

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ
КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

А. А. Гринберг

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Рост прикладного значения координационной химии	755
II. Рост значения количественных параметров в координационной химии	757
III. Проблема взаимного влияния координированных групп	760
IV. Остальные актуальные направления классической координационной химии	761

I. РОСТ ПРИКЛАДНОГО ЗНАЧЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Название «координационная химия» показывает, что этот раздел химии оформился на базе координационной теории Вернера. Все же от координационной теории, высказанной еще в 1893 г., до координационной химии в современном понимании был пройден немалый путь.

Около сорока лет назад, ко времени смерти Вернера, координационная теория охватывала материал, который всегда рассматривался как часть неорганической химии и включал группы соединений, состав которых не поддавался удовлетворительному объяснению на основе классического учения о валентности.

В соответствии со сказанным, химия комплексных соединений рассматривалась как весьма специальный раздел химии, и многие органики и физико-химики считали для себя необязательным с ней знакомиться. Однако постепенно стало выявляться очень большое значение координационной теории для развития других смежных областей науки. В результате этого, координационная химия перестала быть только частью неорганической химии и превратилась в область химии, проблемы которой интересуют неоргаников, органиков, аналитиков, физико-химиков, биохимиков, кристалло-химиков и технологов разного профиля. Прежде всего выяснилось, что комплексные соединения крайне важны для развития аналитической химии. В этом отношении особую роль сыграл Л. А. Чугас. Его знаменитая работа по диоксиминам¹ положила начало систематическому использованию внутриструктурных соединений в качественном и количественном анализе. Диметилглиоксим, дициандиамидин² и купферрон³, наряду с α -нитрозо- β -нафтолом, предложенным для определения кобальта Ильинским и Кнорре⁴ еще в 1885 г., были первыми успешными примерами применения органических реагентов в химическом анализе.

В настоящее время было бы трудно коротко перечислить реагенты, предложенные различными авторами для качественного обнаружения или количественного определения отдельных элементов. Способы применения подобных реагентов также стали очень разнообразными. Используются не только реагенты для осуществления реакций осаждения или цветных реакций.

Совершенно особое значение получило применение комплексообразующих лигандов в комбинации с экстракционным методом и методом ионного обмена. Соответствующие процессы находят все возрастающее технологическое применение для разделения и аффинажа лантанидов и актинидов. Возникло понятие о так называемых удаляющих реагентах

(sequestering agents), которые позволяют прочно связывать металлы-комплексообразователи в виде очень устойчивых растворимых комплексов и тем самым устранять каталитическое влияние ионов соответствующих металлов на течение различных технологически или биохимически интересных процессов⁵.

То обстоятельство, что технология элементов платиновой группы целиком основана на применении комплексных соединений, известно уже давно так же, как и то, что основной процесс извлечения золота из руд (цианирование) тоже основан на использовании явления комплексообразования.

За последние годы все более отчетливо выявляется очень большое значение комплексных соединений в качестве катализаторов или промежуточных продуктов в разнообразных реакциях органического синтеза⁶.

Существенную роль в этом отношении играет изменение реакционной способности органических лигандов, имеющее место в результате их комплексообразования с тем или иным металлом. При этом важно, чтобы продукты сочетания органических молекул или ионов с металлом-комплексообразователем были достаточно лабильны для обеспечения повторяемости процесса. В качестве нескольких примеров практически интересных процессов, протекающих при участии комплексов как катализаторов, можно привести: а) реакции каталитического окисления углеводородов под действием солей двухвалентного кобальта, эти реакции протекают через посредство промежуточного образования перекисей и свободных радикалов; б) так называемую «оксо-реакцию», т. е. взаимодействие олефинов с окисью углерода и водородом, приводящую к образованию альдегидов. Подобные реакции, осуществляемые в присутствии кобальта, идут через промежуточное образование таких комплексов, как $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{HCo}(\text{CO})_4$. В аналогичных реакциях синтеза, по Фишер — Тропшу, роль катализатора играют промежуточно-образующиеся карбонилы железа; в) реакции гидратации непредельных соединений типа известной реакции Кучерова, при которой ацетилен в присутствии солей ртути превращается в ацетальдегид; г) реакции конденсации олефинов и производных ацетилены под действием карбонила никеля или цианида никеля (по Реппе); д) получение винилацетилены путем димеризации ацетилены в растворах, содержащих хлористую медь (по Берку и Клебанскому); е) реакции полимеризации этилена и его аналогов, по Циглеру, при посредстве катализаторов, образующихся при взаимодействии четыреххлористого титана с триалкилами алюминия.

Приведенные примеры показывают важную роль комплексов в органическом синтезе. Можно не сомневаться, что комплексные соединения имеют исключительно важное значение для протекания процессов в тканях животных и растительных организмов. Общеизвестна биологическая роль таких типичных внутрикомплексных соединений, как гемоглобин и хлорофилл. Если принять во внимание то, что комплексным производным цинка является антидиабетический препарат инсулин, комплексным производным кобальта — витамин B_{12} , комплексными производными меди — ферменты фенолоксидазы, а комплексными производными железа — каталазы и пароксидазы, то станет очевидным, что явления комплексообразования тесно связаны с жизненно важными процессами. Можно было бы привести данные относительно значения координационной химии для развития кристаллохимии и радиохимии, но кажется, что сказанного вполне достаточно, чтобы подчеркнуть характерную особенность координационной химии сегодняшнего дня, состоящую в том, что ее *прикладное* значение непрерывно и быстро возрастает. Сочетание большого теоретического и прикладного значения координационной химии, по-видимому объясняет большой интерес, проявляемый к этой области химических знаний студенческой молодежью.

II. РОСТ ЗНАЧЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Второй характерной особенностью современной координационной химии является ее постепенное превращение в строго-количественную науку. Гайн в своей книге писал, что теория Вернера была последней большой чисто химической теорией⁷.

В координационной теории Вернера собственно не было элементов расчета, если не считать подсчетов числа изомеров, вытекающего из октаэдрической или плоскостной модели для разного состава комплексных ионов. В настоящее время рентгеноструктурный анализ не только подтвердил справедливость моделей Вернера, но конкретизировал их при помощи численных значений междуатомных расстояний и углов между связями. Это в полной мере относится к веществам в твердом состоянии. Что касается растворов, то интересно, что уже в конце прошлого столетия Аббетт и Бодлэндер создали понятие о константах нестабильности и указали некоторые пути для количественной оценки устойчивости разных комплексов. Однако эти пионерские работы немецких химиков долгое время оставались в тени.

Понятием о константе нестабильности (или устойчивости) в первых десятилетиях нашего века систематически пользовались очень немногие химики, в том числе Нильс Бьеррум. Что касается количественной характеристики энергетических эффектов, сопровождающих проявление побочной валентности, то первоначально пользовались методами термохимии и тензиметрии. Измерениями упругости пара аммиакатов различных металлов при разных температурах занимались Изамбер, Эфраим и особенно В. Бильц.

Количественная теория ступенчатого комплексообразования в растворах была дана Янником Бьеррумом в его классической работе, опубликованной в 1941 г.⁸. Бьеррум развел свою теорию, а также экспериментальную методику применительно к образованию аммиакатов и аминатов в водных растворах. Систематические исследования по определению ступенчатых констант в растворах ацидокомплексов около этого же времени проводил Бабко⁹.

Работы Бьеррума и Бабко явились исходным пунктом огромного количества исследований по экспериментальному определению и методам расчета констант нестабильности в водных растворах комплексов ряда металлов. Можно сказать, что они были началом нового этапа развития координационной химии. Наряду с методом Бьеррума для нахождения ступенчатых констант комплексообразования в растворах, были предложены методы Ледена¹⁰ и Фронеуса¹¹. Все эти методы пригодны для случая ступенчатого комплексообразования при условии, что в растворе присутствуют только одноядерные комплексы.

Сопоставление способов нахождения ступенчатых констант методами Бьеррума, Ледена и Фронеуса, а также критический анализ этих методов были даны Сюлливаном и Хайндменом¹².

Экспериментальные данные, необходимые для расчета констант, могут быть получены потенциометрическим, кондуктометрическим, спектрофотометрическим методом, методами распределения и ионного обмена. Кроме того, могут быть с успехом применены и некоторые другие методы и, в частности, созданный в Чехословакии полярографический метод. Разумеется, каждый метод характеризуется своей спецификой, которую надо учитывать при его практическом использовании. Достоверность полученных данных, естественно, возрастает, если они подтверждены независимыми методами. Уже сейчас получен довольно большой материал по ступенчатым константам комплексообразования многих металлов с разнообразными лигандами.

В относительно небольшом числе случаев соответствующие измере-

ния выполнены при различных температурах, что позволяет характеризовать отдельные ступени комплексообразования термодинамическими параметрами ΔF , ΔH и ΔS .

Накопление таких данных исключительно важно, так как оно позволяет получить полную термодинамическую характеристику тенденции к комплексообразованию любого центрального иона с самыми разнообразными по своей химической природе лигандами. Это должно привести к детальному анализу связи между положением элемента в системе Менделеева и его способностью к комплексообразованию. Как известно, такую связь в первом приближении удалось установить на основе статистического подхода¹³. С другой стороны, получение количественных данных по устойчивости комплексов ставит нас перед новыми чрезвычайно интересными проблемами. Так, например, возникает вопрос о закономерностях, определяющих относительные величины ступенчатых констант комплексообразования, и о связи этих закономерностей с электронными структурами комплексообразователя и лигандов, а следовательно, с природой связи в комплексе.

Когда мы имеем дело с многоосновными кислотами, то, как правило, каждый следующий протон отщепляется с большим трудом, чем предыдущий. Однако в рамках этого электростатически понятного эффекта у отдельных кислот наблюдаются весьма большие различия в величинах последовательных констант. Когда речь идет о ступенчатой диссоциации комплексов, состоящих из заряженного центрального иона и нейтральных лигандов, то ступенчатая диссоциация лигандов не сопровождается изменением заряда комплексного иона. Следовательно, здесь нет явно выраженного электростатического фактора, который затруднял бы отщепление следующих лигандов после первого. Рассмотрение уже имеющегося материала по ступенчатой диссоциации комплексов такого типа показывает, что в большом числе случаев отношение последовательных констант довольно близко к требуемому согласно статистическому эффекту. Однако в некоторых случаях (например, аммиакаты двухвалентной ртути) наблюдается очень большое различие в величине значений K_4 и K_3 , с одной стороны, и K_2 и K_1 — с другой. А в некоторых случаях (аммиакаты серебра) K_1 (первая константа устойчивости) оказывается даже меньше, чем K_2 , т. е. присоединение второй молекулы аммиака к иону AgNH_3^+ сильно упрочняет координационное соединение⁸.

Случай с аммиакатом серебра не единичен. Совершенно очевидно, что закономерности соотношений величин последовательных констант и выяснение факторов, от которых они зависят, требуют дальнейших исследований. Можно думать, что эти закономерности должны быть в функциональной зависимости от природы координативной связи в отдельных случаях. Их анализ, вероятно, должен быть выполняем с позиций теории молекулярных орбит и теории поля лигандов. Что касается этих теорий, то автору представляется, что теория кристаллического поля и даже более простые электростатические и поляризационные представления отнюдь не сыграли еще своей роли в химии комплексных соединений. Само собой разумеется, что теория молекулярных орбит более строга и, наверно, ближе к реальной действительности. Однако трудности, связанные с ее применением к конкретным практическим системам, еще в течение длительного времени будут вынуждать химиков прибегать к теории кристаллического поля, особенно в наиболее совершенной форме (теория поля лигандов)^{6, 14, 15}, и даже к более грубым поляризационным представлениям.

Любые теоретические представления, оперирующие неизменными образами изолированного центрального атома и изолированных лигандов, разумеется, могут лишь приближенно отражать действительные соотношения.

Мы говорили о стройной теории ступенчатого комплексообразования, развитой рядом авторов и, прежде всего, Бьеерумом. Эта теория предназначена для анализа систем, в которых представлены одноядерные комплексы. Способами их синтеза и методами установления их строения много занимался сам Вернер¹⁶. Развивая идеи Бьеерума, Лодена, Фронеуса и других шведский химик Силлена¹⁷ создал теоретическую базу и экспериментальную методику для изучения в растворах гидролитических и полимеризационных равновесий, приводящих к образованию многоядерных комплексов. Методика Силлена и его сотрудников бесспорно устанавливает наличие полимеризационных равновесий и дает возможность, не выделяя продукты из раствора, устанавливать их состав и константы, отвечающие отдельным ступеням диссоциации.

По существу, методика Силлена представляет собой разновидность физико-химического анализа. Работы школы Силлена вносят существенные изменения в господствовавшие представления о природе продуктов гидролиза солей ряда металлов и, несомненно, очень важны для разъяснения сложной природы равновесий в растворах боратов, ванадатов, хроматов и т. п. Здесь же уместно отметить, что изучение ступенчатых и общих констант нестойкости в растворах платиновых комплексов систематически проводится в нашей лаборатории¹⁸⁻¹⁹.

Все сказанное показывает, что в настоящее время широко развивается и в течение многих лет еще будет развиваться термодинамика комплексообразования. В СССР термодинамикой комплексообразования наряду с А. К. Бабко систематически занимаются Н. П. Комарь, К. Б. Яцимирский и некоторые другие исследователи. Однако автор обзора уже в течение нескольких лет отстаивает взгляд, согласно которому наши представления о химическом поведении комплексных соединений будут достаточно полными только при наличии достаточной информации как о термодинамике, так и о кинетике комплексообразования. Это особенно важно применительно к наиболее типичным и характерным комплексообразователям, характеризующимся относительно медленным прогеканием реакций обмена и замещения во внутренней сфере.

Кинетику и механизмы реакций комплексообразования сейчас изучают в ряде лабораторий. Школа Ингольда в Англии, много работавшая по разъяснению механизма органических реакций и создавшая представления о реакциях типа S_N1 и S_N2 , далее перешла к изучению обмена и замещения у производных Co^{III} . Систематические исследования по кинетике реакций замещения у производных Co^{III} проводят в США Басоло и Пирсон, развивающие представление о так называемом S_N1CB -механизме, а также Адамсон и его ученики.

Выходы английских и американских исследователей относительно механизма изучаемых реакций частично не совпадают.

Важные кинетические исследования по характеристике трансвлияния у производных Pt^{II} , Pt^{IV} и Rh^{III} были выполнены Гельман²⁰ и Звягинцевым²¹ совместно с Карапашевой-Шубочкиной. Кинетику и механизм реакций обмена и замещения у производных платины систематически изучают в нашей лаборатории²². Отдельные работы по кинетике реакций обмена и замещения у комплексов платины были выполнены в США Бэнерджи, Басоло и Пирсоном²³, а также Эльманом и Мартином^{24, 28}. Интересные работы по кинетике и механизму окислительно-восстановительных реакций с участием комплексных ионов проводят в США Г. Таубе, ему принадлежит также попытка классификации комплексных ионов на «лабильные» и «инертные». Один из наиболее интересных результатов исследования Таубе — открытие промежуточного образования мостиковых комплексов типа $(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{III}\text{Cl...Cr}^{II}(\text{H}_2\text{O})_5$. В подобных реакциях окисление сопровождается миграцией координированного аниона от окислителя к восстановителю²⁶.

В интересных работах школы Ежовской-Щебятовской²⁷ во Вроцлаве показано ускорение реакций восстановления перманганатов и ферратов гидроксил-ионами за счет добавляемых в раствор катионов щелочных металлов, которые по-видимому, также играют роль мостиков, облегчающих сближение одноименно заряженных ионов.

В работах автора с Гильденгершлем и Иньковой показано, что некоторые реакции замещения во внутренней сфере производных Pt^{IV} идут через посредство промежуточных редокс-процессов^{28, 29}. Дополнительные данные, подтверждающие такое течение реакций, были получены нами в совместной работе с Кукушкиным³⁰. Общими выводами из наших исследований по кинетике реакций обмена и замещения у производных Pt^{II} является, во-первых то, что лабильность или инертность комплексов определяется не только природой центрального атома и координационным типом комплекса, но также природой лиганда и природой растворителя, в котором осуществляется взаимодействие.

Исследования Таубе³¹ и Дрейера³² позволяют в качестве дополнительного фактора назвать наличие катализаторов, могущих ускорить или замедлить процессы изотопного обмена.

Вторым общим выводом является то, что кинетика реакций изотопного обмена и замещения у производных Pt^{II} не всегда определяется их термодинамической характеристикой. Наоборот, часто более прочные комплексы вступают в реакции обмена и замещения гораздо быстрее, чем менее прочные^{33, 34}. Подобные явления характерны не только для производных платины. Браун, Эрленмайер и Фаллаб³⁵ нашли, что при взаимодействии α, α' -дипиридила с солями двухвалентного железа и двухвалентной меди в первую очередь образуется менее прочный комплекс железа, лишь через несколько часов переходящий в более устойчивый комплекс меди. В случае производных платины такие своеобразные соотношения находят объяснение в явлениях взаимного влияния координированных групп.

III. ПРОБЛЕМА ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ КООРДИНИРОВАННЫХ ГРУПП

Следует подчеркнуть, что обнаружение Черняевым³⁶ в 1926 г. трансвлияния в комплексных соединениях явилось исключительно существенным дополнением к координационной теории. Как выразился сам автор закономерности трансвлияния, «она вносит элементы динамики в чистую геометрию Вернеровской теории»³⁷. Действительно, координационная теория, давая возможность предсказать число изомеров для любого состава комплексного иона, не указывала пути синтеза этих теоретически предвидимых изомеров. Закономерность Черняева дала химикам в руки орудие, при помощи которого они получили возможность предвидеть направление превращений во внутренней сфере и синтезировать соединения заданного строения. Теоретическая сущность явлений трансвлияния еще не может считаться полностью выясненной.

За последнее время накоплен новый экспериментальный материал, позволяющий количественно характеризовать трансвлияние, как кинетический эффект²¹. С другой стороны, имеются также данные, свидетельствующие о том, что трансвлияние имеет также и термодинамический аспект³⁸⁻⁴⁵. Предложенные за последние годы английскими химиками (Чатт⁴⁶, Кардуэлл⁴⁷, Оргел⁴⁸) попытки объяснения трансвлияния в сущности применимы лишь для объяснения трансвлияния как кинетического эффекта у производных Pt^{II}. Между тем явление трансвлияния проявляется и на комплексах октаэдрической структуры с центральными атомами, отличными от Pt^{II}.

Из всех до сих пор предлагавшихся попыток объяснения трансвлияния, пожалуй, наиболее общей является гипотеза от том, что трансвлияние обусловлено окислительно-восстановительным взаимодействием

центрального иона с лигандом⁴⁹. Такое взаимодействие приводит к увеличению электронной плотности между центральным ионом и транс-активным лигандом. Что касается координированной группы, расположенной в *транс*-положении к активному лиганду, то ее взаимодействие с центральным ионом изменяется, в результате чего ее свойства приближаются к тем, которые характерны для данной группы в некоординированном состоянии. Частным случаем этого общего представления является старая поляризационная модель Некрасова—Гринберга.

Возможно, что у производных Pt^{II} наличие электронной пары, способной к образованию дативной связи, является дополнительным фактором, усиливающим *транс*-эффект.

Как бы то ни было, изучение явления взаимного влияния групп во внутренней сфере различных центральных ионов является одной из самых актуальных задач современной координационной химии. Важность таких исследований еще дополнительно подчеркивается тем, что, как было показано в нашей лаборатории, координированные группы могут оказывать влияние на кинетические и термодинамические свойства соседей и при наличии *цикло*-положения (*цикло*-эффект)²². Наряду с этим, мнения отдельных исследователей относительно расположения лигандов, координированных в сфере Co^{III}, по величине оказываемого транс-влияния, довольно сильно расходятся между собой (6, стр. 136, 50–52).

IV. ОСТАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КЛАССИЧЕСКОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

После выдвижения координационной теории долгое время основное внимание исследователи уделяли развитию проблем стереохимии комплексов с координационным числом шесть и четыре.

В настоящее время существует стереохимия ряда элементов в различных состояниях окисления.

Черняев и его ученики достигли того, что стереохимия Pt^{IV} достигла исключительного развития^{53–55}. Бейлар и его ученики сделали первые попытки приложения к стереохимии комплексных соединений конформационного анализа⁵⁶.

Особый интерес представляет стереохимия тех элементов, у которых разным степеням окисления соответствуют неодинаковые значения координационного числа, а также элементов, у которых пространственное расположение координированных групп зависит от химической природы лигандов. Большой интерес представляет стереохимия ионов большого размера, для которых теоретически можно ожидать координационное число выше, чем шесть.

В связи со сказанным, следовало бы обратить внимание на проведение систематических исследований, имеющих целью создание и разработку стереохимии лантанидов, актинидов и щелочно-земельных элементов. Подобные работы уже начаты в СССР как в РИАН, так и в ИОНХ. При их дальнейшем развитии необходимо гармонично сочетать исследования чисто химического характера с широким использованием физических методов определения структуры. Результаты исследований Дебая—Шеррера, Диккисона, Кокса, Белова, Бокия, Порай-Кошица, Ганица, Расмуссена, Рандля и других исследователей уже достаточно четко выявили огромную роль прямых рентгенографических методов определения строения комплексов.

Если не рассматривать стереохимию только как стереостатику, то круг вопросов, охватываемый ею, чрезвычайно широк и, в частности, в него должны быть включены все явления, связанные с зависимостью химических и физических свойств комплексных соединений от их пространственной конфигурации.

Из проблем классической координационной химии, наряду с стереохимией, весьма актуальны проблемы кислотно-основных и окислительно-

восстановительных свойств комплексных соединений. Исследования, проведенные в течение ряда лет в нашей лаборатории показывают, что закономерности проявления кислотно-основных свойств геометрически-изомерных соединений могут быть неодинаковыми в зависимости от подвижности протонов в координированных лигандах, а также от взаимного влияния координированных групп. Значительный интерес представляет большая кислотность производных U^{IV} по сравнению с производными Th^{IV} . Что касается окислительно-восстановительных свойств комплексов, то о значении исследований в этом направлении было уже упомянуто выше. Здесь можно лишь добавить, что уже много лет назад в нашей лаборатории было показано на примере комплексов платиновых металлов, что для комплексных ионов характерна не только ступенчатая вторичная диссоциация с отщеплением координированных ионов или молекул, но также окислительно-восстановительное взаимодействие центральных ионов с лигандами, приводящее к восстановлению центральных ионов и отщеплению окисленной формы лиганда^{57, 58}. Так, например, для иона $Pt^{IV}X_6^{2-}$, наряду с диссоциацией по схеме $Pt^{IV}X_6^{2-} \rightleftharpoons Pt^{IV}X_5^{-} + X^-$, имеет место также диссоциация по схеме $Pt^{IV}X_6^{2-} \rightleftharpoons Pt^{III}X_5^{2-} + X^0$.

Измерение окислительно-восстановительных потенциалов систем, составленных из ионов типа PtX_6^{2-} и PtX_4^{2-} , наряду со знанием нормальных потенциалов систем $Pt^{4+} + 2e \rightleftharpoons Pt^{2+}$ и $X_2 + 2e \rightleftharpoons 2X^-$ дает возможность установить количественное соотношение между указанными типами вторичной диссоциации комплекса.

Систематические исследования по изучению влияния комплексообразования на редокс-потенциалы систем, отвечающих центральному иону и лиганду, в СССР проводит Фридман^{59, 60}.

Чрезвычайно актуальными и важными направлениями исследований в современной координационной химии следует далее считать работы по синтезу и изучению свойств таких групп комплексных соединений, как карбонилы, нитрозилы, соединения, содержащие непредельные лиганды типа олефинов или производных ацетилена, чрезвычайно интересные, синтезированные Чаттом и его сотрудниками, комплексы, включающие координированные атомы водорода⁶¹, комплексные гидриды, комплексные металлогорганические соединения разных типов и многое другое. Уже ясно, что многие из перечисленных типов соединений имеют большое практическое значение. Мне хотелось бы специально отметить интерес и большую значимость исследований, посвященных синтезу новых специальных лигандов типа 1,8-бис-салициденамино-3,6-дитиоктана, впервые синтезированных австралийскими химиками Дуайером и Лайонсом⁶² (координированная емкость этих лигандов равна шести), ряда новых комплексонов, приготовленных как Шварценбахом и его учениками, так и чехословацкими химиками.

В частности, целесообразно упомянуть о работе Маера, Дворжаковой и Стругара⁶³, получивших рацемические и мезоформы, отвечающие 2,3-диаминобутантетрауксусной кислоте, а также стильбендиамиотетрауксусной кислоте.

Дальнейшее изучение и применение подобных комплексов, наряду с применением оптически-активных ионитов, может представить многосторонний теоретический и практический интерес. Можно согласиться с Сыркиным⁶⁴, что синтез новых типов комплексов может оказаться крайне важным для дальнейшего развития теории химической связи.

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Чугаев, *Ztschr. anorg. Chem.*, **46**, 144 (1905).
- Н. Гроссманн, В. Штук, *Ber.*, **39**, 3356 (1906).
- О. Ваудиц, *Chem. Ztg.* **33**, 1298 (1909).
- М. Ильинский, Ф. Кнорре, *Ber.*, **18**, 699 (1885).

5. S. Chaberek, A. Martell, *Organic Sequestering Agents*, New York, John Wiley, Sons, 1959.
6. F. Basolo, R. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, New York, John Wiley, Sons, 1958.
7. F. Heil, *Chemische Koordinationslehre*, Leipzig, 1950.
8. J. Jørgen, *Metal-Ammin Formation in aqueous solutions*, Copenhagen, 1941.
9. А. К. Бабко, Зав. лаб., **4**, 518 (1935); Труды Киевского Индустр. ин-та, 1937, стр. 283; Научн. записки Киевского Гос. ун-та, **4**, 81 (1939); Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Киев, 1955.
10. I. Ledden, *Ztschr. physik. Chem.*, **A**, **188**, 160 (1941).
11. S. Fronaeus, *Komplex system Hos Koppar*, Lund, 1948.
12. J. Sullivan, J. Hindman, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6091 (1952).
13. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, М.—Л., 1951.
14. L. Orgel, *An Introduction to Transition Metal Chemistry Ligand-Field Theory*, London, Methuen and Co., 1960.
15. К. Б. Яцимирский, Ж. неорг. хим., **3**, 2244 (1958).
16. А. Вернер, *Новые воззрения в неорг. химии*, русский перевод, Ленинград, 1936.
17. L. G. Sillen, *Quart. Rev.*, **13**, 146 (1959).
18. А. А. Гринберг, Г. А. Шагисултанова, Ж. неорг. химия, **5**, 280 (1960); вып. 8, 1895 (1960).
19. А. А. Гринберг, М. И. Гельфман, ДАН, **33**, вып. 5 (1960).
20. А. Д. Гельфман, Е. Ф. Карандашева, ДАН, **87**, 597 (1952).
21. О. Е. Звягинцев, Е. Ф. Карандашева, ДАН, **101**, 93 (1955); **108**, 477 (1956).
22. А. А. Гринберг, *Chemische Zvesti*, **13**, 201 (1959); Ж. неорг. хим., **4**, 1517 (1959).
23. D. Вапелјеа, F. Basolo, R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4055 (1957).
24. L. Grantham, P. Elleman, D. Martin, Там же, **77**, 2965 (1955).
25. P. Elleman, J. Reishus, D. Martin, Там же, **80**, 536 (1958).
26. H. Taube, *Progress in Inorg. Chem. and Radiochem.*, **I**, I (1959), New York.
27. B. Jezowska-Tschebiatovska, *XVI Congres International de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957.
28. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденштень, Ж. прикл. хим., **22**, 1059 (1949).
29. А. А. Гринберг, Е. Н. Инькова, Ж. неорг. хим., **3**, 1315 (1958).
30. А. А. Гринберг, Ю. Н. Кукушкин, ДАН, **132**, 1071 (1960).
31. R. Rich, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2608 (1954).
32. R. Dreyer, *Inaugural Dissertation*, Berlin, 1958.
33. А. А. Гринберг, Л. Е. Никольская, Ж. прикл. хим., **22**, 542 (1949); **24**, 893 (1951).
34. А. А. Гринберг, *Chemische Zvesti*, **13**, 201 (1959).
35. H. Bown, S. Fallab, H. Egli, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 1486 (1956).
36. И. И. Черняев, Изв. Ин-та по изуч. платины, **4**, 243 (1926).
37. И. И. Черняев, Там же, **5**, 156 (1927).
38. А. А. Гринберг, Д. И. Рябчиков, *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, **3**, 55 (1935).
39. А. А. Гринберг, Там же, **3**, 573 (1935).
40. K. A. Jensen, *Ztschr. anorg. Chem.*, **242**, 87 (1939).
41. J. Jørgen, S. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, **6**, 1265 (1952).
42. F. Woldbye, цит. по⁶.
43. В. Г. Тронев, В. Н. Чулков, ДАН, **63**, 545 (1948).
44. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, ДАН, **95**, 1205 (1954).
45. Г. Б. Бокий, Г. А. Кукина, *Кристаллография*, **2**, 400 (1957).
46. J. Chatt, J. Duncanson, L. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4456.
47. H. Cardwell, *Chem. and Ind.*, **1955**, 422.
48. L. Orgel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 137 (1956).
49. А. А. Гринберг, Изв. АН СССР ОХН, **1943**, 350.
50. И. И. Черняев, А. Ганцев, Ж. неорг. химии, **2**, 765 (1957).
51. А. В. Аблов, Н. И. Лобанов, Там же, **2**, 2570 (1957).
52. Н. М. Самусь, Диоксимины трехвалентного кобальта, Диссертация. Кипенев, 1959.
53. И. И. Черняев, О. Н. Адрианова, Изв. Сект. по изуч. платины, **23**, 9 (1949); **24**, 79 (1949); Ж. неорг. хим., **2**, 204 (1953).
54. И. И. Черняев, Г. С. Муравейская, Изв. Сект. по изуч. платины, **25**, 35 (1950).
55. И. И. Черняев, Усп. химии, **26**, 1230 (1957).
56. Е. Согеу, J. Bailag, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2620 (1959).
57. А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, В. Н. Лаврентьев, ЖФХ, **10**, 661 (1937).
58. А. А. Гринберг, Б. З. Орлова, Ж. прикл. хим., **21**, 1083 (1948); **22**, 441 (1949).
59. Я. Д. Фридман, Ж. неорг. хим., **3**, 1865 (1958).
60. Я. Д. Фридман, Д. С. Сарбаев, Там же, **4**, 1849 (1959).
61. J. Chatt, L. Duncanson, B. Shaw, *Proceed. of Chem. Soc. Lond.*, **1957**, 343.
62. F. Dwyer, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1545 (1950); **74**, 4188 (1952).
63. И. Маер, Э. Дворжаков, М. Стругар, Резюме Докладов на 3-ем общегосударств. Совещании по неорг. химии, Братислава, 1959.
64. Я. К. Сыркин, Усп. химии, **28**, 904 (1959).