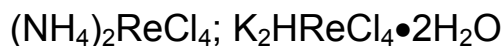
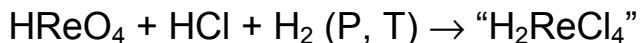
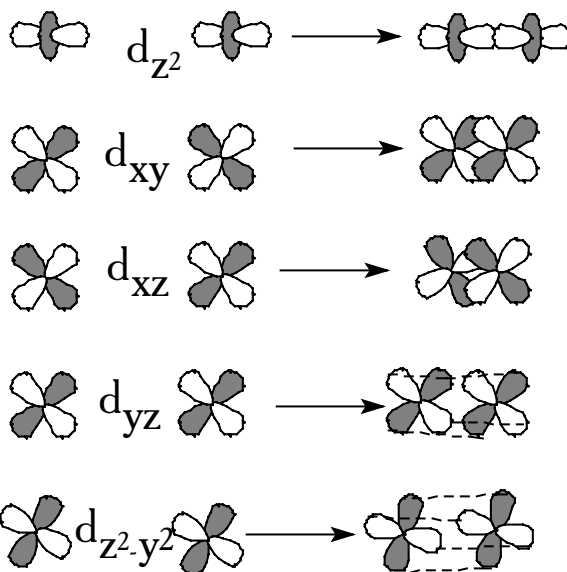
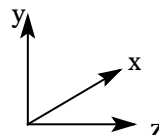
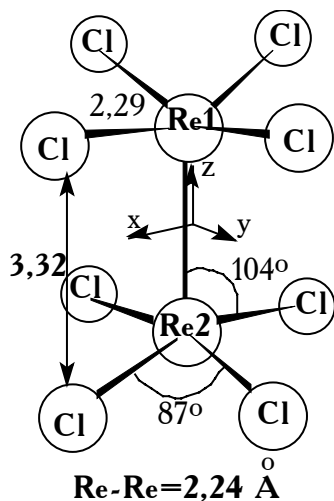
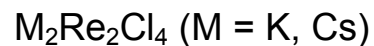


2Lec17. Соединения с кратными связями металл.

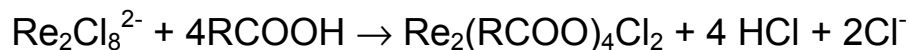
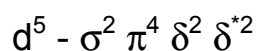
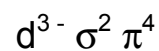
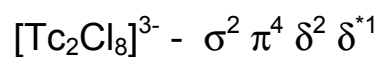
1963 -1965 г.г. ИОНХ АН СССР



MIT (Cotton F.A., Curtis N.F., Johnson B.F.G.)



— σ^*
 — π^*
 — δ^*
 — δ
 — π
 — σ



соединение	Re - Re, A
$\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,241
$(\text{NH}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,234
$(\text{NBu}_4)_2 \text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,222
$\text{Re}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_4\text{Cl}_2$	2,236
$\text{Re}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_4\text{Br}_2$	2,234

$\text{Re}_2[\text{CH}_3\text{COO}]_2\text{Cl}_4$	2,211
$(\text{NH}_4)_2[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_6]$	2,260
$\text{Re}_2[(\text{PhN})_2\text{CPh}]_2\text{Cl}_4$	2,177

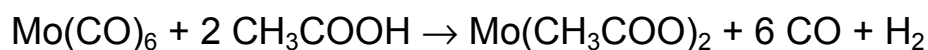
Характеристики кратной связи М-М.

электрон.конфиг.	соединение	l M-M, Å	E $\delta \rightarrow \delta^*$, cm^{-1}
$d^4 - d^4$	$\text{Cr}_2(\text{AcO})_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$	2,836	21 000
	$\text{Mo}_2(\text{AcO})_4$	2,093	21 700 (z) 21 975 (xy) 22 345 (xy)
	$\text{Mo}_2(\text{HCOO})_4$	2,091	21 870 (z) 22 270 (xy) 22 660 (xy)
	$\text{Mo}_2(\text{SO})_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$	2,111	19 400
	$\text{Re}_2(\text{HCOO})_4\text{Cl}_2$	2,235	20 120
	$\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2$	2,234	19 650
	$\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2$	2,209	15 750
	$\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$	2,15	17 897
	$\text{Mo}_2\text{Br}_8^{4-}$	2,135	19 400
	$\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$	2,224	14 183
	$\text{Re}_2\text{Br}_8^{2-}$		13 597
	$\text{Re}_2\text{I}_8^{2-}$		13 000
	$\text{Re}_2(\text{CNS})_8^{2-}$		10 000
	$\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{2-}$	2,117	14 400
	$d^4 - d^5$	$\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{3-}$	
Mo_2Br_6^-			13 900
$\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4^{3-}$			6 900
$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PPr}_3)_4^+$			6 653
$d^5 - d^5$	$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PPr}_3)_4$	2,232	13 790
$d^5 - d^6$	$\text{Ru}_2(\text{AcO})_4\text{Cl}$	2,287	9 000

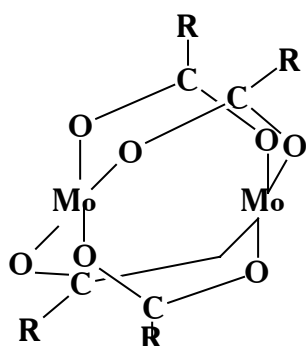
Энергии спектральных переходов в анионах $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$ (cm^{-1}).

переход	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
$\delta \rightarrow \delta^*$	17 900	14 183	13 597	13 000
$\delta \rightarrow \pi^*$		17 062	17 475	
$\pi \rightarrow \pi^*$		39 200	26 000	19 400
$\pi_{(x)} \rightarrow \delta^* (a^3E_4)_z$		27 000	21 290	

G.Wilkinson, J.Chem.Soc., 1964, p.2538.



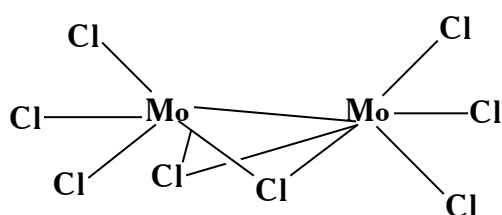
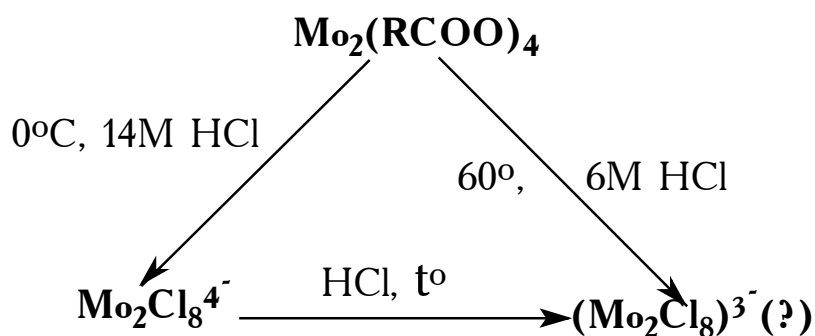
D.Lowton, R.Mason, J.Amer.Chem.Soc., 1965, v.87, p.921.



Mo - Mo 2,11 Å

$\sigma^2 \pi^4 \delta^2$

J.W.Brancic, F.A.Cotton (1969-1970)



$\mu = 0,3$ м.Б., ст.ок.+3, Mo-Mo 2,371 Å,

$\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}^{3-}$ (ИК, nR): Brancic,

Bino, Cotton 1979 -80 г.г.

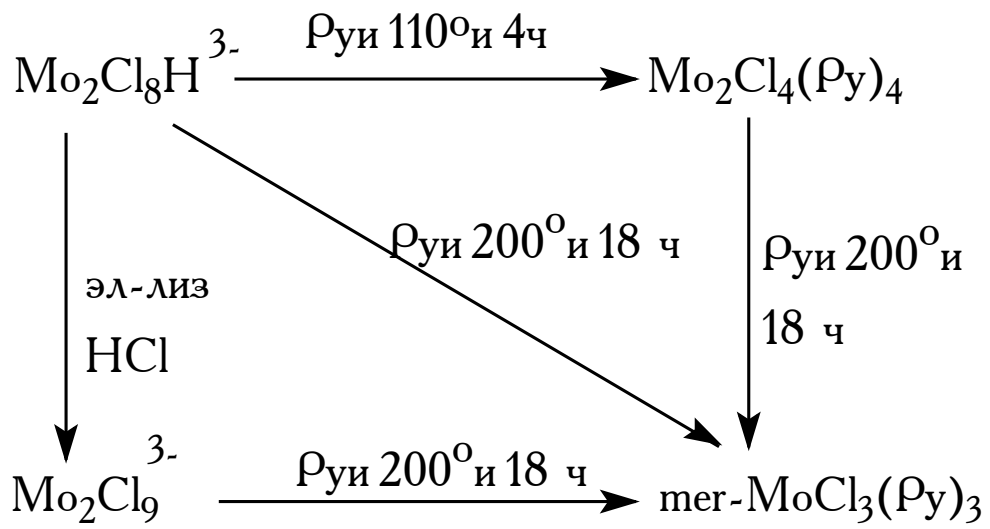
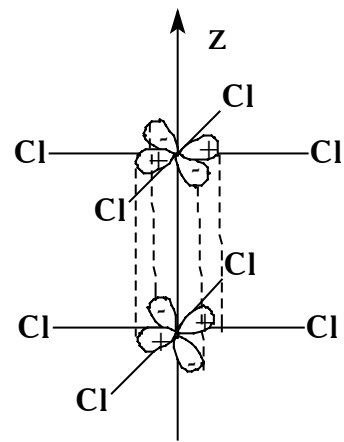
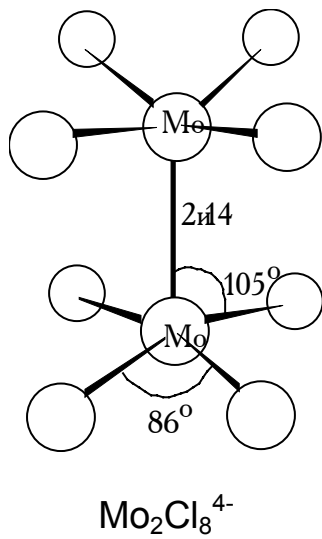
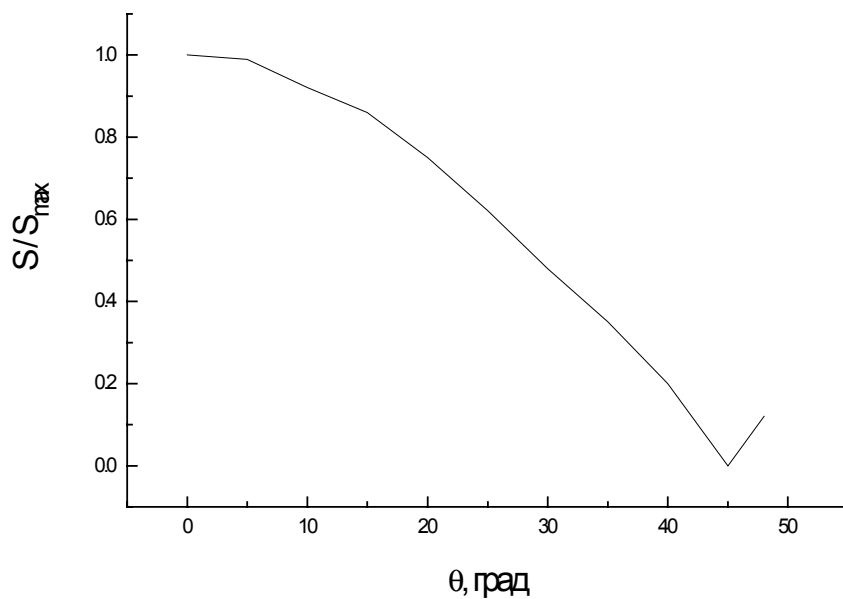


Схема химических превращений $\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}^{3-}$.



Inorg.Chem., 1969, v.8, p.7.



Зависимость перекрытия по δ -типу от угла внутреннего вращения θ .

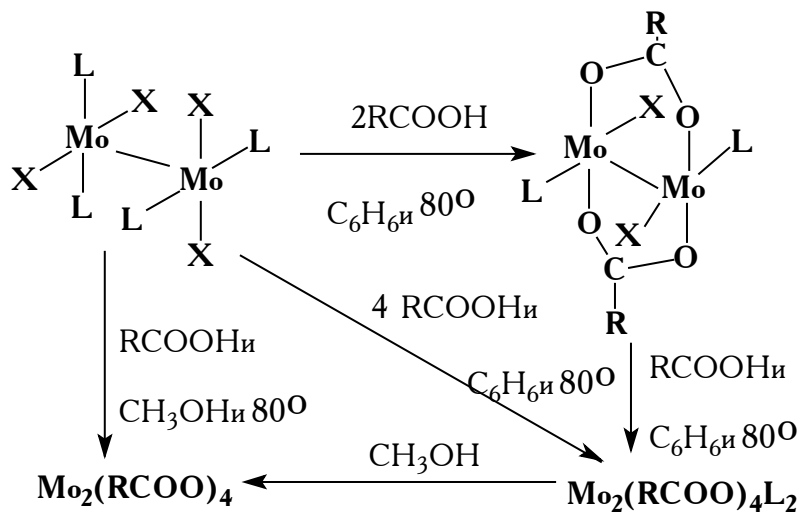
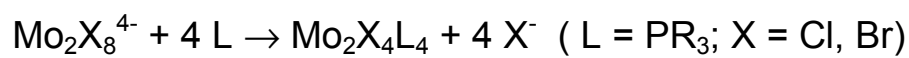
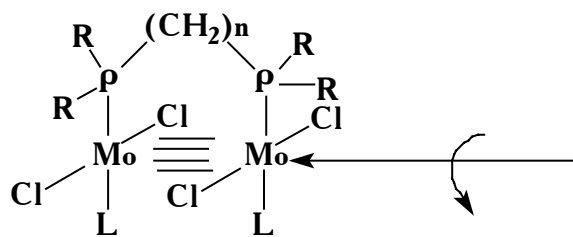


Схема химических превращений $\text{Mo}_2\text{X}_4\text{L}_4$.

Литература.

1. Ф.А.Коттон, Р.Уолтон, "Кратные связи металл-металл", М., "Мир", 1985.