

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

Связи между атомами молибдена

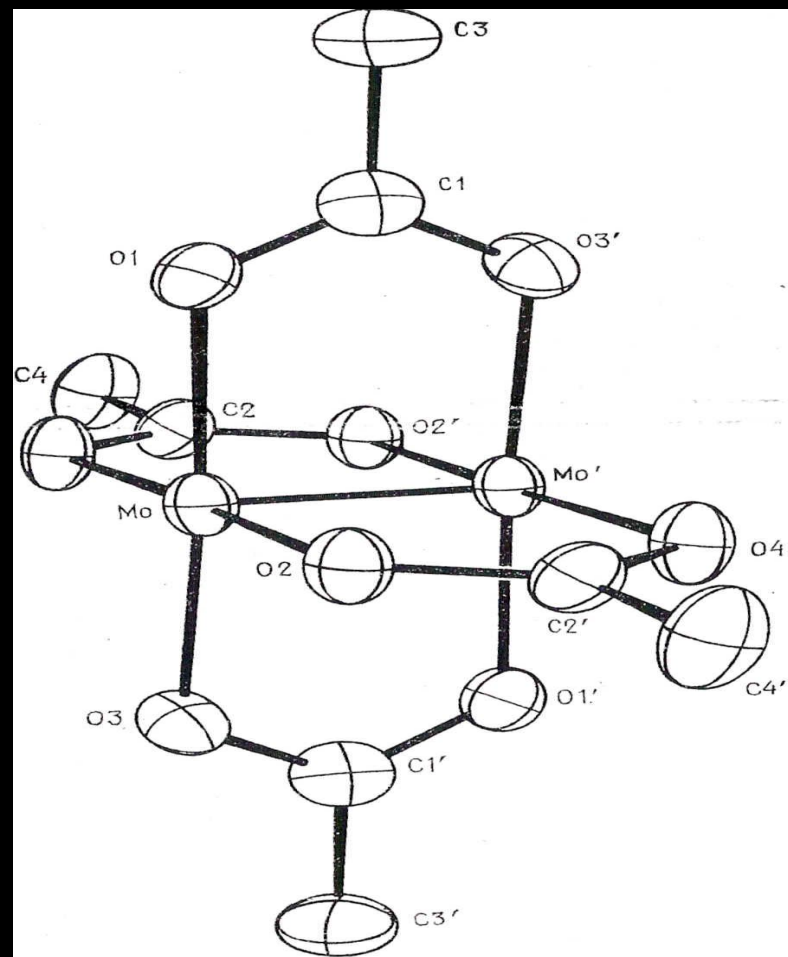
Структуру



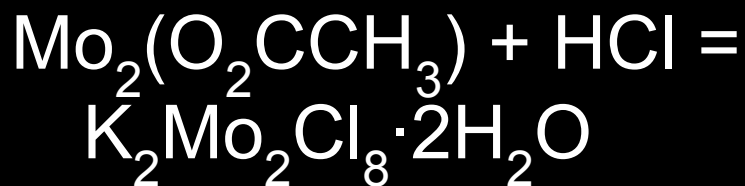
опубликовали Лоутон
и Мэзон

Длина связи Mo – Mo
 $2,11\text{\AA}$

При повторном
исследовании:
Mo – Mo $2,093\text{\AA}$



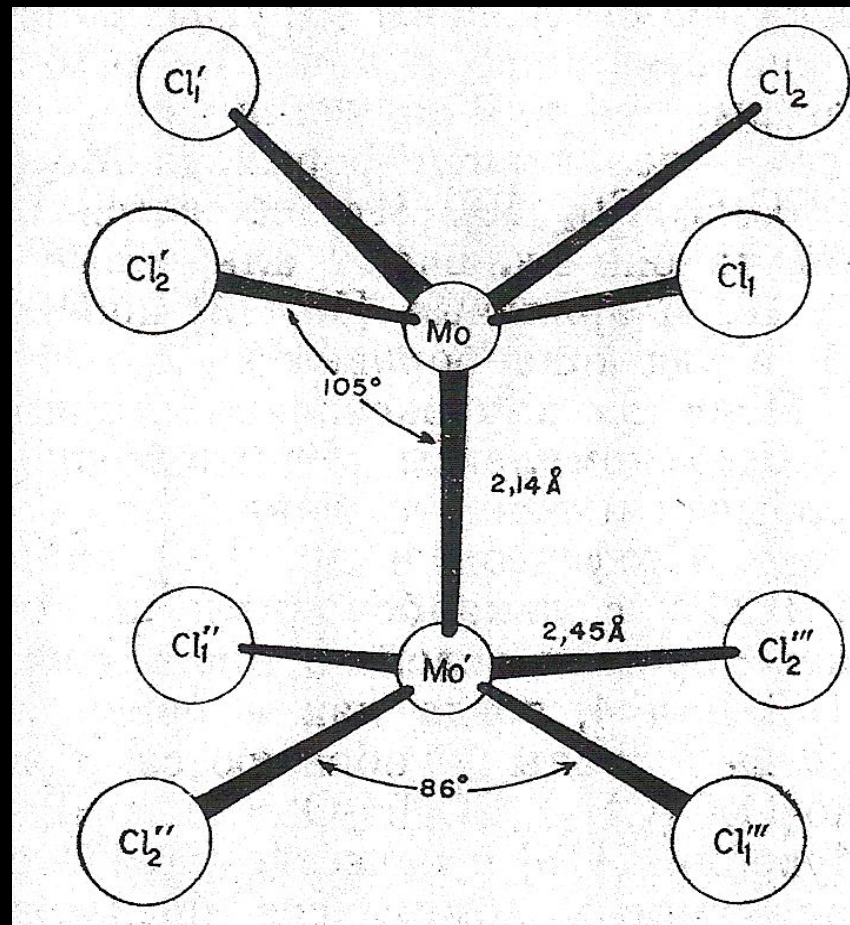
Связи между атомами молибдена



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

Длина связи Mo – Mo $2,138\text{\AA}$

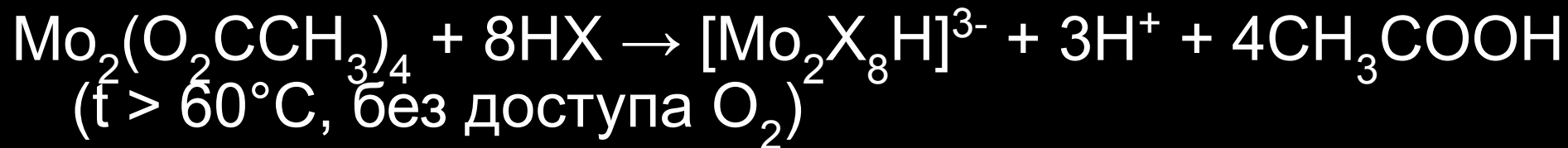
Степень окисления молибдена +3



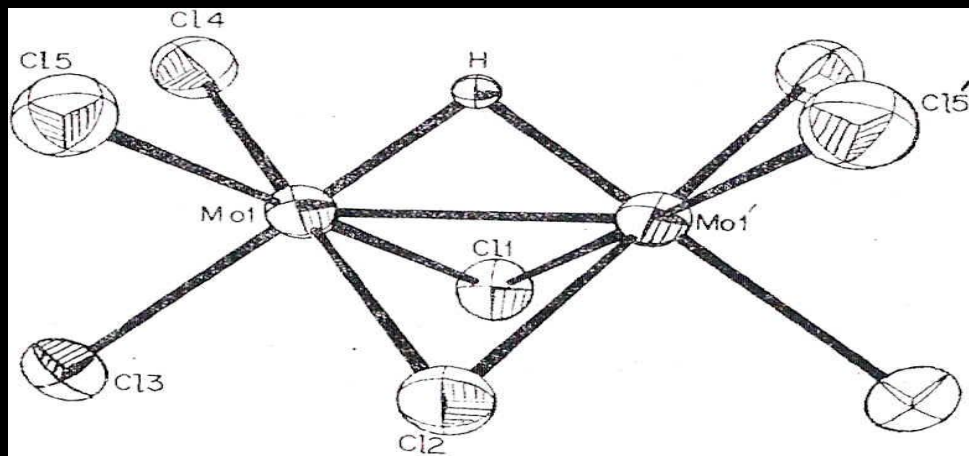
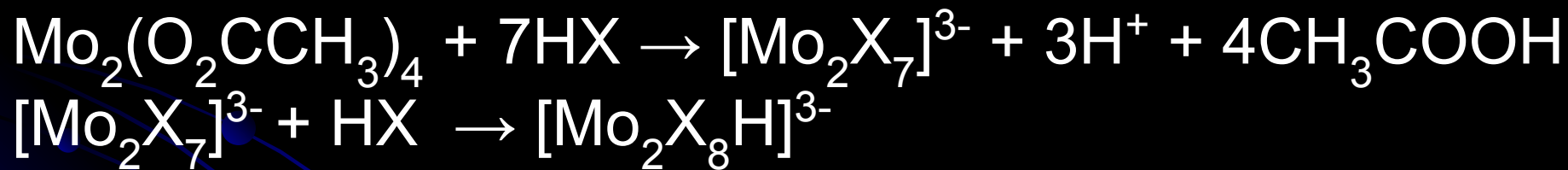
Связи между атомами молибдена

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

Суммарное уравнение с галогеноводородными кислотами:

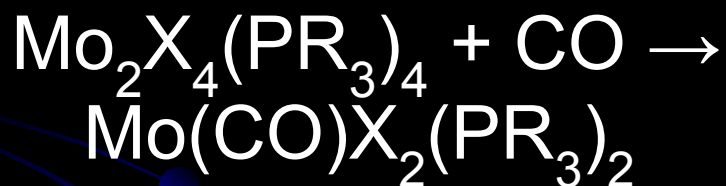


Рассматривают как сумму двух стадий:

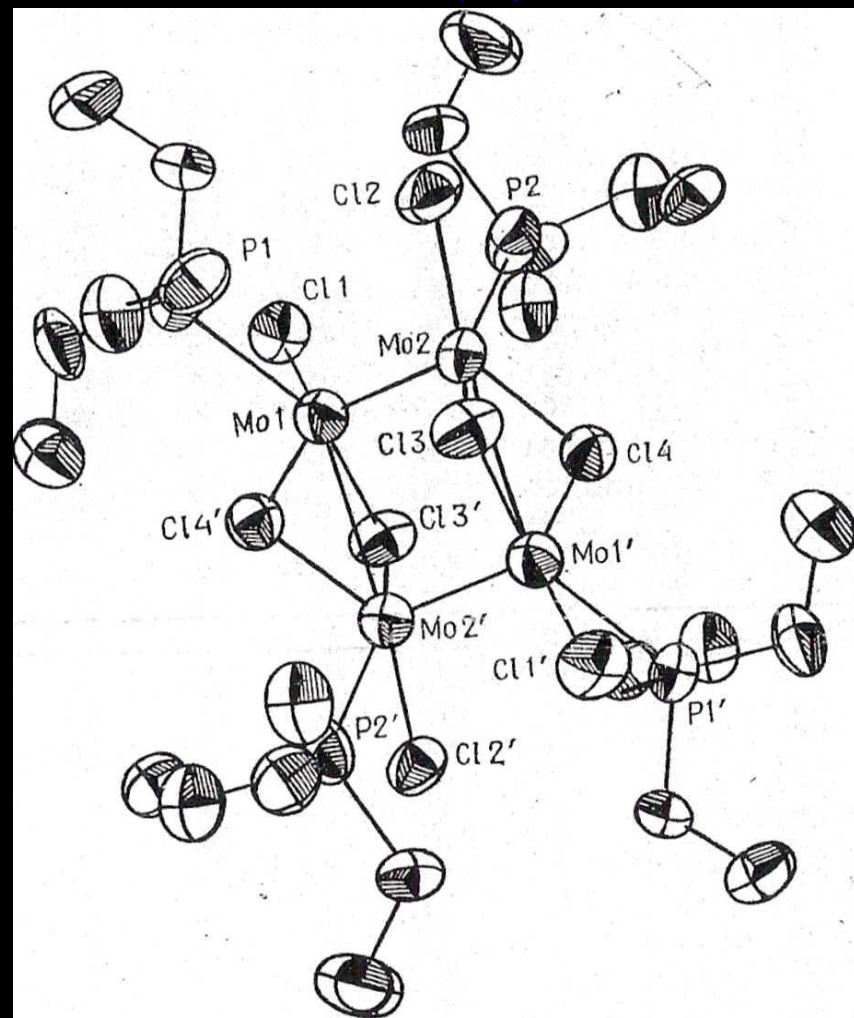


Реакции с разрывом четверной связи молибден - молибден

π -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:



$W_2(O_2CCH_3)_4$ – коричневого или желтовато
– коричневого цвета

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

Расстояния $W - W$ равны $2,75 \text{ \AA}$.

Димеры без мостиковых лигандов

Получение фосфиновых производных

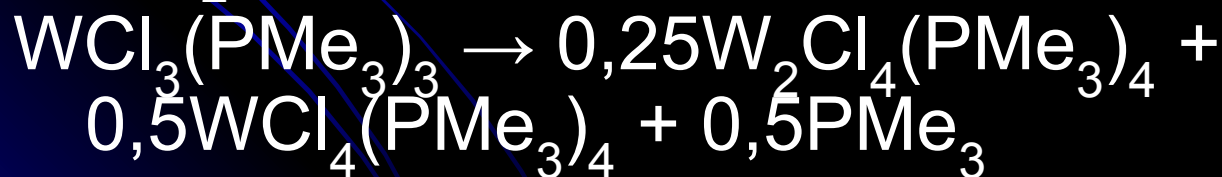
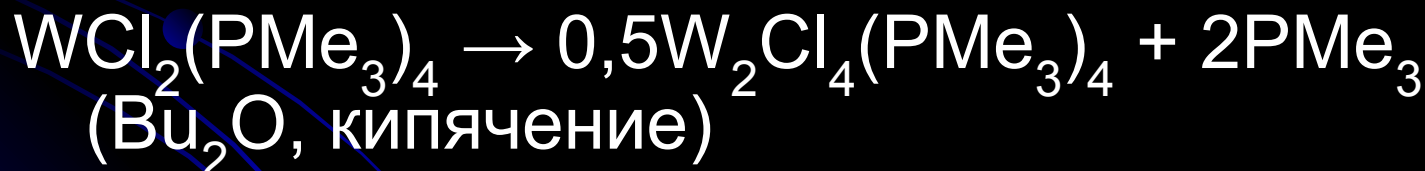


❖ 1 метод

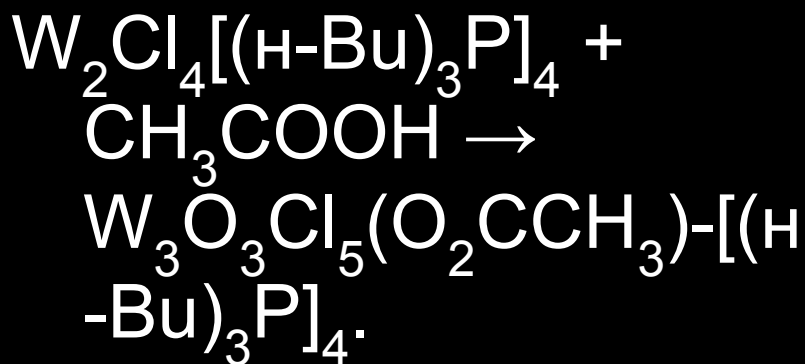


где $PR_3 = PMe_3, PMe_2Ph, PMePh_2$

❖ 2 метод

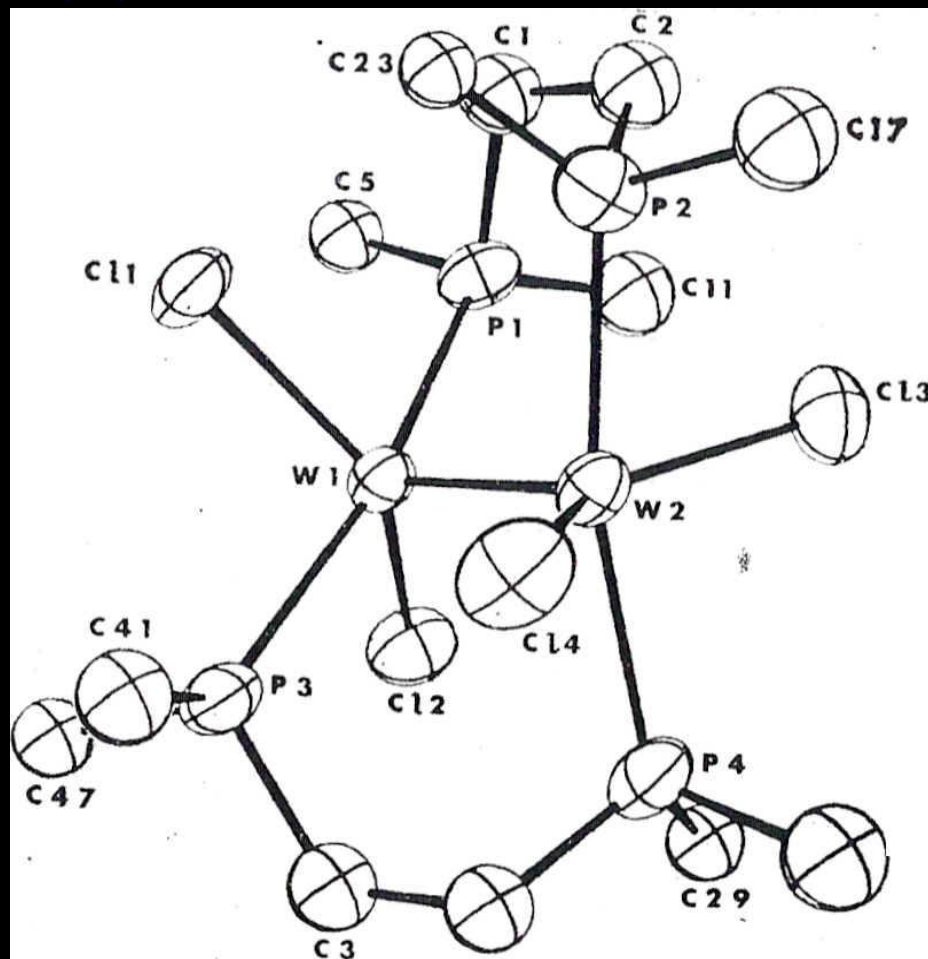


Димеры без мостиковых лигандов



(в диглиме при 160°C)

Расстояние W – W
составляет
примерно 2,26Å°



Димеры с мостиковыми лигандами

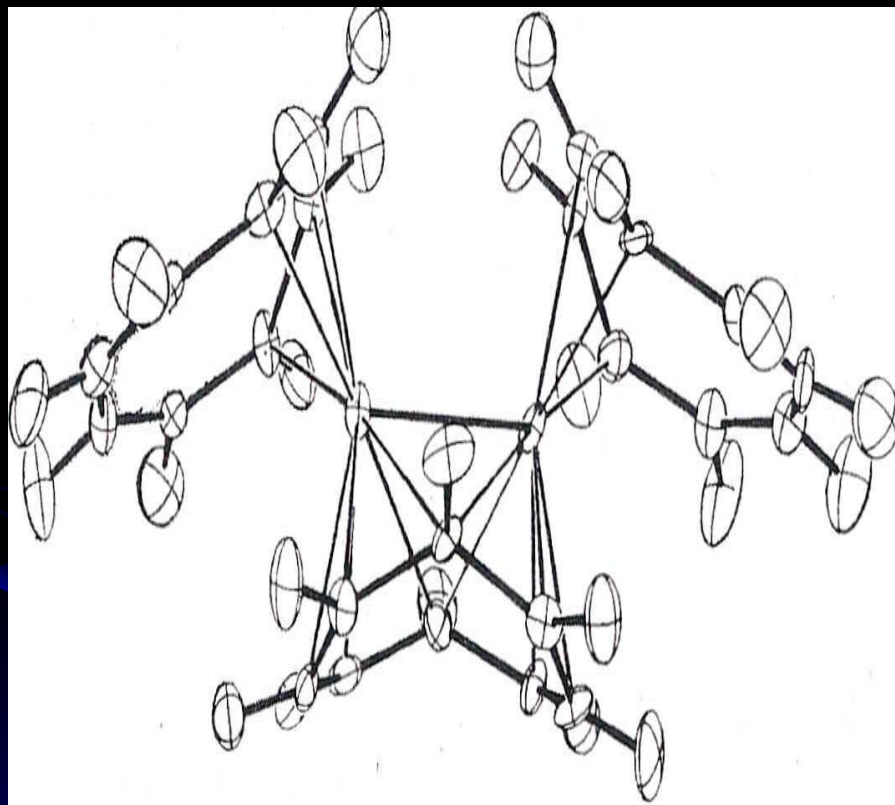


Другие комплексы с четверными связями:

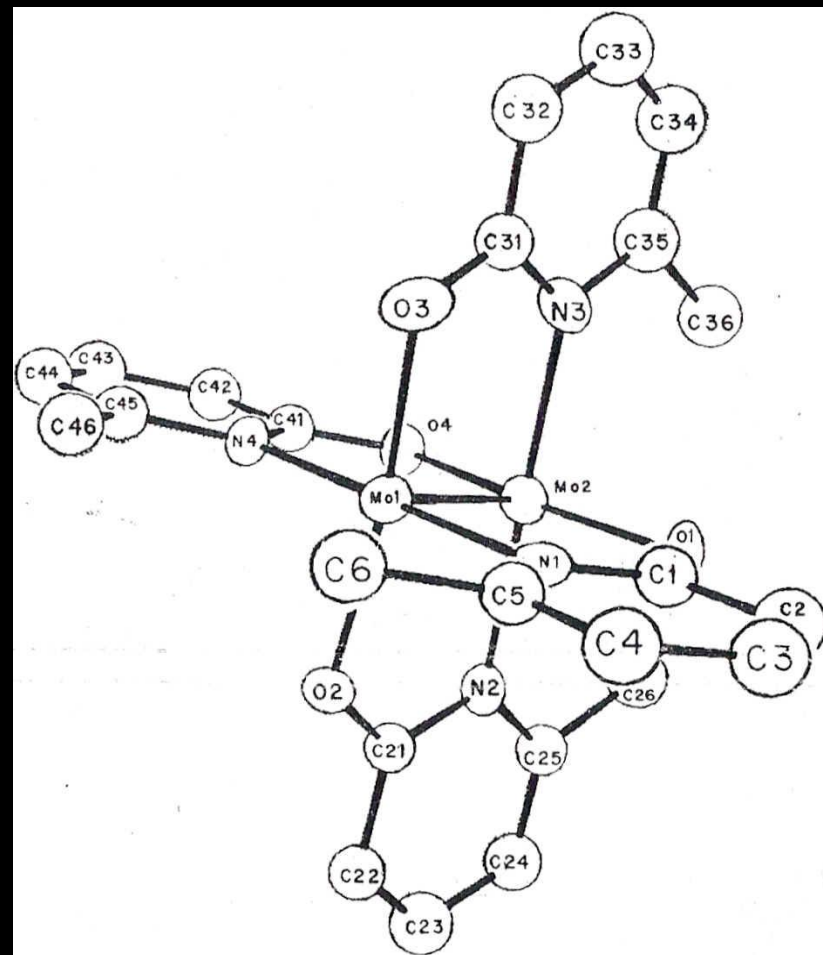
$\text{W}_2(\text{mhp})_4$, $\text{W}_2(\text{chp})_4$, $\text{W}_2(\text{map})_4$, $\text{W}_2(\text{dmhp})_4$, где:

- 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 $Mo_2(mhp)_4$