

## Структура диамагнитных двухядерных комплексов молибдена(V)\*

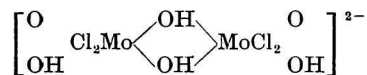
В. ВОЙЦЕХОВСКИ, Б. ЕЖОВСКА-ТШЕБЯТОВСКА, Н. РУДОЛЬФ

*Кафедра неорганической химии Вроцлавского Университета, Вроцлав, Польша*

Оксо-хлоро-молибдат(V) ( $\text{MoOCl}_5$ )<sup>2-</sup> в растворах с концентрацией HCl ниже 4 *n* образует диамагнитные димеры. Из таких растворов нам удалось выделить два следующих соединения:  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$  и  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ . Первое соединение проявляет слабый парамагнетизм, при чем изменение магнитной восприимчивости в зависимости от температуры указывает на то, что это ферромагнетик. Второе соединение — диамагнетик. В противоположность  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  в  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$  выступает парамагнитная резонансная абсорбция как при 84 °K так и при 293 °K.

Свойства этих соединений были объяснены на основе теории молекулярных орбит. Из проведенных расчетов следует, что в ряде  $\text{Mo} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array} \text{Mo}$  связь Mo—Mo очень слаба, что и является причиной парамагнетизма этого соединения. Во втором соединении выступает ядро  $\text{Mo} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{Mo}$  и связь Mo—Mo прочна, что и обуславливает диамагнетизм. Рассчитанная последовательность молекулярных орбит хорошо согласуется с абсорбционными спектрами этих соединений.

Сакони и Чини [1] показали, что магнитные свойства растворов солей Класона изменяются в зависимости от концентрации соляной кислоты. По мере понижения концентрации соляной кислоты растворы эти переходят из парамагнитных в диамагнитные. Якуб с сотрудниками [2] также подтвердили результаты Сакони и Чини, а появление диамагнетизма объяснили образованием следующего соединения:



Исследования гидролиза соли Класона проводились также Хари, Бэрналь и Грай [3].

В наших исследованиях мы показали, что от соли Класона (оксо-хлоро-молибденокислый аммоний), растворенной в воде, отщепляется некоторое количество соляной кислоты. Точное титрование раствором гидрокарбоната натрия показало, что отщепление молекул соляной кислоты происходит ступеньчато. От одной молекулы оксо-хлоро-молибденокислого(V) аммония отщепляются сначала две, а потом одна молекула HCl

\* Доклад на Симпозиуме по строению и свойствам координационных соединений в г. Братислава, СССР, 2.—4. сентября 1964 г.

(опытные значения 2,06 и 0,99). После прибавления следующего небольшого количества гидрокарбоната натрия, т.е. после полного гидролиза соли Класона, происходит выделение осадка коричневого цвета.

В дальнейшем были проведены магнитные исследования методом Гуи. Оксо-хлоро-молибденоокислый(V) аммоний растворялся в соляной кислоте разных, но строго определенных концентраций, затем измерялась их магнитная восприимчивость. Измерения проводились в 4-х разных напряжениях магнитного поля. Полученные результаты приведены на рис. 1.

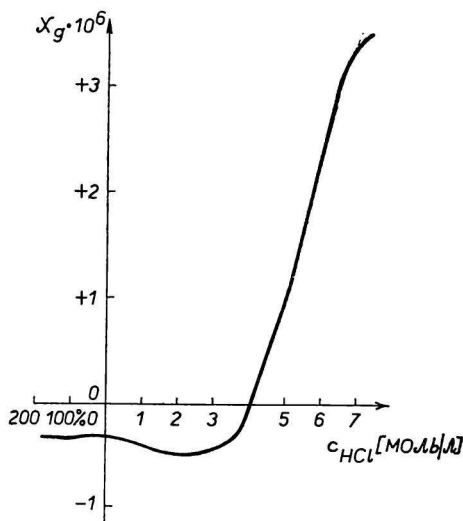


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости  $(NH_4)_2[MoOCl_5]$  от концентрации соляной кислоты.

В случае применения HCl как растворителя уже при концентрациях меньших чем 2 н в магнитных измерениях учитывалась концентрация HCl изменяющаяся в следствие гидролиза. Концентрация HCl в области 0—1 н вычислялась, принимая полное отщепление двух молекул соляной кислоты при соответственном количестве соли Класона и воды.

На рисунке представлена зависимость магнитной восприимчивости от концентрации применяемой соляной кислоты. Нулевую точку оси абсцисс принято как точку нейтрализации двух молекул HCl, а на отрицательной части оси абсцисс откладывалась степень нейтрализации третьей молекулы HCl в процентах. Из приведенного рисунка вытекает, что при уменьшении концентрации HCl уменьшается значение магнитной восприимчивости вещества. При концентрации соляной кислоты меньшей, чем 4,1 н вещество является диамагнитным.

Кроме измерения магнитной восприимчивости, проведены исследования абсорбционных спектров растворов оксо-хлоро-молибденоокислого(V).

аммония в соляной кислоте разной концентрации. Полученные результаты представлены на рис. 2 и 3.

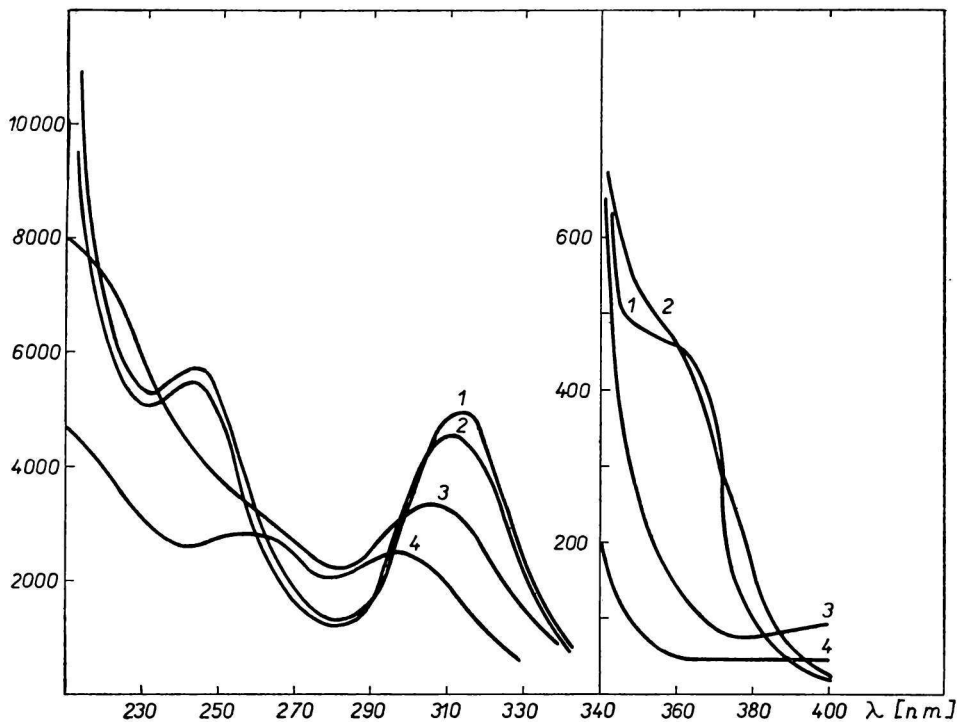


Рис. 2. Спектр  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$  в: 1. 12 н-НCl; 2. 7,74 н-НCl; 3. 3,71 н-НCl; 4. 0,1 н-НCl.

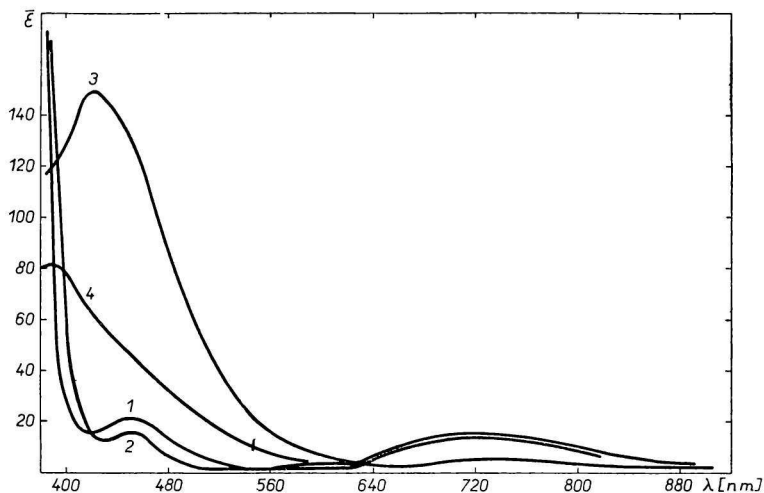
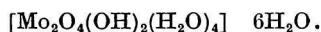


Рис. 3. Спектр  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$  в: 1. 12 н-НCl; 2. 7,74 н-НCl; 3. 3,71 н-НCl; 4. 0,1 н-НCl.

На основании приведенных спектров можно сделать вывод, что при уменьшении концентрации  $\text{HCl}$  изменяется спектр оксо-хлоро-молибденокислого(V) аммония.

Как уже было сказано выше, при полном гидролизе оксо-хлоро-молибденокислого(V) аммония выделяется коричневый осадок. Проведенные исследования магнитным методом в твердом состоянии в интервале 84—340 °K показали, что это соединение диамагнитно. Соединение это не проявляет парамагнитной резонансной абсорбции. На основании качественного и количественного анализа следует предположить, что это повидимому димер:



На основании приведенной формулы можно объяснить магнитные свойства этого соединения. Чтобы основательно изучить процесс гидролиза  $\text{MoOCl}_5^{2-}$  казалось целесообразным получить промежуточный комплекс. Для этого гидролиз оксо-хлоро-молибденокислого(V) аммония проводился в метиловом спирте с таким содержащим воды, чтобы гидролиз проходил стехиометрически. Выделяющийся хлористый аммоний отсасывался, а фильтрат после прибавления стехиометрического количества гидрокарбоната натрия выпаривался. Образующийся коричнево-красный осадок промывался и несколько раз перекристаллизовывался. Абсорбционный спектр полученного соединения в метаноле содержит такое же количество полос, лежащих так же как в спектре  $\text{MoOCl}_5^{2-}$  в 3,71 *n* соляной кислоте.

Магнитные исследования этого соединения велись в интервале 84—340 °K. Результаты приведены на рис. 4.

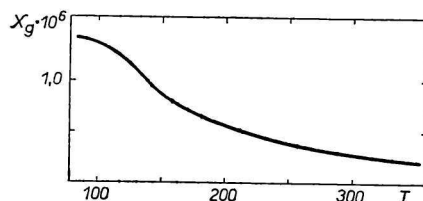
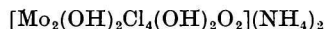


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$  от температуры.

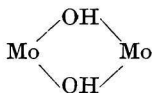
Проведено также измерения парамагнитной резонансной абсорбции для этого соединения. Результаты показаны в таблице 1:

$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$	293 °K	84 °K
	$g = 1,970$	$g_1 = 1,969$
	$\langle H \rangle_{+1/2} = 44 \text{ э}$	$g_2 = 1,943$
	$\langle H \rangle_{-1/2} = 32 \text{ э}$	$\langle H_1 \rangle_{1/2} = 25$
		$\langle H_2 \rangle_{1/2} = 16$

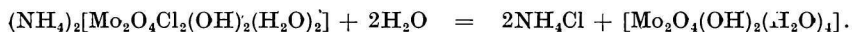
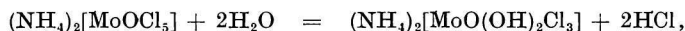
На основании химического анализа можно вывести следующую формулу:



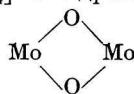
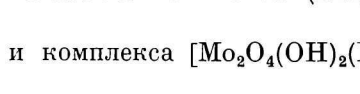
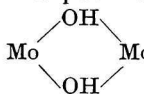
По всей вероятности соединение это является двухядерным с ядром:



На основании титрования, устанавливающего последовательность гидролитического отщепления иона  $\text{Cl}^-$  от иона  $\text{MoOCl}_5^{2-}$ , механизм процесса гидролиза можно представить при помощи следующих уравнений:

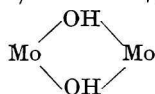
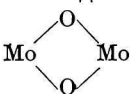


Строение и свойства комплекса  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$  с ядром

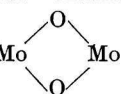


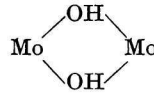
рассматривались нами на основании теории молекулярных орбит. Схемы полученных орбит показаны на рис. 5 и 6.

Из значений интегралов накладывания для орбит ионов молибдена предполагается, что между ними существует связь. Эта связь довольно

слаба в ядре  и значительно сильнее в ядре 

Это понятно, т. к. в последнем ядре длина связи Mo—Mo короче вследствие сокращения связи Mo—O. Таким образом диамагнетизм

комплекса с ядром  вызван образованием связи Mo—Mo, как следствие спаривания электронов на молекулярной орбите  $A_g$ .

В случае комплекса, содержащего ядро  связь Mo—Mo очень слаба и поэтому энергетическое расстояние между орбитами  $A_g$  и  $B_u$  мало. Это является причиной статистического распределения электро-

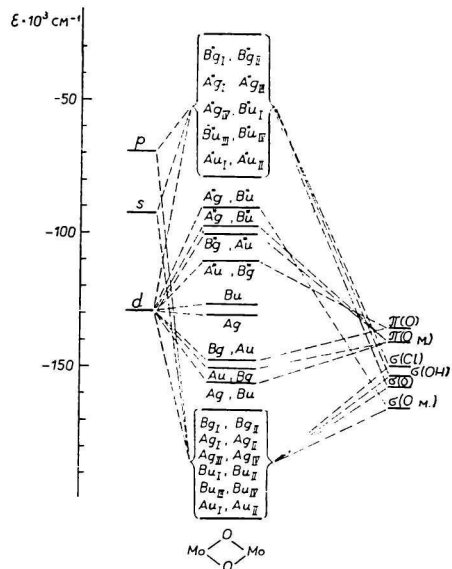
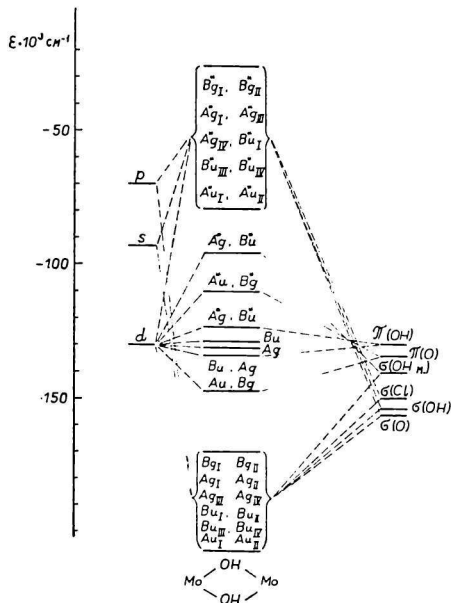


Рис. 5. Схема молекулярных орбит для соединения молибдена(V) с ядром

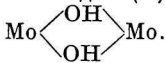
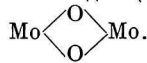


Рис. 6. Схема молекулярных орбит для соединения молибдена(V) с ядром



нов на этих двух орбитах, а тем самым проявления небольшого парамагнетизма. Такое распределение электронов на двух уровнях должно исчезать по мере понижения температуры. График зависимости магнитной восприимчивости от температуры должен соответствовать антиферромагнетикам. Экспериментальная кривая магнитной восприимчивости, составленная

для комплекса с ядром  $\text{Mo} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \diagdown \\ \diagdown \text{OH} \diagup \end{array} \text{Mo}$  находится в хорошем согласии с этим предположением.

Следует отметить, что магнитный момент вычисляется по правилу Кюри-Вейса в интервале его действительности (200—300 °K). Он равен 0,53 БМ для целой молекулы ( $\theta = 56^\circ$ ).

Появление парамагнитной резонансной абсорбции следует объяснить влиянием спин—спин. Для исследуемого комплекса возможны два энергетические уровня  $S = 1$  и  $S = 0$ , которые в магнитном поле подвергаются дальнейшему расщеплению, показанному на рис. 7.

Переходы между энергетическими уровнями, образованными в магнитном поле вследствие расщепления уровня  $S = 1$ , являются причиной появления парамагнитной резонансной абсорбции. Энергетическая ширина между уровнем  $S = 0$  и уровнем  $S = 1$  равна  $J$ .

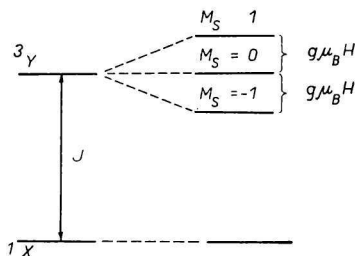


Рис. 7. Расщепление уровней  $1X$  и  $3Y$  в магнитном поле.

Значение величины  $J$  вычислено при помощи кривой, представляющей зависимость магнитной восприимчивости от температуры, применяя вычисления, предложенные для  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4].

Для нашего случая  $J$  равняется  $70 \text{ см}^{-1}$ . Резонансная линия, для которой значение  $g_2$  составляет  $1,943$ , по всей вероятности, появляется от следов  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$ . Нами было показано, что интенсивность этой линии зависит от числа проведенных процессов кристаллизации исследуемого соединения в метиловом спирте. Отношение высоты сигнала обеих линий в наиболее невыгодном случае составляло  $10 : 1$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sacconi L., Cini R., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4239 (1954).
2. Jakób W., Ogorzałek M., Sikorski H., *Roczniki Chem.*, **35**, 3 (1961).
3. Gray H. B., Bernal I., Hare C. R., *Proc. VII. International Conference on Coordination Chemistry*, Stockholm 1962; Gray H. B., Hare C. R., *Inorg. Chem.*, **1**, 363 (1962).
4. Figgis B. N., Martin R. L., *J. Chem. Soc. (London)*, **1956**, 3837.