

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова

---

На правах рукописи

СЕРГИЕНКО ВЛАДИМИР СЕМЕНОВИЧ

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ СОЕДИНЕНИИ  $d^0-d^2$  МЕТАЛЛОВ  
V-VII ГРУПП С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ МЕТАЛЛ-КИСЛОРОД

02.00.04 - физическая химия

Диссертация (в форме научного доклада) на соискание  
ученой степени доктора химических наук

Москва - 1992

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН

Научный консультант: член-корреспондент РАН М.А.Порай-Кошиц

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор

Л.А.Асламов

Доктор химических наук

О.А.Дьяченко

Доктор химических наук

П.А.Козьмин

Ведущая организация:

Ордена Трудового Красного Знамени институт кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН

Защита состоится "16" декабря 1992 года

в 10 часов на заседании Специализированного совета Д 002.37.01

в Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова

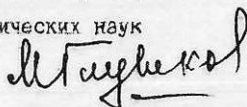
РАН по адресу: 117907, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д.31

С диссертацией можно ознакомиться в ОИИ ВЕН РАН

Диссертация разослана "2" ноября 1992 г.

Ученый секретарь специализированного

совета, кандидат химических наук



М.А.Глушкова

Актуальность темы. Изучение взаимного влияния лигандов (ВЛЛ) в координационных соединениях является одним из основных направлений современной неорганической химии и имеет большое значение для выяснения природы химической связи. Наиболее наглядно ВЛЛ проявляется в соединениях, содержащих кратные связи металл-металл или металл-лиганд, - в частности, в оксокомплексах переходных металлов V-VII групп. Анализ гетеролигандных комплексов с моно- и полидентатными лигандами, с одной стороны, и неорганических полимерных соединений с кислородной координационной сферой (изополи- и гетерополисоединения), с другой, позволил сформулировать ряд общих закономерностей строения оксосоединений металлов V-VI групп с электронной конфигурацией  $d^0$ . В меньшей степени изучены комплексы  $d^2$ -металлов V-VII групп (и  $d^1$ -металлов V-VI групп). При этом, характеризуя трансвливание кратносвязанного лиганда, авторы оригинальных исследований, как правило, акцентировали внимание на чертах сходства структурного проявления этого эффекта в комплексах  $d^0$ - и  $d^2$ -металлов, зачастую игнорируя имеющиеся различия. Выявление этих различий представляется весьма актуальным аспектом данной темы.

Не менее актуален вопрос расширения круга объектов, позволяющих под иным углом рассмотреть проблему ВЛЛ. Сюда относятся оксопероксо-комплексы ванадия (V) и комплексы молибдена (VI) с 1-оксиэтилиденидифосфоновой кислотой (ОЭДФ).

Изучение первых позволяет охарактеризовать трансвливание нового кратносвязанного лиганда  $O_2^{2-}$  в семикоординационных псевдооктаэдрических комплексах, в дополнение к комплексам с кратными связями металл-металл, металл-оксокислород, металл-азот и т.д.

Исследование же комплексов  $Mo^{VI}$  с ОЭДФ существенно расширяет сведения о соединениях малоизученного класса органических производных гетерополисульфидатов; при этом реализуются априори непредсказуемые, оригинальные по общей архитектуре и геометрии связей олигомерные постройки.

Цель работы: методом РСА (наиболее объективным на данный период методом прямого определения структуры химических соединений) решить следующие вопросы.

1. Выявить черты сходства и, в большей степени, различия в строении однотипных комплексов  $d^0$ - и  $d^2$ -металлов и охарактеризовать човые типы изомерии искажения в соединениях  $d^2$ - и  $d^1$ -металлов.

2. Охарактеризовать структурное проявление трансвливания дикислородного лиганда на примере оксо(пероксо) комплексов  $d^0$ -  $V^V$ .

3. Выявить закономерности строения комплексов  $Mo^{VI}$  с ОЭДФ - в частности, взаимосвязь степени олигомеризации в кристаллическом состо-

лении от условий синтеза (рН среды, исходного соотношения компонент  $Mo$ :  $O_3DF$ ).

Научная новизна. На основе РСА 56-ти новых комплексных и неорганических соединений  $d^0$ -,  $d^1$ -,  $d^2$ - металлов V-VII групп с кратными связями  $M=O$  установлен ряд закономерностей их строения. Выявлены новые типы изомерии (изомерия транс-влияния для  $d^2$ -M и изомерия кратной связи для  $d^1$ -M,  $d^2$ -M). Установлена специфика (и неоднозначность) выполнения правила самосогласованности кратносвязанного и транс-лигандов в случае  $d^2$ -металлов. Структурно охарактеризовано трансвлияние пероксо-лиганда в псевдооктаэдрических  $d^0$ -комплексах  $V^V$ . Установлены новые типы структуры би-, трех- и гексаядерных полианионов  $Mo^VI$  с  $O_3DF$ ; зафиксирован необычный способ координации  $O_3DF$  с металлом (депротонирование  $\alpha$ -оксигруппы  $CON$ ).

Практическая значимость данной работы, как и любого систематического фундаментального исследования, в первую голову заключается в установлении новых закономерностей строения соединений данного класса. Кроме того, структурные данные служат "реперами", позволяющими интерпретировать результаты, полученные другими физико-химическими, в частности, спектроскопическими, методами (ЯМР  $^{31}P$  в растворе для  $Mo(O_3DF)$ -комплексов, КР для  $Mo, V$ -ГПА 12-го ряда, ИК практически для всех классов соединений).

Большинство исследованных соединений обладает свойствами, перспективными для практического применения: биологически активные комплексы  $Mo^VI$  с  $O_3DF$  могут использоваться в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений; смешанные ( $Mo, V$ ) гетерополикислоты 12-го ряда обладают каталитическими свойствами и могут использоваться при жидкофазном окислении олефина; они же перспективны в плане протонной проводимости и т.д.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 50 статей [1-50], в том числе пять [1-5] обзорного и две [6,7] обобщающего характера. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на XI и XIV Всесоюзных совещаниях по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов (Звенигород, 1976; Кишинев, 1985), на Всесоюзном симпозиуме по водородной связи (Харьков, 1977), I, II, IV, V и VI Всесоюзных совещаниях по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Звенигород, 1977; Тбилиси, 1980; Бухара, 1986; Владивосток, 1989; Львов, 1992), XIII, XIV, XV, XVI и XVII Всесоюзных Чугаевских совещаниях по химии комплексных соединений (Москва, 1978; Иваново, 1981; Киев, 1985; Красноярск, 1987; Минск, 1990), Всесоюзном совещании по исследованию свойств и применению ГПК в катализе (Новосибирск, 1978), VIII Всесоюзном

совещании-семинаре по современным проблемам кристаллохимии (Львов, 1979), V, V и VI Всесоюзных совещаниях по химии и технологии молибдена и вольфрама (Ташкент, 1980; Улан-Уде, 1983; Нальчик, 1988), VI Совещании-семинаре по проблемам и методике преподавания кристаллохимии (Калинин, 1983), XIV International Conference on Coordination Chemistry (Athens, Greece, 1986), VII Всесоюзном совещании по химии неводных растворов, неорганических и комплексных соединений (Ростов-на-Дону, 1987), Всесоюзном совещании "Дифракционные методы в химии" (Суздаль, 1988), XII European Crystallographic Meeting (Moscow, USSR, 1989), XV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Ташкент, 1989), IX Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (Череповец, 1990) и на ежегодных научных конкурсах ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН.

### Глава I. Экспериментальная часть

В табл.1 приведены формулы, пространственные группы и экспериментальные характеристики (число независимых ненулевых отражений  $N$ , число уточняемых параметров  $N'$ , значение фактора достоверности  $R$ ) для 56 исследованных соединений (I-IM).

Кристаллы изученных соединений получены в ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН Г.К.Бабешкиной (I, XXII, XXIII), В.К.Борзуновым (XXI, XXXIII-XXXVII), Е.О.Толкачевой (XXXVIII-XLV), в группах М.А.Глушковой (XVI, XVII, XXIV) и А.А.Коноваловой (XVIII-XX, XXXII), в ЛТИ им.Ленсовета К.В.Котеговым (II-X), в ТаджГУ Н.Х.Ашуровой и К.Г.Якубовым (XI-XV), в Луганском машиностроительном Институте В.Л.Абраменко\*) (XXV-XXXII), в Институте катализа СО РАН сотрудниками проф. Э.Н.Юрченко (XLVII-L), на химическом факультете МГУ в группе Е.А.Торченковой (XLVI, LI, IM-IM) и в Институте физической химии сотрудниками проф. В.Ф.Чуваева (II, LII).

Съемка образцов проводилась на автоматических дифрактометрах "Хильгер-Уоттс", "P2, Синтекс" и "CAD-4" по стандартным методикам. Все структуры, кроме трех (III, XVIII и XLVIII) сняты при комнатной (к.) температуре, последние-также при низкой температуре (-70+-100°C). Структуры определены методом тяжелого атома либо прямым методом и уточнялись МНК по большей части (в 35 случаях) в анизотропном приближении для всех неводородных атомов (III-VIII, XI-XV, XIX-XXV, XXVII-XXXV, XXXVIII-XLI, XLII, XLV, XLVI, XLVII, IM), в двух случаях - в изотропном (I, XLIX), для остальных 19 структур - в анизотропно-изотропном приближении: изотропном - как правило, для атомов С либо О в случае гетерополисоединений (ГПС).

\*) В соавторстве и при участии проф. А.Д.Гарновского (НИИ ФХК РГУ)

Таблица 1

№	Соединение	Пр. гр.	N(N')	R
<u>I. d<sup>2</sup>-КОМПЛЕКСЫ</u>				
I.	[ReO <sub>2</sub> (En) <sub>2</sub> ]Cl	P2 <sub>1</sub> /b	536(49)	0,101
II.	[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (транс)	P2 <sub>1</sub> /c	3080(144)	0,052
III.	[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (цис) к. -100°C	P2 <sub>1</sub> /c	3813(244) 3561(244)	0,098 0,099
IV.	[ReOCl <sub>3</sub> (OPPhEt <sub>2</sub> )(PPhEt <sub>2</sub> )]	P2 <sub>1</sub> /n	3050(253)	0,042
V.	[ReOBr <sub>2</sub> (OPPhEt <sub>2</sub> )(PPhEt <sub>2</sub> )]	P2 <sub>1</sub> /n	3551(253)	0,049
VI.	[ReOCl <sub>3</sub> (Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )]	P2 <sub>1</sub> /n	2675(298)	0,043
VII.	[ReOBr <sub>3</sub> (Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )]	P2 <sub>1</sub> /n	2935(298)	0,040
VIII.	[ReOCl <sub>3</sub> {O(CH)NMe <sub>2</sub> }(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	P1	6762(262)	0,034
IX.	[ReO(OEt)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	P1	4756(216)	0,076
X.	(MeNH <sub>2</sub> Me)[ReBr <sub>6</sub> ]	Pmmn	583(23)	0,086
XI.	(H <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> [ReOCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)](18-краун-6)	P2 <sub>1</sub> /n	3242(347)	0,031
XII.	(H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>0,5</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>0,5</sub> [ReOBr <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)](12-краун-4)·H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> /c	3378(199)	0,059
<u>II. d<sup>1</sup>-КОМПЛЕКСЫ</u>				
XIII.	(H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>0,5</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>0,5</sub> [MoOCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)](12-краун-4)·H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> /c	1976(199)	0,027
XIV.	(H <sub>3</sub> O)[MoOCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)](18-краун-6)	P2 <sub>1</sub> /n	2257(235)	0,044
XV <sup>*</sup>	(H <sub>3</sub> O)[MoOBr <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)](18-краун-6)	P2 <sub>1</sub> nb	1910(145)	0,101
XVI <sup>*</sup>	[MoOCl <sub>3</sub> (OPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	P2 <sub>1</sub> /c	3427(453)	0,061
XVII	(Ph <sub>2</sub> P·N·CH·CH·CH·N·PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [W <sup>V</sup> OCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> · (W <sup>V</sup> OCl <sub>6</sub> )	Pmmn	1675(162)	0,109
XVIII <sup>*</sup>	[VO(OSMe <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> к. -70°C	P2 <sub>1</sub> /n	1992(256) 4000(256)	0,110 0,111
XIX <sup>*</sup>	[VO(OSMe <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ][Pt(SCN) <sub>6</sub> ]	P1	4596(184)	0,071
XX <sup>*</sup>	[VOCl <sub>2</sub> {OP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> }] <sub>2</sub> ]	Pbca	1707(127)	0,080
XXI <sup>*</sup>	[VOCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·(18-краун-6)·2H <sub>2</sub> O	P1	2545(190)	0,045
<u>III. d<sup>0</sup>-КОМПЛЕКСЫ</u>				
XXII	[ReO <sub>3</sub> Cl(Bipy)]	B2/m	1542(91)	0,059
XXIII	(PhenH)[ReO <sub>4</sub> ]	B2/b	1730(172)	0,038
XXIV	[MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (MeCONH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	P2 <sub>1</sub> /c	2579(158)	0,029
XXV	[MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> {HN(Ph)·C(Me)·CH·C(Me)·O}] <sub>2</sub> ]	P1	2829(280)	0,051

№	Соединение	Пр.гр.	N(N')	R
XXVI*	$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\{\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_{15})\cdot\text{C}(\text{Me})\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{Me})\cdot\text{O}\}_2]$	C2/o	1792(147)	0,066
XXVII	$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\cdot\text{S}\cdot\text{CN}\cdot\text{C}(\text{Me})\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{Me})\cdot\text{N}\}]$	P2 <sub>1</sub> /n	1446(190)	0,045
XXVIII	$[\text{MoO}_2(\text{N}(\text{Ph})\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O})_2]$	C2/o	2019(150)	0,042
XXIX	$[\text{MoO}_2(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O})(\text{MeOH})]$	P1	2921(216)	0,031
XXX	$[\text{MoO}_2(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{NC}\cdot(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7)\cdot\text{O})\cdot(\text{MeOH})]$	P2 <sub>1</sub> /a	2315(325)	0,045
XXXI	$[\text{MoO}_2(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{NC}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{O})(\text{MeOH})]$	P2 <sub>1</sub> /n	2972(264)	0,036
XXXII	$[\text{MoO}_2(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{NC}(\text{SMe})\cdot\text{NH})(\text{MeOH})]$	P1	3074(224)	0,026
XXXIII*	$[\text{NbOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$	C2/o	1811(203)	0,066
XXXIV	$[\text{VOF}(\text{Bipy})_2]_2(\mu_2\text{-O})_2$	P2 <sub>1</sub> /o	2654(177)	0,038

М. d<sup>0</sup>-оксо(пероксо)комплексы

XXXV	$[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{Bipy})_2](\text{ClO}_4)$	P1	2433(298)	0,053
XXXVI	$[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{Phen})_2](\text{ClO}_4)$	P2 <sub>1</sub> /a	966(194)	0,109
XXXVII*)	$(\text{NH}_4)[\text{VO}(\text{O}_2)\text{F}_2(\text{Bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P2 <sub>1</sub> /n	1344(377)	0,055

В. d<sup>0</sup>-комплексы ОПГТА

XXXVIII	$\text{K}_6[\text{MoO}_2(\text{OЭДФ})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	P2 <sub>1</sub>	3734(388)	0,048
XXXIX	$\text{Na}_5[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OЭДФ}^*)]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$	P1	3989(419)	0,037
XL	$(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_5[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OЭДФ}^*)]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	P1	7700(534)	0,026
XLI	$(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_5[\text{W}_2\text{O}_6(\text{OЭДФ}^*)]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	P1	3633(379)	0,028
XLII*)	$(\text{NH}_4)_2(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_3[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{OЭДФ}^*)]\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	Pnmm	3509(216)	0,036
XLIII	$(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_6\text{O}_{17}(\text{HOЭДФ}^*)_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	P2 <sub>1</sub> /o	4167(603)	0,042
XLIV	$\text{K}_8[\text{Mo}_6\text{O}_{17}(\text{OЭДФ}^*)_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	P1	5948(289)	0,030
XLV	$(\text{NH}_4)_{1,5}[\text{H}_{2,5}\text{OЭДФ}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	C2/o	2417(179)	0,034

М. ИПС и ГПС

XLVI	$\text{Cs}_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	P2 <sub>1</sub> /o	3450(198)	0,058
XLVII*)	$\text{H}_5[\text{SiMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}]\sim 30\text{-}36\text{H}_2\text{O}$	P4/mno	1311(117)	0,081
XLVIII*)	$\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]\sim 30\text{-}36\text{H}_2\text{O}$ к. -70°C	P4/mno	801(91)	0,068
XLIX*)	$\text{H}_6[\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]\sim 30\text{-}36\text{H}_2\text{O}$	P4/mno	676(52)	0,097
L*)	$\text{Na}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$	P1	4610(362)	0,057
LI*)	$(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_6[\text{SiW}_{11}\text{Mn}_1\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	P1	5453(386)	0,070
LII*)	$(\text{H}(\text{OSMe})_2)_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot \text{OSMe}_2$	P2 <sub>1</sub> /n	5267(475)	0,050

№	Соединение	Пр.гр.	N(N°)	R
LVIII*)	$H_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 33H_2O$	$P2_1/m$	5194(295)	0,068
LIV	$Na_2K_6[MnW_6O_{24}] \cdot 12H_2O$	$R3m$	2855(63)	0,070
VII. Комплексы с лигандами - ГПА				
LV*)	$(Me_4N)_2H_2\{[Cu(H_2O)_3]_2(\mu_6-UMo_{12}O_{42})\} \sim 14H_2O$	$R3$	1562(127)	0,032
LV*)	$(Me_4N)_2H_{2-x}\{[Fe^{II}_{1-0,5x}Fe^{III}_{0,5x}(H_2O)_3]_2 \cdot (\mu_6-UMo_{12}O_{42})\} \sim 15H_2O$	$R3$	1629(116)	0,039

Для 13 структур (VIII, XI, XXI, XXV, XXIX-XXXII, XXXV, XXXIX, XL, XLII, XLV) атомы H локализованы и уточнены в изотропном варианте. В 26 структурах (II-VII, IX, X, XIII, XV, XX, XXII, XXIII, XXV-XXVIII, XXXIII, XXXV-XXXVIII, XLI, XLIII, XLV, LV) объективно выявленные или рассчитанные в идеализированных позициях атомы H учтены (без уточнения) в окончательных расчетах. В остальных 17 структурах атомы H не локализованы. В табл.1 звездочками отмечены номера 19 структур, в которых имеет место неупорядоченное либо статистическое расположение тех или иных неводородных атомов. В структуре пяти ППС 12-го ряда атомы металла двух сортов (Mo, V в XLVIII-L; Mn, W в LI) статистически равновероятно занимают 12 позиций. В структуре XV неупорядочены атомы C молекулы краун-эфира, в XXII - три крайних атома C гептильной цепочки. В структурах XX и XXI наличие центра инверсии приводит к тому, что группа VO имеет две равновероятные ориентации. В структуре XL в одной из двух независимых молекул лиганды Cl и O(оксо) "смешаны", т.е. также располагаются статистически равновероятно в двух позициях, связанных псевдо-осью 2. Аналогичным образом неупорядочены связанные осью 2 пмс-расположенные лиганды O(оксо) и Cl в структуре XXXIII. В структуре XVIII неупорядочен перхлорат-ион, в XIX наблюдается суперпозиция расположенных транс диметилсульфоксидного (DMSO) и оксолигандов. В структуре LI неупорядочен в двух позициях атом S сольватной молекулы DMSO. В структуре LV одну суммарную позицию занимают атомы двух- и трехвалентного железа. В обеих независимых молекулах структуры XXXVII атом F и один из атомов O пероксо-группы занимают по две позиции, что приводит, таким образом, к двум ориентациям каждой из молекул. И, наконец, в структурах XLII, XLVII-XLIX, LI, LIII, LV и LV в той или иной степени разупорядочены сольватные молекулы H<sub>2</sub>O.



## Глава II. Общие принципы строения оксокомплексов $d^0-d^2$ -металлов V-VII групп.

Стереохимия соединений данного класса активно изучалась с середины 60-х годов отечественными и зарубежными учеными (Порай-Кошиц, Гриффит, Шусторович, Буслаев, Атовмян и др.). К настоящему времени сформулирован ряд общих положений, определяющих особенности строения оксокомплексов  $d^0-d^2$ -металлов V-VII групп.

1. Взаимное расположение кратносвязанных оксолигандов в октаэдрических диоксокомплексах определяется электронной конфигурацией металла: для  $d^0$  реализуется цис-, а в случае  $d^2$  транс-расположение. Комплексы  $d^1$ -металлов чаще всего имеют димерное строение с цис-расположение концевых и мостиковых оксолигандов, как и при  $d^0$ -конфигурации.

2. Трансвливание кратной связи  $O \equiv M-L$ , проявляющееся в ослаблении (удлинении) связи с транс-партнером, зависит от природы транс-партнера L и электронной конфигурации металла M: а) связь с нейтральным донорным лигандом  $L_{\text{транс}}$  ослабляется в большей степени, чем с ацидным лигандом  $L_{\text{транс}}^{\pi}$ ; б) трансвливание уменьшается в ряду  $d^2 > d^1 > d^0$ .

3. Выбор транс-партнера из набора конкурирующих функциональных групп определяется принципом самосогласованности. Шусторович с соавторами показали, что трансвливание кратносвязанного лиганда (в частности, оксолиганда) передается по  $\sigma$ -механизму:  $\pi$ -взаимодействие, приводящее к сокращению связи  $O \equiv M$ , увеличивает  $\sigma$ -перекрывание и соответственно  $\sigma$ -обменный интеграл между O и M, уменьшая его в области M и  $L_{\text{транс}}$ . Поэтому транс-позицию к оксолиганду занимает наименее поляризуемый  $\sigma$ -донорный лиганд (или функциональная группа), связь с которой ослабляется в большей степени, предпочтительно перед ацидным.

За количественную меру структурного проявления трансвливания кратной связи удобно взять параметр  $\Delta$  - разность длин связей металла с транс-партнером и с аналогичным лигандом в цис-позиции к кратной связи. При отсутствии одноименных лигандов  $L_{\text{транс}}$  и  $L_{\text{цис}}$  приходится использовать параметр  $\Delta'$  - разность между длиной связи  $M-L_{\text{транс}}$  и некоторой стандартной (СТ) среднестатистической длиной связи до атома того же сорта в обычных комплексах (не содержащих кратносвязанные лиганды). Например, в качестве стандартных расстояний  $d^2$ -Re-Br и  $d^0$ -W-Cl можно принять значения 2,501(4) и 2,401(7) Å соответственно в структурах X и XVII, содержащих ион  $[ReBr_6]^-$  и молекулу  $WCl_6$ .

В работе [6], используя совокупность структурных данных для комплексов молибдена (по 1989 год включительно), мы предложили в качестве

типичных следующие интервалы расстояний:  $\text{Mo}-\text{O}_{\text{транс}}=2,11-2,38 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mo}-\text{O}_{\text{ст}}=1,94-2,08$  ( $\Delta'_{\text{ср}}=0,25 \text{ \AA}$ );  $\text{Mo}-\text{N}_{\text{транс}}=2,26-2,45 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mo}-\text{N}_{\text{ст}}=2,11-2,26 \text{ \AA}$  ( $\Delta'_{\text{ср}}=0,20 \text{ \AA}$ );  $\text{Mo}-\text{S}_{\text{транс}}=2,63-2,80 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mo}-\text{S}_{\text{ст}}=2,42-2,51 \text{ \AA}$  ( $\Delta'_{\text{ср}}=0,25 \text{ \AA}$ ). В частности, для всей совокупности структурных данных по диоксокомплексам  $d^0\text{-Mo(V)}$ , включая 10 исследованных нами соединений (XXV-XXXII и XXXVIII, см. табл.2 и схему), интервалы расстояний  $\text{Mo}-\text{O}_{\text{транс}}$  и  $\text{Mo}-\text{N}_{\text{транс}}$  составляют соответственно 2,150-2,392 и 2,224-2,486  $\text{ \AA}$ . Интервал расстояний  $\text{Mo}-\text{O}_{\text{цис}}$  в структурах этого класса составляет 1,935-2,050  $\text{ \AA}$ , а значения  $\Delta$  для комплексов, содержащих одноименные кислородосодержащие функциональные группы и в цис- и в транс-позициях к O(оксо), лежат в интервале 0,10-0,35  $\text{ \AA}$ . Нетрудно заметить, что стандартные значения, в частности величины  $\text{Mo}-\text{O}_{\text{ст}}$  (и соответствующие величины  $\Delta'$ ) не противоречит экспериментальным данным (значения  $\text{Mo}-\text{O}_{\text{цис}}$  и  $\Delta$ ).

Следует отметить, что проведенные нами исследования четырех комплексов общей формулы  $\text{MoO}_2\text{L}\cdot\text{MeOH}$ , где L - тридентатный (O,N,O или O,N,N) хелатный лиганд (XXIX-XXXII) уточнили (и расширили) интервалы значений длины связей  $\text{Mo}-\text{O(N)}_{\text{транс}}$  в октаэдрических диоксокомплексах  $d^0\text{-Mo(V)}$ . Связи  $\text{Mo}-\text{N}_{\text{транс}}$  в этих структурах (2,224-2,277  $\text{ \AA}$ ) короче других известных из литературы связей  $\text{Mo}-\text{N(L)}_{\text{транс}}$  (интервал значений 2,297-2,486  $\text{ \AA}$  для 14-ти структур этого типа с p-дентатными лигандами L, где  $n=2-4$  [27]). Возможно, такое относительное "закрепление" связей  $\text{Mo}-\text{N}_{\text{транс}}$  в структурах XXIX-XXXII определяется достаточно жесткой центральной позицией атома азота в бициклической системе. Напротив, связи  $\text{Mo}-\text{O}(\text{MeOH})_{\text{транс}}$  в структурах XXIX-XXXII (2,333-2,392  $\text{ \AA}$ ) удлинены в наибольшей степени по сравнению со связями  $\text{Mo}-\text{O}_{\text{транс}}$  в комплексах типа  $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{A}_2$ , где  $\text{X}=\text{Cl, Br, NCS}$ ; A - монодентатный нейтральный кислородосодержащий лиганд ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OPPh}_3$ ,  $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ ,  $\text{MeCONH}_2$ ,  $\text{MeNCHO}$ ):  $\text{Mo}-\text{O}_{\text{транс}}=2,150-2,268 \text{ \AA}$  по 10-ти структурам<sup>\*</sup>. Такое дополнительное ослабление связи  $\text{Mo}-\text{O}(\text{MeOH})$  по сравнению с другими нейтральными кислородосодержащими лигандами согласуется с лабильностью сольватных молекул метанола в соединениях XXXIX-XXXII (в частности, комплекс XXXII десольватируется при нагревании до 90°C).

Вернемся к вышеупомянутым общим принципам строения оксокомплексов металлов V-VII групп (1-3) и проиллюстрируем их примерами из настоящей работы.

1. Вся совокупность литературных данных подтверждает справедли-

<sup>\*</sup>) С учетом 13-ти структур типа  $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$  и  $\text{MoO}_2\text{L}_2$  с хелатными кислородосодержащими лигандами верхняя граница интервала увеличивается до 2,05  $\text{ \AA}$  [24].

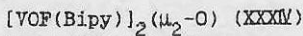
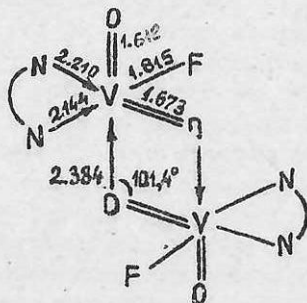
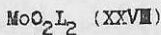
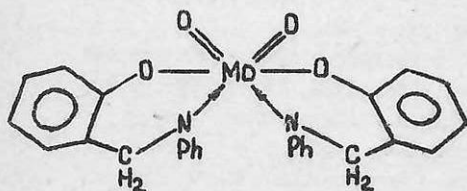
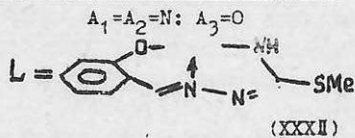
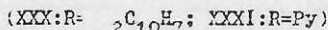
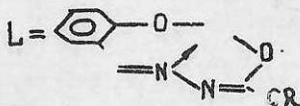
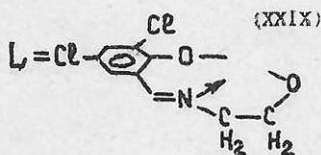
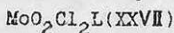
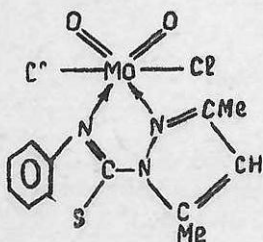
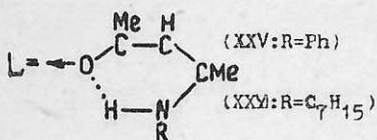
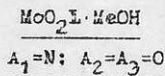
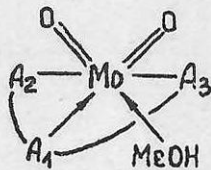
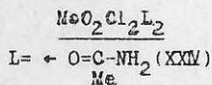
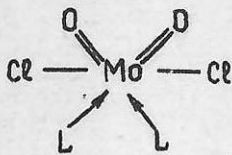


Таблица 2

№	Mo=O	Mo-I <sub>транс</sub>	Mo-I <sub>цис</sub>	∠O=Mo=O
XXIV	1,690(2)	2,222(2)O	2,364(1)Cl	102,3(1)
XXV	1,686(5)	2,202(5)O	2,380(2)Cl	102,1(2)
XXVI	1,680(5)	2,179(4)O	2,380(2)Cl	102,6(2)
XXVII	1,695(5)	2,310(5)N	2,357(2)Cl	105,1(2)
XXVIII	1,706(3)	2,382(2)N	1,942(2)O	104,5(1)
XXIX	1,696(2)	2,277(3)N 2,336(3)O <sub>MeOH</sub>	1,956(2)O	105,7(1)
XXX	1,690(3)	2,224(4)N 2,392(4)O <sub>MeOH</sub>	1,956(3)O	106,6(2)
XXXI	1,692(2)	2,250(2)N 2,333(2)O <sub>MeOH</sub>	1,965(2)O	104,8(1)
XXXII	1,697(2)	2,241(2)N 2,370(2)O <sub>MeOH</sub>	1,940(2)O 2,034(3)N	104,7(1)
XXXVIII	1,692(7)	2,194(6)O <sub>ОЭДФ</sub>	1,957(6)O <sub>ОЭДФ</sub>	102,4(4)

вость положения об электронной конфигурации металла как фактора, однозначно "задающего" геометрию диоксогруппы. Транс-строение имеет единственный исследованный нами диоксокомплекс  $d^2-Re^V$ ,  $[ReO_2En_2]^+$  (I). С другой стороны, все комплексы  $Mo^VI$  - моно-, би-, три- и гексаядерные (XXIV-XXVII, XXXVIII-XLIV), единственный комплекс  $Re^VII$  (XXII), ГПС  $[MnW_6O_{24}]^{8-}$  (LVIII) и два комплекса, содержащие ГПА  $UO_2$  в качестве полидентатных лигандов (LV, LV) - т.е. все исследованные нами соединения  $d^0$ -металлов, содержащие ди- или триоксогруппу, подтверждают общее правило о цис-строении  $d^0-MO_2$  (цис, цис для  $d^0-MO_3$ ).

Не представляет исключения из этого правила и центросимметричный димерный комплекс  $d^0-V^V$ ,  $[VOF(Viру)]_2(\mu_2-O)_2$  (XXXIV, см. схему), в котором кислородный мостик резко асимметричен. Длинная связь  $V-O_{мост}$  2,384 Å, как обычно, занимает транс-позицию к  $V=O_{конц}$ , а короткая (1,673 Å), имеющая повышенную кратность - цис-позицию. Таким образом, в данном случае кратносвязанная диоксогруппа  $V(O_{конц}O_{мост})$  также имеет типичное для  $d^0$ -металла цис-строение. При этом связь  $V-N(Viру)$ , транс к  $V=O_{мост}$ , естественно, длиннее (на 0,066 Å) связи  $V-N(Viру)_{цис}$ .

2а. Положение о том, что связь с нейтральным донорным лигандом

$L_{\text{транс}}$  ослабляется в большей степени, чем с ацидным  $L_{\text{транс}}^{n-}$ , иллюстрируется на примере смешанно-галогенидных комплексов  $d^2\text{-Re}^{\text{V}}$  - с одной стороны,  $(\text{ReOX}_3(\text{Difos}))$ ,  $\text{X}=\text{Cl}(\text{VI})$  и  $\text{Br}(\text{VII})$  и, с другой,  $(\text{ReOX}_4(\text{H}_2\text{O}))^-$ ,  $\text{X}=\text{Cl}(\text{XI})$  и  $\text{Br}(\text{XII})$ . В первой паре значения  $\Delta$ , характеризующие удлинение транс-связи с ацидным галогенидным лигандом, составляет 0,050 Å для VI и 0,063 Å для VII. Во второй паре транс-связь  $\text{Re}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$  ослаблена в значительно большей степени, и величина  $\Delta'$  составляет 0,215 Å для XI и 0,17 Å для XII (принимая за  $\text{Re}-\text{O}_{\text{ст}}$  сумму ковалентных радиусов по Полингу, 2,04 Å). Несмотря на неоднозначность лигандного окружения в двух парах комплексов и на то, что первые два комплекса нейтральные, а вторые моноанионные, это сопоставление представляется корректным, особенно учитывая сходство длины экваториальных связей  $\text{Re}$ -галоген (во второй паре они даже несколько короче, чем в первой - на 0,024 Å для  $\text{Re}-\text{Cl}$  и на 0,011 Å для  $\text{Re}-\text{Br}$ ).

26. Правило об уменьшении трансвливания в ряду  $d^0 > d^1 > d^2$  проиллюстрируем тремя примерами для сочетания  $d^1-d^2$  и одним - для  $d^0-d^2$ .

Уже упомянутые выше соединения  $d^2\text{-Re}$  XI и XII имеют изоструктурных  $d^1\text{-Mo}$ -аналогов (соответственно XIII, XIV и XVI). В первой тройке соединений общей формулы  $(\text{H}_3\text{O})(\text{MOX}_4(\text{H}_2\text{O}))$  (18-краун-6) связи  $\text{Mo}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{\text{транс}}$  (2,355 Å в XIII и 2,41 Å в XIV) соответственно на 0,100 и 0,155 Å длиннее, чем  $\text{Re}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{\text{транс}}$  в XI (2,255 Å). Аналогичным образом, во второй паре соединений  $(\text{H}_5\text{O}_2)_0,5(\text{H}_3\text{O})_0,5(\text{MOX}_4(\text{H}_2\text{O})) \cdot (12\text{-краун-4}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  связь  $\text{Mo}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{\text{транс}}$  в XVI на 0,075 Å длиннее, чем  $\text{Re}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{\text{транс}}$  в XII (соответственно 2,285 и 2,21 Å). В целом, связи  $\text{Mo}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{\text{транс}}$  в XIII-XV длиннее, чем  $\text{Re}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{\text{транс}}$  в XI, XII в среднем на 0,12 Å, тогда как экваториальные связи  $\text{M}-\text{X}_{\text{цис}}$  сопоставимы по длине (в среднем  $\text{Mo}-\text{Cl}$  2,373 Å,  $\text{Re}-\text{Cl}$  2,355 Å,  $\text{Mo}-\text{Br}$  2,529 Å,  $\text{Re}-\text{Br}$  2,506 Å), так же как  $\text{M}=\text{O}$  ( $\text{Mo}=\text{O}$  1,652 Å,  $\text{Re}=\text{O}$  1,639 Å). Следующий пример - комплексы  $d^2\text{-Re}$  и  $d^1\text{-Mo}$  с фосфиноксидными лигандами в транс-позициях к O(оксо). В комплексе  $\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2(\text{XIII})$  связь  $\text{Mo}-\text{OPR}_3_{\text{транс}}$  в среднем на 0,078 Å длиннее, чем в  $\text{ReOX}_3(\text{OPPhEt}_2)(\text{PPhEt}_2)$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$  (IV) и  $\text{Br}$  (V). Связи  $\text{Re}-\text{OPR}_3_{\text{транс}}$  в IV и V (средняя длина 2,058 Å) короче даже цис-связи  $\text{Mo}-\text{OPR}_3_{\text{цис}}$  в XIII (2,065 Å). При этом связи  $\text{Re}-\text{Cl}_{\text{цис}}$  в IV не короче, а длиннее, чем  $\text{Mo}-\text{Cl}_{\text{цис}}$  в XIII (в среднем соответственно 2,399 и 2,371 Å), а связи  $\text{M}=\text{O}$  соизмеримы по длине (средняя  $\text{Re}=\text{O}$  1,667 Å,  $\text{Mo}=\text{O}$  1,66 Å). И, наконец, комплексы  $d^0-d^2$ . В триоксокомплексе  $d^0\text{-Re}^{\text{VII}}$ ,  $\text{ReO}_3\text{Cl}(\text{Bipy})$  (XVII) связь  $\text{Re}-\text{Cl}_{\text{транс}}$  2,495 Å длиннее соответственно на 0,050 и 0,066 Å, чем  $\text{Re}-\text{Cl}_{\text{транс}}$  в комплексах  $d^2\text{-Re}^{\text{V}}$ ,  $\text{транс-ReOCl}_3(\text{PPhEt}_2)_2$  (II) и

$\text{ReOCl}_3(\text{Difos})(\text{M})^*$ ). При этом следует учесть, что реальное удлинение связи  $\text{Re-O}$  в XXII по сравнению с II, M должно быть еще больше, т.к. мы сравниваем триоксокомплекс  $d^0\text{-ReO}_3^+$ , где связи  $\text{Re=O}$  чисто двойные, с монооксокомплексами  $d^2\text{-ReO}^{3+}$ , содержащими формально тройную связь  $\text{Re}\equiv\text{O}$ . Это, кстати, сказывается на длине связи  $\text{Re-O}$  (оксо): 1,711 Å в XXII в среднем на 0,041 Å длиннее чем в II (1,660 Å) и в M (1,680 Å).

3. Насколько нам известно, принцип самосогласованности реализуется практически во всех мономерных октаэдрических комплексах  $d^0$ - и  $d^1$ -металлов (за единственным исключением для  $d^0$ -конфигурации, о чем будет сказано ниже). В данной работе он выполняется для всех 5 комплексов  $d^1$ -M (M=Mo, W), где донорные лиганды  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{QPh}_3$  занимают транс-позицию к оксолиганду предпочтительно перед ацидными галогенидными лигандами (Cl, Br). В комплексах  $d^0\text{-Mo}$  (табл.2) транс-позицию к O(оксо) занимает донорный центр хелатного (или потенциально хелатного) асимметричного лиганда. Особый интерес представляют симметричные хелатирующие лиганды с делокализованными (выравненными) связями. Примером такой структуры является комплекс  $[\text{MoO}_2(\text{OЭДФ})_2]^{6-}$  (XXXVIII), в котором обе фосфоновые группы каждого лиганда ОЭДФ полностью депротонированы и имеют одинаковый формальный заряд (-2). Однако избыточный отрицательный заряд на атомах O(P)<sub>транс</sub> отчасти компенсируется включением этих атомов в меж- и внутримолекулярные Н-связи (P)O...H-O с атомами кислорода α-окси-групп и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . В то же время атомы O(P)<sub>цис</sub> в Н-связях не участвуют. Таким образом, частично донируя заряд в Н-связи, атомы O(P)<sub>транс</sub> (или группы H...O-P) становятся менее ацидными, чем O<sub>цис</sub>-P, т.е. мы имеем дело с частным случаем выполнения принципа самосогласованности.

Применительно к олигомерным и полимерным кислородным соединениям правило самосогласованности трансвлияния кратной связи и "жесткости" донорного транс-партнера диктует размещение в транспозиции к оксолиганду атомов кислорода, имеющих максимальное суммарное координационное число по металлу (и гетероатому), и, соответственно, меньший отрицательный заряд. В частности, в би-, трех- и гексаядерных комплексах  $d^0\text{-Mo}^{\text{VI}}$  ( $\text{W}^{\text{VI}}$ ) с ОЭДФ (XXXIX-XLV см. табл.9 в главе IX) все трехкоординированные ( $2\text{Mo}, \text{P}$ ) атомы  $\mu_3\text{-O(P)}_{\text{XM}}$  и  $\mu_3\text{-O(O)}_{\text{XM}}$  занимают транспозиции к оксолигандам, тогда как атомы  $\mu_2\text{-O}$  занимают и цис-, и транс-позиции.

Выполнение этого правила иллюстрируется всеми исследованными нами ИПС, ГПС и комплексами с лигандами ГПА (XLM-IV). Как видно из табл.3,

\*) Для  $d^2$  здесь рассматриваются только А-изомеры - см.ниже.

Таблица 3

№	M=O	M-O <sub>транс</sub>	M-O <sub>цис</sub>	Δ
XLVI	1,602(VO)	2,287(μ <sub>6</sub> )	1,972(μ <sub>3</sub> )	(0,331)*)
	1,680[V(O <sub>M</sub> ) <sub>2</sub> ]	2,112(μ <sub>6</sub> )	1,840(μ <sub>2</sub> )	(0,206)*)
XLVII	1,63[(Mo, V)O]	2,37(μ <sub>4</sub> )	1,89(μ <sub>2</sub> )	0,48
XLVIII	к. 1,60 } [(Mo, V)O]	2,43 (μ <sub>4</sub> )	1,89 (μ <sub>2</sub> )	0,54
	н. 1,636 }	2,444	1,894	0,550
XLIX	1,59[(Mo, V)O]	2,44(μ <sub>4</sub> )	1,89(μ <sub>2</sub> )	0,55
L	1,662[(Mo, V)O]	2,420(μ <sub>4</sub> )	1,908(μ <sub>2</sub> )	0,502
LI	1,761[(W, Mn)O]	2,324(μ <sub>4</sub> )	1,928(μ <sub>2</sub> )	0,396
LII	1,733(WO)	2,334(μ <sub>4</sub> )	1,922(μ <sub>2</sub> )	0,412
LIII	1,706(WO)	2,345(μ <sub>4</sub> )	1,910(μ <sub>2</sub> )	0,435
		2,372(μ <sub>3</sub> )		0,462
LIV	1,773(WO <sub>2</sub> )	2,148(μ <sub>3</sub> )	1,955(μ <sub>2</sub> )	0,193
LV	1,697(MoO) <sub>2</sub>	2,291(μ <sub>4</sub> )	1,950(μ <sub>2</sub> )	0,341
	1,728[MoO(O <sub>M</sub> )]**)	2,218(μ <sub>4</sub> )		0,268
LVI	1,685(MoO <sub>2</sub> )	2,299(μ <sub>4</sub> )	1,935(μ <sub>2</sub> )	0,364
	1,758[MoO <sub>K</sub> (O <sub>M</sub> )]**)	2,218(μ <sub>4</sub> )		0,283

\*) Разница между длиной связи Mo-O<sub>транс</sub> и усредненной величиной M-O<sub>цис</sub> (μ<sub>2</sub>), Mo-O<sub>цис</sub> (μ<sub>3</sub>)

\*\*) Длина связи Mo-O (μ<sub>2</sub>-Mo, Cu) [Mo-O(μ<sub>2</sub>-Mo, Fe)] в кратносвязанной диоксогруппе [MoO<sub>K</sub>(O<sub>M</sub>)].

транс-позиции к оксолигандам занимают наиболее обобщенные "внутренние" атомы кислорода (с к.ч. от 3 до 6), преимущественно перед дважды мостиковыми атомами μ<sub>2</sub>-O, оккупирующими цис-позиции.

До недавнего времени универсальность выполнения принципа самосогласованности, вне зависимости от электронной конфигурации металла, представлялась очевидной. В данной работе будет показано (главы V, VII), что приложение этого правила к d<sup>2</sup>-металлам осложняется другими факторами.

### Глава III. Факторы, влияющие на длину и прочность кратной связи металл-кислород.

В этой главе следует рассмотреть влияние как минимум трех факторов на длину и прочность кратной связи металл-кислород: 1. электронная конфигурация металла; 2. формальная кратность связи М (число концевых оксоатомов в "иловой" группировке); 3. положения атома металла (ряд, группа) в Периодической таблице.

1. По этому пункту, за недостатком систематического экспериментального материала, трудно сказать что-нибудь определенное. Действительно, практически отсутствуют структурные данные по однотипным оксо соединениям одного и того же металла в разной степени окисления. Из сопоставления литературных данных по диоксокомплексам молибдена можно предположить, что переход от  $d^0\text{-Mo}^{\text{VI}}$  (цис) к  $d^2\text{-Mo}^{\text{VI}}$  (транс) сопровождается некоторым ослаблением (удлинением) связи  $\text{Mo}=\text{O}$ . Это предположение косвенно подтверждается сопоставлением структур  $d^0\text{-ReO}_3\text{Cl}(\text{Bipy})(\text{XXV})$  и  $d^2\text{-ReO}_2(\text{En})_2$  (I): в первой из них, несмотря на наличие триоксогруппы, связь  $\text{Re}=\text{O}$  1,71 Å в среднем на 0,02 Å короче, чем во второй, содержащей группу  $\text{ReO}_2$  (1,73 Å) (т.е. формально двойная связь металл-кислород в случае  $d^0$  короче, чем связь  $\text{Re}=\text{O}$  формальной кратности 2,5 в случае  $d^2$ ).

2. Зависимость длины кратной связи металл-кислород от числа оксоатомов в комплексе наиболее наглядно прослеживается на примере  $d^0\text{-Mo}^{\text{VI}}$ , для которого имеются многочисленные литературные данные. В монооксокомплексах длина формально тройной связи  $\text{Mo}=\text{O}$  составляет 1,61-1,68 Å, в диоксокомплексах (формальная кратность связи 2,5) 1,67-1,72 Å\*), в нескольких исследованных триоксокомплексах двойные связи  $\text{Mo}=\text{O}$  имеют длину 1,73-1,75 Å. В настоящей работе это положение наглядно иллюстрируется на примере би- и трехъядерных комплексов  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  с ОЭДФ, содержащих одновременно ди- и триоксогруппу: связи  $\text{M}=\text{O}(\text{MoO}_2)$  на 0,014-0,029 Å короче, чем  $\text{Mo}=\text{O}(\text{MoO}_3)$  (подробно соединения этого класса анализируются в главе IX).

В оксокомплексах  $d^1$ -, и особенно  $d^2$ -металлов длина кратной связи менее постоянна - она достаточно лабильна (см. последующие главы). Тем не менее, для изомеров А монооксокомплекс в  $d^2\text{-Re}^{\text{V}}$  связи  $\text{Re}=\text{O}$  также заметно короче, чем  $\text{Re}=\text{O}$  в диоксогруппе. В исследованных нами структурах А-изомеров (I, V-VII, XI, XII) связи  $d^2\text{-Re}=\text{O}(\text{ReO})$  1,61-1,68 Å на 0,05-0,12 Å короче, чем  $d^2\text{-Re}=\text{O}(\text{ReO}_2)$  в структуре II (и, как уже упоми-

\*) В 10 исследованных нами  $d^0\text{-MoO}_2$ -комплексах XXV-XXXII, XXXVIII этот интервал еще уже (1,68-1,71 Å).



налось, на 0,03-0,10 Å короче, чем  $d^0\text{-Re=O}(\text{ReO}_3)$  в структуре XXI).

Вполне естественно, что переход от октаэдрического триоксокомплекса XXI к соединению  $d^0\text{-Re}^{\text{VII}}(\text{HPhen})[\text{ReO}_4]$  (XXIII), содержащему тетраэдрический перренат-ион, сопровождается дальнейшим понижением кратности связи  $\text{Re=O}$  и удлинением ее в среднем на 0,022 Å (от 1,711 до 1,733 Å).

Понижение кратной связи  $\text{M=O}$  при увеличении числа концевых оксоатомов должно сопровождаться ослаблением структурного проявления транс-влияния лиганда O(оксо). Это наглядно видно на примере вышеупомянутых комплексов  $d^0\text{-Mo}^{\text{VI}}$  с ОЭДФ (см. главу IX): одноименные связи  $\text{Mo-O}$  (ОЭДФ) в транс-позициях к  $\text{Mo=O}$ (оксо) в случае  $\text{MoO}_2$ -групп ослабляются в большей степени, чем для  $\text{MoO}_3$  (они длиннее на 0,05-0,06 Å).

3. Положение атома металла в Периодической таблице несомненно в той или иной степени оказывает влияние на длину кратной связи металл-кислород. Это связано как с некоторым уменьшением ковалентного радиуса металла слева направо (от V-ой к VII-ой группе) и увеличением его сверху вниз (от 4-го к 6-му периоду), так и со спецификой поведения того или иного металла.

Из вышесказанного ясно, что для атома ванадия, занимающего верхний левый угол рассматриваемого "квадратика" Периодической таблицы, типичны самые короткие связи металл-кислород. При этом транс-влияние оксо-лиганда в  $d^0\text{-}(d^1\text{-})$  комплексах  $V^{\text{V}}(V^{\text{IV}})$  столь велико, и связь с транспартнером ослаблена настолько, что он легко удаляется из комплексов и координационное число V понижается до пяти. Тетрагональная пирамида - достаточно типичный для ванадия координационный полиэдр, что иллюстрируется в данной работе двумя примерами - комплексами  $d^1\text{-}V^{\text{IV}}$ ,  $\{\text{VOCl}_2(\text{OP}(\text{NMe}_2)_3)_2\}$  (XX) и  $\{\text{VOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$  (XXI)\*). Во всех исследованных нами упорядоченных монооксокомплексах  $d^1\text{-}V^{\text{IV}}$  (XVIII, XIX, XXI), в оксо- (пероксо) комплексах  $d^0\text{-}V^{\text{V}}$  (XXXV-XXXVII), в димерном комплексе  $d^0\text{-}V^{\text{V}}$  (XXXIV) и в декаванадатном ИПА (XLIV) кратные связи  $\text{V=O}$  достаточно короткие (1,566-1,625 Å). Даже в смешанных молибден-ванадиевых ГПА 12-го ряда  $\{\text{EMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}\}^{\text{m-}}$  расстояния  $\text{M=O}$  (1,59-1,66 Å) ближе к типичным для  $\text{V=O}$  (а не  $\text{Mo=O}$ ), т.е. и здесь, где "примесь" ванадия к молибдену невелика ( $n=1-3$ ), влияние этой ванадиевой "примеси" значительно.

Можно говорить на основе литературных данных о некотором удлинении связей  $\text{Te=O}$  по сравнению с  $\text{Re=O}$  в  $d^2$ -комплексах.

Достаточно наглядно изменение длины связей металл-кислород сверху

\* Геометрические параметры комплексов  $d^1$ -металлов см. в табл.4.

Таблица 4

№	M=O	M-L <sub>транс</sub>	M-Hal <sub>цис</sub>	M-L <sub>цис</sub>	Δ
XIII	1,642(4)Mo	2,285(3)O(H <sub>2</sub> O)	2,376(2)Cl		
XIV	1,654(6)Mo	2,355(5)O(H <sub>2</sub> O)	2,371(2)Cl		
XV	1,66(2)Mo	2,41(2)O(H <sub>2</sub> O)	2,529(8)Br		
XVI	1,66(1)Mo	2,136(11)OPR <sub>3</sub>	2,371(5)Cl	2,06 10)OPR <sub>3</sub>	0,071
XVII	1,68(2)W	2,45(3)O(H <sub>2</sub> O)	2,389(7)Cl		
XVIII	1,591(9)V	2,188(9)O(DMSO)		2,034(9)O(DMSO)	0,154
XIX	1,912(11) <sup>*)</sup> V	1,912(11) <sup>*)</sup> O(DMSO)		2,032(9)O(DMSO)	
XX <sup>**)</sup>	1,566(11)V	-	2,264(3)Cl	1,997(5)O(Hmpa)	
XXI <sup>**)</sup>	1,573(3)V	-	2,288(1)Cl	1,994(2)O(H <sub>2</sub> O)	

\*) статистическое расположение лигандов O(оксо) и DMSO

\*\*) квадратно-пирамидальные комплексы

вниз в Периодической таблице проявляется при равнении комплексов молибдена и вольфрама.

Как видно из табл.3, расстояния M=O(концы) полианионов Mo заметно меньше, чем W как в случае кратносвязанных монооксогрупп (1,59-1,66 А для Mo; 1,71-1,76 А для W), так и для концевых групп MO<sub>2</sub> (среднее 1,691 А для Mo; 1,773 А для W). Аналогичным образом, связи M-O(транс) ослаблены в молибденовых ГПА в большей степени, чем в вольфрамовых (соответственно 2,37-2,44 и 2,32-2,37 А в случае MO; 2,295 и 2,148 А для MO<sub>2</sub>).

Следует оговориться, что в табл. 3 собраны соединения, содержащие ГПА разных типов (12-го, 18-го, 6-го ряда), и, кроме того, в ряде случаев смешанные по интересующему нас металлу (Mo, V; W, Mn).

Возьмем более "чистые" случаи - одностипные соединения. Для исследованного нами ГПС Mn:W=1:6 (IIV) из литературы известна структура трех Mo-аналогов: [H<sub>6</sub>CrMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>3-</sup>, [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> и [IMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>5-</sup>. На примере этих соединений видно, что переход от Mo к W вызывает заметное удлинение связей M=O (в среднем на 0,063 А - от 1,710 до 1,773 А), и еще более значительное сокращение связей M-O(транс) (на 0,162 А - от 2,308 до 2,146 А). Принимая во внимание, что ковалентные (и ионные) радиусы Mo и W практически одинаковы (связи Mo-O(цис) близки: 1,955 А в случае W, и, в среднем 1,935 А для Mo), можно с уверенностью говорить об определенном понижении степени локализации π-взаимодействия в концевых

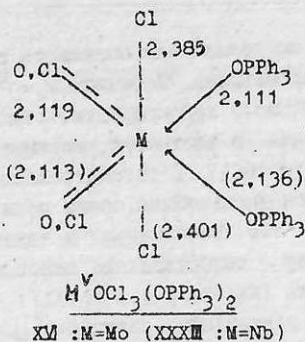
связях  $W=0$ . В работе [48] мы предложили оценивать структурное проявление транс-влияния двумя параметрами. Величины  $k = \frac{M-O(\text{транс})}{M=O}$ , и  $\Delta_1 = (M=O) + (Mo-O(\text{транс})) - 2(M-O(\text{цис}))$  характеризуют степень искажения координационного полиэдра металла (в частности, несимметричность расположения атома  $M$  по оси  $O=M-O(\text{транс})$ ). В рассмотренном выше случае переход от  $Mo$  к  $W$  сопровождается уменьшением обеих величин ( $k=1,350$  и  $1,211$ ;  $\Delta_1=0,148$  и  $0,011$  А), т.е. уменьшением искажения октаэдров  $MO_6$ .

Другой наглядный пример — сопоставление однотипных биядерных комплексов  $[M_2O_6(\text{ОЭДФ})]^{5-}$   $M=Mo$  (XXXIX, XL) и  $W$  (XLI) — см. табл.9 в главе IX). В этих соединениях одноименные связи  $M=O$  (как для  $MO_2$ , так и для  $MO_3$ -групп) в случае  $Mo$  всегда короче, чем для  $W$  (на  $0,012-0,018$  А); а  $M-O(\text{транс})$ , наоборот, длиннее (на  $0,012-0,085$  А). При этом параметры  $k$  и  $\Delta_1$  при переходе от  $Mo$  к  $W$  уменьшаются ( $k=1,311$  для  $MoO_2$  и  $1,288$  для  $WO_2$ ;  $1,280$  и  $1,248$  соответственно для  $MO_3$ ;  $\Delta_1=0,121$  А для  $MoO_2$  и  $0,116$  А для  $WO_2$ ). Интересно отметить, что для связей  $M-O(\text{цис})$  не наблюдается четкой корреляции с природой металла: если мостиковая связь  $M-O_M(\text{цис})$  при переходе от  $Mo$  к  $W$  удлиняется (на  $0,023$ А), то хелатная  $M-O(P)_{\text{цис}}$  в той же степени сокращается (на  $0,025$  А).

Если удлинение связей  $M=O$  при переходе сверху вниз во всех трех группах ( $V: V \rightarrow Nb$ ;  $VI: Mo \rightarrow W$ ;  $VII: To \rightarrow Re$ ) убедительно подтверждается экспериментальными данными, то сокращение связей  $M=O$  при переходе слева направо в Периодической таблице требует дальнейшего подтверждения — экспериментальный материал для непосредственного сопоставления несогат, и приходится довольствоваться косвенными данными.

В частности, можно говорить о сокращении связей  $M=O$  при переходе от  $VI$ -ой к  $VII$ -ой группе — от  $W$  и  $Mo$  к  $Re$  (и  $To$ ), сопоставив соединения, содержащие однотипные анионные комплексы  $[MOX_4(H_2O)]^-$ , ( $X=Cl, Br$ ) с разной электронной конфигурацией металла:  $d^2-Re$  (XI, XII) и  $d^1-W$  (XVII),  $Mo$  (XIII-XV). В этих соединениях связи  $Re=O$  в среднем на  $0,040$  А короче, чем  $W=O$  и на  $0,013$  А короче, чем  $Mo=O$  (соответственно  $1,639$ ;  $1,68$  и  $1,652$  А).

Другой пример пары комплексов сходного состава для металлов разных групп ( $V$ -ой и  $VI$ -ой) и разной электронной конфигурации — соединения  $[M^V OCl_3(OPPh_3)]$ , где  $M=d^1-Mo^V$  (XVI) и  $d^0-Nb^V$  (XXXIII). К сожалению, в комплексе XXXIII и в одном из двух независимых комплексов XVI найдено статистическое размещение оксоатома и одного из атомов  $Cl$  вокруг оси 2 в XVI (псевдо-оси 2 в XXXIII) в общей позиции  $O, Cl$ .



Как видно из приведенных на схеме геометрических параметров, связи  $\text{M}-\text{Cl}_{\text{цис}}$  и  $\text{M}-\text{OPPh}_3$  до упорядоченных атомов\*) при переходе от Nb к Mo (слева направо по 5-му ряду Периодической таблицы) сокращаются в среднем соответственно на 0,016 и 0,025 Å, при неизменности длины связей  $\text{M}-\text{O}-\text{Cl}$ .

#### Глава V. Выбор транс-партнера в комплексах $d^2$ -металла

Имеющиеся структурные данные позволяют установить ряды преимущественного размещения в транс-позиции к оксолиганду различных ацидных и донорных лигандов. Для  $d^0$ -металлов этот ряд выглядит следующим образом:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{R}_2\text{N}^- < \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ ,  $\text{O}_\text{L}^-$ ,  $\text{N}_\text{L}^-$ ,  $-\text{Cl}_\text{M}$ ,  $-\text{R}_2\text{N}^- < \text{O}_\text{M}^-$ ,  $\text{F}^- < -\text{F}_\text{M}^- \rightarrow, \leftarrow -\text{F}_\text{M}^- \rightarrow$ .

Атомы галогена уступают свою транс-позицию к O(оксо) молекулам воды и любым O- и N-нейтральным донорным лигандам; еще предпочтительнее оказываются мостиковые атомы кислорода, разукрепленные кратную связь с другим атомом металла.

Точное положение слабо поляризуемого аниона  $\text{F}^-$  не очевидно, т.к. структурные данные ограничиваются единственным примером - соединением  $(\text{NH}_4)[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{Viry})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XXXVII), полученном по реакции  $(\text{NH}_4)[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{Viry})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с HF. Помимо замещения одной пероксо-группы в исходном соединении на 2 атома F происходит внутрисферная перестройка, заключающаяся в перемещении аксиального атома N бидентатного Viry-

\*) На самом деле, расстояния  $\text{M}-\text{OPPh}_3$ , скорее всего, представляют усредненные значения  $\text{M}-\text{O}$ , транс к  $\text{M}=\text{O}$  и  $\text{M}-\text{O}$ , цис к  $\text{Mo}=\text{O}$  (транс к  $\text{Mo}-\text{Cl}$ ). В упорядоченном комплексе структуры XI расстояния  $\text{Mo}-\text{O}$  (транс) 2,136,  $\text{Mo}-\text{O}$  (цис) 2,065 Å (среднее значение 2,100 Å)

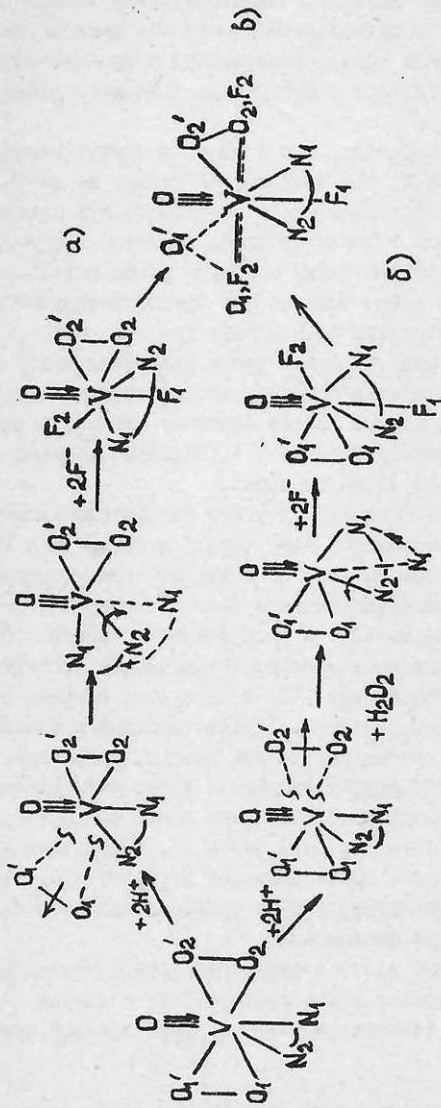


Рис.1. Предполагаемый механизм реакции получения  $[VO(O_2)_2F_2(ViPy)]^-$ :

а) правый изомер; б) левый изомер; в) статистика при совмещении позиций лиганда ViPy.

лиганда из транс-положения к оксо-лиганду в экваториальную позицию и замещении этой позиции атомом F (предполагаемый механизм реакции см. на рис.1). Таким образом, в данном случае фторолиганд в транс-позиции к оксолиганду оказывается предпочтительнее нейтрально-донорного атома N(Bipy).

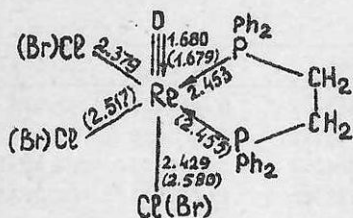
Кроме того, из литературы известно, что в многочисленных гидратах оксофторидов  $d^0-d^2$ -Мо молекулы  $H_2O$ , как правило, не входят во внутреннюю сферу комплекса и последняя остается чисто фторидной. При недостаточном количестве концевых атомов F легче происходит олиго- и полимеризация, чем вовлечение во внутреннюю сферу молекулы растворителя. При этом мостиковый лиганд  $-F_M \rightarrow$  или  $\leftarrow F_M$  оказывается предпочтительнее концевого  $F^-$  в качестве транс-партнера оксолиганда ( $O=$  или  $-O-$ ).

В целом в вышеприведенном ряду параметр транс-удлинения  $\Delta(\Delta')$  возрастает слева направо и выполняется принцип самосогласованности: транс-позицию к кратной связи в первую голову занимает лиганд,  $\sigma$ -связь которого с  $d^0$ -металлом легче всего ослабить, т.е. наименее поляризуемый из присутствующих в комплексе лигандов донор.

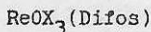
В случае же  $d^2$ -металлов дело обстоит сложнее. Рассмотрим смешанные галогенидно-фосфиновые оксокомплексы (см. табл.5 и схему)\*. В этих соединениях сильный  $\sigma$ -донор фосфин никогда не занимает транс-позицию к O(оксо) (наличие у  $PR_3$   $\pi$ -акцепторных свойств роли не играет) и уступает место галогену (структуры IV, VII). В свою очередь, галоген (Cl, Br) уступает место  $L_{\text{транс}}$  нейтральному кислородосодержащему лиганду - фосфиноксиду (IV, V) или диметилформамиду (VII) и переходит в транс-позицию к  $PR_3$ . В комплексе  $[ReO(ReO_4)_2I_2(PPh_3)_2]$  транс-позицию к оксолиганду занимает  $ReO_4^-$ , что можно рассматривать как предпочтение менее донорного перренат-иона второму ацидному лиганду - легко поляризуемому йоду, т.е. как уточнение приведенного выше ряда в его левой части. Но в следующем соединении,  $[ReO(ReO_4)_2I_2(OPPh_3)(PPh_3)]$ , содержащем лиганд  $OPPh_3$ , транс-позицию к O(оксо) также занимает перренат-ион. Таким образом, в случае  $d^2-Re^V$  ацидный лиганд  $ReO_4^-$  в транс-позиции к O(оксо) предпочтительнее, чем нейтральный фосфиноксид.

Более того, транс-ослабление  $\Delta(\Delta')$  в ряду транс-предпочтительности для  $d^2$ -металлов не увеличивается слева направо, как в случае  $d^0$ -металлов, а скорее уменьшается (безотносительно к длине кратной связи

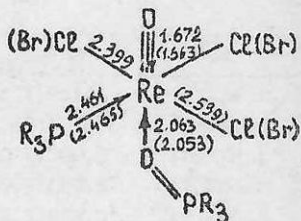
\*) Здесь и далее исследованные нами структуры помечены порядковым номером, литературные данные - символом ЛД.



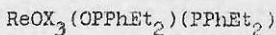
$$\Delta = 0,050 (0,063)$$



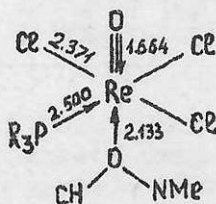
VI : X=Cl (VII : X=Br)



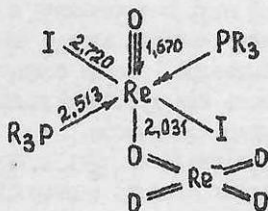
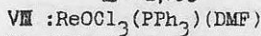
$$\Delta' = 0,023 (0,013)$$



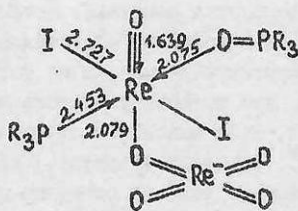
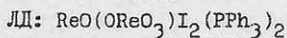
IV : X=Cl (V : X=Br)



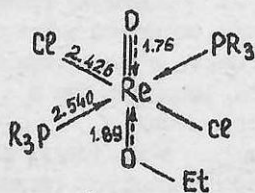
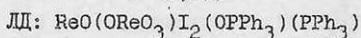
$$\Delta' = 0,093$$



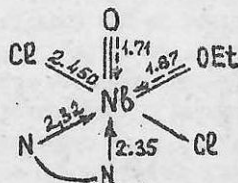
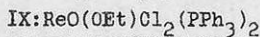
$$\Delta' = -0,009$$



$$\Delta' = 0,039$$



$$\Delta' = -0,15$$



$$\Delta'_{\text{OKCO}} \sim 0,22; \Delta'_{\text{эТОККО}} \sim 0,19$$

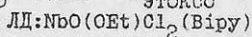


Таблица 5

№	Re=O	Re-L <sub>транс</sub>	Re-Hal <sub>цис</sub>	Re-P <sub>цис</sub>	Δ(Δ')
II	1,660(9)	2,445(3)Cl	2,400(3)Cl	2,475(3)	0,045
III	1,869(11)	2,294(6)Cl	2,385(5)Cl	2,464(5)	-0,091
IV	1,672(9)	2,063(9)OPR <sub>3</sub>	2,399(4)Cl	2,461(4)	(0,023)
V	1,663(7)	2,053(7)OPR <sub>3</sub>	2,539(1)Br	2,465(3)	(0,013)
VI	1,680(5)	2,429(2)Cl	2,379(2)Cl	2,453(2)	0,050
VII	1,679(8)	2,580(1)Br	2,517(1)Br	2,455(2)	0,063
VIII	1,664(4)	2,133(4)O(Dmf)	2,371(2)Cl	2,500(1)	(0,093)
IX	1,76(1)	1,89(1)OEt	2,426(4)Cl	2,540(4)	(-0,15)
XI	1,667(4)	2,255(6)O(H <sub>2</sub> O)	2,355(2)Cl	-	(0,214)
XII	1,61(2)	2,21(2)O(H <sub>2</sub> O)	2,506(2)Br	-	(0,17)

Re=O). В структуре  $[\text{ReO}(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  (IX) транс-позицию к оксо-лиганду также занимает ацидный лиганд - этоксигруппа, имеющий один неспаренный электрон. Здесь величина Δ' вообще отрицательна, т.е. происходит не удлинение, а сокращение (упрочнение) связи M-L<sub>транс</sub>; при этом удлиняется связь Mo=O с концевым оксолигандом.

Причина такого "аномального" выбора транс-партнера в d<sup>2</sup>-комплексах становится понятной, если вспомнить, что в этих соединениях, в отличие от комплексов d<sup>0</sup>-металлов, кратносвязанные лиганды всегда занимают противоположные, а не соседние вершины октаэдра. Отсюда следует вывод, что этоксигруппу тоже можно рассматривать как кратносвязанный лиганд. Этот вывод иллюстрируется сопоставлением комплексов d<sup>0</sup>-Nb<sup>V</sup>,  $[\text{NbO}(\text{OEt})(\text{Bipy})\text{Cl}_2]$  (ЛД) и d<sup>2</sup>-Re<sup>V</sup>,  $[\text{ReO}(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  (IX). В первом из них этоксигруппа занимает цис-позицию к атому O(оксо) и расстояние Nb-OEt (1,87 Å) существенно меньше обычного, а во втором лиганд OEt расположен в транс-позиции к O(оксо) примерно на таком же расстоянии от металла (1,89 Å). Связи Nb-OEt и Re-OEt соответственно на 0,19 Å и 0,15 Å короче "ожидаемых" связей M-OR. О повышении кратности связи Nb-OEt свидетельствует и расстояние Nb-N до атомов азота бипиридила: они резко удлинены (почти в равной степени) в транс-позиции и к кратносвязанному кислороду, и к этоксигруппе. Напомним, что в комплексах с перренатной группой, транс к O(оксо), связи Re-O(ReO<sub>4</sub>)<sub>транс</sub> существенно длиннее, чем Re-OEt<sub>транс</sub> в IX. Разная длина этих связей вполне естественна. Если π-электроны кислорода группы OEt<sup>-</sup> могут участвовать в образовании связи с центральным атомом Re, то

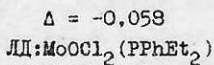
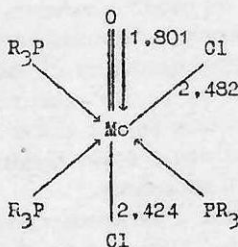
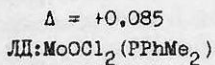
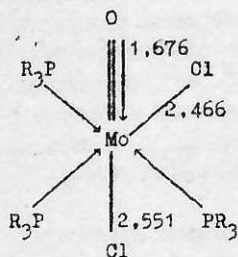


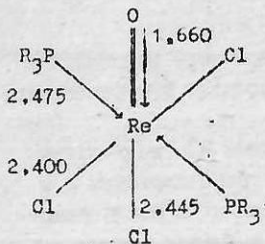
те же электроны кислорода аниона  $\text{ReO}_4^-$  в значительной мере вовлечены в МО самого перренат-иона и лишь в малой степени участвуют в образовании связи с металлом.

Исходя из рассмотренных особенностей стереохимии  $d^0$ - и  $d^2$ -металлов можно предложить следующую гипотезу. В выборе транс-партнера и в структурном проявлении трансвлияния в оксокомплексах  $d^2$ -М накладываются два противоположных фактора. Если транс-лиганд является чистым  $\sigma$ -донором, то "работает" принцип самосогласованности: транс-позицию к O(оксо) предпочтительно занимает наиболее жесткий донор (при этом транс-связь удлиняется). Но если в комплексе есть лиганд, способный к  $\pi$ -донированию на металл, то в случае  $d^2$ -М именно этот лиганд занимает транс-позицию к O(оксо) и на транс-удлинение по  $\sigma$ -механизму накладывается транс-укорочение по  $\pi$ -типу (при этом последнее может преобладать).

Глава V. Изомерия трансвлияния в смешанных галоген-фосфиновых комплексах  $d^2$ -металлов.

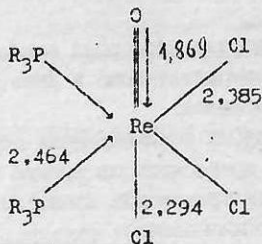
В 1970 г. Батчер и Чатт синтезировали два изомера диамагнитного комплекса  $d^2$ - $\text{Mo}^{\text{IV}}$ ,  $\text{MoOCl}_2(\text{PPhMe}_2)_3$ , различавшихся по окраске (синий и зеленый). Структурное исследование синего изомера и неустойчивого зеленого изомера, отличающегося лишь заместителями при фосфоре,  $\text{MoOCl}_2(\text{PPhEt}_2)_3$  (см. схему) показало, что оба они имеют цис-меридиальную геометрию расположения атомов P (с атомом Cl, транс к O(оксо)).





$$\Delta = +0,045$$

**II: транс-ReOCl<sub>3</sub>(PPhEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**



$$\Delta = -0,091$$

**III: цис-ReOCl<sub>3</sub>(PPhEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

Основное же различие между изомерами состоит в неодинаковой длине связей по координате O-Mo-Cl<sub>транс</sub>: кратная связь в синем комплексе (PR<sub>3</sub>=PPhMe<sub>2</sub>) короче, чем в зеленом (PR<sub>3</sub>=PPhEt<sub>2</sub>) на 0,125 Å, а вместо обычного транс-удлинения связи Mo-Cl (синий комплекс) происходит ее транс-укорочение в зеленом. Отрицательное значение параметра Δ (транс-зкращение) в этом случае естественно всего объяснить заменой чистой O-связи M-L<sub>транс</sub> на кратную связь с существенным участием π-донорной компоненты M<sup>+</sup>-L<sub>транс</sub>, что находится в согласии со стремлением комплексов d<sup>2</sup>-металлов к транс-расположению кратносвязанных лигандов. Такой необычный тип изомерии мы назвали изомерией взаимного влияния лигандов (или изомерией аксиального π-связывания). Некоторые авторы (Чатт и др.) трактуют подобные различия в строении комплексов как "изомерию искажения". Этот термин представляется слишком неопределенным, т.к. он может охватывать эффекты, имеющие совершенно разную природу (например, искажение октаэдров Cu<sup>II</sup> вследствие эффекта Яна-Теллера или искажение октаэдров d<sup>10</sup>-металлов Ag<sup>I</sup>, Hg<sup>II</sup>, Ga<sup>III</sup>, Sn<sup>IV</sup>, определяющиеся гипервалентностью экваториальных связей). Мы назвали комплексы с короткой связью Mo=O и сильно ослабленной связью Mo-L<sub>транс</sub> Δ-изомерами, а комплексы с более длинной связью Mo=O и укороченной связью Mo-L<sub>транс</sub> В-изомерами.

Изомерия трансвлияния обнаружена нами в соединениях другого d<sup>2</sup> металла - Re<sup>V</sup>. Структурное исследование двух изомеров ReOCl<sub>3</sub>(PPhEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (см. схему), имеющих разную окраску, показало, что они различаются не только длиной связей Re=O и Re-Cl<sub>транс</sub>, но и взаимным расположением лигандов Cl и PR<sub>3</sub> в экваториальной плоскости. Зеленая форма (II) является меридианальным (по атомам Cl) транс-изомером и одновременно Δ-изомером взаимного транс-влияния, а синяя форма (III) - трансовым (по

атомам Cl) цис-изомером и одновременно В-изомером взаимного трансвлияния. Кратная связь Re=O при переходе от первого изомера ко второму удлиняется на 0,209 Å, а связь Re-Cl<sub>транс</sub> сокращается на 0,151 Å. При этом связи Re-Cl<sub>цис</sub> и Re-P<sub>цис</sub> в обоих изомерах близки по длине. Укорочение связи Re-Cl<sub>транс</sub> в синем изомере по сравнению с зеленым согласуется с их разным поведением в растворе. Кипячение зеленого А-изомера в спирте приводит к легкому замещению иона Cl<sup>-</sup> в транс-позиции к O(оксо) и к образованию фиолетового оксо-алкокс комплекса транс-[ReO(OR)Cl<sub>2</sub>(PPhEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Напротив, кипячение синего В-изомера в метаноле даже в течение нескольких суток не приводит к метанолизу - прочная связь Re-Cl<sub>транс</sub> не разрывается и ион Cl<sup>-</sup><sub>транс</sub> не замещается на группу OMe<sup>-</sup>. Однако при нагревании до 116°C в кристаллическом состоянии синий комплекс необратимо превращается в зеленый (происходит одновременно и цис→транс-, и В→А-изомеризация). Интересно отметить, что в структуре [ReO(OEt)Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] - трифенилфосфинового аналога вышеупомянутого оксо-алкокс комплекса, связь Re=O удлинена до 1,77 Å, так как в транс-позиции к ней расположен тоже краткосвязанный ацидный лиганд OR<sup>-</sup> (Re-OEt=1,89 Å). Таким образом, можно предположить, что вышеописанная реакция "зеленый" (II) → "фиолетовый" сопровождается изомеризацией взаимного транс-влияния А→В.

Из сопоставления структуры и ИК-спектроскопических данных изомеров II и III следует, что корреляция между длиной связи рений-кислород и величиной  $\nu_{\text{Re=O}}$  отсутствует: зеленому А-изомеру II с короткой связью Re=O отвечает более низкая частота  $\nu_{\text{Re=O}}=975 \text{ см}^{-1}$ , а синему В-изомеру III с длинной связью Re=O - более высокая ( $\nu_{\text{Re=O}}=986 \text{ см}^{-1}$ ). Этот результат представляется неожиданным и показывает, что частота  $\nu_{\text{M=O}}$  не всегда является характеристической; она, скорее всего, зависит от тонких нюансов состава соединения в целом. Следует отметить, что в вышеописанных изомерах взаимного трансвлияния d<sup>2</sup>-Mo<sup>VI</sup> длина связи Mo=O коррелирует с частотой  $\nu_{\text{Mo=O}}$ : А-изомеру отвечает большая частота, В-изомеру - меньшая (соответственно 954 и 943 см<sup>-1</sup>).

На наш взгляд, определяющим фактором в выборе типа изомера трансвлияния является способность к π-донорному взаимодействию с металлом лиганда L<sub>транс</sub>. Его относительно низкая донорная способность стимулирует устойчивость изомера А, а склонность к π-донированию способствует переходу к В-форме. Атом хлора удовлетворяет обоим требованиям: в зависимости от обстоятельств он может почти не участвовать или существенно участвовать в π-донировании на металл.

Таким образом, во-первых, изомерия трансвлияния определяется пе-

пераспределением  $\sigma$ - и  $\pi$ -взаимодействий по координате  $O=M-L_{\text{транс}}$ . Пользуясь предельными каноническими формами, изомер А можно представить как  $O=M-L_{\text{транс}}$ , изомер В - как  $O=M-L_{\text{транс}}$ . В сущности, в изомерах В связи  $O-M$  следует рассматривать как двойные, а не тройные, а связи  $M-Cl_{\text{транс}}$  - как двойные, а не ординарные, т.е. имеет место изомерия аксиального  $\pi$ -связывания. И во-вторых, выбор изомера трансвлияния как наиболее устойчивого в определенных условиях не в последнюю очередь зависит от способа размещения остальных лигандов - в частности, от типа геометрического изомера, как в исследованных нами комплексах  $d^2-Re^V$  (II, III).

#### Глава V. Изомерия кратной связи в комплексах $d^1-d^2$ -металлов

В этой главе, на основе литературных данных, рассматривается еще один вид изомерии, очень близкий к описанному выше. В данном случае, как и в случае изомерии транс-влияния, можно выделить "А" и "В"-изомеры\*), различающиеся длиной (и прочностью) кратной связи  $M-O$ , однако транслиганд в этих двух близких типах изомерии ведет себя по-разному.

В табл. 6 приведены ЛД (геометрические параметры и частоты колебаний  $\nu_{M=O}$ ) для трех изомерных пар комплексов  $d^1-d^2$ -металлов.

В первой паре  $d^2$ -комплексы  $Mo^IV$  различаются природой внешнесферного катиона и числом молекул кристаллизационной воды. Вторая пара (см. схему) представлена конформационными изомерами биядерного комплекса  $d^1-Mo^V$ , различающимися локальной симметрией ( $C_1$  и  $C_2$ ). Две кристаллические модификации парамагнитного комплекса  $d^1-W^V$  (см. схему), различающиеся окраской ("А"-синий, "В"-зеленый), не являются геометрическими изомерами и почти идентичны по конформации тридентатного лиганда L. Примечательно, что эти две формы сохраняются и в растворе: в безводном ацетоне они не меняют окраску, присущую им в твердом состоянии. Речь, следовательно, идет не о кристаллических модификациях, а об особом типе изомерии.

\*) Выделение А- и В- изомеров для этого типа изомерии достаточно условно, т.к. связи  $M-L_{\text{транс}}$  всегда ослаблены (удлинены) - см. ниже.

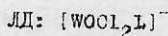
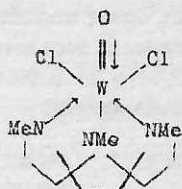
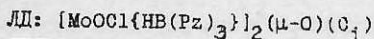
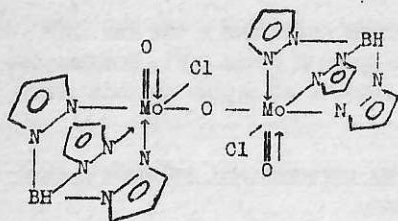


Таблица 6

Формула	M=O	M-L <sub>транс</sub>	M-L <sub>цис</sub>	$\Delta(\text{Å}^*)$	$\nu_{\text{M=O}}$
$(\text{AsPh}_4)_2[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,60	2,48( $\text{H}_2\text{O}$ )	2,19(CN)	(0,39)	980
$[\text{Pt}(\text{En})_2]_2[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,668	2,271( $\text{H}_2\text{O}$ )	2,16(CN)	(0,18)	970
$\text{Mo}^{\text{VO}}\text{OCl}\{\text{HB}(\text{Pz})_3\}]_2(\mu\text{-O})$	"A" 1,670	2,313( $\text{NR}_2$ )	2,169( $\text{NR}_2$ )	0,144	966
	"B" 1,779	2,277( $\text{NR}_2$ )	2,179( $\text{NR}_2$ )	0,098	960
$[\text{W}^{\text{VO}}\text{OCl}_2\text{L}](\text{PF}_6)^*$	"A" 1,72	2,37( $\text{NR}_3$ )	2,24( $\text{NR}_3$ )	0,13	980
	"B" 1,89	2,32( $\text{NR}_3$ )	2,25( $\text{NR}_3$ )	0,07	960

\* ) L=N,N',N"-триметил-1,4,7-триазациклононан

Как уже отмечалось, во всех трех парах связи  $\text{M}^{\text{E}}\text{O}$  имеют разную длину: в "А"-изомерах они существенно короче, чем в "В"-изомерах (на 0,068 Å для комплекса  $d^2\text{-Mo}^{\text{V}}$ , на 0,109 Å для  $d^1\text{-Mo}^{\text{V}}$  и на 0,17 Å для  $d^1\text{-W}^{\text{V}}$ ). При этом во всех сопоставляемых соединениях удлинению связи  $\text{M}^{\text{E}}\text{O}$  отвечает некоторое уменьшение частоты валентных колебаний  $\nu_{\text{M=O}}$ . Очевидна и корреляция между расстояниями M-O и M-L<sub>транс</sub>: чем длиннее (слабее) кратная связь  $\text{M}^{\text{E}}\text{O}$ , тем слабее эффект транс-влияния (параметр  $\Delta(\text{Å}^*)$  уменьшается в трех парах на 0,21, 0,06 и 0,046 Å). При этом длина одноименных связей M-L<sub>цис</sub> в каждой из трех пар комплексов практически идентична.

Таким образом, если в изомерах транс-влияния транс-лиганд играет активную роль (в А-изомерах связь M-L<sub>транс</sub> всегда ослабляется, а в В-изомерах закрепляется, т.е. при изомерии А→В знак параметра  $\Delta$  меняется с плюса на минус), то в данном типе изомерии транс-лиганд ведет

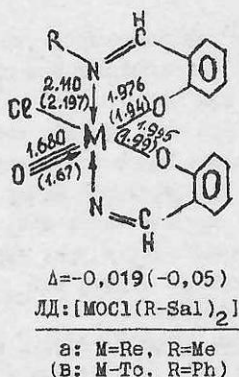
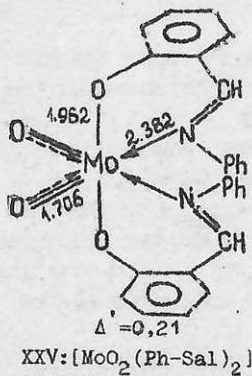
себя более пассивно (его связь с металлом ослаблена в той или иной степени в соответствии с требованиями кратной связи O-M). Возникающие при этом изомерные формы естественно назвать изомерами кратной связи металл-лиганд.

Глава VII. Анализ расположения хелатных органических лигандов в оксо-комплексах  $d^0$ - и  $d^2$ -металлов.

Рассмотрим еще один важный аспект выбора транс-партнера оксолиганда в комплексах  $d^0$ - и  $d^2$ -металлов - способ координации анионных хелатных лигандов, имеющих кислотный ( $X^-$ ) и нейтрально-донорный (A) координационно активные центры.

Как уже говорилось выше (см. главу II), для  $d^0$ -металлов этот вопрос однозначно решается в полном соответствии с принципом самосогласованности. Транс-позицию к O(оксо) всегда занимает нейтральный "конец" хелатного лиганда A, неподеленная пара которого легче "приспосабливается" к требованиям транс-активного кратносвязанного лиганда. При этом, естественно, связь M-L(A) транс удлиняется (ослабляется).

В частности, такое типичное строение имеет салицилал-N-Фенилиминатный комплекс  $[MoO_2(Ph-Sal)_2]$  (XXV): в транс-позициях к кратным связям находятся донорные "концы" обоих хелатов (иминные атомы N) в цис-позициях - кислотные (гидроксильные атомы O). Средняя величина  $\Delta'$  составляет 0,21 А. Этот пример особенно интересен в сопоставлении с двумя однотипными комплексами  $d^2$ - $M^V$  общей формулы  $[MOCl(R-Sal)_2]$ \*,  $M=Re$ ,  $R=$



\*) В этой главе для комплексов  $d^2$ -Re(To) использованы ЛД.

=Me (а); M=Tc, R=Ph (б) - см. схему. На этом примере рельефно выявляются различия в координации хелатных моноанионных лигандов в  $d^0$ - и  $d^2$ -комплексах. Во-первых, происходит "обращение" хелатного лиганда: в транс-позицию к O(оксо) в  $d^2$ -комплексах перемещается ацидный атом O(Sal). Во-вторых, транс-удлинение при переходе от  $d^0$ - $Mo^{VI}$  к  $d^2$ - $Re^V$  ( $Tc^V$ ) сменяется небольшим, но четко проявляющимся транс-укорочением связей M-O(Sal) (среднее значение  $\Delta$  для  $d^2$ -M составляет -0,035 А). Этот результат не случаен. То же "обращение" хелатного лиганда и некоторое сокращение (а не удлинение) связей M-O(Sal) транс найдено в четырех комплексах  $d^2$ - $Re^V$  общей формулы  $[ReO_2(PPh_3)(R-Sal)]$ , X=Cl, Br; R=Ph; Me - см. табл.7. В частности, из семи теоретически возможных изомеров для комплекса с X=Cl, R=Me в кристаллическом состоянии выделены только два (цис и транс по атомам Cl), оба с транс-расположением кратносвязанного, O(оксо) и ацидного, O(Sal) атомов кислорода. Такое же строение имеют оба конформационных транс-изомера комплекса с X=Br, R=Ph.

Причина этого достаточно очевидна. Атом O(Sal), непосредственно связанный с бензольным кольцом, является проводником  $\pi$ -взаимодействия с кольца на металл, а атом N(Sal), отделенный от ненасыщенной группировки СН-группой, таковым не является. В соответствии с этим в комплексах  $d^0$ -металлов связь M-O(Sal) занимает цис-, а в  $d^2$ -комплексах - транс-позицию в связях M-O(оксо).

В целом, все десять комплексов  $d^2$ - $Re^V$  ( $Tc^V$ ), содержащие O,N-бидентатные лиганды<sup>\*</sup>, координированы с металлом "обращенным" способом, не подчиняющимся принципу самосогласованности. Хотя в двух случаях из четырех, в которых атомы O(L) занимают и транс-, и цис-позиции к O(оксо), "обращение" лиганда ацидным центром в транс-позицию к оксолиганду не сопровождается сокращением связи M-L транс (например, в двух комплексах  $d^2$ - $Tc^V$  параметр  $\Delta$  имеет знак "плюс": +0,007 и +0,047 А), тем не менее в целом расстояния M-O(L) транс (1,925-2,013 А для Re и 1,94-2,014 А для Tc) не превышают стандартной длины соответствующих ординарных связей: 2,04 А для Re и 2,02 А для Tc (по оценке Бандоли с авторами).

На наш взгляд, факт "обращения" хелатного лиганда при координации с  $d^2$ -металлом является следствием проявления одновременно двух тенден-

<sup>\*</sup>) В одном случае (последняя строка в табл.7) - комбинацию O,N-бидентатного и O,N,O-тридентатного лигандов.

Таблица 7

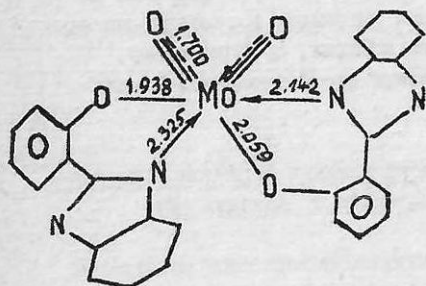
Формула	M=O	M-O <sub>транс</sub>	M-N(O) <sub>цис</sub>	Δ
ReOCl(Me-Sal) <sub>2</sub>	1,680	1,976	1,995(O) 2,111(N)	-0,019
транс-[ReOCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(Me-Sal)]	1,701	1,949	2,125(N)	
цис-[ReOCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(Me-Sal)]	1,660	1,955	2,150(N)	
транс-[ReOBr <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(Ph-Sal) трикл]	1,680	1,972	2,141(N)	
транс-[ReOBr <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(Ph-Sal) монокл]	1,683	1,937	2,173(N)	
[ReOCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-Salen)·CHCl <sub>3</sub> *)	1,680	1,925	2,150(N)	
TeOCl(Ph-Sal) <sub>2</sub>	1,67	1,94	1,99(O) 2,155(N)	-0,05
ReOCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ){PhC(O)NNCMe <sub>2</sub> }	1,685	2,013	2,130(N)	
TeOCl(ONC <sub>9</sub> H <sub>5</sub> Me) <sub>2</sub>	1,649	1,994	1,947(O) 2,197(N)	+0,047
TeO(ONC <sub>9</sub> H <sub>6</sub> )(O <sub>2</sub> NC <sub>13</sub> H <sub>19</sub> )	1,659	2,014	2,007(O) 2,130(N)	+0,007

\*) Salen - этилен-бис(салицилидениминат)

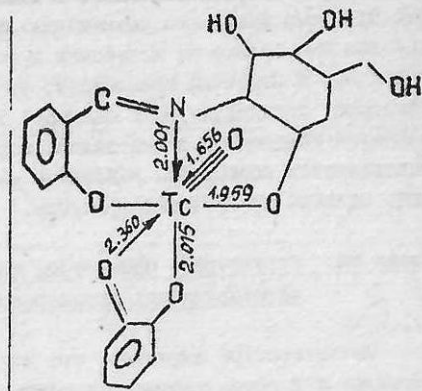
ций, о которых говорилось выше - совокупности σ-донорных и π-дативных свойств лиганда. Поэтому не следует ожидать, что аналогичное "обращение" хелатных лигандов в d<sup>2</sup>-комплексах будет происходить во всех случаях: все зависит от возможности и степени участия ацидного "конца" хелата в π-связывании с металлом. Очевидно, что "обращение" должно иметь место в ненасыщенных хелатных системах. По способу расположения хелатного лиганда в оксокомплексах d<sup>2</sup>-металлов и степени сокращения связи M-O(L) можно судить о степени участия его π-электронов в образовании связи с металлом.

В заключение главы приведем два исключения из правил ориентации ацидно-донорного хелатного лиганда в комплексах d<sup>0</sup>- и d<sup>2</sup>-металла (см. схему).





$d^0\text{-Mo}^V$  :  $\Delta_o = 0,121$ ,  $\Delta_N = 0,183$   
 ЛЛ:  $[\text{MoO}_2\text{L}_2]$



$\Delta_o = 0,345$   
 ЛЛ:  $[\text{TaO}(\text{L}^2)(\text{L}^3)]$

В первом из них два O,N-хелатных лиганда гидроксифенилбензимидазола координируют металл разными способами: обычным ( $N_{\text{транс}}, O_{\text{цис}}$ ) и "обращенным" ( $O_{\text{транс}}, N_{\text{цис}}$ ). При этом обе связи Mo-L<sub>транс</sub> ослаблены, хотя и в разной степени ( $\Delta_o = 0,121$ ,  $\Delta_N = 0,183$  Å).

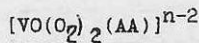
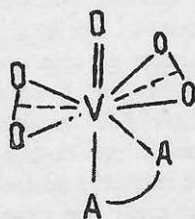
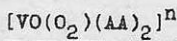
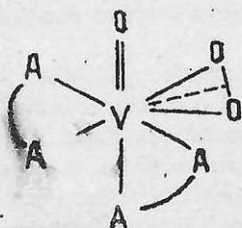
Причина "обращения" одного из лигандов L не очевидна - возможно, это связано со способом получения комплекса, либо со стерическим контролем (невыгодность соседства бициклических систем двух лигандов при выполнении принципа самосогласованности). Следует отметить, что связь Mo-O(L)<sub>цис</sub> к обоим связям Mo=O, также укорочена, т.е. по существу имеет повышенную кратность. Поэтому можно рассматривать этот комплекс как псевдо-триоксо, и любая из двух ориентаций второго хелатного лиганда приводит к тому, что его атом N(L) оказывается в транс-позиции к кратной связи Mo=O или Mo<sub>цис</sub>-O<sub>L</sub>.

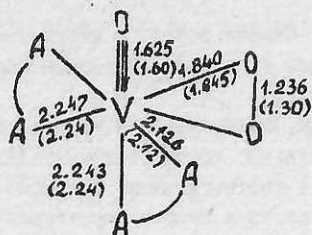
Во втором примере комплекс  $d^2\text{-Ta}^V$  имеет нетипичное строение: транс-позицию к O(оксо) занимает карбонильный атом O однозарядного салицилальдегидного (Sla) лиганда L<sup>2</sup>, тогда как ацидный фенольный атом O(Sla) расположен в цис-позиции к O(оксо)- и это несмотря на то, что атом O(фенол) в принципе является хорошим проводником π-взаимодействия и можно было ожидать, что именно он займет позицию L<sub>транс</sub>. Наиболее вероятной причиной реориентации лиганда Sla автору исследования считают специфику исходной реакции, протекающей в условиях кинетического контроля, что делает предпочтительным термодинамически менее выгодный способ координации лиганда Sla с металлом,

На основе рассмотренного в главах М-VII материала можно заключить, что проблема взаимного размещения лигандов в комплексах с кратными связями  $M=O$  далеко не исчерпана и можно ожидать новых и необычных нюансов как в строении комплексов, так и в значениях геометрических параметров, характеризующих взаимное влияние лигандов. В особенности это касается комплексов  $d^2$ -металлов, строение которых, судя по всему, определяется совокупным действием нескольких противоположных тенденций, включая кинетические факторы.

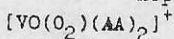
Глава VIII. Структурное проявление взаимного влияния лигандов в псевдооктаэдрических оксопероксокомплексах  $d^0$ -ванадия (V).

Из литературы известно, что для оксопероксокомплексов переходных металлов V-M группы характерна пентагонально-бипирамидальная координация, если рассматривать диоксигород как бидентатный хелатный лиганд. Однако если считать, что  $O_2$ -лиганд, координированный с металлом по  $\eta^2$ -типу, занимает одно координационное место, то оксомонопероксо- и оксодипероксокомплексы имеют разную геометрию координационного узла. В первом случае координационный полиэдр металла можно рассматривать как псевдооктаэдр, во втором - как псевдотригональную бипирамиду с 2 лигандами  $O_2$  в экваториальных позициях. Типичные примеры таких комплексов приведены на схеме. Это различие геометрии формально семикоординационных оксопероксокомплексов - в частности, наличие транспартнера у диоксигородного лиганда в псевдооктаэдрических оксомонопероксокомплексах - приводит к ряду специфических черт строения последних, которые мы рассмотрим на примере трех исследованных нами структур:  $[VO(O_2)(AA)_2](ClO_4)$ ,  $AA=BiPy$  (XXXV), Phen (XXXVI) и  $(NH_4)[VO(O_2)(BiPy)_2] \cdot 2H_2O$  (XXXVII).



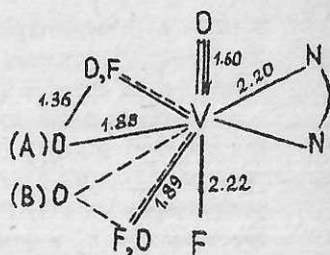


$$\Delta_{\text{оксо}} = 0,117(0,12); \Delta_{\text{пероксо}} = 0,121(0,12)$$

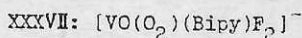


XXXV: AA=BiPy

(XXXVI) AA=Phen



$$\Delta_{\text{оксо}} = 0,33, \Delta_{\text{пероксо}} = ?$$



1. В комплексах XXXV и XXXVI связи V-N, транс к O<sub>2</sub>-лиганду, удлинены по сравнению с V-N, транс друг к другу (и цис к O<sub>2</sub>), причем это удлинение точно такое же, что и для связей V-N, транс к аксиальному кратносвязанному оксолиганду (значения Δ<sub>N</sub> для оксо- и пероксо-лигандов в обеих структурах эквивалентны - по 0,12 Å). Иными словами, мы имеем дело со структурным проявлением трансвлияния η<sub>2</sub>-дискислорода, сравнимым по силе с воздействием кратносвязанного оксолиганда. В этом смысле псевдооктаэдрические оксомонопероксокомплексы аналогичны октаэдрическим диоксокомплексам d<sup>0</sup>-металлов: в координационных полиэдрах обоих типов оксо и пероксолиганд (либо два оксолиганда) всегда занимают цис-позиции друг к другу. При этом структурное проявление транс-влияния оксолигандов выражено в несколько большей степени: в комплексе [VO<sub>2</sub>(BiPy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, диоксоаналоге соединения XXXV, средняя величина Δ<sub>N</sub> составляет 0,160 Å (V-N<sub>транс</sub> 2,277, V-N<sub>цис</sub> = 2,117 Å).

Структурное проявление трансвлияния диоксигородного лиганда зафиксировано также (по ЛД) для комплексов [V<sup>V</sup>O(O<sub>2</sub>)(O<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>, ряда оксо(пероксо)тетрафторидов [M<sup>VI</sup>O(O<sub>2</sub>)F<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (M=Mo,W) и пероксопентафторидов [Nb<sup>V</sup>(O<sub>2</sub>)F<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>.

Любопытно сопоставить в плане структурного проявления трансвлияния O<sub>2</sub>-лиганда соединения XXXV, XXXVI, с одной стороны, и XXXVII, с другой. В обоих независимых комплексных анионах последнего пероксогруппа и экваториальный атом F неупорядочены в 2 ориентациях, показанных на схеме сплошной (А) и пунктирной (В) линиями. В этой структуре связи V-N эквивалентны по длине (в среднем 2,20(1)±0,02 Å) и имеют промежуточные значения между величинами V-N, цис к O<sub>2</sub> (2,13 Å) и V-N, транс к

$O_2$  (2,24 Å) в структурах XXV и XXXI. Скорее всего, в структуре XXXVII имеет место усреднение позиций атомов N, транс к F (более короткая связь V-N) и транс к  $O_2$  (более длинная).

2. Связи O-O в соединениях XXXV, XXXI (1,236 и 1,30 Å) и, в меньшей степени, в XXXVII (1,36 Å) существенно короче типичных для пероксо-лиганда  $O_2^{2-}$  (1,42-1,44 и 1,45-1,47 Å соответственно для моно- и дипероксокомплексов  $V^V$ ). Расстояния O-O  $\leq 1,30$  Å скорее характерны для су-пероксоаниона  $O_2^-$  и молекулярного кислорода (1,207 Å). Тем не менее, в литературе есть примеры комплексов Re, Co, Fe, в которых для координиро-ванного по  $\eta^2$ -типу либо монодентатно дикислорода найдены короткие рас-стояния O-O 1,23-1,30 Å.

3. Сокращение связи O-O в  $\eta^2$ -дикислородном лиганде в принципе должно сопровождаться укорочением связей V-O( $O_2$ ). Действительно в структурах XXXV, XXI связи V-O( $O_2$ ) (1,840-1,845 Å) - самые короткие среди пероксокомплексов  $V^V$  (интервал значений 1,87-1,92 Å). При этом две связи V-O( $O_2$ ), как правило, неравноценны по длине. В случае струк-тур XXXV, XXXI асимметричная координация дикислородных лигандов выра-жена достаточно явно: V-O( $O_2$ ) = 1,868 и 1,813 / в XXXV; 1,86 и 1,83 Å в XXXI. При этом более короткая связь V-O( $O_2$ )<sub>1</sub> расположена, условно гово-ря, более линейно по отношению к противоположному донорному атому N(AA), чем более длинная связь V-O( $O_2$ )<sub>2</sub>; средние значения соответствующих уг-лов O-V-N по двум структурам 153,3 и 150,0°.

Обсудим вкратце причины, вызывающие специфику строения псевдоок-таэдрических оксомонпероксокомплексов XXXV, XXXI. Резкое сокращение расстояния O-O скорее всего связано с наличием хелатных лигандов (Bipy, Phen), обладающих  $\pi$ -акцепторными свойствами, в транс-позиции к бидентатному дикислороду. Такие соединения с  $O_2$ -лигандами можно рас-сматривать как своеобразные  $\pi$ -комплексы, в которых атом металла акцеп-тирует электроны как с  $\pi$ -связывающих, так и с  $\pi$ -разрыхляющих MO дикис-лородного лиганда.  $\pi$ -Акцепторный лиганд AA, транс к  $O_2$ , усиливает электроноакцепторные свойства центрального атома по отношению к раз-рыхляющей MO лиганда  $O_2$ . Оттягивание электронной плотности с разрыхля-ющих  $\pi^*$ -орбиталей может приводить к упрочению (сокращению) связи O-O. Этот же эффект - "перекачка" электронной плотности с  $\pi^*$ -орбиталей  $O_2$  на вакантные d-орбитали металла - ответственен и за сокращение связей металл-дикислород.

Комплексы XXXV, XXXI диамагнитны и не дают сигнала ЭПР, что ука-зывает на отсутствие локализации неспаренного электрона на атоме ме-талла, лиганде AA и любом из двух атомов O дикислорода. Данные рент-

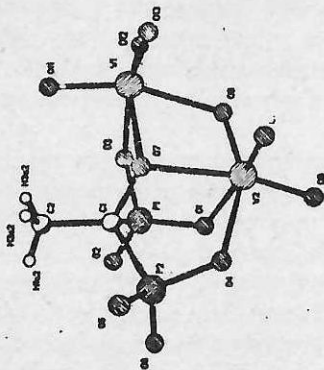
генэлектронной спектроскопии показывают, что атом ванадия имеет степень окисления V(5+). Исходя из вышесказанного, можно ограничиться рассмотрением двух способов формального распределения заряда в изученных комплексах:  $[V^{5+}O_2^{2-}(O_2^{2-})(AA^O)_2]^+$  (1) и  $(V^{5+}O_2^{2-}(O_2^{2-})(AA^-)(AA^O))^+$  (2). Правда, схема (2) предполагает парамагнетизм соединений, что противоречит их экспериментальному диамагнетизму. Правильнее всего описать комплексы XXXV, XXXVI на основе канонической формулы (1) с существенным сдвигом электронных пар с  $O_2^{2-}$  через атом V на лиганд AA, что дает формулу, близкую к (2), но без "распаривания" электронов. Вероятно, с этим же переносом электронной плотности связано и структурное трансвлияние пероксолигандов.

Количественная характеристика структурного проявления трансвлияния дикислородного лиганда позволяет уточнить ряд последовательного уменьшения транс-удлинения в зависимости от природы и кратности лиганда X, предложенный Порай-Кошицем:  $M^{\equiv} > N = > O \rightleftharpoons > RN \rightleftharpoons, \leftarrow O \rightleftharpoons > ON \rightleftharpoons, OS^{\pm}$ . В этом ряду пероксо-лиганд располагается, скорее всего, чуть правее концевого оксо-лиганда ("на уровне" нитрильного и мостикового оксо-лиганда). Однако следует помнить, что структурные данные по трансвлиянию дикислородного лиганда немногочисленны и его положение в вышеприведенном ряду достаточно условно и требует уточнения.

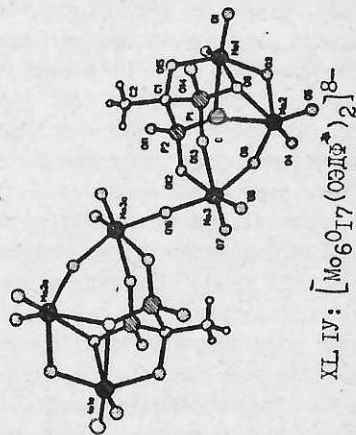
Глава IX. Строение оксокомплексов Mo(V) с анионами 1-оксиэтилиденди-фосфоновой кислоты (ОЭДФ): новые органические производные гетерополимолибдатов.

Соединения этого класса выделены из водных растворов системы  $M^+/H^+ - MoO_4^{2-} - H_2OЭДФ$  при варьировании соотношения Mo:L, типа катиона  $M^+$  (Na, K,  $NH_4$ ,  $C(NH_2)_3$ ) и значения pH. РСТА шести соединений этого класса показал, что они содержат анионные комплексы разной степени олигомеризации: моноядерный  $[MoO_2(OЭДФ)_2]^{6-}$  (XXXVIII), биядерные  $[Mo_2O_6(OЭДФ^*)]^{5-}$  (XXXIX, XL), трехъядерный  $[Mo_3O_9(OЭДФ^*)]^{5-}$  (XLII), гексаядерные  $[Mo_6O_{17}(HOЭДФ^*)_2]^{6-}$  (XLIII) и  $[Mo_6O_{17}(OЭДФ^*)_2]^{3-}$  (XLIV). Кроме того, определена структура биядерного комплекса  $W^{VI}$ ,  $[W_2O_6(OЭДФ^*)]^{5-}$  (XLI) (соединения XL и XLI изоструктурны) и аммонийной соли  $(NH_4)_{1,5}[H_{2,5}OЭДФ] \cdot nH_2O$  (LV). Строение комплексов XXXVIII-XLIV показано на рис.2.

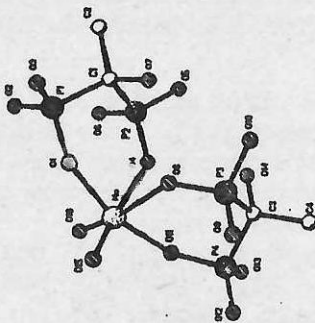
Для би-, три- и гексаядерных комплексов этого класса установлен новый тип структуры, оригинальный как по общей "архитектуре" полианиона (способ сочленения октаэдров  $MO_6$ ), так и по одновременному наличию (в первых двух случаях) диоксо- и триоксогрупп в одном анионе. Кроме



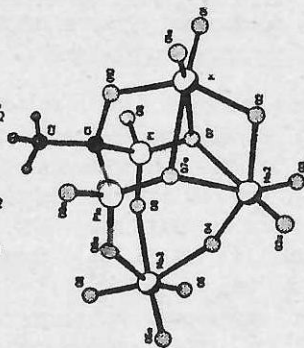
XL I:  $[V_2O_6(OEDPh)_2]^{5-}$



XL IV:  $[Mo_6O_{17}(OEDPh)_2]^{8-}$



XXXVII:  $[MoO_2(OEDPh)_2]^{6-}$



XL II:  $[Mo_3O_9(OEDPh)_2]^{5-}$

Рисунок 2. Строение комплексов M(VI) с OEDPh

того, для этих же полианионов установлен необычный способ депротонирования лиганда не только по фосфоновым  $\text{PO}_3\text{H}_2$ -группам (четырёхосновная кислота  $\text{H}_4\text{O}_3\text{DF}$ ), но и по  $\alpha$ -оксигруппе (пятиосновная  $\text{H}_5\text{O}_3\text{DF}^*$ ).

Соединения XXXXVIII-XLIV принадлежат к малоизученному классу так называемых органических производных гетерополианионов (ОППА), по классификации Поупа. Они получены в результате взаимодействия ИПА и ГПА с органическими молекулами и содержат ковалентно связанные органические группы. В табл.8 приведены схемы получения из водного раствора фосфорсодержащих ГПА и ОППА (кружками обведены структурно изученные соединения; для ГПА<sup>\*</sup>) и ОППА с монофосфоновыми кислотами - ЛД).

Даже беглого взгляда на табл.8 достаточно, чтобы уловить специфику полученных нами дифосфоновых ОППА, в сопоставлении с монофосфоновыми ОППА и с фосфорсодержащими ГПА. В нашем случае стабилизируются анионы с низкой степенью олигомеризации (би- и трехъядерные, не говоря уже о моноядерных), тогда как в первых двух примерах минимальное количество атомов металла в полианионе - пять. Условно говоря, если "индекс олигомеризации" (отношение  $\text{Mo:L}$ ) для ГПА лежит в пределах 2,5-12,0, для монофосфоновых ОППА - интервале 2,5-7,0, то в нашем случае он существенно ниже (0,5-3,0). И, наоборот, соотношение "гетероатом-металл" ( $\text{P:Mo}$ ) в исследованных нами дифосфоновых ОППА существенно выше, чем в ГПА и в монофосфоновых ОППА. В нашем случае минимальная величина  $\text{P:Mo}$  составляет 0,67 в трех- и гексаядерных полианионах (соответственно 2:3 и 4:6) и повышается до 1,0 (2:2) в биядерных и 4,0 (4:1) мономерных комплексах<sup>\*\*</sup>, тогда как в ГПА и монофосфоновых ОППА интервал аналогичных значений составляет соответственно 0,033-0,400 и 0,143-0,400.

Разное соотношение  $\text{P:Mo}$  (в общем случае  $\text{Э:M}$ ) в большой степени определяет общую архитектуру и способ сочленения октаэдров  $\text{MO}_6$  в ГПА, с одной стороны, и в дифосфоновых ОППА, с другой. Для первых типично компактное (блочное) строение с преимущественно реберным сочленением полиэдров  $\text{MO}_6$ . В нашем же случае, в трехъядерных и гексаядерных поли-

\* ) Нами исследованы фосфорсодержащие ГПС 12:1 ( $\text{Mo,V:P}$ ) (XLVI XLIX) и 18:2 ( $\text{W:P}$ ) (LI).

\*\* ) Мы понимаем условность отнесения к классу ОППА би- и особенно моноядерных анионов, но сам факт получения этих соединений в общей системе с трех- и гексаядерными ОППА по способу, аналогичному способу получения ГПА и монофосфоновых ОППА, говорит о правомочности такого классификационного приема.

Таблица 8

	Лиганд (L)	Система	Mo:L
ГПА	$H_3PO_4$	$pH^+ + qMoO_4^{2-} + rHPO_4^{2-}$	(5:2), (9:1), (18:2), 11:1, (12:1)
	$RPO_3H_2$ (R=Me, Ph)	$pH^+ + qMoO_4^{2-} + rRPO_3^{2-}$	(5:2), 6:1, 7:1
ОПГПА	$MeC(OH)(PO_3H_2)_2$	$pH^+ + qMoO_4^{2-} + rMeC(OH)(PO_3H)_2^{2-}$	(1:2), (2:1), (3:1), (6:2)

нионах XII-XIV, реализуется протяженная (открыто-цепочечная) структура, при этом пары октаэдров  $MoO_6$  сочленяются попеременно по общим граням и вершинам. Такой тип сочленения полиэдров ранее в трех- и гексадерных соединениях не встречался.

Второе отличие строения ГПА (и ИПА) от исследованных нами дифосфоновых ОПГПА заключается в том, что в устойчивых ГПА (ИПА) не один октаэдр не может содержать трех цис-расположенных концевых атомов O (Литскомб, Порай-Кошиц). В нашем случае, в трехъядерном комплексе XII и во всех трех биядерных комплексах XXXIX-XLI обнаружен чрезвычайно редкий случай 'а в биядерных комплексах ранее не встречавшийся) одновременного присутствия в структуре диоксо- и триоксогруппы. В этой связи представляется интересным сопоставление гексадерных и трехъядерного полианионов  $[Mo_6O_{17} \cdot (H_nO_3DF^*)_2]^{8-2n}$ ,  $n=1,0$  (XIII, XIV) и  $[Mo_3O_9(O_3DF^*)]^{5-}$  (XII). Как видно из рис.2 и абл.9 (в которой приведены основные геометрические характеристики связей M-лиганд в соединениях Mo(W) с O\_3DF), они генетически связаны между собой и второй выводится из первого разрывом центральной  $\mu_2$ -мостиковой связи  $Mo(3)-O_{II}$ . Другими словами, трехъядерный комплекс представляет собой "половину" гексадерного с той разницей, что мостиковая связь  $Mo(3)-O_{II}$  при переходе от второго к первому становится концевой.  $Mo(3)-O_K$  и "иловая" диоксогруппа превращается в триоксогруппу  $Mo(O_K)_3$ . При этом происходит перераспределение электронной плотности по координате  $O_{II}(O_K)-Mo-O_M$  (транс) ( $O(6)-Mo(3)-O(4)$ ), сопровождающееся сокращением связи  $Mo(3)-O(6)_{II}(K)$  на 0,126 А (от 1,877 А в гексадерном до 1,751 А в трехъядерном комплексе) и антибатным удлинением на 0,141 А (от 2,012 до 2,153 А) противоположащей связи  $Mo(3)-O(4)_M$  вследствие трансвлияния кра-тосвязанного концевого оксолиганда.



Таблица 2

№	Комплекс	M=O <sub>конц</sub>	M-O <sub>транс</sub>	M-O <sub>сим</sub>
XXXVIII	[MoO <sub>2</sub> (OЭДФ) <sub>2</sub> ] <sup>6-</sup>	1,692 (MoO <sub>2</sub> )	2,194 [O(P) <sub>X</sub> ]	1,957 [O(P) <sub>X</sub> ]
XXXIX, XL	[Mo <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OЭДФ*)] <sup>5-</sup>	1,730 (MoO <sub>2</sub> )	2,249 [O(P) <sub>X</sub> ]	2,073 [O(P) <sub>X</sub> ]
		1,744 (MoO <sub>3</sub> )	2,271 [O <sub>M</sub> (ас.)]	1,805 [O <sub>M</sub> (ас.)]
			2,233 [O(C) <sub>XM</sub> ]	
XLI	[W <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OЭДФ*)] <sup>5-</sup>	1,742 (WO <sub>2</sub> )	2,219 [O(P) <sub>X</sub> ]	2,048 [O(P) <sub>X</sub> ]
		1,762 (WO <sub>3</sub> )	2,186 [O <sub>M</sub> (ас.)]	1,828 [O <sub>M</sub> (ас.)]
			2,221 [O(C) <sub>XM</sub> ]	
XLII	[Mo <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (OЭДФ*)] <sup>5-</sup>	1,713 (MoO <sub>2</sub> )	2,153 [O <sub>M</sub> (ас.)]	1,825 [O <sub>M</sub> (ас.)]
		1,742 (MoO <sub>3</sub> )	2,224 [O(P) <sub>X</sub> ]	2,034 [O <sub>M</sub> (ас.)]
			2,345 [O(P) <sub>XM</sub> ]	1,949 [O(C) <sub>X</sub> ]
XLIII, XLIV	[Mo <sub>6</sub> O <sub>17</sub> (H <sub>2</sub> OЭДФ*)] <sub>2</sub> <sup>8-2n</sup> (n=0,1)	1,712 (MoO <sub>2</sub> )	2,221 [O(P) <sub>A</sub> ]	1,855 [O <sub>M</sub> (ас.)]
			2,324 [O(P) <sub>XM</sub> ]	2,012 [O <sub>M</sub> (ас.)]
				1,877 [O <sub>M</sub> (ас.)]
				1,969 [O(C) <sub>X</sub> ]

X - хелатный; XM - хелатно-мостиковый; M - мостиковый; C - симметричный; ас. - асимметричный

На примере четырех структур XXXIX-XLII, содержащих одновременно концевые ди- и триоксогруппы, проиллюстрируем две общих закономерности проявления трансвлияния кратносвязанного лиганда комплексах d<sup>0</sup>-металлов (см. также главу II). Во-пер. их, связи Mo=O(MoO<sub>2</sub>) заметно короче (прочнее), чем Mo=O(MoO<sub>3</sub>) - на 0,014-0,029 Å (см. табл.9). Это естественно, если принять во внимание, что в диоксогруппе формальная кратность связи металл-кислород выше, чем в триоксогруппе (соответственно 2,5 и 2,0). Столь же естественно ожидать, что транс-ослабляющее влияние связи M=O(MO<sub>2</sub>) будет больше, чем в случае M=O(MO<sub>3</sub>). Действительно, в ядерных комплексах Mo (XXXIX, XL), в которых есть одиотипные атомы в транс-позициях и к O<sub>орто</sub>(MoO<sub>2</sub>), и к O<sub>оксо</sub>(MoO<sub>3</sub>), в первом случае как связи O(P)<sub>X</sub>(транс), так и O(C)<sub>XM</sub>(транс) заметно длиннее (соответственно 2,272 и 2,265 Å), чем во втором (Mo-O(P)<sub>X</sub>=2,225, Mo-O(C)<sub>XM</sub>=2,202Å); разница d(MoO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>) составляет 0,047 Å

для  $O(P)_X$  (транс) и 0,063 А для  $O(C)_{XM}$  (транс). Та же закономерность для связей  $W-O(P)_X$  (транс) найдена в биядерном комплексе  $[W_2O_6(L^*)]^{5-}$  (XL):  $d(WO_2-WO_3)=0,059$  А (2,249 и 2,190 А.. Правда, в этом случае обе связи  $W-O(C)_{XM}$  (транс) практически одинаковы: 2,220 и 2,222 А;  $d(WO_2-WO_3)=-0,002$  А.

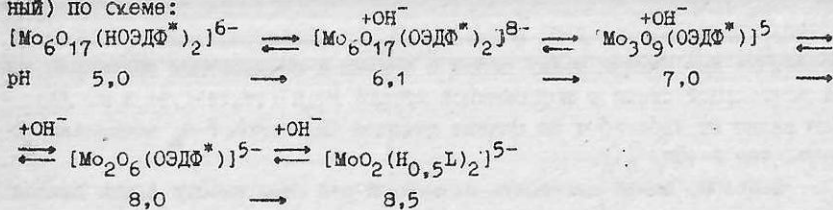
Лиганд ОЭДФ в исследованных структурах выполняет разную функцию - бидентатно-хелатную  $[2O(P)_X]$  в мономерном комплексе XXXVIII, тетраден-татную хелатно-мостиковую  $[3O(P)_X+O(C)_{XM}]$  в биядерных комплексах XXXIX-XLI, пентадентатную хелатно-мостиковую  $[2O(P)_X+2O(P)_{XM}+O(C)_X]$  в трех- и гексаядерных полианионах XLII-XLIV. Как нетрудно заметить, во всех случаях, кроме моноядерного комплекса, в координации с металлом, кроме фосфоновых атомов  $O(P)$ , участвует также атом  $O(C)$  депротонированной  $\alpha$ -оксигруппы. Факт полного депротонирования ОЭДФ установлен впервые - во всех изученных ранее структурах комплексов ОЭДФ - со щелочными, щелочноземельными металлами, атомами  $Cu^{II}$ ,  $Er^{III}$ ,  $Pb^{II}$  - группа  $COH$  остается протонированной. Можно предположить, что 1-оксизтилидендифосфовая кислота при титровании щелочью (до  $pH=12$ ) функционирует как тетраосновная,  $H_4OЭДФ$ , что подтверждается данными потенциометрического титрования. В процессе комплексообразования с переходными металлами возможно отщепление пятого протона от алифатической оксигруппы и кислота становится пятиосновной,  $H_5OЭДФ^*$ . При этом в случае  $H_5OЭДФ^*$  при комплексообразовании кислота, как правило, полностью депротонирована ( $OЭДФ^{*5-}$  структуры XXXIX-XLII, XLIV), и только в одном случае - в структуре XLIII - монопротонирована по фосфовому кислороду ( $HOЭДФ^{*4-}$ ).

Напротив, степень депротонирования кислоты  $H_4OЭДФ$  при комплексообразовании варьирует в широких пределах. Из литературы известно семь вариантов аниона  $H_nOЭДФ^{4-n}$ , различающихся зарядом ( $n=0-3$ ). При этом дробная величина ( $n=0,5; 1,5; 2,5$ ) предполагает разные варианты неупорядоченного размещения протона, а нечетное значение ( $n=1; 3$ ) - либо упорядоченное размещение протонов, приводящее к разному формальному заряду на двух фосфовых группах лиганда, либо статистическое размещение протона по двум равновероятным позициям концевых атомов  $O$  обеих групп  $PO_3H_n$  (так же как в обоих лигандах  $HOЭДФ^{*4-}$  структуры XLIII,  $[Mo_6O_{17}(HOЭДФ^*)]^{6-}$ , в которой все четыре фосфовые группы  $PO_2H_{0,5}$  имеют одинаковый формальный заряд  $-1,5$ ).

Единственным примером структуры с  $n=2,5$  является исследованный нами моногидрат аммонийной соли  $(NH_4)_{1,5}[H_{2,5}OЭДФ] \cdot H_2O$  (XLV). Здесь фосфовые группы аниона имеют разный формальный заряд:  $-0,5$  для  $PO_3H_{1,5}$  и  $-1$  для  $PO_3H$ . При этом один из протонов в кристалле занимает частную позицию на оси 2 и объединяет два аниона симметричной не стро-

го линейной N-связью O...N...O (O...O 2,569, O...N 1,27 А, угол ONO 160°), так что в структуре можно условно выделить димерные анионы (Н<sub>5</sub>ОЭДФ<sub>2</sub>)<sup>3-</sup>, объединенные с тремя соседними димерами прочными N-связями (O...O 2,499-2,676, O...N 1,51-1,86 А, углы ONO 152-172°).

В принципе, степень депротонирования Н<sub>4</sub>ОЭДФ должна коррелировать с условиями получения соединений - в частности, со значением рН раствора. Эта взаимосвязь наглядно видна на примере трех однотипных моноядерных комплексов (M:L=1:2), общей формулы [MoO<sub>2</sub>(H<sub>n</sub>ОЭДФ)<sub>2</sub>]<sup>n-6</sup>, n=3<sup>\*</sup>; 1<sup>\*</sup>) и 0 (XXXVIII). При повышении рН от 3 до 9 последовательно выделяются комплексы [MoO<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>ОЭДФ)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> → [MoO<sub>2</sub>(H(ОЭДФ)<sub>2</sub>)]<sup>5-</sup> → [MoO<sub>2</sub>(ОЭДФ)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup>. Другая интересная закономерность взаимосвязи условий получения оксокомплексов Mo<sup>VI</sup> с ОЭДФ и специфики их строения заключается в следующем. На основании данных РСА и ЯМР<sup>31</sup>P<sup>\*\*</sup>) спектроскопического исследования водных растворов доказана зависимость степени олигомеризации анионных комплексов от рН среды и соотношения компонент в исходной смеси. Установлено, что при отношении Mo:L=3:1 увеличение значения рН сопровождается последовательным понижением степени олигомеризации анионов (гексаядерный → трехядерный → биядерный → моноядерный) по схеме:



В табл.10 приведены основные геометрические параметры связей P-O в комплексах Mo(W) с ОЭДФ.

Анализ расстояний фосфор-кислород в комплексах Mo(W) с ОЭДФ показывает, что прочность связи P-O<sub>x</sub> определяется прежде всего положением атома O<sub>x</sub> в октаэдре MoO<sub>6</sub>. Связи P-O<sub>x</sub> с атомами O<sub>x</sub> в транспозициях к M=O в среднем на 0,033 А короче, чем связи P-O<sub>x</sub>(цис). Связь P-O<sub>xM</sub>(транс) до атома кислорода, выполняющего хелатно-мостиковую функцию (к.ч. атома O(P)<sub>xM</sub>=3), естественно, длиннее (в среднем на 0,023 А), чем P-O(P)<sub>x</sub>(транс) (к.ч. O(P)<sub>x</sub>=2), но также несколько короче (на 0,011 А), чем O<sub>x</sub>(цис). Длина концевых связей P-O<sub>x</sub>, естественно, зависит от того, протонирован или депротонирован атом кислорода. Связи

\* ) Структура определена З.А.Стариковой и И.А.Кроль

\*\* ) Исследование методом ЯМР<sup>31</sup>P в растворе выполнено Е.О.Толкачевой

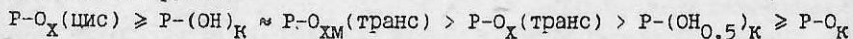
Таблица 10

№	P-O <sub>коорд</sub> (мост)			P-O <sub>некоорд</sub> (конц)		
	P-O <sub>X</sub> (цис)	P-O <sub>ХМ</sub> (транс)	P-O <sub>X</sub> (транс)	P-O(H)	P-O(H) <sub>0,5</sub>	P=O
XXXVIII	1,564	-	1,546	-	-	1,503
XXXIX	1,565	-	1,544	-	-	1,505
XL	1,566	-	1,538	-	-	1,511
XLI	1,572	-	1,543	-	-	1,496
XLII	-	1,554	1,529	-	-	1,507
XLIII	-	1,549	1,519	-	1,507	-
XLIV	-	1,566	1,528	-	-	1,501
среднее	1,567	1,556	1,534	-	1,507	1,504
XLV	-	-	-	1,555	1,531	1,492
H <sub>4</sub> ОЭДФ <sup>1)</sup>	-	-	-	1,547	-	1,506

<sup>1)</sup> Uchman, Gloss (1972)

P-(OH)<sub>K</sub> длиннее, чем P-O<sub>K</sub> и P-(OH<sub>0,5</sub>)<sub>K</sub> (с разупорядоченным атомом H). Последние две близки между собой и близки к стандартным значениям длины полуторной связи в фосфонатной группе PO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> (1,49-1,51 Å по ЛД). Как видно из табл.10 и на основе анализа ЛД, связи P-O<sub>K</sub> несколько короче, чем P-(OH<sub>0,5</sub>)<sub>K</sub>.

В целом, можно выстроить следующий ряд зависимости длины связей P-O в комплексах ОЭДФ от позиции атома кислорода в октаэдре MO<sub>6</sub> и в фосфоновой группе:



#### Основные результаты и выводы

1. Определена кристаллическая структура 56 соединений металлов V-VII групп (V, Mo, W, Re, Nb) с кратными связями металл-кислород, в том числе d<sup>0</sup>-, d<sup>1</sup>-, d<sup>2</sup>-комплексов, оксо(пероксо) комплексов, органических производных гетерополианионов (ОПГА), изополи- и гетерополиосоединений, комплексов с лигандами-гетерополианионами. На примере исследованных структур сформулирован ряд новых закономерностей строения соединений данного класса.

2. Охарактеризованы разные случаи реализации принципа самосогласованности, определяющего выбор транс-партнера оксолиганда из набора

конкурирующих групп в комплексах  $d^0$ -,  $d^1$ -металлов. Рассмотрен частный случай выполнения этого принципа для симметрично координированных  $O, O$ -хелатных лигандов с делокализованными связями.

3. На примере галогенидноросфиновых комплексов  $Re^V$  показано, что в случае  $d^2$ -металла правило самосогласованности осложняется и выбор транс-партнера оксолиганда зависит от индивидуальных особенностей лиганда  $L_{\text{транс}}$  - в первую очередь от сочетания его  $\sigma$ - и  $\pi$ -донорных свойств.

4. Уточнен ряд преимущественного размещения в транс-позиции к оксолиганду различных лигандов и функциональных групп за счет включения концевой атома фтора. В отличие от других галогенидных лигандов ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), занимающих в этом ряду крайнюю левую позицию, лиганд  $F^-$  располагается в центре ряда, правее лигандов  $O_L \rightarrow$ ,  $N_L \rightarrow$ ,  $H_2O \rightarrow$ , что подтверждено РСА комплекса  $\{VO(O_2)_2F_2(Bipy)\}^-$  - первого примера структуры  $d^0$ -комплекса, в котором транс-позицию к  $O$  (оксо) занимает ацидный лиганд ( $F^-$ ) предпочтительно перед донорным ( $N^{Bipy}$ ).

5. На примере галогенидноросфиновых комплексов  $d^2-Re^V$  и  $d^2-Mo^M$  \*) рассмотрен новый вид изомерии искажения - изомерия транс-влияния. Переход от традиционного А-изомера (короткая кратная связь  $M=O$  и удлиненная связь  $M-L_{\text{транс}}$ ) к В-изомеру сопровождается заметным удлинением связи  $M=O$  и сокращением (а не удлинением) связи  $M-L_{\text{транс}}$  по сравнению с  $M-L_{\text{цис}}$ . В случае  $d^2-Re^V$  переход А→В сопровождается геометрической транс → цис изомерией.

6. Для комплексов  $d^1$ -\*) и  $d^2$ -металлов \*) установлен близкий к предыдущему тип изомерии искажения - изомерия кратной связи: при переходе от "А" - к "В"-изомеру удлинение связи  $M=O$  не сопровождается сокращением связи  $M-L_{\text{транс}}$  (величина  $\Delta_{\text{транс-цис}}$  заметно уменьшается, но остается положительной).

7. На примере комплексов  $d^0-MoO_2$  и  $d^2-ReO(TcO)$  с одностипными хелатными  $O, N$ -донорными лигандами показано, что последние по-разному координируются с металлом: в случае  $d^0-M$  - в соответствии с принципом самосогласованности, а в  $d^2-M$  - "обращенным" способом (транс-позицию к  $O_{\text{оксо}}$  занимает ацидный атом  $O_L$ , цис-позицию - нейтрально-донорный  $N_L$ ). При этом в случае  $d^2-M$  связь  $M-O_L$  (транс) не ослабляется, а даже слегка закрепляется по сравнению с одноименными связями  $M-O_L$  (цис).

8. Отмеченные выше закономерные различия строения комплексов  $d^0$ - и  $d^2$ -металлов определяются электронной конфигурацией металла - в частности, тенденцией к образованию линейной группировки  $O=M-L_{\text{транс}}$  в слу-

\*) ЛД

чае  $d^2$ -металла (при наличии ацидного лиганда с  $\pi$ -донорными свойствами).

9. На примере псевдооктаэдрических оксо(пероксокомплексов)  $d^0-v^V$  впервые охарактеризовано структурное проявление трансвлияния дикислородного лиганда и уточнен ряд последовательного уменьшения транс-удлинения в зависимости от индивидуальности (и кратности) кратносвязанного лиганда X.

10. Систематически изучены соединения нового класса ОППА - комплексы  $Mo^VI$  с ОЭДФ. Из сопоставления данных РСА и ЯМР $^{31}P$  в растворе доказано, что при исходном соотношении  $Mo:OЭДФ=3:1$  увеличение pH от 5,0 до 8,5 сопровождается последовательным понижением степени олигомеризации (гексаядерный  $\rightarrow$  трехядерный  $\rightarrow$  биядерный  $\rightarrow$  моноядерный анион). Для би-, трех- и гексаядерных анионов установлен новый тип структуры, оригинальный как по способу сочленения октаэдров  $MoO_6$  в последних двух случаях (грань+вершина), так и по одновременному наличию (в первых двух случаях) "иловых" групп  $MoO_2$  и  $MoO_3$  в одном анионе. Для этих же полианионов установлен необычный способ депротонирования при координации исходной кислоты не только по фосфоновым, но и по  $\alpha$ -оксигруппе.

11. На примере однотипных оксосоединений молибдена и вольфрама показано, что переход от  $Mo(V)$  к  $W(V)$  сопровождается удлинением кратной связи  $M=O$ , сокращением связи  $M-O_{\text{транс}}$  (при неизменности расстояний  $M-O_{\text{цис}}$ ), что свидетельствует о понижении степени локализации  $\pi$ -взаимодействия на связи  $M=O$  в случае вольфрама.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Порай-Кошиц М.А., Воротникова В.Н., Сергиенко В.С., Сокол В.И. Кристаллические структуры координационных соединений  $Mo, W, Re$  и  $Te$ . // "Итоги науки и техники", серия "Кристаллохимия". - ВИНТИ, М. - 1971. - Т.6 - С.5-147.
2. Бокий Г.Б., Сергиенко В.С., Смирнова Н.Л., Роздин И.А. Кристаллические структуры соединений фтора. // "Итоги науки и техники", серия "Кристаллохимия". - ВИНТИ, М. - 1979. - Т.13. - С.5-143.
3. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А. Кристаллоструктурный аспект строения изополи- и гетерополисоединений. // "Итоги науки и техники", серия "Кристаллохимия". - ВИНТИ, М. - 1985. - Т.19. - С.79-147.
4. Абраменко В.Л., Гарновский А.Д., Сергиенко В.С. Координационная химия оксогалогенидов молибдена (V). // Координац. химия. - 1989. - 15, № 2. - С.1587-1606.
5. Абраменко Ю.В., Гарновский А.Д., Сергиенко В.С., Абраменко В.Л. Координационная химия галогенидов и оксогалогенидов вольфрама (V).

- // Ж. неорган. химии.-1992.-37, № 12.-с.
6. Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С. Специфика химического строения оксокомплексов  $d^0$ - и  $d^2$ -металлов с монодентатными и полидентатными лигандами. // Успехи химии.-1990.-59, № 1.-с.86-105.
  7. Сергиенко В.С., Борсунов В.К., Порай-Кошиц М.А. Структурное проявление взаимного влияния лигандов в семикоординационных (псевдооктаэдрических) оксопероксокомплексах ванадия (V). // Ж. неорган. химии.-1992.-37, № 5.-с.1062-1079.
  8. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Ходашова Т.С. Структура кристаллов  $[\text{ReO}_2\text{En}_2]\text{Cl}$ . // Ж. структур. химии.-1974.-15, № 2.-с.275-281.
  9. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А. Повторное определение кристаллической структуры зеленого изомера транс- $[\text{ReOCl}_3(\text{PPhEt}_2)_2]$ .-1982.-9, № 2.-с.251-257.
  10. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А. Изомерия транс-влияния в смешанных галогенидно-фосфиновых  $d^2$ -комплексах Re (V). Кристаллическая структура синего цис-граневого изомера  $\text{ReOCl}_3(\text{PPhEt}_2)_2$ . // Докл. АН СССР.-1989.-309, № 4.-с.903-907.
  11. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Мистрыков В.Э., Котегов К.В. Строение монооксокомплексов Re(V) с фосфиновыми и галогенидными лигандами. // Координац. химия.-1982.-9, № 2.-с.230-235.
  12. Сергиенко В.С., Миначева Л.Х., Ашурова Н.Х. и другие. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура продуктов гидролиза соединений  $\text{M}^{\text{V}}\text{OCl}_3(18\text{-краун-6})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (M=Mo, Re). // Ж. неорган. химии.-1991.-36, № 2.-с.381-392.
  13. Сергиенко В.С., Илюхин А.Б., Лузикова А.В., Порай-Кошиц М.А. Кристаллическая структура продуктов гидролиза  $\text{MoO}(12\text{-краун-4})\text{Cl}_2$  и  $\text{ReO}(12\text{-краун-4})\text{Br}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . // Координац. химия.-1991.-17, № 11.-с.1489-1496.
  14. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Котегов К.В. Кристаллическая структура  $(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{CH}_3)[\text{ReBr}_5]$ . // Координац. химия.-1984.-10, № 8.-с.1140-1141.
  15. Сергиенко В.С., Миначева Л.Х., Садиков Г.Г. и другие. Синтез, магнетохимическое, ЭПР-спектроскопическое исследование и кристаллическая структура  $(\text{H}_3\text{O})[\text{MoOBr}_4(\text{H}_2\text{O})](18\text{-краун-6})$ . // Ж. неорган. химии.-1992.-37, № 2.-с.346-351.
  16. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А. Кристаллическая структура продукта реакции гексахлорида вольфрама с трифенилфосфином и ацетонитрилом. // Ж. неорган. химии.-1990.-35, № 1 -с.2552-2556.
  17. Ходашова Т.С., Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С. и другие. Рентгеноструктурное исследование кристаллов  $[\text{VO}(\text{DMCO})_5](\text{ClO}_4)_2$ . // Коорди-

- нац. химия.-1978.-4, № 12.-С.1909-1915.
18. Ходашова Т.С., Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С. и другие. Кристаллическая структура  $[\text{VO}(\text{DMCO})_5] \cdot [\text{Pt}(\text{SCN})_6]$ . // Координац. химия.-1978.-4, № 6.-С.941-945.
  19. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Коновалова А.А., Байнова С.В. Синтез и кристаллическая структура  $\text{VOCl}_2 \cdot 2\{\text{OP}(\text{NMe}_2)_3\}$ . // Координац. химия.-1981.-7, № 11.-С.1744-1748.
  20. Сергиенко В.С., Борзунов В.К. Синтез и кристаллическая структура комплекса  $[\text{VOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (18\text{-краун-6}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . // Координац. химия.-1991.-17, №8.-С.1072-1077.
  21. Сергиенко В.С., Ходашова Т.С., Порай-Кошиц М.А., Бутман Л.А. Кристаллическая структура  $\text{ReO}_3\text{Cl}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ . // Координац. химия.-1977.-3, № 7.-С.1060-1068.
  22. Сергиенко В.С., Ходашова Т.С., Порай-Кошиц М.А., Бутман Л.А. Кристаллическая структура  $(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_9)\text{ReO}_4$ . // Координац. химия.-1977.-3, № 10.-С.1581-1587.
  23. Сергиенко В.С., Овчинникова Н.А., Порай-Кошиц М.А., Глушкова М.А. Внутрисферный гидролиз ацетонитрила в  $\text{MoCl}_4(\text{NO})(\text{CH}_3\text{CN})_4$ . Кристаллическая структура продукта гидролиза,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2$ . // Координац. химия.-1986.-12, № 12.-С.1650-1657.
  24. Сергиенко В.С., Гарновский А.Д., Порай-Кошиц М.А., Абраменко В.Л. Синтез и кристаллическая структура молекулярного комплекса  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{L}$ ,  $\text{L}=\text{N}(\text{Ph}) \cdot \text{C}(\text{Me}) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{Me}) \cdot \text{OH}$ . // Координац. химия.-1985.-11, № 10.-С.1407-1419.
  25. Сергиенко В.С., Гарновский А.Д., Абраменко В.Л., Порай-Кошиц М.А. Синтез и кристаллическая структура молекулы  $\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) \cdot \text{C}(\text{Me}) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{Me}) \cdot \text{O}$  и молекулярного комплекса  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\{\text{HN}(\text{C}_7\text{H}_{15}) \cdot \text{C}(\text{Me}) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{Me}) \cdot \text{O}\}$ . // Координац. химия.-1987.-13, № 12.-С.1695-1701.
  26. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Порай-Кошиц М.А., Гарновский А.Д. Синтез и кристаллическая структура молекул 1-(2-бензтиазолил)-3,5-диметилпиразола и диоксидхлоро-[1-(2-бензтиазолил)-3,5-диметилпиразол]молибдена (М). // Ж. структ. химии.-1990.-31, № 5.-С.45-53.
  27. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Абраменко В.А., Гарновский А.Д. Синтез и кристаллическая структура  $\text{MoO}_2(\text{N}(\text{Ph})=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_2$ . // Координац. химия.-1985.-11, № 10.-С.1399-1406.
  28. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Порай-Кошиц М.А., Гарновский А.Д. Кристаллическая структура солярата (1:1) диокси(3,5-дихлорсалицил)денмонсоэтанолминато)молибдена (М) с метанолом. // Ж. структ. химии.-1990.-31, № 5.-С.54-60.
  29. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Миначева Л.Х. и другие. Кристалли-



- ческая структура двух диоксокомплексов Mo(V) с основаниями Шиффа на основе ацилгидразонов салицилового альдегида,  $\text{MoO}_2 \cdot \text{L} \cdot \text{MoOH}$  и молекулы салицилальдозоникотиноилгидразона,  $\text{H}_2\text{L}$ . // Координац. химия.-1993.-19, № 1.-С.
30. Абраменко В.Л., Гарновский А.Д., Сергиенко В.С. и другие. Внутри-комплексные соединения диоксомолибдена (V) с салицилальгидразонами. // Координац. химия.-1990.-16, № 11.-С.1500-1504.
31. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Илюхин А.Б. и другие. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура сольвата (1:1) диоксо(салицилаль-S-метилизотиосемикарбонат)молибдена (V) с метанолом. // Координац. химия.-1992.-18, № 6.-С.585-593.
32. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Коновалова А.А., Ковалев В.В. Синтез и кристаллическая структура  $\text{NbOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ . // Координац. химия.-1984.-10, № 8.-С.1116-1121.
33. Сергиенко В.С., Борзунов В.К., Порай-Кошиц М.А. Внутрисферная перестройка комплексного аниона при замещении пероксогруппы в оксидпероксокомплексе ванадия (V) фторидными лигандами. Кристаллическая структура  $(\text{NH}_4)_2[\text{VOF}_2(\text{O}_2)(\text{Bipy})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . // Докл. АН СССР.-1988.-301, № 5.-С.1141-1144.
34. Krol I.A., Starikova Z.A., Sergienko V.S., Tolkacheva E.O. Deprotonation of an  $\alpha$ -Hydroxy Group in 1-Hydroxyethylidenediphosphonic Acid and Unusual Type of Dimeric Anion in the Structure of  $\text{Na}_5[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{L}^*)] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . // Mendeleev Commun.-1991.-№ 1.-P.7-8.
35. Кроль И.А., Старикова З.А., Сергиенко В.С., Толкачева Е.О. Необычный тип димерного аниона с депротонированной  $\alpha$ -оксигруппой 1-оксиэтилдифосфоновой кислоты в структуре  $\text{Na}_5[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{L}^*)] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . // Ж. неорган. химии.-1991.-36, № 2.-С.406-419.
36. Кроль И.А., Старикова З.А., Толкачева Е.О., Сергиенко В.С. и другие. Рентгеноструктурное исследование кристаллов  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{MoO}_2(\text{L}^*)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; влияние внешнесферного катиона на кристаллическую структуру  $\text{Kx}_2[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{L}^*)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . // Ж. неорган. химии.-1992.-37, № 2.-С.304-314.
37. Sergienko V.S., Tolkacheva E.O., Ilyukhin A.B. et al. A Novel Type of the  $[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{L}^*)]^{5-}$  Anion in the Structure of an Ammonium-Guanidinium Salt of a Mo(V) Complex with 1-Hydroxyethylidenediphosphonic Acid ( $\text{H}_4\text{L}$ ). // Mendeleev Commun.-1992.-№ 4.-P.
38. Сергиенко В.С., Толкачева Е.О., Илюхин А.Б. и другие. Кристаллическая и молекулярная структура  $(\text{NH}_4)_2[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{L}^*)] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ : новый тип трехъядерного полианиона в структуре оксокомплекса Mo (V)

- с 1-оксиэтилидендифосфоновой кислотой. // Координац. химия.-1993.-  
19, № 1.-С.
39. Кроть И.А., Старикова Э.А., Сергиенко В.С., Толкачева Е.О. Новый тип линейного полианиона  $[\text{Mo}_6\text{O}_{17}(\text{HL})_2]^{6-}$  в структуре  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_6\text{O}_{17}(\text{HL})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (HL - анион 1-оксиэтилидендифосфоновой кислоты). // Ж. неорган. химии.-1990.-35, № 11.-С.2817-2827.
40. Толкачева Е.О., Кроть И.А., Старикова Э.А., Сергиенко В.С. и другие. Исследование равновесий в системе  $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{L}^{2-}$  с соотношением  $\text{M}:\text{L}=3:1$  и кристаллическая структура  $\text{K}_8[\text{Mo}_6\text{O}_{17}(\text{L}^*)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . // Ж. неорган. химии.-1992.-37, № 2.-С.315-327.
41. Татьяна И.В., Сергиенко В.С., Заболотских А.В., Торченкова Е.А. Кристаллическая структура  $\text{Cs}_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . // Координац. химия.-1987.-13, № 5.-С.680-688.
42. Клевицова Р.Ф., Глинская Л.А., Юрченко Э.Н., Сергиенко В.С. и другие. Структурные и спектральные проявления анион-катионного взаимодействия в высоководных кристаллогидратах смешанных P(Si)-Mo-V ГПК. Кристаллическая структура  $\text{H}_5[\text{SiMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}] \cdot (30-36)\text{H}_2\text{O}$ . // Ж. структ. химии.-1986.-27, № 2.-С.101-109.
43. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Юрченко Э.Н. Кристаллическая структура и роль молекул воды в смешанных фосформолибдованадиевых ГПС 12-го ряда I. Новый "псевдо-Кеггиновский" тип структуры в ГПК  $\text{H}_{3+n}[\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2,3$ ,  $m=30-36$ ). // Ж. структ. химии.-1980.-21, № 1.-С.111-125.
44. Сергиенко В.С., Детушева Л.Г., Юрченко Э.Н., Порай-Кошиц М.А. Строение и колебательные спектры ГПС состава  $\text{Э}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Э}=\text{H, Na}$ ). Кристаллическая структура  $\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . // Ж. структ. химии.-1981.-22, № 6.-С.37-48.
45. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А. Кристаллическая структура  $\{0(\text{NH}_2)_3\}_6[\text{SiMnW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . // Ж. неорган. химии.-1985.-30, № 9.-С.2282-2285.
46. Ониани Е.С., Сергиенко В.С., Чуваев В.Ф., Мистрюков А.Э. Структура, колебательные спектры и электропроводность кристалло-сольвата  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ . // Ж. неорган. химии.-1991.-36, № 8.-С.2048-2057.
47. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Киселев С.В. и другие. Кристаллическая структура  $\text{H}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ . // Ж. неорган. химии.-1983.-28, № 5.-С.1197-1205.
48. Сергиенко В.С., Молчанов В.Н., Порай-Кошиц М.А., Торченкова Е.А. Синтез и кристаллическая структура  $\text{Na}_2\text{K}_6[\text{MnW}_6\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . // Координац. химия.-1979.-5, № 6.-С.936-942.

49. Петрухина М.А., Сергиенко В.С., Садиков Г.Г. и другие. Кристаллическая структура гетерополикомплекса  $[(CH_3)_4N]_2H_2[Co_2(H_2O)_6UMo_{12}O_{42}] \cdot nH_2O$ . // Координац. химия.-1990.-16, № 3.-С.354-360.
50. Петрухина М.А., Сергиенко В.С., Куликов Л.А. и другие. Исследование гетерополикомплекса  $[(CH_3)_4N]_2H_{2-x}[Fe_{2-x}^{II}Fe_x^{III}(H_2O)_6UMo_{12}O_{42}] \cdot 15-16H_2O$  методами рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии. // Координац. химия.-1990.-16, № 12.-С.1637-1645.

*В.С. Сергеев*

Подписано в печать 21 октября 1992 года  
Заказ № 475. Тираж 100 экз. П.л. 3.1  
Отпечатано в РИМС ФИАН  
Москва, В-333, Ленинский проспект, 53