

**Связи металл –  
металл в  
соединениях  
молибдена и  
вольфрама**

# Связи между атомами молибдена

Структуру



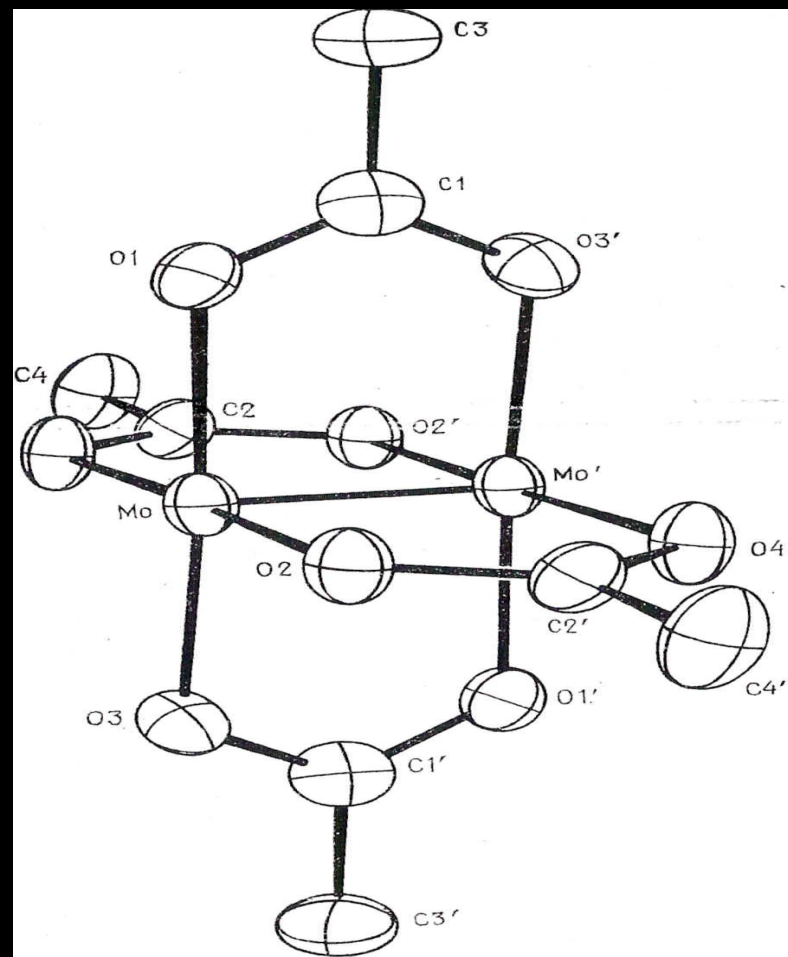
опубликовали Лоутон  
и Мэзон

Длина связи Mo – Mo  
 $2,11\text{\AA}$

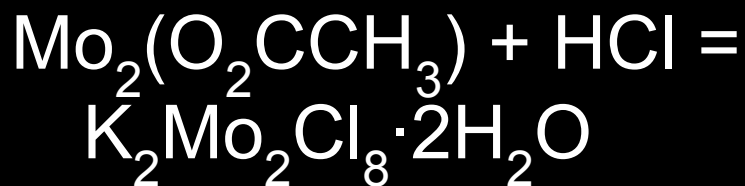
При повторном

исследовании:

Mo – Mo  $2,093\text{\AA}$



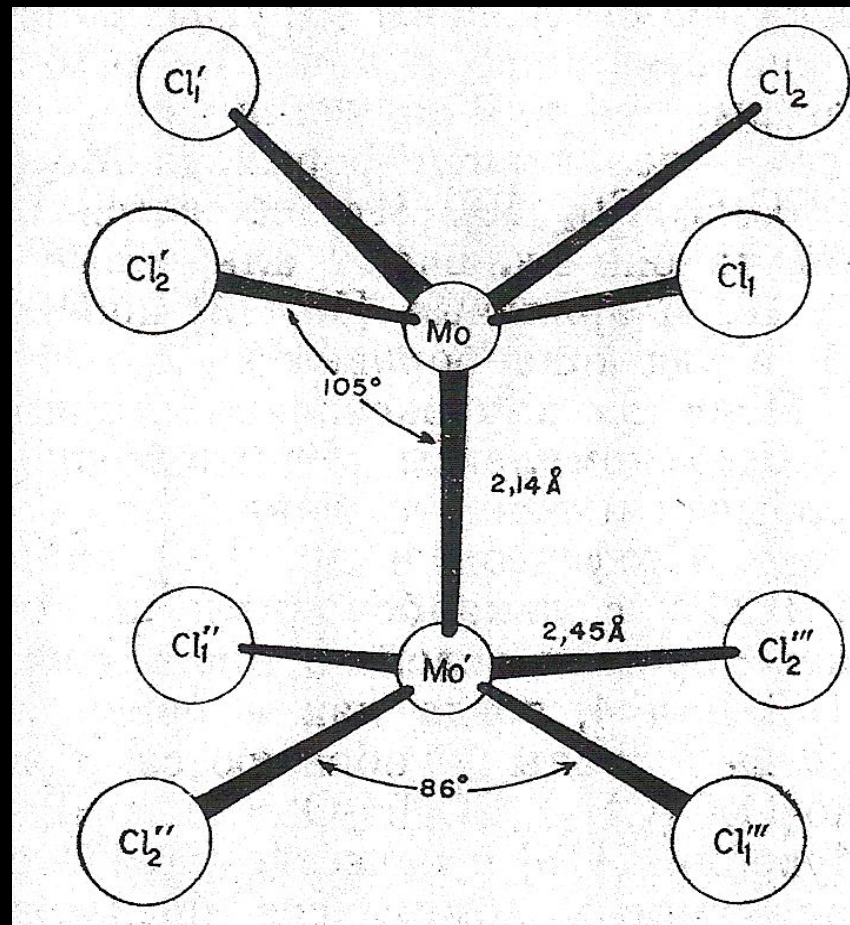
# Связи между атомами молибдена



Содержит анион  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$

Длина связи Mo – Mo  $2,138\text{\AA}$

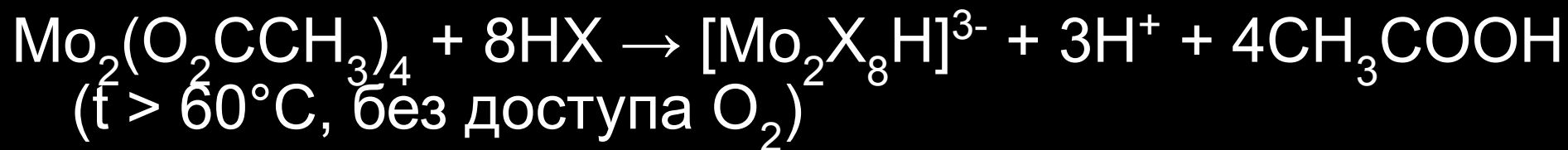
Степень окисления молибдена +3



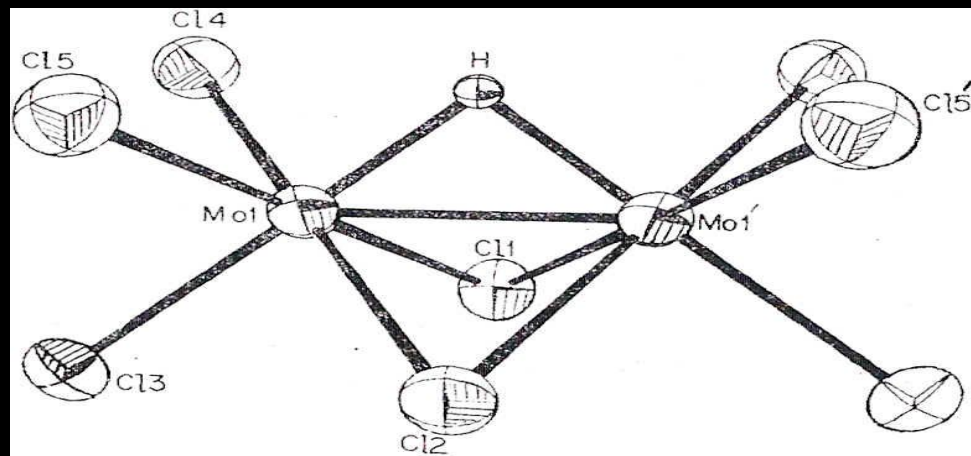
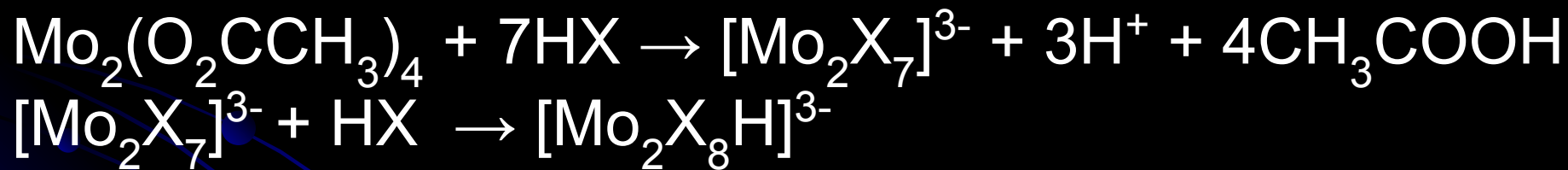
# Связи между атомами молибдена

Соединения молибдена (III):  $[\text{Mo}_2\text{X}_8\text{H}]^{3-}$

Суммарное уравнение с галогеноводородными кислотами:

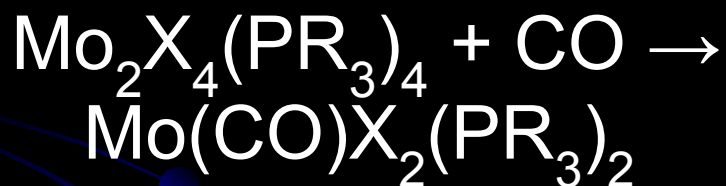


Рассматривают как сумму двух стадий:

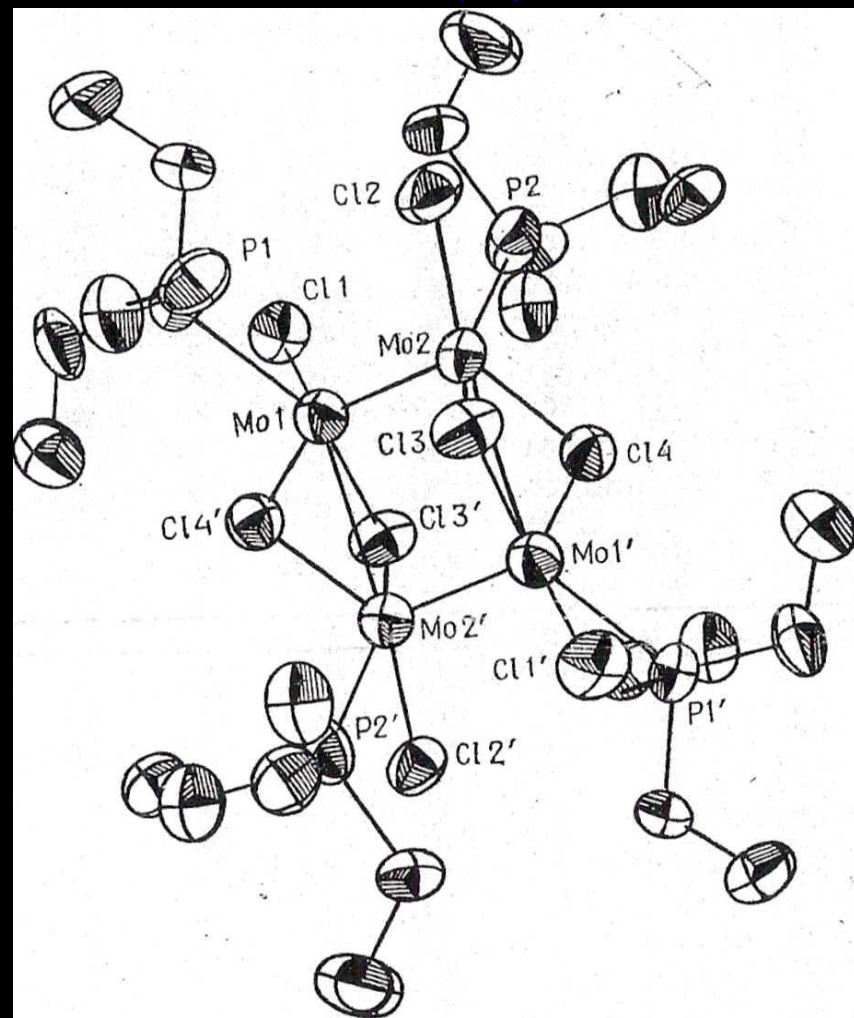


# Реакции с разрывом четверной связи молибден - молибден

$\pi$ -акцепторные лиганды  
способны разрушать  
четверную связь Mo –  
Mo



Другие подходящие  
лиганды: NO, CNR.



# Связи между атомами вольфрама

- ✓ Невозможно получить устойчивый карбоксилат вольфрама (II)  $W_2(O_2CR)_4$
- ✓ Соединения  $W_2^{4+}$  очень легко окисляются
- ✓ Попытки получить карбоксилаты типа  $W_2(O_2CR)_4$  привели к выделению и исследованию  $W_2(O_2CCF_3)_4$

# Карбоксилаты вольфрама

Получение:



$\text{W}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$  – коричневого или желтовато  
– коричневого цвета

Среднее значение степени окисления  
вольфрама  $\approx +3,6$

Расстояния W – W равны  $2,75\text{Å}$ .

# Димеры без мостиковых лигандов

Получение фосфиновых производных

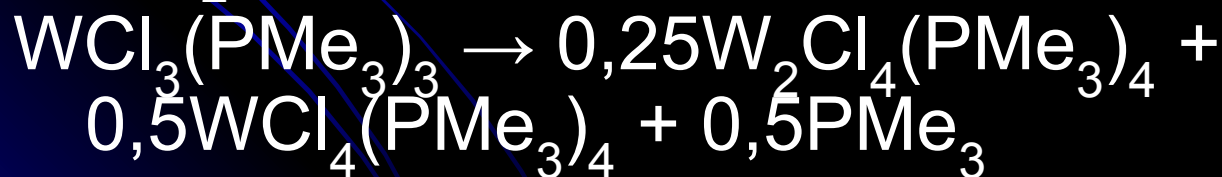
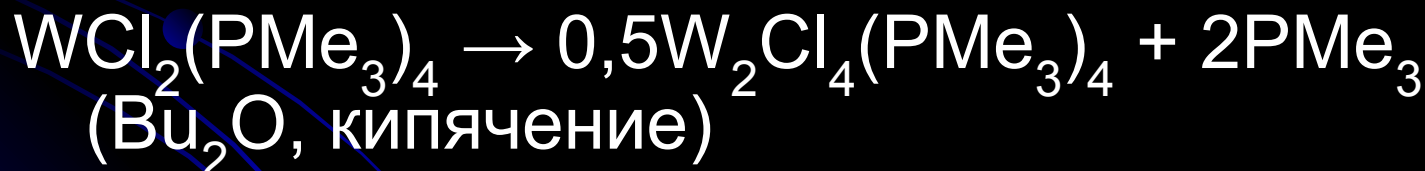


❖ 1 метод



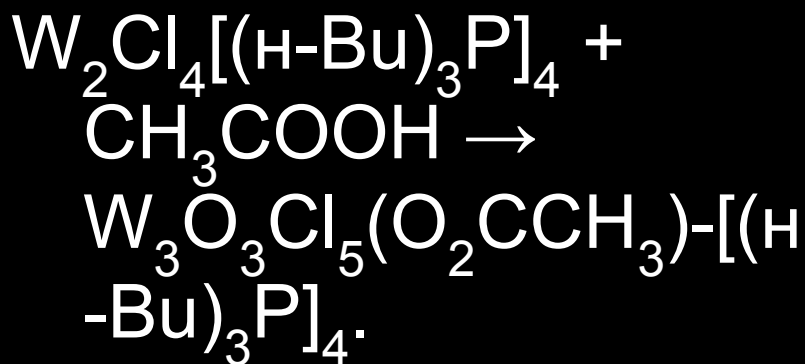
где  $PR_3 = PMe_3, PMe_2Ph, PPh_3$

❖ 2 метод



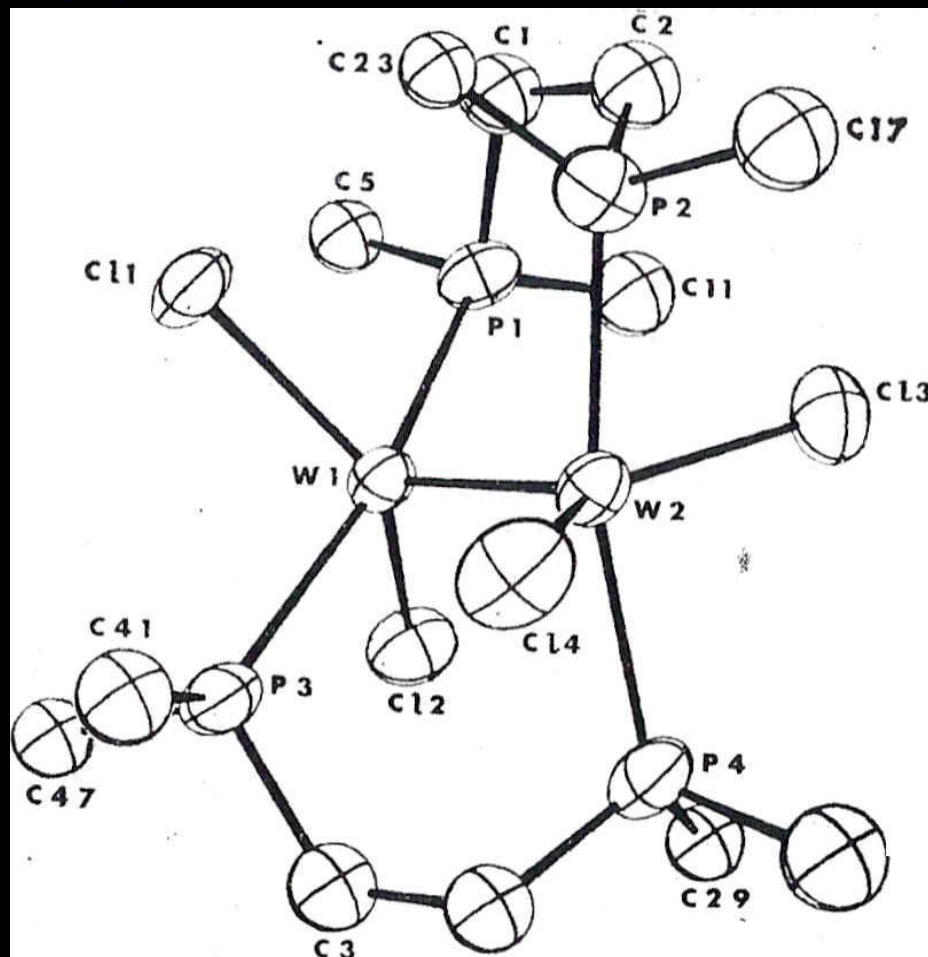


# Димеры без мостиковых лигандов



(в диглиме при 160°C)

Расстояние W – W  
составляет  
примерно 2,26Å°



# Димеры с мостиковыми лигандами

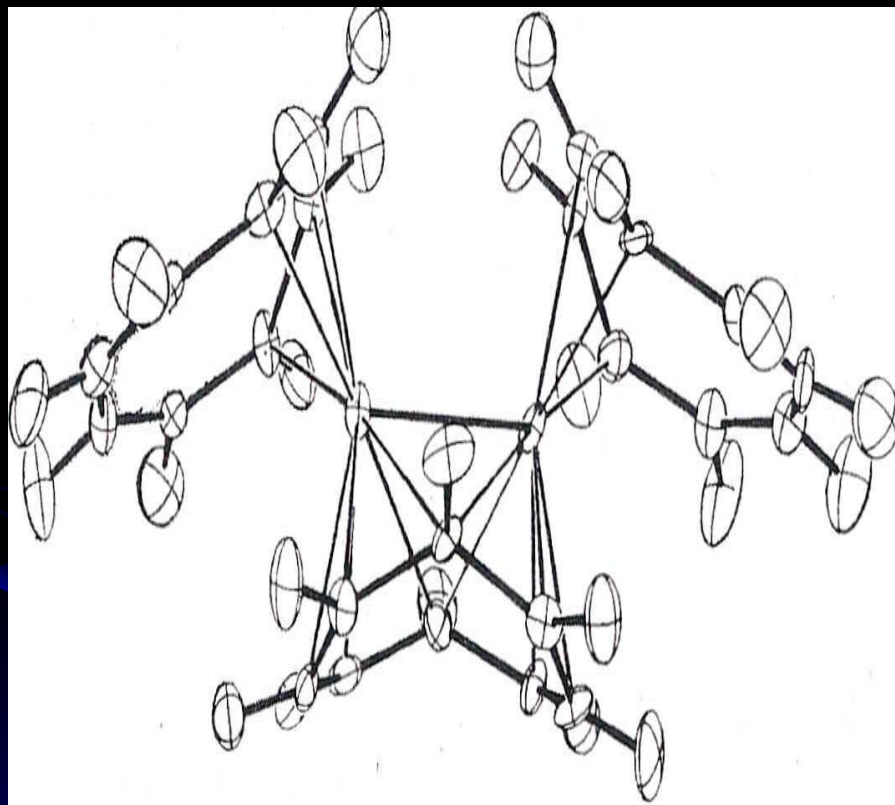


Другие комплексы с четверными связями:

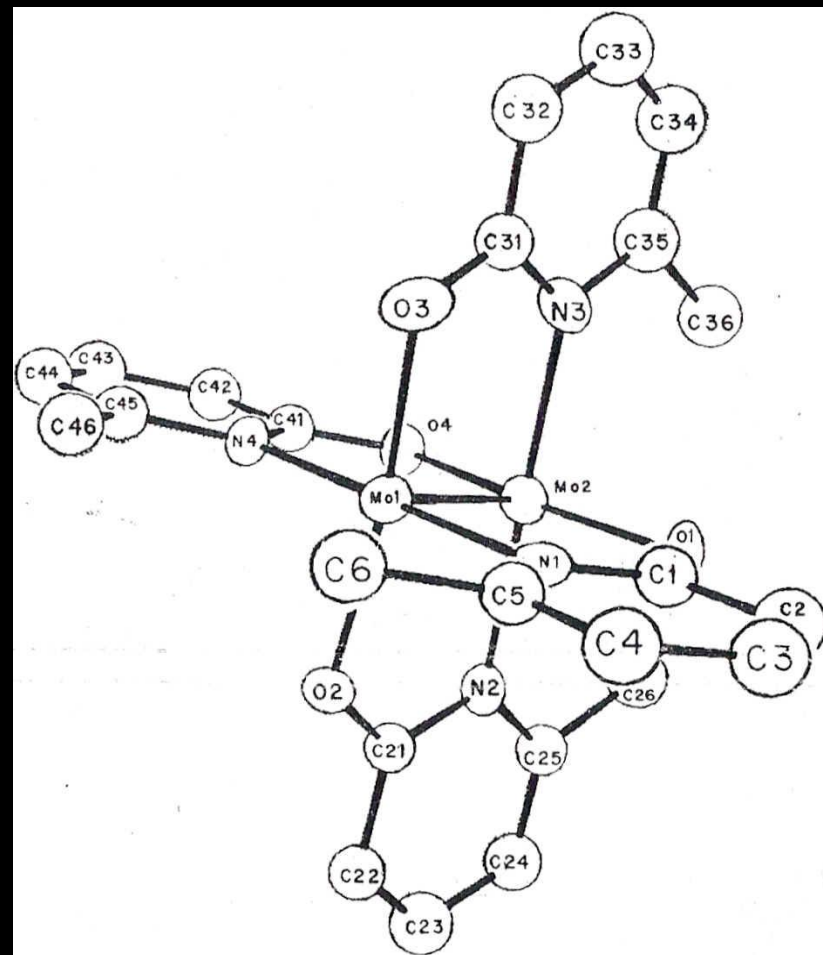
$\text{W}_2(\text{mhp})_4$ ,  $\text{W}_2(\text{chp})_4$ ,  $\text{W}_2(\text{map})_4$ ,  $\text{W}_2(\text{dmhp})_4$ , где:

- mhp – анион 2-окси-6-метилпиридина
- chp – анион 2-окси-6-хлорпиридина
- dmhp – анион 2,4-диметил-6-оксипиримидина
- map – анион 2-амино-6-метилпиримидина

# Димеры с мостиковыми лигандами



Структура  $W_2(C_8H_8)_3$



Структура  $Mo_2(mhp)_4$