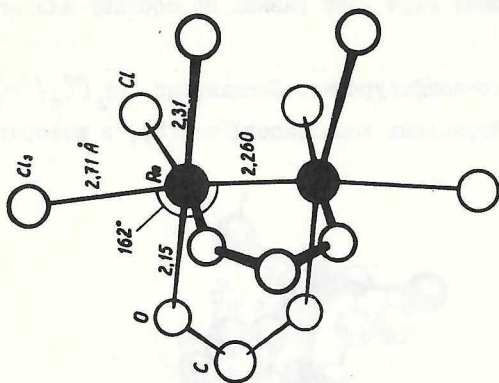


Рис. 7. Строение димерного аниона
 $[Re_2Cl_4(HCOO)_2Cl_2]^{2-}$

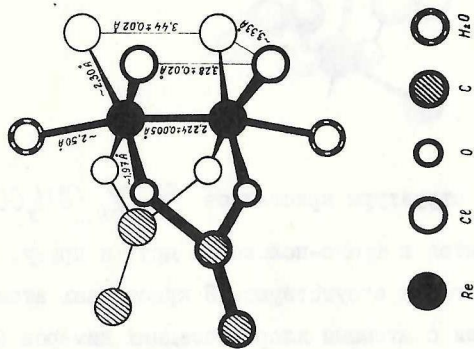


Рис. 6. Строение димерного комплекса
 $[Re_2Cl_4(CH_3COO)_4(H_2O)_2]$

$Re_2Cl_xBr_{4-x}(CH_3COO)_2[(CH_3)_2NCHO]_2$ (XVII) со смешанным составом экваториального фрагмента, причем доказано существование в кристаллах по крайней мере двух разных по составу или строению димеров.

5) Димеры транс-конфигурации. Соединение $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2$ (X) состоит из нейтральных комплексов (Рис. 8), в которых аце-

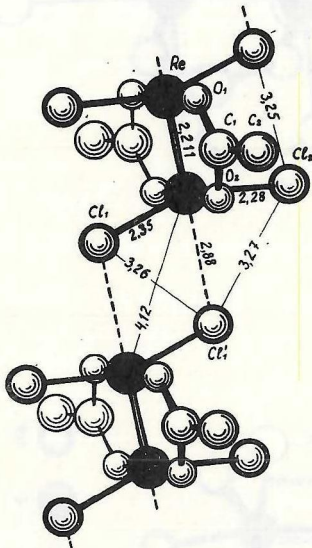


Рис. 8. Фрагмент структуры кристаллов $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2$.

татные группы находятся в транс-положении друг к другу, а собственные аксиальные лиганды отсутствуют. В кристаллах атомы рения образуют слабые связи с атомами хлора соседних димеров ($\sim 2,9 \text{ \AA}$). Аналогичный принцип строения кристаллов осуществляется в соединениях $Re_2Br_4(CH_3COO)_2$ (XVI) и $Re_2Br_4[(CH_3)_3CCOO]_2$ (XVI).

6) Димеры, образующие бесконечные цепочки. В кристаллах соединения $Re_2Cl_2(HCOO)_3Cl$ (XIV) два атома рения, три формиатные

группы и два атома хлора составляют экваториальный фрагмент, а третий атом хлора занимает аксиальное положение в двух соседних комплексах (рис. 9). Валентный угол $ReCl_{акс}Re$ практически равен 120° , и бесконечные цепочки имеют зигзагообразное строение.

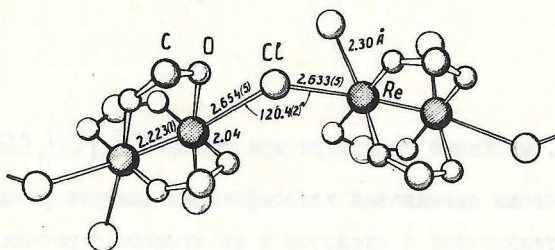


Рис. 9. Фрагмент структуры кристаллов $Re_2Cl_2(HCOO)_3Cl$.

Кристаллы соединения $Tc_2(CH_3COO)_4Cl$ (XXVI) состоят из зигзагообразных цепочек (рис. 10), в которых экваториальные части димеров типа "фонарик" связаны атомами хлора, причем валентный угол при мостиковом атоме хлора, так же как в соединении рения (XIV), равен 120° . В отличие от соединения $Tc_2(CH_3COO)_4Cl$ цепочки в кристаллах бромного производного $Tc_2(CH_3COO)_4Br$ (XXVII) имеют прямолинейное строение, что объясняется, по-видимому, разной гибридизацией атомов хлора и брома. Направленность связей в соединениях XXVI и XXVII является причиной редко наблюдаемого эффекта уменьшения объема, занимаемого формульной единицей, при замене атомов хлора большими по размеру атомами брома.

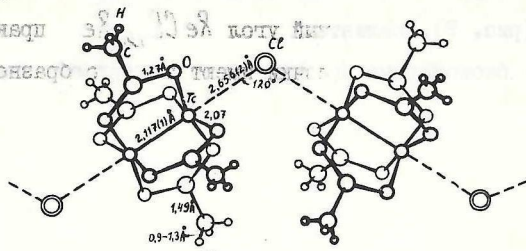


Рис. 10. Фрагмент структуры кристаллов $Tc_2(CH_3COO)_4Cl$.

Практически одинаковая классификация димеров рения и молибдена свидетельствует о сходстве в их атомном строении. В состав комплексов этих элементов входит большое число одинаковых лигандов (атомы галогена, молекулы воды, метильные, карбоксилатные, сульфатные и другие группы). Кроме того, имеется несколько пар одинаковых по составу и строению изоэлектронных димеров рения и молибдена.

С другой стороны, необходимо отметить некоторые различия в строении комплексов рения и молибдена, касающиеся главным образом изменений межатомных расстояний металл-лиганд. Прежде всего, длины связей молибден-экваториальный лиганд больше соответствующих расстояний рений-экваториальный лиганд, в то время как атомные радиусы этих переходных элементов отличаются незначительно, а ковалентные радиусы практически одинаковы. Максимальная разница наблюдается для связей металл-хлор (0,12 Å). Во-вторых, в соединениях с четверной связью металл-металл тенденция к обра-

зованию слабых взаимодействий металл-аксиальный лиганд (L) у рения заметно больше, чем у молибдена. Эта тенденция проявляется в том, что взаимодействие рений-аксиальный лиганд осуществляется в кристаллах более половины исследованных соединений, а в кристаллах соединений молибдена преобладают комплексы без аксиальных лигандов. Межатомные расстояния $Mo-L$ в среднем значительно больше, чем $Re-L$: диапазоны расстояний $Re-O_{акс}$ и $Re-Cl_{акс}$ составляют 2,18-2,66 и 2,49-2,60 Å, а $Mo-O_{акс}$ и $Mo-Cl_{акс}$ - 2,58-3,02 и 2,83-3,54 Å.

В настоящее время известно атомное строение восьми димерных соединениях технеция с кратной связью металл-металл (в том числе четырех, исследованных в настоящей работе). Для каждого димера технеция имеется близкий по составу и строению димер рения. Несмотря на большое сходство в атомном строении комплексов рения и технеция, между ними есть одно существенное различие. В димерах рения количество электронов соответствует четверной связи металл-металл. В димерах технеция (кроме двух) присутствует "лишний" электрон, наличие которого, возможно, приводит к изменению кратности связи технеций-технеций. Из сравнения комплексов $\{Tc_2[(CH_3)_3CCOO]_4Cl\}$ (Ф. Коттон) и $[Tc_2(CH_3COO)_4Cl_2]^-$ (XXVIII) видно, что в анионе с "лишним" электроном длина связи $Tc-Tc$ (2,126 Å) на ~0,07 Å меньше, а связей $Tc-O$ (2,07 Å) и $Tc-Cl$ (2,59 Å) на ~0,04 и 0,18 Å больше, чем в нейтральном димере (2,192, 2,03, 2,41 Å соответственно), где связь $Tc-Tc$ имеет кратность 4. Один из возможных вариантов интерпретации состоит в том, что "лишний" электрон находится на связывающей для связи металл-металл молекулярной орбитали и кратность связи $Tc-Tc$ увеличивается до 4,5.

Сравнительный анализ всех соединений с четверной связью металл-металл показывает, что при большом сходстве в атомном строении комплексов каждый переходный элемент проявляет свои индивидуальные свойства. Наиболее близки по строению димеры рения и молибдена. Димеры технеция имеют склонность к присоединению "лишнего" электрона. Комплексы вольфрама мало изучены, а димеры хрома отличаются от димеров других элементов значительно большим диапазоном длин связей металл-металл ($Mo-Mo$ 2,04-2,15, $Re-Re$ 2,18-2,26, $Tc-Tc$ 2,10-2,19, $Cr-Cr$ 1,83-2,54 Å).

Взаимное влияние центрального атома и аксиального лиганда в комплексах с четверной связью металл-металл

Очень важной особенностью строения комплексов с четверной связью металл-металл является сильное влияние центрального атома на взаимодействие атома металла с аксиальным лигандом. В настоящее время экспериментально установлено, что все без исключения связи металл-аксиальный лиганд в димерах рения, технеция, молибдена и хрома значительно слабее, чем аналогичные связи металл-экваториальный лиганд. Например, в первом исследованном комплексе цис-конфигурации $[Re_2Cl_4(CH_3COO)_2(H_2O)_2]$ (IV, рис. 6) длина связи рений-кислород молекулы воды на 0,5 Å больше, чем рений-кислород ацетатной группы, и вода удаляется при низкой температуре ($\sim 150^\circ$).

Влияние четверной связи металл-металл близко по своей природе к транс-влиянию кратной связи металл-лиганд в мономерных комплексах, однако действие четверной связи сильнее. Для сравнения действия кратных связей металл-металл и металл-лиганд целе-

сообразно провести анализ межатомных расстояний рений-хлор, поскольку хлор является одним из самых распространенных лигандов.

Максимальное удлинение связи $Re-Cl$ вследствие транс-влияния тройной связи $Re-N$, найденное в одном из мономерных комплексов, составляет $0,2 \overset{0}{\text{Å}}$ относительно типичной длины ковалентной связи ($2,36 \overset{0}{\text{Å}}$). В таблице 3 приведены межатомные расстояния $Re-Cl$ в соединениях со связями $Re-Re$. Наибольшее увеличение длины связи $Re-Cl$ с обменом электронов наблюдается в анионе $[Re_2 Cl_4 (HCOO)_2 Cl_2]^{2-}$ (у, рис. 7) и равно $0,35 \overset{0}{\text{Å}}$ по сравнению с нормальным значением. Дальнейшее увеличение расстояния между атомами рения и хлора соответствует электростатическому взаимодействию.

Четверная связь является причиной очень большого диапазона расстояний металл-лиганд (в частности, $Re-Cl$ $1,45 \overset{0}{\text{Å}}$), значительно большего, чем в комплексах другого типа. Можно полагать, что изменение расстояния $Re-Cl$ имеет непрерывный характер и нельзя провести четкую границу между ковалентной связью и электростатическим взаимодействием.

Ослабление связи металл-аксиальный лиганд определяет некоторые химические превращения димерных соединений (удаление и замена аксиальных лигандов, перестройка цис-димеров в транс-димеры).

Кроме прямого действия четверной связи металл-металл на связь металл-аксиальный лиганд, существует обратное действие аксиального лиганда L на четверную связь $M-M$, обнаруженное в 1972 году одновременно и независимо ш. Коттоном в двух димерах молибдена и нами в димерах рения. Эффект состоит в том, что при укорочении связи $M-L$ длина четверной связи $M-M$ увеличивается. Для доказательства существования этого эффекта было прове-

Таблица 3

Соединения	Re - Cl, Å
$Re_2Cl_2(C_3H_7COO)_3ReO_4$	2,22 (конц.)
$ReCl_4$	2,26 (конц.)
Соединения с 2-ой, 3-ой и 4-ой связями Re-Re	2,26-2,37 (конц.)
Соединения с 2-ой связью Re-Re	2,35-2,44 (мост.)
$Re_2Cl_5(C_4H_{10}S_2)_2$	2,49 (акс.)
$Re_2Cl_2(C_6H_5COO)_4$	2,49 (акс.)
Тримерные соединения с 2-ой связью Re-Re	2,52-2,66 (слабо связ.)
$Re_2Cl_3(HCOO)_3$	2,64 (акс.-мост.)
$(NH_4)_2Re_2Cl_6(HCOO)_2$	2,71 (Акс.)
$Re_2Cl_4(CH_3COO)_2$	2,88 (акс.-мост.)
$Re_2Cl_5(C_4H_{10}S_2)_2$	3,24 (акс.-мост.)
Соединения с 4-ой связью Re-Re	3,39-3,67 (акс.-мост.)

дено исследование структуры соединений $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2(H_2O)_2$ (IV, рис. 6), $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[(CH_3)_2NCHO]_2$ (V), $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[OS(CH_3)_2]_2$ (VI) и $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[OP(C_6H_5)_3]_2$ (VII), в которых нейтральные димеры цис-конфигурации отличаются только группами, в состав которых входят аксиальные атомы кислорода.

Из сопоставления длин связей $M-M$ и $M-L$ следует, что уменьшение расстояния $Re-O_{акс}$ в трех последних соединениях на $0,15 \text{ \AA}$ по сравнению с первым соединением сопровождается удлинением связи $Re-Re$ на $\sim 0,015 \text{ \AA}$.

Анализ строения кристаллов соединений с анионами $[Re_2Cl_8]^{2-}$, приведенных в табл. 4, показывает, что даже слабое электростатическое взаимодействие атомов рения с атомами хлора из соседних димеров на расстояниях, превышающих 3 \AA , вызывает увеличение длины четверной связи рений-рений в среднем на $0,015 \text{ \AA}$.

Таблица 4

Соединение		$Re-Re, \text{ \AA}$	$Re-Cl_{акс}, \text{ \AA}$
$(C_5H_5NH)_2 Re_2Cl_8$	(I)	2,22(2)	-
$[(n-C_4H_9)_4N]_2 Re_2Cl_8$		2,224(2)	-
$\{[(CH_3)_2NCHO]_2H\}_2 Re_2Cl_8$	(XI)	2,221(1)	-
$Cs_4[Re_2Cl_8][Re_2Cl_8(H_2O)_2]$	(VI)	2,237(2)	3,386(6)
$K_2 Re_2Cl_8(H_2O)_2$		2,241(7)	3,58(3)
$(NH_4)_2 Re_2Cl_8(H_2O)_2$	(V)	2,234(1)	3,674(5)
$[(CH_3)_2NH_2]_2 Re_2Cl_8$	(XII)	2,235(1)	3,456(8)
		2,234(1)	3,455(10)

Определяющим фактором изменения длины четверной связи $Re-Re$ в этих соединениях является размер катионов: при больших катионах (ионы пиридиния, тетрабутиламмония и димерные катионы $\{[(CH_3)_2NCHO]_2H\}^+$) димеры $[Re_2Cl_8]^{2-}$ имеют мало контактов друг с другом и отсутствует взаимодействие атомов рения с аксиальными атомами хлора.

В настоящее время влияние аксиальных лигандов на четверную связь металл-металл экспериментально доказано для соединений других переходных элементов. Максимальное удлинение связи рений-рений и молибден-молибден под действием аксиального лиганда составляет $0,03 \overset{\circ}{\text{A}}$.

Строение октамерного комплекса технеция с четырьмя четверными связями металл-металл

Во всех до сих пор изученных соединениях четверная связь металл-металл осуществлялась только в димерных комплексах, то есть не было известно соединения, где два атома переходного элемента с четверной связью между ними образовывали другие связи металл-металл.

В 1982 году мы исследовали структуру соединения $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}][\text{Tc}_8\text{Br}_{12}]\text{Br}$ (XXIX), синтезированного в ИФХ АН СССР С.В. Крочковым и А.Ф. Кузиной, со сложной системой связей металл-металл, включающей четыре четверные связи $\text{Tc}-\text{Tc}$.

Кристалл состоит из октамерных комплексов $[\text{Tc}_8\text{Br}_{12}]$ (рис. II), атомов брома и димерных катионов $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}]^+$. В комплексе восемь атомов технеция образуют прямую призму с основанием в виде ромба. Атомы технеция делятся на два типа: к первому типу относятся атомы Tc на концах коротких диагоналей ромбов, ко второму — на концах длинных диагоналей. Восемь мостиковых атомов брома связывают атомы технеция разных типов. Четыре концевые атома брома связаны с атомами технеция второго типа.

Атомы технеция попарно образуют четыре четверные связи металл-металл длиной $2,155 \overset{\circ}{\text{A}}$. Кроме того, в каждой половине октамера осуществляются более слабые связи $\text{Tc}-\text{Tc}$: одна связь

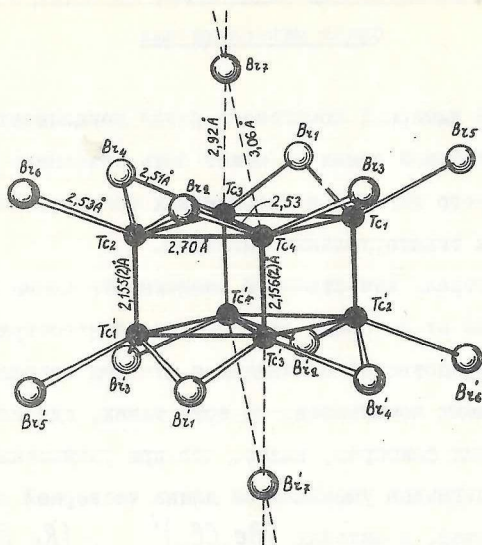


Рис. II. Строение октамерного комплекса $[Tc_8Br_{12}]$.
 длиной $2,53 \text{ \AA}$ по короткой диагонали ромба и формально четыре
 связи средней длиной $2,70 \text{ \AA}$ по сторонам ромба. Тринадцатый атом
 брома взаимодействует с двумя парами атомов технеция из двух
 соседних комплексов, являясь своеобразным аксиальным лигандом.

Октамерный комплекс можно представить состоящим из фрагмен-
 тов, представляющих собой остатки от димеров $[Tc_2Br_8]^{2-}$.

Исследование соединения $[(H_2O)_2H][Tc_8Br_{12}]Br$ имеет боль-
 шое значение для положительного прогноза относительно возмож-
 ности получения сложных по составу и строению комплексов с боль-
 шим числом связей металл-металл высокой кратности, а в перспек-
 тиве - полимерных образований.

Сравнение димерных комплексов рения показывает, что изменение длины четверной связи не может быть объяснено только влиянием аксиального лиганда и стерических факторов, а зависит также от природы экваториальных лигандов.

Мы рассмотрели качественную зависимость длины четверной связи рений-рений от донорных свойств или электроотрицательности атомов, непосредственно связанных с атомами металла. Из сравнения сопоставимых комплексов, то есть таких, где исключено влияние посторонних факторов, видно, что при уменьшении электроотрицательности лигандов уменьшается длина четверной связи рений-рений. Например, в анионах $[Re_2Cl_8]^{2-}$, $[Re_2Br_8]^{2-}$ и $[Re_2(CH_3)_8]^{2-}$ уменьшение электроотрицательности лигандов в ряду Cl , Br , CH_3 сопровождается укорочением связи $Re-Re$ (2,230, 2,218, 2,178 Å соответственно). В нейтральных комплексах $[Re_2Cl_4(CH_3COO)_2(H_2O)_2]$ и $[Re_2Cl_4(Ph_3CN_2)_2THF]$ замена атомов кислорода менее электроотрицательными атомами азота приводит к уменьшению длины связи $Re-Re$ на 0,015 Å. Зависимость длины четверной связи металл-металл от электроотрицательности лигандов можно объяснить следующим образом. При уменьшении суммарной электроотрицательности лигандов понижается положительный заряд атомов металла, уменьшается кулоновское отталкивание между ними и, как следствие, уменьшается межатомное расстояние металл-металл. К такому же выводу независимо пришли авторы статьи, опубликованной в 1980 году^{*}, сравнив две группы

^{*} Berry M., Garner C.D., Hillier J.H., Macdowell A.A.,
Walton J.B.

димеров молибдена и хрома.

На основе общих представлений о влиянии заряда центрального атома на связь металл-металл и анализа экспериментальных данных можно сделать предположительный вывод о том, что образование связей металл-металл тем вероятнее, чем ближе к нулю заряд атома металла, и наиболее благоприятные возможности для синтеза координационных соединений со связями металл-металл высокой кратности имеют переходные элементы VI и VII групп Периодической системы. С другой стороны, число сопоставимых комплексов в настоящее время невелико, и предположение о влиянии заряда центрального атома на связь металл-металл нуждается в дальнейшем экспериментальном подтверждении.

Зависимость некоторых свойств летучих димерных соединений рения с четверной связью металл-металл от атомного строения комплексов

Одним из результатов изучения соединений рения с четверной связью металл-металл является новый способ нанесения металлических покрытий, разработанный в лаборатории неводных растворителей ИОНХ АН СССР А.С. Котельниковой с сотрудниками. Этот способ по сравнению с ранее известными имеет ряд преимуществ (большой выход металла, меньшие температура и время нанесения покрытия, отсутствие токсичных и агрессивных реагентов) и позволяет получать рениевые покрытия на подложки и изделия разных форм из стекла, фарфора, слюды, кварца, меди, молибдена, стали, латуни и других металлических и неметаллических материалов.

Процесс получения рениевых покрытий заключается в следующем: при нагревании некоторых соединений с четверной связью рений-ре-

ний выделяются летучие вещества, осаждающиеся на холодной поверхности в виде кристаллов. Соприкасаясь с поверхностью детали, нагретой до $\sim 300^{\circ}$, летучие соединения разрушаются, а рений выделяется в виде металлического зеркала.

Способы получения летучих соединений с четверной связью рений-рений и нанесения рениевых покрытий зарегистрированы в качестве изобретений:

1. "Способ получения летучих соединений рения", № 581711 с приоритетом от 6 января 1976 г.

2. "Способ нанесения рениевых покрытий", № 623405 с приоритетом от 6 января 1976 г.

Исследование структуры кристаллов исходных и летучих соединений рения, которые получают в процессе нанесения металлических покрытий, помогло выяснить в общих чертах механизм образования покрытия. Вначале при нагревании соединений с цис-конфигурацией комплекса, например $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2(H_2O)_2$ (IV, рис. 6), $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[(CH_3)_2NCHO]_2$ (V), $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[OS(CH_3)_2]_2$ (VI), происходит удаление аксиального лиганда. Затем комплекс переходит из цис-формы в транс-форму $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2$ (VII, рис. 8), возгоняется, а при дальнейшем нагревании разрушается с выделением металлического рения.

В таблице 5 приведены температура термораспада и расстояние между атомом рения и аксиальным атомом кислорода четырех соединений с цис-конфигурацией комплексов. Низкая начальная температура отрыва аксиального лиганда в первом соединении согласуется с более слабой связью $Re-O_{акс}$.

Сравнительный анализ строения димерных комплексов рения с четверной связью металл-металл позволил найти три условия, вы-

полнение которых, по-видимому, необходимо при получении летучих соединений.

1) Комплекс должен быть нейтральным.

2) Комплекс должен иметь высокую симметрию, в частности, центр симметрии.

3) В кристаллах должна отсутствовать прочная связь центральный атом-аксиальный лиганд.

Таблица 5

Соединение (комплекс)	Температура термораспада град. С	Длина связи Re-O _{акс} , А
$Re_2Cl_4(CH_3COO)_2(H_2O)_2$ (IV)	130-190	2,50(2)
$Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[OS(CH_3)_2]_2$ (VШ)	170-190	2,35(1)
$Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[(CH_3)_2NCHO]_2$ (VI)	200-250	2,36(2)
$Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[OP(C_6H_5)_3]_2$ (IX)	320-340	2,36(2)

Эти условия соблюдаются в соединениях с транс-конфигурацией комплексов. Атомы галогена, находящиеся в транс-положении друг к другу, препятствуют подходу аксиального лиганда к атому металла значительно сильнее, чем при цис-расположении. Это подтверждается расчетом межатомных расстояний, который показывает, что в результате действия стерических факторов минимальное расстояние рений-аксиальный лиганд в комплексе с цис-конфигурацией должно быть на 12% больше, чем в комплексе транс-конфигурации того же состава.

Как видно из табл. 6, температура сублимации соединения понижается при замене атомов хлора атомами брома. Сравнение межатомных расстояний и валентных углов первых двух соединений

Таблица 6

Расстояние между атомами рения и аксиально-мостиковыми атомами галогена и температура сублимации соединений с транс-конфигурацией комплексов

Соединение (комплекс)	$Re-Hal$ O акс.-мост A	Температура сублимации, град.
$Re_2Ce_4(CH_3COO)_2$ (X)	2,88	245-250
$Re_2Br_4(CH_3COO)_2$ (XVI)	3,09	210-215
$Re_2Ce_4[(CH_3)_3CCOO]_2$	2,90	210-220
$Re_2Br_4[(CH_3)_3CCOO]_2$ (XXI)	3,05	180-190

(рис. 12, данные для хлорного производного заключены в скобки) показывает, что димерные комплексы $[Re_2Ce_4(CH_3COO)_2]$ (X) искажены больше, чем комплексы $[Re_2Br_4(CH_3COO)_2]$ (XVI) в результате более сильного взаимодействия атомов рения с аксиально-мостиковыми атомами хлора. Понижение температуры сублимации бромного производного объясняется, вероятно, ослаблением связей между соседними комплексами. Уменьшение температуры сублимации пивалатных производных по сравнению с ацетатными производными объясняется, по-видимому, более слабыми межмолекулярными взаимодействиями в кристаллах, о чем свидетельствует значительное увеличение амплитуды тепловых колебаний атомов углерода метильных групп.

Таким образом, некоторые важные свойства исходных при получении рениевых покрытий веществ (летучесть соединений, температура сублимации) зависят от слабых взаимодействий между центральным атомом и аксиальным лигандом, которые в свою очередь

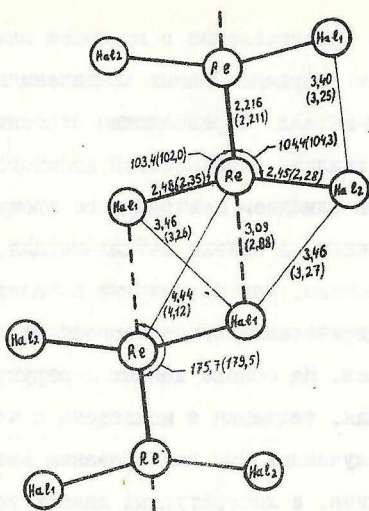


Рис. 12. Схема расположения атомов Re и Hal в кристаллах соединений $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2$ и $Re_2Br_4(CH_3COO)_2$.

являются следствием сильного действия четверной связи металл-металл, то есть проявляется причинно-следственная цепь: природа связи \longrightarrow структура \longrightarrow свойства соединений.

ВЫВОДЫ

1. Обосновано представление о взаимном влиянии центрального атома и лигандов в координационных соединениях с непосредственной связью металл-металл, определяющем строение комплексов.

В результате анализа особенностей атомного строения, обусловленных взаимным влиянием центрального атома и лигандов, показано, что комплексы со связью металл-металл, имеющие в целом более сложное строение, чем мономерные комплексы, должны характеризоваться специфическими закономерностями пространственного расположения атомов. На основе данных о структуре двадцати восьми соединений рения, технеция и молибдена с четверной связью металл-металл, полученных при исследовании методом рентгеноструктурного анализа, и литературных данных установлено, что разнообразные по форме координационные многогранники атомов переходных элементов обладают низкой симметрией из-за присутствия связей металл-металл разной кратности и длины, различия размеров атомов, окружающих центральный атом, и наличия мостиковых атомов или атомных групп. Установлено также, что при увеличении кратности связи металл-металл уменьшаются координационные числа и повышается симметрия координационных полиэдров центральных атомов.

2. Впервые экспериментально установлено свойство переходных элементов образовывать в координационных соединениях кратную связь металл-металл, впоследствии интерпретированную как четверная связь $(\sigma + 2\pi + \delta)$, типа $Re-Re$ в димерном комплексе $[Re_2Cl_8]^{2-}$, который характеризуется: а) сильно укороченной длиной связи рений-рений (на 19% меньше межатомного расстояния в металле), б) отсутствием мостиковых атомов, в) заслоненной

конфигурацией лигандов (прямая призма, а не антипризма).

Существование димеров с четверной связью металл-металл в твердой, жидкой и газообразной фазах, а также замена лигандов без изменения формы и электронного строения комплексов свидетельствует о высокой прочности этой связи.

3. Установлена зависимость длины связи рений-рений от ее кратности (длина одинарной связи $\overset{\circ}{\text{Re}}-\overset{\circ}{\text{Re}}$ меняется в пределах от 2,73 до 3,23 Å, двойной - от 2,42 до 2,52 Å, тройной - от 2,26 до 2,36 Å, четверной - от 2,18 до 2,26 Å). Отклонения длин связей $\overset{\circ}{\text{Re}}-\overset{\circ}{\text{Re}}$ от средних значений объясняются влиянием лигандов на центральный атом.

4. Выявлены неизвестные ранее закономерности атомного строения координационных соединений с кратной связью металл-металл, обусловленные взаимным влиянием центрального атома и лигандов в комплексах.

Экспериментально найдено (на примере комплекса $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{HCOO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ цис-конфигурации) сильное действие четверной связи металл-металл на связь металл-аксиальный лиганд (L), которое состоит в том, что во всех димерных комплексах с аксиальными лигандами связь $M-L$ значительно длиннее аналогичной связи металл-экваториальный лиганд. Ослабление связи центрального атома с аксиальным лигандом является причиной ряда химических превращений (удаление и замена аксиальных лигандов, переход комплекса из цис- в транс-форму с образованием летучих соединений).

5. Впервые установлено влияние аксиальных лигандов на длину кратной связи металл-металл, которое заключается в том, что в димерных комплексах присутствие аксиальных лигандов приводит к

увеличению длины четверной связи $M-M$. Для доказательства существования этой закономерности проведено исследование структуры кристаллов соединений вида $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2L_2$ ($L = H_2O$, $OS(CH_3)_2$, $(CH_3)_2NCHO$, $OP(C_6H_5)_3$) и показано, что при упрочнении связи рений-аксиальный атом кислорода длина четверной связи $Re-Re$ увеличивается.

Показано, что длина четверной связи рений-рений не зависит от стерических факторов, а длина одинарной и двойной связи $Re-Re$ увеличивается под действием стерического отталкивания лигандов.

6. Дана классификация соединений рения, технеция и молибдена с четверной связью металл-металл. Показано, что все комплексы этих элементов в зависимости от состава и симметрии делятся на шесть групп: а) димеры с одинаковыми монодентатными экваториальными лигандами, симметрия D_{4h} , б) димеры с разными монодентатными экваториальными лигандами, симметрия S_4 или C_{2h} в) димеры с четырьмя бидентатно-мостиковыми группами, симметрия D_{4h} или S_4 , г) димеры с цис-конфигурацией экваториальных лигандов, симметрия C_{2v} или C_s , д) димеры с транс-конфигурацией экваториальных лигандов, симметрия D_{2h} , C_{2h} или C_{2v} , е) димеры, образующие бесконечные цепочки, симметрия D_{4h} , C_{2v} или C_s . Рассмотрена аналогия в атомном строении комплексов Re , Tc и Mo , обусловленная природой четверной связи металл-металл.

7. Впервые найден комплекс со сложной системой связей между атомами переходного элемента, включающей четверные связи металл-металл (октамер $[Tc_8Br_{12}]$). Проведенное исследование открывает перспективы для синтеза координационных соединений нового

типа, характеризующихся объединением атомов металла в большие группы с четверными связями металл-металл.

Определено атомное строение комплексов с четверной связью металл-металл неизвестной ранее формы: димеры с цис-конфигурацией экваториальных лигандов, димеры, связанные в цепочки атомами галогена, димеры молибдена с тремя мостиковыми карбоксилатными группами. Кроме того, найдено строение мономера $[ReF_8]^{2-}$ редко встречающейся формы в виде квадратной антипризмы и впервые исследована структура кристаллов соединения платины в необычной степени окисления (электронная конфигурация d_7).

8. Обсуждены качественные различия кулоновских сил взаимодействия в связях металл-металл и металл-неметалл и показано, что связи между атомами переходных элементов обладают большей чувствительностью к изменению заряда центрального атома, чем связи центральный атом-лиганд, так как из-за одинакового заряда обоих атомов металла сильно изменяется кулоновское отталкивание.

Найдена зависимость длины четверной связи рений-рений от электроотрицательности лигандов и высказано предположение о влиянии заряда центрального атома в комплексах на возможность образования связей металл-металл.

9. С целью выяснения условий, необходимых для проведения направленного синтеза летучих димерных соединений рения с четверной связью металл-металл, которые являются исходными продуктами при получении металлических покрытий, дано объяснение свойства летучести на основе особенностей атомного строения комплексов, а также обсуждается зависимость температуры образования и сублимации летучих соединений рения от прочности связи атома рения с аксиальным лигандом и других факторов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Козьмин П.А., Кузнецов В.Г. Исследование структуры пиридинового производного тетрахлорида двухвалентного рения $(PyH)HReCl_4$. - В тез. докл. IV Совещания по кристаллохимии. Кишинев, "Штиинца", 1961, с. 74-75.
2. Кузнецов В.Г., Козьмин П.А. Кристаллическая структура $(C_5H_5NH)HReCl_4$ и $(C_5H_5NH)HReBr_4$. - *Acta Cryst.*, 1963, A16, № 13, S. A41.
3. Кузнецов В.Г., Козьмин П.А. Исследование структуры $(PyH)HReCl_4$. - Ж. структ. химии, 1963, т. 4, № 1, с. 55-62.
4. Козьмин П.А. О зависимости между кратностью и длиной связи металл-металл в соединениях рения. - Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 6, с. 1384-1387.
5. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Кузнецов В.Г. Кристаллическая структура $Re_2Cl_4 [CH_3COO(H)]_2 (H_2O)_2$ с димерным строением комплекса. - Ж. структ. химии, 1970, т. II, № 2, с. 313-317.
6. Козьмин П.А., Котельникова А.С., Суражская М.Д., Ларина Т.Б., Багиров Ш.А., Мисаилова Т.В. Поведение диметилформамида в реакциях с димерными комплексами рения (III). Синтез и кристаллическая структура двух соединений рения (III): $[DMFA_2H]_2 Re_2Cl_8$ и $[NH_2(CH_3)_2]_2 Re_2Cl_8$. - Коорд. химия, 1978, т. 4, № 10, с. 1557-1563.
7. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. О структуре кристаллов соединения $(NH_4)_2 Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O$. - Коорд. химия, 1979, т. 5, № 5, с. 752-753.

8. Козьмин П.А., Новицкая Г.Н., Кузнецов В.Г., Котельникова А.С. Кристаллическая структура октахлоороаквадирената (III) цезия $Cs_2[Re_2Cl_8 \cdot H_2O]$. - Ж. структ. химии, 1971, т. 12, № 5, с. 933-934.
9. Козьмин П.А., Новицкая Г.Н., Кузнецов В.Г. Кристаллическая структура $Cs_2[Re_2Cl_8 \cdot H_2O]$. - Ж. структ. химии, 1973, т. 14, № 4, с. 680-683.
10. Козьмин П.А., Кузнецов В.Г., Попова З.В. Кристаллическая структура $(PyH)HRe^{IV}Br_4$. - Ж. структ. химии, 1965, т. 6, № 4, с. 651-652.
11. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б., Штеменко А.В., Котельникова А.С. Синтез и предварительные данные рентгено-структурного исследования октабромодиренат (III) гидробис(диметилацетамид)ония. - Коорд. химия, 1981, т. 7, № 8, с. 1271.
12. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б., Котельникова А.С., Мисаилова Т.В. Строение кристаллов соединения $Re_2(CH_3COO)_4Cl_2$. - Коорд. химия, 1980, т. 6, № 8, с. 1256-1258.
13. Козьмин П.А., Ларина Т.Б., Суражская М.Д., Котельникова А.С., Османов Н.С. Синтез и структура кристаллов соединения $(NH_4)_2Re_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$. - Коорд. химия, 1980, т. 6, № 8, с. 1264-1266.
14. Котельникова А.С., Козьмин П.А., Суражская М.Д. О хлорформатном соединении рения со связью металл-металл. - Ж. структ. химии, 1969, т. 10, № 6, с. 1128.
15. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. Кристаллическая структура диформата гексахлородирената аммония. - Ж. структ. химии, 1974, т. 15, № 1, с. 64-69.

16. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. Строение кристаллов соединения $Re_2Cl_4(HCOO)_2[(C_6H_5)_2NCHO]_2$. - Коорд. химия, 1980, т. 6, № 8, с. 1259-1263.
17. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Кузнецов В.Г. О структуре моноацетодихлорид-моногидрата рения $ReCl_2CH_3COO(H) \cdot H_2O$. - Ж. структ. химии, 1967, т. 8, № 6, с. 1107.
18. Суражская М.Д., Ларина Т.Б., Козьмин П.А., Бутман Л.А. Предварительные данные о структуре соединения $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[HCON(CH_3)_2]_2$. - Коорд. химия, 1976, т. 2, № 1, с. 129.
19. Суражская М.Д., Ларина Т.Б., Козьмин П.А., Котельникова А.С., Мисайлова Т.В. Строение кристаллов тетрахлородиацетата рения (Ш) с аксиальными молекулами диметилформаида. - Коорд. химия, 1978, т. 4, № 9, с. 1430-1434.
20. Котельникова А.С., Суражская М.Д., Мисайлова Т.В., Ларина Т.Б., Козьмин П.А. Синтез и предварительные данные о структуре соединения $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[OS(CH_3)_2]_2$. - Коорд. химия, 1976, т. 2, № 1, с. 128.
21. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. Структура кристаллов соединения $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[OS(CH_3)_2]_2$. - Коорд. химия, 1979, т. 5, № 4, с. 598-600.
22. Котельникова А.С., Мисайлова Т.В., Козьмин П.А., Ларина Т.Б., Суражская М.Д. Синтез и предварительные данные о структуре соединения $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2[(OP(C_6H_5)_3)]_2$. - Коорд. химия, 1977, т. 3, № 1, с. 127-128.
23. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б., Штеменко А.В., Котельникова А.С., Голованева И.Ф. Смешанные (Cl, Br) тетрагалогендиацетаты дирения. Кристаллическая структура $Re_2(CH_3COO)_2Cl_xBr_{4-x} \cdot 2DMFA (x+y=4)$. - Коорд. химия, 1981,

- т. 7, № 5, с. 792-799.
24. Багиров Ш.А., Козьмин П.А., Котельникова А.С., Ларина Т.Б., Мисаилова Т.В., Суражская М.Д. Синтез и предварительные данные о структуре соединения $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2$. - Коорд. химия, 1977, т. 3, № 2, с. 277-278.
 25. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. Цепочечное строение кристаллов димерного соединения рения $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2$. - Коорд. химия, 1979, т. 5, № 10, с. 1542-1544.
 26. Штеменко А.В., Котельникова А.С., Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б., Лебедев В.Г. Синтез и предварительные данные о структуре летучего соединения $Re_2Br_4(CH_3COO)_2$. Ж. неорган. химии, 1980, т. 25, № 8, с. 2300-2301.
 27. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. Атомное строение кристаллов соединения $Re_2Br_4(CH_3COO)_2$. - Ж. неорган. химии, 1981, т. 26, № 1, с. 107-110.
 28. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б., Багиров Ш.А., Османов Н.С., Котельникова А.С., Мисаилова Т.В. Синтез и предварительные данные о структуре соединения $Re_2Cl_3(HCOO)_3$ с четверной связью металл-металл. - Коорд. химия, 1979, т. 5, № 10, с. 1576-1577.
 29. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. Строение кристаллов соединения $Re_2Cl_3(HCOO)_3$. - Коорд. химия, 1980, т. 6, № 6, с. 963-966.
 30. Козьмин П.А., Новицкая Г.Н. Рентгеноструктурное исследование $K_3[Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ и $Cs_3[Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$. - Ж. неорган. химии, 1972, т. 17, № 11, с. 3138-3139.

31. Козьмин П.А., Новицкая Г.Н. Уточнение структуры $K_8[Tc_2Cl_8] \cdot 3H_2O \cdot (H_3O)$. - Коорд. химия, 1975, т. I, № 2, с. 248-251.
32. Козьмин П.А., Ларина Т.Б., Суражская М.Д. Строение кристаллов соединения $Tc_2(CN_3COO)_4Cl$ с кратной связью Tc-Tc. - Коорд. химия, 1981, т. 7, № II, с. 1729-1731.
33. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б., Котельникова А.С., Ахмедов Э.Л. Синтез и предварительные данные о структуре $Mo_2(O_2CN)_4 \cdot H_2O$. - Ж. неорган. химии, 1979, т. 24, № 12, с. 3383-3384.
34. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. Атомное строение кристаллов соединения $[Mo_2(HCOO)_4][Mo_2(HCOO)_4 \cdot 2H_2O]$. - Ж. неорган. химии, 1980, т. 25, № 5, с. 1261-1265.
35. Козьмин П.А., Ларина Т.Б., Суражская М.Д., Котельникова А.С., Ахмедов Э.Л. Монохлортриформатные комплексы молибдена с четверной связью металл-металл. - Коорд. химия, 1980, т. 6, № II, с. 1766.
36. Козьмин П.А., Ларина Т.Б., Суражская М.Д. Атомное строение кристаллов двух соединений молибдена с четверной связью металл-металл. - Коорд. химия, 1981, т. 7, № 4, с. 634-638.
37. Ипполитов Е.Г., Козьмин П.А. Рентгенографическое исследование октафтороренатов калия и рубидия. - Докл. АН СССР, 1962, т. 142, № 5, с. 1081-1083.
38. Козьмин П.А. Исследование структуры октафторорената калия. K_2ReF_8 . - Ж. структ. химии, 1964, т. 5, № I, с. 70-76.
39. Козьмин П.А., Новицкая Г.Н., Кузина А.Ф. О структуре $H_2TcCl_6 \cdot 9H_2O$. - Ж. структ. химии, 1972, т. 13, № 5, с. 941-942.

40. Козьмин П.А., Новицкая Г.Н. Кристаллическая структура гексахлоротехнециевой кислоты $H_2[TcCl_6] \cdot 9H_2O$. - Коорд. химия, 1975, т. I, № 4, с. 473-476.
41. Козьмин П.А., Попова З.В. Кристаллическая структура тиомолибдата пиперазиния $[MoS_4](C_4N_2H_{12})$. - Ж. структ. химии, 1971, т. I2, № I, с. 99-101.
42. Козьмин П.А., Ларина Т.Б., Суражская М.Д., Котельникова А.С., Ахмедов Э.Л. Синтез и структура кристаллов соединения состава $(NH_4)_2MoCl_5 \cdot H_2O$. - Коорд. химия, 1979, т. 5, № 9, с. 1343-1345.
43. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Муравейская Г.С., Антокольская И.И. О структуре моноаммина платины $CsPtNH_3NO_2Br_{3,25}$. - Ж. неорган. химии, 1971, т. I6, № 2, с. 564-565.
44. Козьмин П.А., Ларина Т.Б., Суражская М.Д., Ларин Г.М., Зверева Г.А., Шелоков Р.Н. Предварительные данные о кристаллической структуре бис-1,2-дифенилэтилен-3,4-дитиолата платината (III) тетрабутиламмония. - Коорд. химия, 1978, т. 4, № I, с. I43-I44.
45. Козьмин П.А., Ларина Т.Б., Суражская М.Д. Кристаллическая структура соединения платины $[(n-C_4H_9)N]\{Pt[S_2C_2(C_6H_5)_2]_2\}$. - Коорд. химия, 1979, т. 5, № 4, с. 591-594.
46. Козьмин П.А., Суражская М.Д. Кристаллохимия соединений рения со связями металл-металл. - Коорд. химия, 1980, т. 6, № 5, с. 643-6 .
47. Козьмин П.А. Влияние эффективного заряда атома металла на атомное строение комплексов некоторых переходных элементов. - Коорд. химия, 1981, т. 7, № 5, с. 659-673.

Козьмин

T 2207=

Подписано к печати 04.08.82. Т-12534.
Объем 3,0 п. л. Тираж 150 экз. Зак. 522.

Офсетное производство типографии №3
издательства "Наука"
Москва К-45, ул. Жданова, 12/1.