

УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXIX

1960 г.

Вып. 7

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КОМПЛЕКСНЫХ ИОНАХ

Э. Кори и Дж. Бейлар *

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	913
II. Обзор экспериментальных данных по стереоспецифическим эффектам	913
III. Общий стереохимический анализ внутрикомплексных соединений и его приложения	916
IV. Определение абсолютных конфигураций внутрикомплексных соединений	927

I. ВВЕДЕНИЕ

При исследовании стереохимии неорганических комплексных соединений было обнаружено много примеров стереоспецифичности. Это явление встречается в самых различных случаях; оно обнаруживается у ряда различных металлов и при разнообразных комплексообразующих агентах, входящих в ковалентные комплексы как с координационным числом шесть, так и с координационным числом четыре, так что закономерность стереоспецифичности представляется довольно общей. Однако, несмотря на большое значение этого вопроса для стереохимии, до сих пор почти не было проведено систематических исследований в этой области, и мы не имеем удовлетворительного объяснения наблюдаемых эффектов. Попытку связать устойчивость диастереоизомеров с симметрией комплексных молекул сделал Егер¹, но его представления не позволяют объяснить свойства комплексов даже качественно. В настоящей статье мы рассмотрим некоторые из относящихся сюда примеров ** и проанализируем общие закономерности стереохимии внутрикомплексных соединений ***, попытавшись при этом приложить результаты такого рассмотрения к конкретным случаям. В конце статьи будет рассмотрен также вопрос об определении абсолютных конфигураций внутрикомплексных соединений.

II. ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИМ ЭФФЕКТАМ

Хотя наибольшее число примеров, рассматриваемых ниже, относятся к октаэдрическим комплексам, в которых центральный атом является асимметрическим центром, такая конфигурация не является необходимым условием стереоспецифичности. Так, например, было найдено³, что комплекс Pd^{II} с этилендиаминтетраацетатом, имеющий координационное число четыре, представляет собой оптически активную форму (A), а не мезоформу (B). Существенным фактором в этом слу-

* Доклад на симпозиуме «Механизм неорганических реакций в растворах» в Эванстоне в июле 1958 г. Перевод из J. Am. Chem. Soc., 81, 2620 (1959), М. Е. Дяткиной.

** Предыдущий обзор см. ².

*** В переводе термином внутрикомплексные соединения обозначаются комплексные соединения с лигандами, занимающими два координационных положения, т. е. образующими циклы с центральным атомом независимо от того, являются ли такие комплексы ионами или незаряженными молекулами. В английском тексте этому термину соответствует название «chelate compounds».

чае является, несомненно, отталкивание некоординированных карбоксильных групп, но известную роль могут играть и другие геометрические причины.

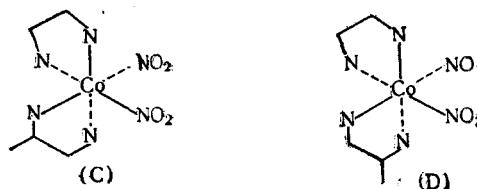


В классической работе Егер и Блумендаль⁴ исследовали стереохимию комплексов Co^{II} , содержащих асимметрическое основание *транс*-1,2-цикlopентандиамин. Они обнаружили, что окисление раствора, содержащего рацемическое основание и ион Co^{2+} , приводит к образованию изомеров *транс*- $[\text{Co}(\text{d-cpn})_2\text{Cl}_2]^+$ * и *транс*- $[\text{Co}(\text{l-cpn})_2\text{Cl}_2]^+$, без примеси $[\text{Co}(\text{d-cpn})(\text{l-cpn})\text{Cl}_2]^+$. При нагревании раствора *транс*-соединения, содержащего *d*-основание, происходит превращение в *цис*-форму, причем преимущественно образуется, по-видимому, изомер $L\text{-}[\text{Co}(\text{d-cpn})_2\text{Cl}_2]^+$. Это вещество реагирует со вторым молем *d*-цикlopентандиамина с образованием $L\text{-}[\text{Co}(\text{d-cpn})_3]^{3+}$, но когда Егер и Блумендаль попытались получить $[\text{Co}(\text{d-cpn})_2(\text{l-cpn})]^{3+}$ при реакции *l*-основания с $L\text{-}[\text{Co}(\text{d-cpn})_2\text{Cl}_2]^+$, они получили только смесь $L\text{-}[\text{Co}(\text{d-cpn})_3]^{3+}$ и $D\text{-}[\text{Co}(\text{l-cpn})_3]^{3+}$ в отношении 2 : 1. Стереоспецифичность является в данном случае, по-видимому, полной, так как даже при тщательном микроскопическом определении не удалось обнаружить присутствия какого-либо из других возможных изомеров.

Егер и Блумендаль наблюдали также ряд интересных эффектов при образовании комплекса $[\text{Coen}_2\text{cpn}]^{3+}$, содержащего только одну молекулу оптически активного основания. Реакция рацемического комплекса *DL*-*цис*- $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]^+$ с рацемическим основанием *dl*-cpn, очевидно, полностью специфична, так как она приводит только к двум продуктам $D\text{-}[\text{Coen}_2(\text{l-cpn})]^{3+}$ и $L\text{-}[\text{Coen}_2(\text{d-cpn})]^{3+}$, однако два продукта получаются также при реакции *DL*- $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]^+$ с *l*-cpn, а именно $D\text{-}[\text{Coen}_2(\text{l-cpn})]^{3+}$ и $L\text{-}[\text{Coen}_2(\text{l-cpn})]^{3+}$. К сожалению, Егер и Блумендаль не указали относительных количеств образующихся веществ и, по-видимому, не делали попыток исследовать возможность превращения одного продукта в другой. На основании результатов опытов с рацемическим основанием можно прийти к выводу, что *Dl*-изомер более устойчив, чем *LL*-изомер и что при нагревании последний может переходить в первый.

Комплексы пропилендиамина, помимо изомерии, обусловленной асимметрией октаэдрической структуры и асимметрией атома углерода, могут характеризоваться изомерией, связанный с дисимметрией двух концов молекулы пропилендиамина. Этот тип изомерии называется α -, β -изомерией; наличие такой изомерии было установлено Вернером⁵ при исследовании *цис*- $[\text{Coenpn}(\text{NO}_3)_2]^+$. Этот комплекс существует не только в *D*- и *L*-формах, пропилендиамин в *d*- и *l*-модификациях, но метильная группа может находиться по-соседству с экваториальной плоскостью, содержащей две нитрогруппы, или же быть удаленной от этой плоскости. Одна пара α -, β -изомеров представлена формулами (C) и (D).

* Для сокращения в формулах используются следующие символы, соответствующие в каждом случае одному молю координирующегося агента: cpn — *транс*-1,2-цикlopентандиамин; en — этилендиамин; tar — ион тартрата; pn — пропилендиамин; ibn — изобутилендиамин; 2,3-act. bn — 2,3-активный бутилендиамин; mbn — мезо-бутилендиамин; тетра-Meen — 1,1,2,2-тетраметилэтилендиамин; stien — стильтендиамин; trim — триметилендиамин. Символы *D* и *L* обозначают знак вращения комплекса при *D*-линии натрия, а символы *d* и *l* — знак вращения молекул лигандов.



Хотя в работе Вернера нет никаких указаний на то, что некоторые из этих изомеров более устойчивы, чем другие, возможно, что в действительности это именно так. α -, β -Формы вращают плоскость поляризованного света на одну и ту же величину, но α -форма кристаллизуется в призмах, а β -форма — в иглах. При наличии такой отчетливой разницы, представляется удивительным, что аналогичной изомерии не обнаружено для $[\text{Copr}_2\text{X}_2]$, $[\text{Copr}_3]^{3+}$ или для $[\text{Ptpr}_3]^{4+}$ ⁶. Неизвестно, препятствуют ли появлению такой изомерии в данных случаях какие-либо стереоспецифические факторы или же изомеры существуют, но они настолько сходны по растворимости, что их не удалось разделить. Кули⁷ не обнаружил стереоспецифических эффектов при разделении Da -, $D\beta$ -, La - и $L\beta$ -изомеров *cis*- $[\text{Coen}_3(\text{NO}_2)_2]^+$, но Лиу⁸ нашел, что четыре изомера *cis*- $[\text{Coen}(2,3\text{-act-bn})(\text{NO}_2)_2]^+$ отличаются от устойчивости и что менее стабильные изомеры стремятся в растворах перегруппировываться в более стабильные. Эти факты и другие относящиеся сюда данные показывают, что стереоспецифичность в большей мере зависит от наличия асимметрических центров у лигандов, нежели от диссимметрии. Однако сведения, которыми мы располагаем по этому вопросу, пока очень скучны для того, чтобы делать надежные выводы.

Очень отчетливы стереоспецифические эффекты в комплексах, содержащих две или три молекулы пропилендиамина. Хурлимайн⁹, сообщил о получении *cis*- $[\text{Co}(d\text{-pn})(l\text{-pn})(\text{NO}_2)_2]^+$, но до самого последнего времени¹⁰, не было никаких указаний на то, что молекулы *d*- и *l*-пропилендиамина могут быть связаны одновременно с одним атомом металла. Смирнов⁶ нашел, что при реакции рацемического пропилендиамина с хлоридом Pt^{IV} получаются только D - $[\text{Pt}(l\text{-pn})_3]^{4+}$ и L - $[\text{Pt}(d\text{-pn})_3]^{4+}$, а Чугаев и Соколов установили, что реакция $[\text{Co}(l\text{-pn})_2]\text{Cl}_2$ ⁺ с *d*-пропилендиамином приводит к смеси L - $[\text{Co}(l\text{-pn})_3]^{3+}$ и D - $[\text{Co}(d\text{-pn})_3]^{3+}$, но не к $[\text{Co}(l\text{-pn})_2(d\text{-pn})]^{3+}$. Возможно, что сперва образовывался смешанный комплекс, но он диспропорционирует до выделения. У комплексов Co^{III} тенденция к перегруппировке гораздо меньше, чем у комплексов Co^{II} , так что можно надеяться получить смешанные комплексы при таких реакциях, как например, *cis*- $[\text{Pt}(l\text{-pn})_2\text{Cl}_2] + d\text{-pn} \rightarrow [\text{Pt}(l\text{-pn})_2(d\text{-pn})]^{4+}$. Этого, по-видимому, никто пока не пытался делать. Во всяком случае реакции диспропорционирования отнюдь не происходят обязательно во всех случаях, так как при действии соответствующих изомеров винной кислоты на $[\text{Co}(l\text{-pn})_2\text{CO}_3]^{+}$ можно получить и $[\text{Co}(l\text{-pn})_2(d\text{-tart})]^{+}$ и $[\text{Co}(l\text{-pn})_2(l\text{-tart})]^{+}$. В этих комплексных ионах *d*-тартрат удерживается гораздо прочнее, чем *l*-тартрат, как на это указывает различие в скоростях замещения тартрата на нитрогруппы¹¹ или на *l*-пропилендиамин¹².

При тщательном фракционировании солей трис-*l*-пропилендиамина кобальти-иона Дуайр¹⁰ получил, как *Llll*-, так и *Dlll*-комpleксы, причем первый образуется в гораздо больших количествах, чем второй. В растворе оба изомера, по-видимому, существуют в равновесии, так как при нагревании каждый из изомеров может быть превращен в их смесь.

Данные Дуайра о комплексах оптически активного пропилендиамина согласуются с более ранними наблюдениями над поведением $[\text{Co}-\text{pr}_2\text{CO}_3]^{+}$. *D*- и *L*-изомеры этого иона получили впервые Бейлар и Мак Рейнолдс¹³, которые описали их, как «стабильную» и «нестабиль-

ную» формы, так как нашли, что последняя при нагревании в водном растворе превращается в первую. Но дальнейшие исследования¹⁴ показали, что обе формы могут превращаться друг в друга. Испарением раствора, содержащего эти вещества, на паровой бане был получен продукт с удельным вращением (для *D*-линии натрия) в +130°, тогда как при испарении при комнатной температуре было получено вещество с вращением —430°. Каждое из этих веществ при стоянии в растворе при комнатной температуре превращалось в равновесную смесь.

ТАБЛИЦА 1

Константы образования комплексов
 Cu^{II} и Ni^{II} с *C*-замещенными
этилендиаминами

Комплексообразующий агент	$\lg K_{\text{полн}}^{(0)}$ [Cu основание] ²⁺	$\lg K_{\text{полн}}^{(0)}$ [Ni основание] ²⁺
en	21,29	20,05
pn	21,77	19,77
<i>d</i> , <i>l</i> -bn	22,87	20,39
<i>m</i> -bn	21,55	16,74
<i>i</i> -bn	21,19	15,98
tetra-Meen	23,10	—
<i>d</i> , <i>l</i> -stien	21,23	19,61
<i>m</i> -stien	17,50	8,69*

* Комплекс никеля с мезо-стильбендиамином содержит только две молекулы основания.

гих отношениях от комплексов в основании ароматических колец, бис- и три-стильбендиаминовые комплексы не растворимы в воде, но растворяются в спирте, и опыты проводились в этом растворителе. Поскольку молекула стильбендиамина содержит два асимметрических атома углерода, она существует в виде как оптически активных форм, так и в виде мезо-формы, и хотя в этом случае невозможна α -, β -изомерия, общее число возможных изомеров иона $[\text{Costien}_3]^{3+}$ достигает двадцати. Из продуктов реакции *транс*- $[\text{Co}(\text{d-stien})_2\text{Cl}_2]^{+}$ с *d*-стильбендиамином, Ферроне выделил и *D*- $[\text{Co}(\text{d-stien})_3]^{3+}$ и *L*- $[\text{Co}(\text{d-stien})_3]^{3+}$, а при реакции того же самого комплекса с *l*- и мезо-стильбендиаминами были получены указания на существование как *D*- и *L*- $[\text{Co}(\text{d-stien})_2(\text{l-stien})]^{3+}$ так и *D*- и *L*- $[\text{Co}(\text{d-stien})_2(\text{m-stien})]^{3+}$. Но ни Ферроне, ни Вильямс не смогли получить комплексов, содержащих три молекулы мезо-основания.

Имеется лишь очень немного исследований стереоспецифических эффектов в случае комплексов, не содержащих диаминов. Лифшиц¹⁷ получил комплекс Co^{III} — *трист*-*d*-аланин-кобальт, из которого он выделил две α -формы, несколько различающиеся по своим физическим свойствам. На основании формы кривых вращательной дисперсии Лифшиц заключил, что это были *Dddd*- и *Llll*-изомеры. Он не сумел отделить друг от друга две β -формы из-за их гораздо меньшей растворимости. Тот факт, что две α -формы имеют, по-видимому, примерно одинаковую устойчивость показывает, что стереоспецифические эффекты у внутрикомплексных соединений α -аминокислот не так велики, как в случае внутрикомплексных соединений диаминов с тем же размером цикла.

III. ОБЩИЙ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

Понимание стереохимии внутрикомплексных соединений металлов требует решения двух отдельных, но связанных проблем: 1) ориентации донорных атомов вокруг центрального иона металла и 2) пространст-

васоло, Чен и Мурманн¹⁵ измерили константы образования ряда комплексов Cu^{II} и Ni^{II} , содержащих *C*-метилированные этилендиамины; часть этих результатов приведена в табл. 1.

Как видно, замещение на метильные группы в молекуле этилендиамина гораздо меньше влияет на устойчивость плоских комплексов Cu^{II} , чем октаэдрических комплексов Ni^{II} . Этого и следует ожидать на основании накопления координированных групп; подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже.

Комплексы Co^{III} , содержащие стильбендиамин¹⁶, отличаются во много-

с пропилендиамином. Из-за наличия стильбендиамина в молекуле стильбендиамина отличаются во много-

венного расположения отдельных внутрикомплексных циклов и их относительной устойчивости. На первый из этих вопросов можно без труда ответить в первом приближении, приняв, что конфигурация донорных атомов вокруг иона металла является, в основном, такой же, как в соответствующих нециклических комплексных соединениях. Это, однако, является лишь приближением, так как в тех случаях, когда нормальные углы между связями металл — лиганд не согласуются с геометрическими требованиями внутрикомплексных циклов, можно ожидать искажений обычной конфигурации.

Второй аспект стереохимии внутрикомплексных соединений металлов, связанный с геометрией внутрикомплексного цикла, является триадиальным в тех случаях, когда внутрикомплексный цикл жесткий и плоский (например в комплексах ацетилацетона), но именно этот аспект приобретает большое значение когда циклы являются не плоскими и гибкими вследствие возможности незатрудненного внутреннего вращения. Очевидно, что в этих случаях, стереоспецифичность должна зависеть от пространственного расположения атомов кольца, и решение стереохимических проблем требует детального рассмотрения геометрии циклов. Вследствие этого стереохимия внутрикомплексных соединений металлов оказывается тесно связанный с общей проблемой стереохимии гибких циклических структур. Поэтому необходимо прибегнуть к методике стереохимического анализа, достигшей в последнее время значительных успехов при применении к гибким карбоциклическим кольцам (например к циклогексану). Этот подход, часто называемый «конформационным анализом»¹⁸ в применении к стереохимическому рассмотрению внутрикомплексных соединений металлов будет изложен в следующих разделах. Такая трактовка действительно оказывается эффективной, поскольку она основана на самых общих принципах стереохимии и благодаря этому позволяет объединить стереохимию внутрикомплексных соединений металлов со стереохимией чисто органических структур.

Геометрия отдельных внутрикомплексных циклов. Прежде всего рассмотрим пятичленные внутрикомплексные циклы, образованные этилендиамином. Мы выбираем для обсуждения этот пример, поскольку он представляет собой удачный исходный пункт для доказательства большого значения геометрии цикла. Геометрию пятичленного металлэтилендиаминового внутрикомплексного цикла можно рассчитать точно при помощи изложенного ранее метода «векторного анализа»¹⁹ с использованием нормальных значений расстояний связей и четырех углов между связями (пятый угол задается этими данными): C—C 1,54 Å; C—N 1,47 Å; M—N 2,00 Å (M — атом металла); $\angle MNC = \angle NCC = 109,5^\circ$. Полученные при таком расчете результаты для координат отдельных атомов суммированы в табл. 2, основанной на модели, изображенной на рис. 1. Угол NMN, который, как показывает расчет, равен 86,2°, оказался мало искаженным по сравнению с прямым углом — нормальным для правильных октаэдрических и квадратных плоских комплексов. Кольцо заметно вспучено²⁰*, как вид-

ТАБЛИЦА 2

АТОМ	КООРДИНАТЫ (x, y, z,)	УГЛЫ ЦИКЛА
M	(-1,46; 0; 0)	86,2°
N ₁	(0; 1,37; 0)	109,5°
N ₂	(0; -1,37; 0)	109,5°
C ₁	(1,28; 0,74; 0,30)	109,5°
C ₂	(1,28; -0,74; -0,30)	109,5°
H _{акс} (N ₁)*	(0,05; 1,85; -0,98)	...
H _{экв} (N ₁)*	(-0,22; 2,14; 0,76)	...

* Аксиальный и экваториальный атомы H при N₁ (см. текст).

— В цитированной работе на основании исследования инфракрасных спектров поглощения авторы нашли, что этилендиаминовое кольцо является вспученным и имеет повернутую (gauche) конфигурацию лиганда — этилендиамина.

* В цитированной работе на основании исследования инфракрасных спектров поглощения авторы нашли, что этилендиаминовое кольцо является вспученным и имеет повернутую (gauche) конфигурацию лиганда — этилендиамина.

но из приведенных в табл. 2 значений координаты z и того факта, что угол Θ между проекциями двух связей $C-N$ (со стороны связи $C-C$



см. (E) равен $48,8^\circ$; для плоского кольца этот угол равен 0°). Эти значения, найденные при расчете с использованием нормальных валентных углов и межатомных расстояний, соответствуют почти совсем ненапряженной структуре и почти точно согласуются с найденными при рентгеноструктурных исследованиях $[\text{Coen}_3]^{3+}$ ($C-C$ 1,54 Å; $C-N$ 1,47 Å; $\text{Co}-\text{N}$ 2,00 Å; CoNC 109,5°; NCC 109,6°; NCoN 87,4°; $\Theta=48^\circ$). Поэтому можно несомненно принять такую геометрию в качестве характерной для внутрекомплексных этилендиаминовых циклов в октаэдрических и плоских комплексах*. Устранение небольшого напряжения угла NMN с доведением его значения до 90° за счет компенсирующего искажения $\angle MNC$ и (или) $\angle NCC$ мало изменяет геометрию цикла, как это видно

Рис. 1. Металл — этилендиаминовое кольцо, ориентированное

из данных табл. 3, основанной на модели с $\angle \text{NMN}=90^\circ$ и $\angle \text{NCC}=109,5^\circ$.

Важной особенностью внутрекомплексных циклов, отраженной в табл. 1, является тот факт, что атомы водорода при соседних атомах цикла расположены почти точно в шахматном порядке, т. е. так, чтобы

минимизировать энергию циклической структуры (как это известно из данных по карбоциклическим системам, например, циклопентану и циклогексану). Полезно сопоставить геометрию внутрекомплексного цикла с этилендиамином с геометрией циклогексана. Стабильной формой циклогексана является кольцо в форме «кресла», вспученное таким образом, чтобы осуществлялись нормальные тетраэдрические значения

всех углов в цикле и достигалось расположение атомов водорода при соседних атомах углерода строго в шахматном порядке. Эта форма является ненапряженной по сравнению с другими циклопарафинами и более стабильна, чем форма в виде «ванны» (приблизительно на 5—6 ккал/моль), поскольку в последней имеются дополнительные отталкивания между атомами в затеняющих друг друга положениях и другие отталкивательные взаимодействия между несвязанными атомами водорода. В молекуле с формой кресла возможны два типа расположения заместителей — аксиальные и экваториальные, в зависимости от того, является ли линия связи этого заместителя со связанным с ним атомом углерода параллельной оси симметрии третьего порядка, проходящей через центр кольца (аксиальные связи) или же простирается в сторону от центра кольца (экваториальные связи). Угол Θ между проекциями двух чере-

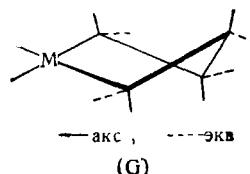
ТАБЛИЦА 3

Атом	Координаты (x, y, z)	Углы цикла
M	(-1,41; 0; 0)	90°
N ₁	(0; 1,41; 0)	104°
N ₂	(0; -1,41; 0)	104°
C ₁	(1,23; 0,69; 0,35)	109,5°
C ₂	(1,23; -0,69; -0,35)	109,5°

* Металл-этилендиаминовый цикл в тетраэдрических комплексах также является вспученным. Кроме того, в таких внутрекомплексных циклах имеется сильное напряжение валентных углов.

дующихся связей C—C (со стороны соединяющей их связи C—C) в креслообразной форме циклогексана равен 60° (F).

Несколько меньшее, но близкое значение угла Θ в металл-этилендиаминовом цикле ($\sim 49^\circ$) указывает на то, что степени вспучивания циклогексанового и металл-этилендиаминового колец примерно одинаковы. Поэтому можно принять, что заместители во внутрекомплексном этилендиаминовом цикле обладают аксиальным или экваториальным характером, и их можно разделить на относящиеся к аксиальному типу (сокращенно обозначаемому «акс») и экваториальному типу (сокращенно обозначаемому «экв»). Вспученное металл-диаминовое кольцо может быть изображено как (G).



Заместители, связанные с атомами углерода имеют приблизительно 80% аксиального или экваториального характера; экваториальный или аксиальный характер заместителей при атомах азота гораздо меньше, но тем не менее эти заместители все еще никоим образом не становятся эквивалентными.

В случае циклогексана аксиальной ориентации групп большего размера, чем водород, соответствует более высокая энергия, чем экваториальной ориентации; причем отличие возрастает с увеличением размера замещающих групп (табл. 4). При аксиальной ориентации группы X, последняя испытывает сжатие со стороны *цис*-аксиальных заместителей, которое возрастает при увеличении размеров X и не убывает при увеличении расстояния C—X (в отличие от экваториальной ориентации).

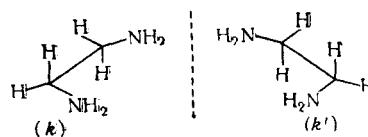
Те же соображения применимы качественно и к аксиальной и экваториальной ориентациям во внутрекомплексном этилендиаминовом цикле. В случае октаэдрического комплекса, разница в свободных энергиях для заместителей при азоте $\Delta F_{\text{акс}} - \Delta F_{\text{экв}}$, вероятно, гораздо, больше, чем для тех же групп в циклогексановом ряду, из-за наличия больших аксиальных групп при металле. Разница $\Delta F_{\text{акс}} - \Delta F_{\text{экв}}$ вероятно, повышена для этилендиаминовых циклов в тетраэдрических комплексах. С другой стороны, в случае заместителей при атомах углерода в этилендиаминовых циклах в плоских квадратных комплексах, $\Delta F_{\text{акс}} - \Delta F_{\text{экв}}$, вероятно, меньше, чем соответствующие значения для производных циклогексана из-за несколько меньшей степени вспучивания кольца. Эти выводы чрезвычайно важны для стереохимического анализа внутрекомплексных соединений металлов с такими лигандами, как этилендиамин, как это будет видно из приведенных ниже иллюстративных примеров.

Креслообразная форма циклогексана может превратиться в другую

ТАБЛИЦА 4
Разница свободных энергий
для превращения

Соединение	Приближенное значение $\Delta \Delta F$, ккал/моль	Ссылка на литературу
X = Br, Y = OH	0,6	23
X = OH, Y = H	0,8	23
X = CH ₃ , Y = H	1,8	23—25
X = CH ₃ , Y = OH	3,3	24
X = CH ₃ , Y = CH ₃	5	25

(эквивалентную) структуру вследствие внутреннего вращения и, аналогично, скрученная форма металл-этилендиаминового цикла может быть превращена в другую скрученную форму, представляющую собой отражение (зеркальное изображение) исходной формы. В результате такого процесса аксиальные связи превращаются в экваториальные и обратно. Две скрученные формы металл-этилендиаминового цикла, являющиеся взаимными отражениями, соответствуют двум формам повернутой молекулы этилендиамина, также являющимся отражением друг друга и обозначаемым нами k - и k' -конфигурациями



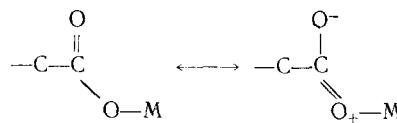
Другой пятичленной внутрикомплексной системой, представляющей интерес, является цикл, возникающий при координации α -аминокислоты с атомом металла. Приняв нормальные значения длин связей и валентных углов (с $\angle O-CO-C = 120^\circ$), мы находим, что степень вспучивания цикла должна быть значительно меньше, чем в случае внутрикомплексного этилендиаминового цикла. Поскольку имеется сильная тенденция к копланарному расположению членов цикла во имя обеспечения наиболее прочных связей (особенно в отношении связи $O-CO$), представляется разумным рассматривать этот цикл как приблизительно плоский. По этой, так же как и по другим причинам, в данном случае рассмотрение заместителей как отличающихся по аксиальному или экваториальному положению оказывается совершенно неподходящим.

Подход к стереохимическим проблемам в случае циклов с другим числом членов может быть основан на аналогичных соображениях. Внутрикомплексные циклы, содержащие меньше пяти членов должны быть сильно напряженными и неудивительно, что они встречаются гораздо реже. Имеется немного данных о геометрии таких циклов.

У внутрикомплексных соединений с шестичленными циклами, последние часто бывают неплоскими. Если угол NMN равен 90° , как в октаэдрических и плоских квадратных структурах, то внутрикомплексные соединения с триметилендиамином являются ненапряженными в отношении углов. Однако при расстоянии $M-N$ около 2\AA и больше такие циклы оказываются в еще большей мере скрученными, чем циклогексан. Можно ожидать, что креслообразные циклы должны быть гораздо более стабильными, чем разные возможные ваннообразные формы. Для данного цикла в октаэдрическом комплексе возможны две такие креслообразные формы (не обязательно энергетически эквивалентные вследствие взаимодействия между соседними лигандами) и заместители в таких циклах являются в основном (хотя и не вполне строго) аксиальными или экваториальными. Вследствие повышенного вспучивания шестичленных внутрикомплексных циклов, взаимодействие между *цис*-аксиальными заместителями очень усилено, так как соответствующие связи направлены друг к другу. Помимо этого, взаимодействие между соседними экваториальными группами также несколько усилено, так как эти заместители расположены менее точно в шахматном порядке нежели в циклогексане. Таким образом, следует ожидать существенной дестабилизации этой конкретной циклической системы по сравнению с металл-этилендиаминовым циклом из-за сжатия и взаимодействия групп в затеняющих положениях, и величина этих эффектов должна быть особенно значительна, если имеются аксиальные группы большого размера. Так, например, в октаэдрических комплексах с металл-триметилендиамино-

вым циклом одно из аксиальных положений должно быть занято сравнительно большой донорной группой, что должно приводить к существенной дестабилизации.

Шестичленные циклы в соединениях β -аминокислот имеют на три заместителя меньше, чем циклы в комплексах триметилендиамина, и отталкивание между заместителями играет, поэтому, меньшую роль. Но требование копланарности кольца во имя максимальной делокализации электронов, особенно типа:



приводит к значительному напряжению углов и вследствие этого такие внутрикомплексные циклы не так устойчивы как циклы, образованные α -аминокислотами²⁶.

Очевидно, что изложенные выше соображения не относятся к таким плоским, полностью сопряженным шестичленным циклам (например, в производных анионов 1,3-дикарбонильных соединений), в которых осуществляется благоприятное расположение электронов и которые сравнимы по устойчивости с ароматическими системами. Однако эти идеи могут быть распространены на другие неплоские циклические системы, которые обладают осьми внутреннего вращения, в том числе на большие кольца. В таких случаях, очевидно, полезна аналогия между внутрикомплексными соединениями металлов и циклопарафинами. Так, например, нестабильность семи- и восьмичленных внутрикомплексных циклов, может быть частично отнесена за счет тех же факторов, которые дестабилизуют циклогептан и циклооктан, а именно сжатия и отталкивания заместителей в затемненных положениях, которые могут рассматриваться также как некоторые внутренние энтропийные эффекты. Образованию внутрикомплексных циклов при координации благоприятствует, по сравнению с нециклическими комплексами, меньшее отрицательное изменение трансляционной энтропии²⁷. Однако этот фактор может быть перевешен неблагоприятными внутренними энтропийными эффектами в случае больших циклов.

Геометрические соотношения между внутрикомплексными циклами. Для того, чтобы проиллюстрировать факторы, влияющие на соотношения между внутрикомплексными циклами вокруг иона металла, также полезно обратить внимание на специфический случай металл-этилендиаминового цикла. Как указано выше *изолированный* металл-этилендиаминовый цикл может принимать любую из двух энергетически и геометрически эквивалентных конфигураций, являющихся энантиомерными и обозначенных выше k и k' . В системе, содержащей более одного такого цикла, даже при фиксированной конфигурации донорных атомов азота, этилендиаминовой лиганд может быть, в принципе, расположен относительно иона металла рядом способов, поскольку каждое кольцо может иметь либо k -, либо k' -конфигурацию. Хотя энергетический барьер, разделяющий такие структуры, вероятно, мал *, разные формы могут отличаться по термодинамической устойчивости, возможно до такой степени, что одна из форм будет преобладать. В общем случае, отличия в потенциальной энергии (или свободной энергии) между такими кон-

* Процесс взаимопревращения $k \rightleftharpoons k'$ включает просто вращение вокруг внутренних осей (ординарных связей) металл-этилендиаминового цикла. Барьер для этого процесса, несомненно, слишком низок для того, чтобы привести к классической стереоизомерии (см.²⁰), поскольку промежуточные структуры являются лишь слабо напряженными. В этом случае опять имеется аналогия с циклогексановой системой, в которой превращения кресло-креслообразной и кресло-ваннообразной форм происходят с малой энергией активации (~ 10 ккал моль).

формационными формами возникают за счет взаимодействий несвязанных атомов, в том числе групп, связанных с металлом (т. е. донорных групп). Как и в случае всех спиро-колец, эти группы являются одновременно членами одного цикла и заместителями в другом цикле. Мы рассмотрим теперь такие взаимодействия для плоских квадратных, тетраэдрических и октаэдрических внутрикомплексных соединений металлов.

Для плоского квадратного расположения двух этилендиаминовых внутрикомплексных циклов имеются три возможности: энантиомерные и энергетически эквивалентные структуры kk и $k'k'$ и структура kk' (идентичная $k'k$), как это изображено на рис. 2. Относительные свободные энергии этих двух форм в растворе должны зависеть от взаимодействий между несвязанными атомами в каждой структуре и различия в сольватации. Различия в энергии за исключением сольватационных эффектов, для kk - и kk' -форм могут быть вычислены при использовании потенциальной функции водород — водород, которую предложили Мейсон и Кривой^{28*}, поскольку единственным существенным различием между двумя формами является взаимодействие атомов водорода двух соседних групп NH_2 противоположных колец. Хотя такой расчет не позволяет найти точное значение нужной разницы, он может дать указания на порядок расположения по устойчивости. Вычисленная таким путем разница энергий $E_{kk'} - E_{kk}$ составляет, приблизительно, 1 ккал/моль, откуда следует, что при комнатной температуре kk -форма должна преобладать в равновесии над kk' -формой примерно в 5 раз. Мы не можем вычислить разницу энергий сольватации kk - и kk' -форм, так что отнюдь не обязательно, что kk -форма будет преобладать и в растворе. Однако вполне вероятно, что различием в энергиях сольватации двух форм можно пренебречь поскольку распределение зарядов и возможность подхода к молекулам растворителя у двух форм, по-видимому, отличаются мало**.

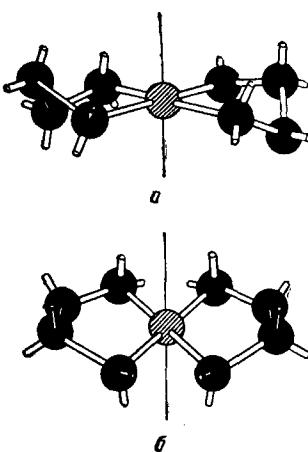


Рис. 2 *a* — kk -форма;
б — $k'k'$ -форма

Наиболее существенное различие между kk - и kk' -расположениями двух лигандов при плоской квадратной конфигурации ясно видно из рис. 2: атомы водорода, связанные с донорными атомами азота разных колец расположены непосредственно друг против друга в kk' -форме, а в kk - или $k'k'$ -структурах они ориентированы в шахматном порядке и, следовательно, более удалены друг от друга.

В случае тетраэдрических *бис*-этилендиаминовых внутрикомплексных соединений, kk - и $k'k'$ -конфигурации снова являются энантиомерами и, вероятно, более стабильными, чем kk' -(- $k'k$)-конфигурация. В kk' -конфигурации каждая аксиальная группа NH противолежит со-

* Расстояния между атомами водорода *цикло*-групп NH_2 разных колец (единственные расстояния, необходимые для расчета) могут быть найдены методом векторного анализа и равны: 1) kk -форма — d ($\text{H}_{\text{акс}} - \text{H}_{\text{акс}}$) 3,60 Å; d ($\text{H}_{\text{экв}} - \text{H}_{\text{экв}}$) 2,91 Å; d ($\text{H}_{\text{экв}} - \text{H}_{\text{акс}}$) 2,77 Å; 2) kk' -форма — d ($\text{H}_{\text{акс}} - \text{H}_{\text{акс}}$) 3,02 Å; d ($\text{H}_{\text{экв}} - \text{H}_{\text{экв}}$) 2,48 Å и d ($\text{H}_{\text{экв}} - \text{H}_{\text{акс}}$) 3,27 Å.

** По рентгеновским данным в кристаллическом состоянии *транс*-[$\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2$] \cdot $\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет kk' -расположение внутрикомплексных циклов. Поскольку наш анализ предсказывает, что kk -форма этого заместителя должна быть по своим собственным свойствам более стабильна, чем kk' -форма, мы предполагаем, что в данном случае kk' -форма стабилизована специфическими межмолекулярными силами в кристаллическом состоянии.

седней экваториальной группе NH другого кольца (т. е. атомы азота и водорода двух групп NH расположены в одной плоскости), что приводит к четырем отталкивательным взаимодействиям несвязанных атомов, тогда как в *kk*-конфигурации имеются только два таких взаимодействия, включающие только экваториальные группы NH. Различие в стабильности между *kk*- и *kk'*-формами в тетраэдрических комплексах по порядку величины примерно такое же, как и в плоских квадратных комплексах, хотя в первом случае оно может быть несколько больше.

Наиболее интересны, по-видимому, октаэдрические *трист-этилендиаминовые* комплексы, для которых при данной конфигурации вокруг иона металла возможны четыре различные формы *kkk*, *k'kk*, *k'k'k* и *k'k'k'*. Эти четыре структуры в общем случае имеют разные свободные энергии и, естественно, порядок стабильности оказывается полностью обращенным, если конфигурация вокруг иона металла инвертирована. Вычисления относительных потенциальных энергий этих форм более сложно, чем для случая двух внутренних комплексных колец при плоской квадратной конфигурации, по трем причинам: 1) из-за большего числа взаимодействий водород — водород, которые подлежат оценке; 2) из-за наличия взаимодействий водород — углерод между двумя атомами углерода цикла и атомами водорода аксиальных групп NH₂ и 3) из-за необходимости учета электростатических взаимодействий (обратно пропорциональных квадрату расстояния) между атомами водорода донорных групп NH₂. Такие вычисления были проведены для двух крайних случаев — форм *kkk* и *k'k'k'*, характеризующихся одинаковым расположением колец вокруг асимметрического атома металла. Оценка взаимодействий водород — водород и водород — углерод по методу Мейсона и Кривого приводит к выводу, что одна из форм, произвольно обозначенная для этого рассмотрения как *kkk*-форма, более стабильна, чем другая форма примерно на 1,8 ккал/моль. Форма *kkk* более благоприятна в основном потому, что в ней имеется менее жесткое наложение атомов углерод — водород, которые рассчитывались с такой же потенциальной функцией, как для взаимодействий водород — водород. Следует подчеркнуть, что вычисленная разность энергий в этом сложном случае может рассматриваться только как грубая оценка, не имеющая количественного значения. Однако вывод относительно порядка устойчивости должен быть справедлив. Различие в электростатическом взаимодействии между группами NH₂ (обратно пропорциональном квадрату расстояния) между двумя формами пренебрежимо мало. Представляется разумным принять, что разница в энергии сольватации двух форм меньше приведенного выше значения для отличия во внутренних энергиях из-за значительного сходства в общей форме молекулы.

Полезно ввести обозначения для этих двух типов комплексов, изображенных на рис. 3. Связи в *kkk*-комплексе приблизительно параллельны короткой тригональной оси *aa'*, тогда как в нестабильной форме *k'k'k'* связи углерод — углерод наклонены по отношению к короткой тригональной оси. Поэтому стабильный комплекс обозначается «пар», а нестабильный «накл».

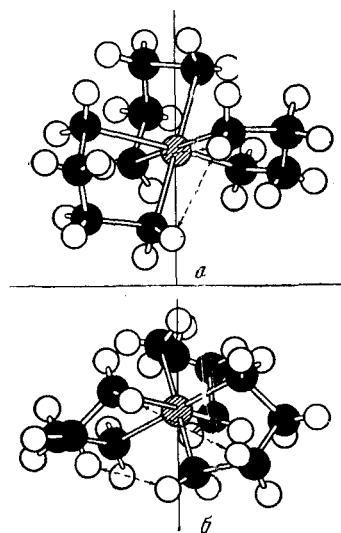


Рис. 3. *a* — форма «пар»;
б — форма «накл»

Энергии kkk' - и $kk'k'$ -форм должны быть промежуточными между энергиями крайних форм kkk и $k'k'k'$, а порядок стабильности, предсказываемый для всего ряда будет $kkk > kkk' > kk'k' > k'k'k'$ для данной конфигурации вокруг металла. Наш анализ показывает, что в равновесии должны быть обнаружимые количества форм kkk' и $kk'k'$, но оценить возможные количества этих форм не удается.

Приведенные выше примеры, относящиеся к внутрикомплексным соединениям с этилендиамином, указывают на типы взаимодействий, которые влияют на соотношения между внутрикомплексными циклами. В следующих разделах мы рассмотрим применение этих представлений к конкретным примерам.

Примеры. Стереоспецифические эффекты, наблюдаемые в случае бис-транс-1,2-цикlopентандиаминовых комплексов, для которых до сих пор не имелось удовлетворительного объяснения, могут быть просто и однозначно объяснены на основе рассмотренных выше стереохимических закономерностей. Цепь $N-C-C-N$ в этих соединениях имеет фиксированную скрученную конфигурацию этилендиаминового типа в повернутой форме, и каждый энантиомер может образовывать внутрикомплексные циклы только с одной конфигурацией, например, k для d -изомера и k' для l -изомера. Энантиомеры соответствуют kk и $k'k'$ -формам, а внутренне компенсированный изомер соответствует kk' -форме. Поскольку разница в энергиях между kk - и kk' -формами должна быть в этом случае в основном такой же, как для плоских квадратных форм ($E_{kk'} - E_{kk}$) ≈ 1 ккал/моль, то можно считать, что $[\text{Co}(d\text{-срн})(l\text{-срн})\text{Cl}_2]^+$ должен быть менее стабильным изомером в транс-ряду и это объясняет его меньшую долю в равновесной смеси при комнатной температуре. Это согласуется с результатами, полученными Егером и Блумендалем⁴.

Стереоспецифичность, наблюдаемая в октаэдрических комплексах, содержащих три молекулы транс-1,2-цикlopентандиамина, также может быть объяснена без труда. Синтезы внутрикомплексных соединений производных рацемического диамина и ионов Co^{3+} или Rh^{3+} приводят к $D\text{-}[\text{M}(l\text{-срн})_3]^{3+}$ и $L\text{-}[\text{M}(d\text{-срн})_3]^{3+}$, но были изолированы также заметные количества шести других возможных изомеров. Эти энантиомерные продукты несомненно контролируются равновесием. Правовращающий комплекс может быть обозначен как $D\text{-}[\text{M}(kk)]^{3+}$, и следуя изложенным выше соображениям, он является «пар»-формой и должен быть более стабильным, чем другие возможные формы, например, $D\text{-}[\text{M}(k'k'k)]$ или $D\text{-}[\text{M}(k'k'k')]$ («накл»-форма). В случае левовращающего комплекса наиболее стабильным должен быть изомер $L\text{-}[\text{M}(k'k'k')]$ («накл»). Используемый здесь символ k соответствует конфигурации колец, выводимой из l -цикlopентандиамина, а k' -кольцам, отвечающим d -цикlopентандиамину. Высокая степень стереоспецифичности, обнаруженная в этих случаях, показывает, что наши оценки разницы энергий между «пар» и «накл» формами занижены.

Наличие аналогичной стереоспецифичности при комплексообразовании между пропилендиамином и металлами, также может быть интерпретировано без особых усилий. Наиболее стабильными комплексами Co^{III} с этим диамином являются энантиомерные формы $D\text{-}[\text{Co}(d\text{-рн})_3]^{3+}$ и $L\text{-}[\text{Co}(l\text{-рн})_3]^{3+}$. Аналогично, в случае комплексов Pt^{IV} наиболее стабильными являются $L\text{-}[\text{Pt}(d\text{-рн})_3]^{4+}$ и $D\text{-}[\text{Pt}(l\text{-рн})_3]^{4+}$. Хотя пропилендиамин может, в принципе, образовывать внутрикомплексные циклы, как k -, так и k' -типа, они не будут обладать одинаковой энергией, так как метильная группа должна быть аксиальной в одной форме и экваториальной — в другой. Разница энергий, превышающая, вероятно, 2 ккал/моль в октаэдрических комплексах, достаточна для того, чтобы обеспечить образование в основном k -форм из d -пропилендиамина и k' -форм из l -пропилендиамина. Поскольку наиболее стабильными октаэдрическими комплексами являются комплексы типа «пар» с одинаковой

конфигурацией всех трех колец, образованных лигандами, все три пропилендиаминовые группировки будут левовращающими для одной конфигурации вокруг атома металла и правовращающими для противоположной конфигурации. В результате, наиболее стабильным *трист*-пропилендиаминовым комплексом Co^{III} будет такой, в котором все внутренние циклы вокруг данного атома Со имеют одинаковую конфигурацию с метильными заместителями в экваториальных положениях; это приводит к требованию, чтобы все три лиганды были либо *d*-рп, либо *l*-рп. Образование небольших количеств $D\text{-}[\text{Co}(d\text{-рп})_2(l\text{-рп})]^{3+}$ и $L\text{-}[\text{Co}(l\text{-рп})_2(d\text{-рп})]^{3+}$ не является неожиданным.

В действительности существуют дополнительные возможности изомерии, так как пропилендиаминовые лиганды могут образовывать циклы с *k*-конфигурацией и двумя эквивалентными метильными группами в экваториальных положениях, двумя разными способами. Для каждого энантиомерного ряда комплексов $[\text{Co}(\text{рп})_3]^{3+}$ могут появиться два геометрических изомера, соответствующие α - и β -изомерам Вернера. Они могут быть описаны, как *цис*- (две эквивалентные формы) и *транс*- (шесть эквивалентных форм), и статистически можно ожидать, что соотношение между ними должно быть 1 : 3. Как было указано ранее, данных о наличии таких изомеров у *бис*- и *трист*-этилендиаминовых комплексов пока нет *.

ТАБЛИЦА 5

Константы образования комплексов Cu^{II} и Ni^{II} с этилендиамином и триметилендиамином (при 0° в 0,15 M KNO_3) ^{26a}

Реагенты	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_{\text{полн}}$
$\text{Cu}^{II}, \text{en}$ $\text{Cu}^{II}, \text{trim}$	11,45	9,83	...	21,28
	10,52	7,94	...	18,46
	$\Delta \lg K_1$ 0,93	$\Delta \lg K_2$ 1,89	...	$\Delta \lg K_{\text{полн}}$ 2,82
$\text{Ni}^{II}, \text{en}$ $\text{Ni}^{II}, \text{trim}$	7,88	6,70	4,78	19,36
	6,98	4,93	1,90	13,81
	$\Delta \lg K_1$ 0,90	$\Delta \lg K_2$ 1,77	$\Delta \lg K_3$ 2,88	$\Delta \lg K_{\text{полн}}$ 5,55

Стереохимический анализ внутренних циклов позволяет также судить о стабильности внутренних соединений, что может быть проиллюстрировано несколькими примерами. Особенно интересны полные константы образования для *трист*-комплексов Ni^{II} , приведенные в табл. 1. Значения K для еп, рп и *d*, *l*-бп отличаются в 10 раз друг от друга, но примерно в 10^4 больше констант для *m*-бп и *i*-бп. Большое различие в стабильности хорошо согласуется с тем фактом, что в то время, как в первой группе, более стабильной, все метильные заместители могут занимать экваториальные положения, в последней группе половина метильных заместителей неизбежно оказывается в аксиальных положениях. Аналогично, комплекс Ni^{II} с *d*, *l*-стильбендиамином (в котором все фенильные группы являются экваториальными) более стабилен, чем комплекс мезо-стильбендиамина (в котором половина фенильных групп должна находиться в аксиальных положениях) примерно в 10^{11} раз. Такие дестабилизирующие эффекты могут быть обусловлены

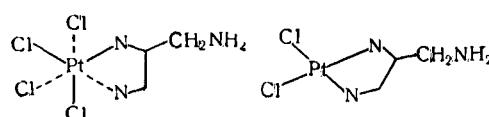
* Дуайр, Гарван и Шулмен ³⁰ сообщили об образовании из *d*-пропилендиамина нового комплекса с кобальтом, кроме описанного ранее преобладающего изомера $D\text{-}[\text{Co}(d\text{-рп})_3]^{3+}$. Этот изомер можно описать, как $L\text{-}[\text{Co}(d\text{-рп})_3]^{3+}$, хотя, как указывается, два вещества могут быть, вместо этого, геометрическими α , β -изомерами. В равновесии при 20° $D\text{-}[\text{Co}(d\text{-рп})_3]^{3+}$ преобладает над новым изомером в 5,75 раз.

в основном взаимодействием между большими группами в аксиальных положениях, так как они исчезают в случае плоских квадратных комплексов Cu^{II} .

В разделе, посвященном геометрии колец, мы пришли к выводу, что пятичленные внутрикомплексные циклы из 1,2-диаминов должны, в общем случае, быть более стабильными, чем соответствующие шестичленные внутрикомплексные соединения из 1,3-диаминов вследствие того, что в последних имеются неблагоприятные энтропийные эффекты из-за сильно скрученной конфигурации. Желательно привести некоторые относящиеся сюда экспериментальные данные. Ряд вопросов может быть проиллюстрирован данными, приведенными в табл. 5, относящимися к константам устойчивости этилендиаминовых и триметилендиаминовых комплексов Cu^{II} и Ni^{II} . Во-первых, шестичленные циклы являются, как правило, менее стабильными чем пятичленные кольца и это отличие, измеряемое величиной $\lg K^5 - \lg K^6 = \Delta \lg K$ для данного металла возрастает по мере присоединения лигандов к центральному иону. Возрастание значений $\Delta \lg K$ при переходе от K_1 и K_2 является указанием на то, что донорные группы NH_2 разных колец взаимодействуют сильнее в случае шестичленных колец, чем в случае пятичленных*. Внутренняя неустойчивость одного внутрикомплексного шестичленного цикла по сравнению с пятичленным циклом, измеряемая приближенно величиной $\Delta \lg K_1$, составляет 1,25 ккал/моль. Различие в свободных энергиях взаимодействия между донорными группами разных колец для пяти- и шестичленных циклов может быть оценено для плоской квадратной структуры из величины $\Delta \lg K_1 - \Delta \lg K_2$ для Cu^{II} и также равно приблизительно 1,25 ккал/моль.

Как указано при рассмотрении геометрии шестичленных циклов, октаэдрические комплексы с триметилендиамином должны быть сильно дестабилизированы неизбежным наличием аксиальной группы NH_2 у каждого сильно вспученного внутрикомплексного цикла, так что неудивительно, что значение $\Delta \lg K_3$ для комплекса Ni^{II} довольно велико. Такие же соображения приводят к заключению, что в растворе в энергетически более благоприятной форме *бис*-внутрикомплексных соединений Ni^{II} с диаминами, четыре донорных атома и атом металла должны лежать в одной плоскости. На это указывают близкие значения $\Delta \lg K_1$ и $\Delta \lg K_2$ для меди и никеля.

Тот факт, что внутрикомплексные тетрахлоро-1,2,3-триаминоцапропан-платинат и дихлорплатинит (производные соответственно Pt^{IV} и Pt^{II}) имеют пятичленные циклические структуры, а не альтернативные шестичленные внутрикомплексные циклические структуры, также подчеркивает относительную стабильность пятичленных циклов³¹. В этих случаях пятичленные кольца должны обладать гораздо большей вращательной энтропией, чем жесткое шестичленное кольцо в форме кресла, из-за возможности вращения боковой цепи ($-\text{CH}_2-\text{NH}_2$).



Недавно, О'Брайен и Тул³² измерили оптическую вращательную способность ряд комплексных ионов, содержащих оптически активные диамины и нашли, что вращательная дисперсия в случае ряда металлов не зависит от природы металла. Они интерпретировали эти данные как ука-

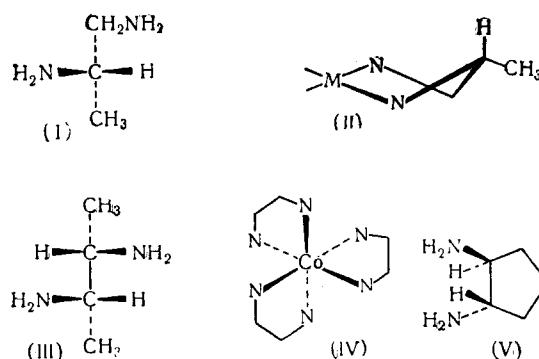
* К такому же заключению приводит вычисление энергий взаимодействий водород — водород.

зание на полное отсутствие стереоспецифичности при координации этих металлов (например, цинка, кадмия и четырехвалентной платины) с асимметрическими диаминами. Однако этот вывод вызывает серьезные сомнения из-за того факта, что ни один из указанных металлов не поглощает свет в заметной мере при длинах волн, использованных для измерений. При таких условиях асимметрически замещенный металл не обязательно будет вносить вклад в вращательную дисперсию комплексного иона в спектральной области, в которой производились измерения.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Развитые в настоящей статье принципы стереохимического анализа могут быть применены также для определения абсолютных конфигураций асимметрически замещенных ионов металла. Это приложение основывается только на знании относительной ориентации разных групп в комплексе металла и знании абсолютной конфигурации одной из групп лигандов.

Метод может быть проиллюстрирован выводом абсолютной конфигурации $D\text{-}[\text{Ca}(d\text{-pn})_3]^{3+}$ и его энантиомера. Если рассмотреть правовращающее соединение, образованное d -пропилендиамином, то в нем все внутрикомплексные кольца имеют одинаковую конфигурацию и даже, более точно, такую, в которой метильная группа находится в экваториальном положении. Поскольку d -пропилендиамин может быть связан с натуральным L -аланином заменой COOH в последнем на CH_2NH_2 в первом³³, он должен обладать конфигурацией (I), а абсолютная конфигурация внутрикомплексных циклов из d -пропилендиамина должна быть такой, как в (II). При трех лигандных циклах с конфигурацией (II) возможны два диастереомерных октаэдрических комплексов; они отличаются по конфигурации лигандных групп вокруг атома металла и соответствуют нестабильному «накл» комплексу и стабильному «пар» комплексу (рис. 3). Поскольку относительные ориентации всех групп в стабильном «пар» комплексе очевидны и так как абсолютная конфигурация лиганда d -пропилендиамина известна, можно определить абсолютную конфигурацию всего комплекса. Выведенная таким образом конфигурация вокруг кобальта в $D\text{-}[\text{Co}(d\text{-pn})_3]^{3+}$ изображена в виде (III).



Поскольку кривые оптической вращательной способности $D\text{-}[\text{Co}(d\text{-pn})_3]^{3+}$ и $D\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ соответствуют друг другу⁶⁶, (IV) изображает также абсолютную конфигурацию последнего комплекса. Этот результат согласуется с абсолютной конфигурацией $D\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, найденной при помощи рентгеноструктурного анализа³⁴.

Интересно, что устойчивая форма $[\text{Pt}(d\text{-pn})_3]^{4+}$ является левовращающей; это указывает на то, что комплексы платины и кобальта с оди-

наковой абсолютной конфигурацией отличаются по знаку вращения (при *D*-линии натрия). Однако правовращающий комплекс Rh^{III} соответствует по конфигурации $D\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$.

Из абсолютной конфигурации $D\text{-}[\text{Co}(d\text{-pn})_3]^{3+}$ и того факта, что устойчивая форма $\text{Co}(l\text{-cpn})_3$ является правовращающей следует, что *l*-транс-1,2-цикlopентандиамин имеет абсолютную конфигурацию (IV). Это предсказание до настоящего времени не проверено и, насколько нам известно, не имеется других данных об абсолютной конфигурации *l*-транс-1,2-цикlopентандиамина.

Правовращающей форме 2,3-бутилендиамина приписывается³⁵ абсолютная конфигурация, изображенная в виде (V). Если предположить, что это отнесение правильно, что из приведенных выше соображений можно заключить, что стабильное *tris*-внутрикомплексное соединение 2,3-бутилендиамина с Co^{III} должно быть правовращающим при *D*-линии натрия.

Можно надеяться, что изложенный метод определения абсолютных конфигураций окажется полезным и правильным.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. M. Jaeger, Proc. acad. Wetensch. Amsterdam, **29**, 575 (1926); Optical activity and high temperature measurements, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1930, гл. IX.
2. J. C. Bailer, Jr., Record of chemical progress, Winter Issue, 1948, стр. 17.
3. D. H. Busch, J. C. Bailer, Jr., J. Am. Chem. Soc., **78**, 716 (1956).
4. F. M. Jaeger, H. B. Blumendaal, Ztschr. anorg. allgen. Chem., **175**, 161 (1928).
5. A. Werner, Helv. chim. acta **1**, 5 (1918).
6. Л. А. Чугаев, В. Соколов, Ber. **42**, 55 (1909); А. П. Смирнов, Helv. chim. acta, **3**, 177 (1920).
7. W. E. Cooley, Thesis, Illinois, 1954.
8. C. F. Liu, Thesis, Illinois, 1957.
9. H. Hurlimann, Thesis, Zurich, 1918.
10. F. R. Dwyer, частное сообщение.
11. M. Martinette, Thesis, Illinois, 1949.
12. H. B. Jonassen, J. C. Bailer, Jr., E. H. Huffman, J. Am. Chem. Soc., **76**, 756 (1948).
13. J. C. Bailer, Jr., J. P. McReynolds, там же, **61**, 3190 (1939).
14. M. Martinette, J. C. Bailer, Jr., там же, **74**, 1054 (1952).
15. F. Basolo, Yun Ti Chen, R. K. Migtap, там же, **76**, 956 (1954).
16. O. F. Williams, Thesis, Illinois, 1951; B. A. Ferrone, Thesis, Illinois, 1957.
17. J. Lifschitz, Ztschr. physik. Chem., **114**, 493 (1925).
18. D. H. R. Barton, R. C. Cookson, Quart. Rev., **10**, 44 (1956).
19. E. J. Corey, R. A. Sneed, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2505 (1955).
20. J. V. Quagliano, S. Mizushima, там же, **75**, 6084 (1953).
21. K. Nakatsu, M. Shiro, Y. Saito, H. Kuroya, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 158 (1957).
22. E. L. Eliel, R. G. Haber, Chem. Ind., **1958**, 264.
23. S. Winstein, N. J. Holness, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5562 (1955).
24. E. L. Eliel, C. A. Lukach, там же, **79**, 5986 (1957).
25. C. W. Beckett, K. S. Pitzer, R. Spitzer, там же, **69**, 2488 (1947).
26. a) Stability Constants of Metal-Ion Complexes, I. London, 1957.
b) J. C. Bailer, Jr., ed., The Chemistry of Coordination Compounds, New York, 1956, стр. 39.
27. A. W. Adamson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1578 (1954).
28. E. A. Mason, M. M. Kreevoy, там же, **77**, 5808 (1955).
29. A. Nakahara, Y. Saito, H. Kurova, Bull. Chem. Soc. Japan, **25**, 331 (1952).
30. E. P. Dwyer, F. J. Garvan, A. Shulman, J. Am. Chem. Soc., **81**, 290 (1959).
31. F. G. Mann, J. Chem. Soc. **1927**, 1224; **1928**, 1368.
32. T. D. O'Brien, R. C. Toole, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1368 (1955).
33. H. Reihlen, F. Weinbrenner, G. V. Hessling, Ann., **494**, 143 (1932).
34. Y. Saito, K. Nakatsu, M. Shiro, H. Kuroya, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 795 (1957).
35. F. H. Dickey, W. Fickett, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., **74**, 944 (1952).