

УДК 541.491

КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО ПЯТЬ
В КОМПЛЕКСАХ *3d*-МЕТАЛЛОВ **Л. Сакони*

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2129
II. Геометрия	2129
III. Электронные структуры пентакоординационных комплексов	2132
IV. Пентакоординационные высокоспиновые комплексы	2132
V. Низкоспиновые пентакоординационные комплексы	2143
VI. Термодинамика пентакоординационных комплексов	2150

I. ВВЕДЕНИЕ

В течение последних лет описано значительное количество пентакоординационных комплексов переходных металлов первого ряда¹, так что этот тип координации теперь уже не представляет исключения. Мы обсудим свойства этих комплексов, обратив особое внимание на термодинамические, магнитные и спектроскопические данные. Пентакоординационные комплексы *3d*-металлов со степенями окисления, равными нулю или же отрицательными, а также давно описанные соединения здесь рассматриваться не будут.

II. ГЕОМЕТРИЯ

Все встречающиеся пентакоординационные структуры можно подразделить на две наиболее симметричные конфигурации: тетрагонально-пирамидальную (симметрия C_{4v}) и тригонально-бипирамидальную (симметрия D_{3h}). Однако на практике эти идеализированные структуры осуществляются редко (рис. 1); они могут переходить одна в другую в результате простых искажений углов, например увеличения угла B_1-M-B_2 до достижения копланарности A_1, B_1, B_2 и A_2 , и наоборот. Атом металла не обязательно должен лежать в базальной плоскости тетрагональной пирамиды и, если он выходит из этой плоскости, связи A_1-M-A_2 также принимают участие во взаимном превращении.

Основными факторами, определяющими конфигурацию, являются: электростатическое отталкивание между лигандами, характер связей металл — лиганд, величина энергии стабилизации в кристаллическом поле, форма молекул лигандов и эффекты упаковки кристаллов.

Рассмотрение влияния первого фактора, т. е. отталкивания лигандов, показало, что более устойчивой правильной структурой является тригональная бипирамида² (рис. 2). Однако структура искаженной тетрагональной пирамиды может быть лишь ненамного менее устойчивой, если, например, апикальный угол несколько превышает 100° (апикальным углом называется угол между апикальной связью и четырьмя экваториальными связями).

* Pure and Appl. Chem., 17, № 1, 95 (1968); перев. с англ. Э. А. Гилинской.

Проведенный Гиллесли анализ роли отталкивания электронных пар валентной оболочки привел к тем же выводам³. Согласно полученным им результатам, тетрагональная пирамида, искаженная описанным выше образом, всего на 8% менее устойчива, чем тригональная бипирамида. В ковалентных комплексах, где, очевидно, взаимодействие между связывающими электронными парами более существенно, чем взаимодействие между связывающими и несвязывающими парами, предпочтительной является тригонально-бипирамидальная конфигурация³. С другой стороны, в существенно ионных соединениях, где преобладает взаимодействие между связывающими электронными парами и *d*-оболочкой, следует ожидать осуществления тет-

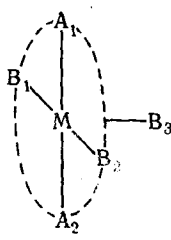
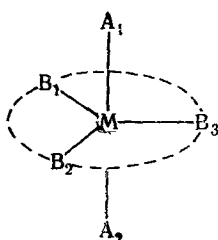


Рис. 1

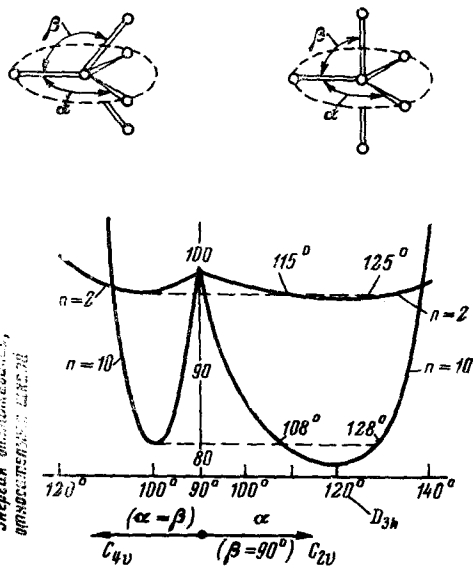


Рис. 2

Рис. 1. Взаимное превращение тригональной бипирамиды и тетрагональной пирамиды

Рис. 2. Энергия отталкивания типа $F \propto R^{-n}$. Кулоновское отталкивание, $n=2$; борновское отталкивание, $n=10$. Пять лигандов расположены в соответствии с симметрией C_{4v} (слева) и C_{2v} (справа). Для тригональной бипирамиды $\alpha=120^\circ$ и $\beta=90^\circ$ ⁴

рагонально-пирамидальной структуры³. Однако, как мы увидим из дальнейшего изложения, геометрия комплекса зачастую определяется и другими факторами, как, например, геометрией лигандов и силами решетки, так что вряд ли имеет смысл говорить о прямой корреляции между типом связи и стереохимией.

В табл. 1 приведены значения энергии стабилизации в кристаллическом поле для пентакоординационных комплексов $3d$ -металлов⁴. Из этих данных видно, что в тех случаях, когда апикальный угол равен 90° , тетрагональ-

ТАБЛИЦА 1

Энергия стабилизации в кристаллическом поле для пентакоординационных комплексов $3d$ -металлов⁴

d^n	S	Тетрагональная пирамида		Тригональная бипирамида	d^n	S	Тетрагональная пирамида		Тригональная бипирамида
		$\beta=90^\circ$	$\beta=105^\circ$				$\beta=90^\circ$	$\beta=105^\circ$	
Низкоспиновые					Высокоспиновые				
d^5	$\frac{3}{2}$	0,894	0,628	0,624	d^1, d^6		0,298	0,184	0,168
d^6	1	1,192	0,812	0,792	d^2, d^7		0,596	0,368	0,337
d^7	$\frac{1}{2}$	1,131	0,920	0,852	d^3, d^8		0,635	0,476	0,397
d^8	0	1,192	0,888	0,912	d^4, d^9		0,596	0,444	0,456

но-пирамидальная конфигурация всегда более стабилизирована кристаллическим полем, чем тригональнوبيрамидальная, однако при угле $100\text{--}105^\circ$ энергетическое различие между этими конфигурациями очень мало и бипирамидальная структура может быть даже более устойчивой, как, например, для конфигураций d^4 , d^9 и низкоспиновой d^8 . Если лиганд полидентатен, то пространственные ограничения, налагаемые его геометрией, могут в конечном счете определять стереохимию комплекса.

Структурные данные для пентакоординационных комплексов 3d-элементов в настоящее время довольно многочисленны. Как видно из данных табл. 2, в тетрагонально-пирамидальных структурах апикальный угол обычно лежит между 100 и 106° .

Единственным известным комплексом, в котором осуществляется конфигурация правильной тригональной бипирамиды, является $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]^{II}$ (рис. 3). В комплексах $[\text{MBr}(\text{Me}_6\text{tren})] \cdot \text{Br}^{12, 13}$, где М — металлы от Мп до Zn, а Me_6tren — *трис*-(2-диметиламиноэтил)-амин, сохраняется ось симметрии третьего порядка, а угол β , равный $\sim 82^\circ$, изменяется от 81 до 84° ¹⁴. Симметрия C_3 также сохраняется в кластерных соединениях $\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{OPPh}_3)_4$ ¹⁵ (рис. 3) и $\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{Py})_4$ ¹⁶. Все другие известные структуры менее симметричны. Существует довольно большая группа соединений, симметрия которых отличается от правильной D_{3h} только за счет искажения углов между экваториальными связями. Так, например, в $\text{TiBr}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$ ¹⁷ углы Br—Ti—Br равны $121,25$; $121,25$ и $117,5^\circ$, а в $[\text{Co}(\text{NCMe})_5]\text{ClO}_4$ ¹⁸ экваториальные углы составляют $115,9$; $15,9$ и $128,3^\circ$ (рис. 4).

В случае более искаженных структур выбор между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой становится делом почти что личного вкуса, так как они очень далеки от предельных правильных конфигураций.

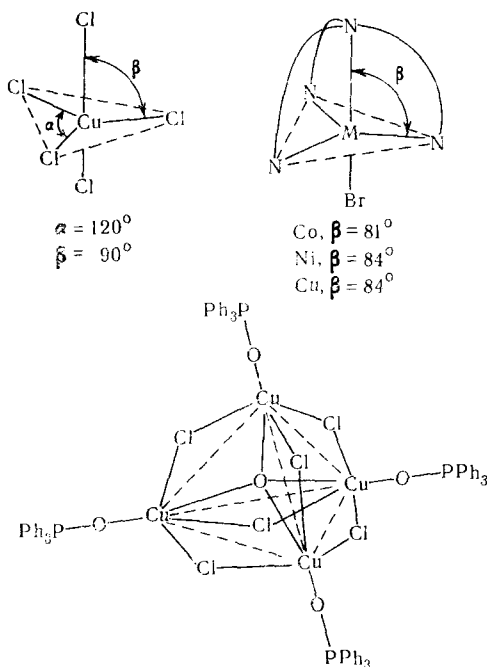
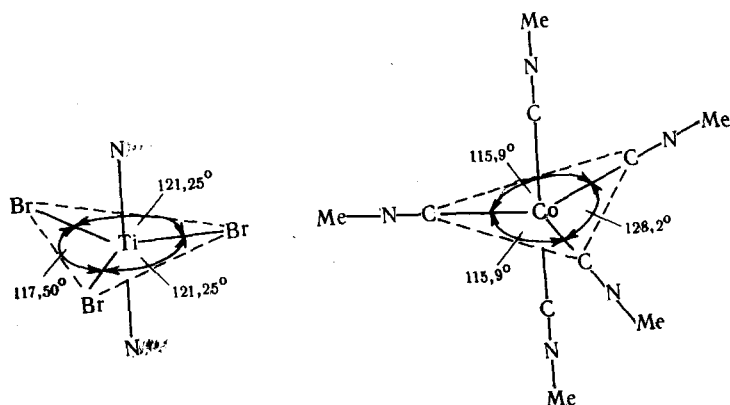


Рис. 3. Структурные данные для $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]^{II}$, $[\text{MBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}^{14}$ и $\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{OPPh}_3)_4$ ¹⁵.

ТАБЛИЦА 2

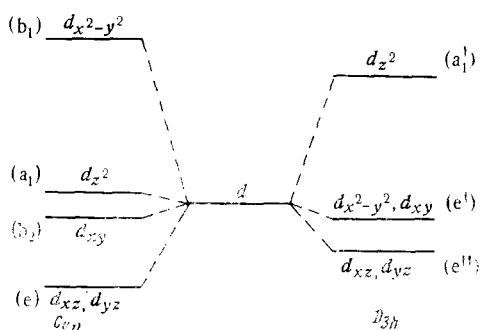
Апикальные углы для некоторых комплексов со структурой тетрагональной пирамиды

Комплекс	Угол β , град	Ссылки на литературу
$[\text{Co}(\text{ClO}_4)(\text{OAsMePh}_2)_4]\text{ClO}_4$	100	5
$[\text{Cr}(\text{En})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$	100	6
α -Хлорогеминжелезо (III)	102	7
Метоксимезопорфирин железа (III)	103	8
$\text{Co}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{NO})$	103	9
$\text{VO}(\text{Acac})_2$	106	10

Рис. 4. Структурные данные для $\text{TiBr}_3(\text{NMe}_3)_2$ ¹⁷ и $[\text{Co}(\text{ONMe})_5]\text{ClO}_4$ ¹⁸

III. ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРЫ ПЕНТАКООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

В соответствии с электронной конфигурацией пентакоординационные комплексы подразделяются на две категории: высокоспиновые и низкоспиновые; оба типа соединений образуются только конфигурациями

Рис. 5. Энергия 3d-орбиталей в полях с симметрией C_{4v} и D_{3h}

d^5 , d^6 , d^7 и d^8 . Причину этого можно понять, рассмотрев схему расщепления уровней в полях с симметрией C_{4v} и D_{3h} (рис. 5). Наивысшими орбиталями, которые значительно различаются по энергии от других, являются соответственно $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} -орбитали. Если разность энергий между наивысшей и ближайшей к ней орбиталями превышает энергию спаривания спинов, то общее спиновое квантовое число S составляет $3/2$, 1, $1/2$ и 0 соответственно для конфигураций от d^5 до d^8 . Лиганды, содержащие донорные атомы

P, As и C, обычно образуют низкоспиновые комплексы, лиганды с донорными атомами O и N — высокоспиновые комплексы, а лиганды с донорными атомами S, Se, Cl, Br и I могут образовывать комплексы обоих типов.

IV. ПЕНТАКООРДИНАЦИОННЫЕ ВЫСОКОСПИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Для удобства мы рассмотрим внутрикомплексные соединения позднее. Этот раздел мы посвятим соединениям, представляющим собой аддукты солей металлов с нейтральными лигандами и галогенид-ионами; обычные степени окисления металла составляют +2 и +3.

1. Аддукты с монодентатными лигандами

Соединения рассматриваемого типа приведены в табл. 3. Ряд бис-аддуктов трибромидов титана, ванадия и хрома с триметиламином и тиоэфирами получили Фаулес с сотр., осуществлявшие синтез в строго

ТАБЛИЦА 3

Пентакоординационные аддукты галогенидов
Ti, V и Cr

Ti	$\text{TiX}_3(\text{NMe}_3)_2$ 19, 20	$\text{TiX}_4(\text{NMe}_3)$ 19, 21	$\text{TiX}_4(\text{SR}_2)$ 26
V	$\text{VX}_3(\text{NPr}_3)_2$ 22	$\text{VX}_3(\text{SR}_2)_2$ 20, 23—25	$\text{VX}_3(\text{PR}_3)_2$ 22
	$\text{VX}_3(\text{OPR}_3)_2$ 22	$\text{VX}_4(\text{NHMe}_2)$ 27	$\text{VX}_4(\text{NMe}_3)$ 27
	$\text{VOCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ 28	$\text{M}_2^1\text{VOCl}_4$	
		(M = PyH ⁺) 29	
Cr	$\text{CrX}_3(\text{NMe}_3)_2$ 30	QuinH ⁺ , изо-(QuinH ⁺)	

безводных условиях. Аддукт $\text{TiBr}_3(\text{NMe}_3)_2$ ¹⁷ имеет структуру искаженной тригональной бипирамиды с точечной группой симметрии C_{2v} ; аналогичные соединения ванадия и хрома изоморфны. Комплекс $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$ является единственным надежно установленным соединением трехвалентного хрома с неоктаэдрической координацией. Возможно, что сульфидные аддукты ванадия в твердом состоянии имеют димерную октаэдрическую структуру²⁰.

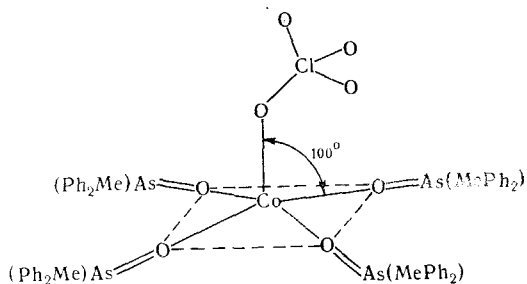
Известны также аддукты тригалогенидов титана и ванадия с триалкилфосфинами и триалкилфосфиноксидами. Тетрагалогениды титана и ванадия образуют мономерные в бензоле моноаддукты с ди- и триметиламином. Описаны также пентакоординационные комплексы VO^{2+} , такие, как $\text{VOCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$, $\text{M}_2^1[\text{VOCl}_4]$, где M = пиридиний, хинолиний и изохинолиний.

Высокооспиновые соединения типа $[\text{MX}_5]^n-$, в которых центральный ион металла координирован пятью галогенид-ионами, очень редки. В качестве единственно надежных примеров можно указать $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{CuCl}_5]^{11}$, в котором ион $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ имеет симметрию D_{3h} , и $(\text{NH}_2\text{Me}_2)[\text{CuCl}_3]^{31}$, состоящий из димерных молекул Cu_2Cl_6 (среднее расстояние Cu—Cl равно 2,3 Å), связанных в бесконечные цепи мостиковыми атомами хлора на расстоянии 2,73 Å. Другими, вероятно, пентакоординационными комплексами являются пентахлоро- и пентафтороманганат-ионы в соединениях $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{MnCl}_5]^{32}$ и $(\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})_2[\text{MnF}_5]^{33}$, магнитные моменты которых соответствуют четырем неспаренным электронам.

Получен ряд соединений типа $[\text{Co}(\text{OAsMePh}_2)_4](\text{ClO}_4)_2$, образованных перхлоратами двухвалентных металлов и арсиноксидом и содержащих пять донорных атомов кислорода (рис. 6). Производные двухвалентных 3d-металлов имеют тетрагонально-пирамидальную структуру с атомом кислорода перхлоратной группы в вершине⁵. Соединения высокооспиновые; магнитный момент комплекса кобальта, равный 5,5 μ_B , необычно велик.

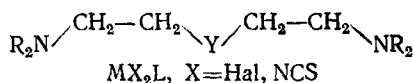
Получен ряд соединений типа $[\text{Co}(\text{OAsMePh}_2)_4](\text{ClO}_4)_2$, образованных перхлоратами двухвалентных металлов и арсиноксидом и содержащих пять донорных атомов кислорода (рис. 6). Производные двухвалентных 3d-металлов имеют тетрагонально-пирамидальную структуру с атомом кислорода перхлоратной группы в вершине⁵. Соединения высокооспиновые; магнитный момент комплекса кобальта, равный 5,5 μ_B , необычно велик.

Спектры этих тетрагонально-пирамидальных соединений Co^{II} и Ni^{II} приведены на рис. 7 и 8³⁵ вместе с уровнями энергии, рассчитанными для кристаллического поля с симметрией C_{4v} . Спектр комплекса ко-

Рис. 6. Структурные данные для иона $[\text{Co}(\text{ClO}_4)(\text{OAsMePh}_2)_4]^{+5}$

первом случае искажение больше вследствие пространственных затруднений, обусловленных наличием центральной N-метильной группы.

Шиффовы основания с общей формулой, показанной на рис. 11, образованы из N,N-дизамещенных этилендиаминов и орто-замещенных



	Ссылки на литературу
Y=NMe; R=Me; M=Mn до Zn	38
Y=O; R=Me; M=Fe до Cu	4
Y=S; R=Me; M=Co, Ni	4
Y=NH; R=Et; M=Co, Ni	37

Рис. 9. Некоторые тридентатные лиганды.

бензальдегидов. В зависимости от природы донорного атома Y комбинация донорных атомов может быть NNN, ONN или SNN. В том случае, когда R=Et, лиганды способны образовывать пентакоординационные

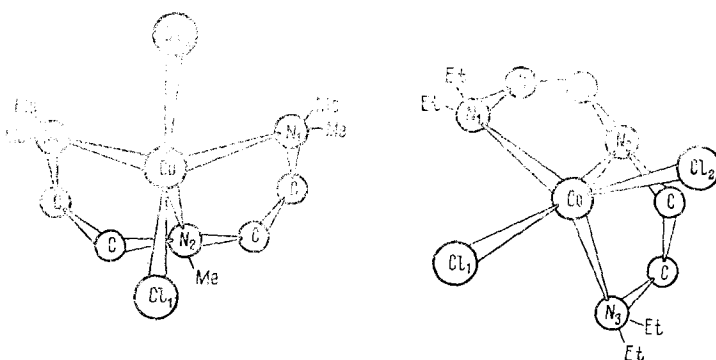


Рис. 10. Структуры соединения $\text{CoCl}_2(\text{Me}_5\text{dien})^{38}$ и $\text{CoCl}_2(\text{Et}_4\text{dien})^{39}$.

аддукты. Однако аддукты галогенидов никеля образуют в недиссоциирующих растворителях смесь пентакоординационных и тетраэдрических форм. Соли двухвалентного кобальта, с другой стороны, дают пентакоординационные аддукты только в тех случаях, когда Y=NH⁴⁰; с лигандами, содержащими в качестве третьего донорного атома O⁴¹ или S⁴², этот металл образует тетраэдрические комплексы.

Некоторые производные пиридина, например изображенные на рис. 12, содержат три атома азота, являющихся потенциальными донорами. Комплексы, образуемые этими лигандами, отличаются от комплексов Dien-производных тем, что в растворе они сохраняют пентакоординационную конфигурацию. Это может быть обусловлено наличием дативных π-связей с пиридиновыми атомами азота и образованием более устойчивого пятичленного хелатного цикла. На рис. 12 перечислены металлы, образующие пентакоординационные комплексы с этими лигандами.

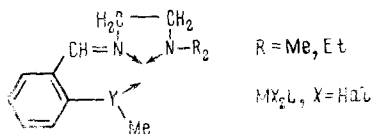


Рис. 11. Некоторые тридентатные шиффовы основания

Комплексы Mn, Co и Zn с Paphy изоморфны³⁵. Комплекс $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Paphy}$ имеет структуру промежуточного типа⁴⁵ (рис. 13). $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Tripy}$ обладает искаженной тригонально-бипирамидальной структурой^{46, 47} и

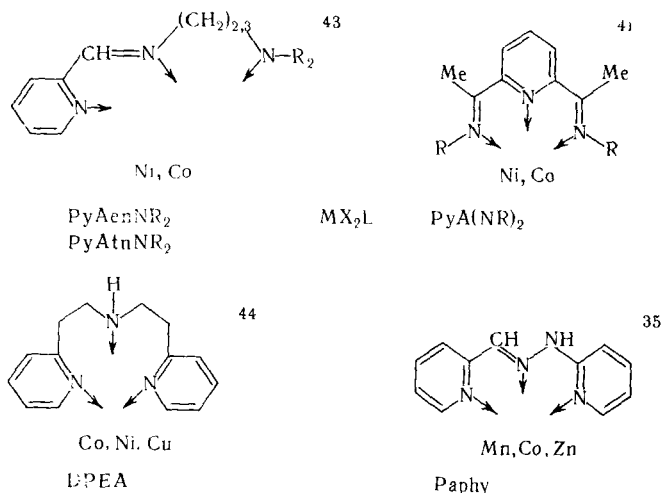


Рис. 12. Пентакоординатные комплексы с N,N,N-триден-
татными лигандами

соответствующие комплексы кобальта, никеля и меди изоструктурны с ним³⁵ (рис. 13). Соединения $[\text{CuX}(\text{Dipy})_2]\text{X}$ и $[\text{CuX}(\text{Phen})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{галоген}$) хорошо известны^{48, 49}; рентгеноструктурное исследование $[\text{CuI}(\text{Dipy})_2]\text{I}$

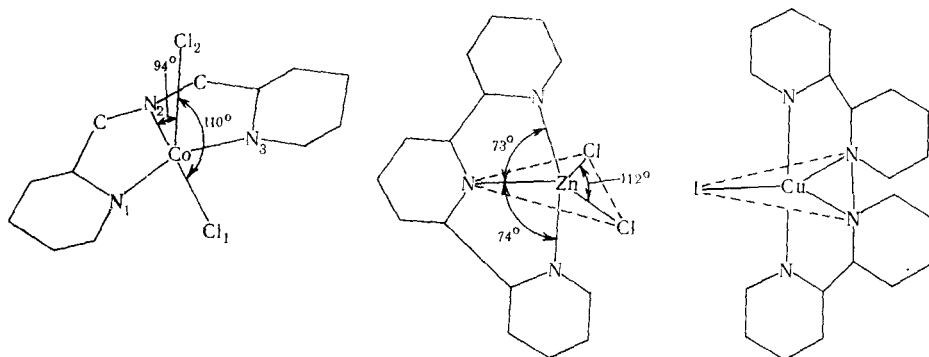


Рис. 13. Структуры соединений $\text{CoCl}_2(\text{Paphy})$ ⁴⁵, $\text{ZnCl}_2(\text{Tripy})$ ^{46, 47} и $[\text{CuI}(\text{Dipy})_2]\text{I}$ ⁵⁰

показало, что расстояния Cu—N и Cu—I равны соответственно 2,02 и 2,71 Å⁵⁰ (рис. 13); тригональная бипирамида существенно искажена.

3. Аддукты с тетраденатными лигандами

Эти соединения можно рассматривать как аддукты простых солей только по их эмпирическим формулам, так как структурная формула имеет вид $[\text{MLX}]\text{X}$. Структурное исследование комплекса двухвалентной меди с *трис*-(2-аминоэтил)-амином (*Tren*)— $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{NCS}$ ·

•NCS или $[\text{Cu}(\text{Tren})\text{NCS}]\text{NCS}$ показало структуру тригональной бипирамиды⁵¹ (рис. 14).

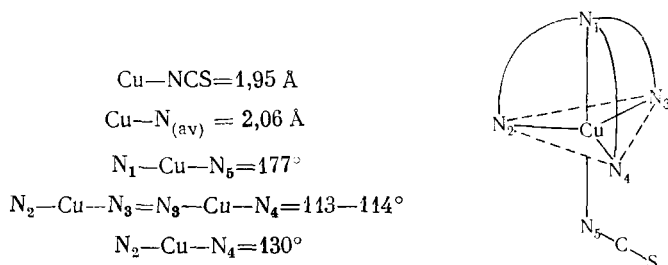


Рис. 14. Структура $[\text{Cu}(\text{NCS})\text{Tren}] \cdot (\text{SCN})$ ⁵¹

Углы и длины связей в экваториальной плоскости неожиданно оказались неравными, что указывает на некоторое искажение. $\text{Co}(\text{NCS})_2$ и CoI_2 также образуют с Tren пентакоординационные аддукты⁵². С двухвалентным никелем, однако, Tren дает октаэдрические аддукты⁵³, конфигурация которых сохраняется и в растворе^{54, 55}; подобное положение, возможно, осуществляется и в комплексах двухвалентных марганца и железа⁵⁶.

Гексаметильное производное Tren (Me_6tren) образует с галогенидами двухвалентных 3d-металлов только пентакоординационные соединения^{12, 13}. В каждой группе галогенидных комплексов наблюдается изоморфизм. Структура $[\text{CoBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}$ приведена на рис. 15; конфигурация тригонально-бипирамидальная с симметрией C_{3v} ¹⁴. Атом металла расположен на 0,32 Å ниже экваториальной плоскости, так что апикальный угол составляет 81° . В некоординирующих растворителях соединения этой группы обладают электропроводностью, соответствующей 1:1-электролитам, что указывает

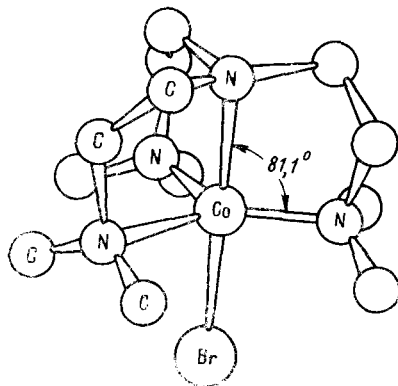


Рис. 15. Структура $[\text{CoBr}(\text{Me}_6\text{tren})] \cdot \text{Br}$ ¹⁴

на сохранение пентакоординационной структуры^{12, 13}. По всей вероятности, пространственные затруднения, оказываемые лежащими в экваториальной плоскости метильными группами, препятствуют приближению шестого лиганда, что может иметь место в случае незамещенного Tren.

Трис-(2-метилтиоэтил)-амин $(\text{MeSCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (донорные атомы NSSS) образует с CuBr_2 комплекс, являющийся 1:1-электролитом в органических растворителях. Это соединение, вероятно, имеет структуру тригональной бипирамиды.

Применив методы теории кристаллического поля, Чиамполини рассчитал расщепление термов с максимальной мультиплетностью в полях с симметрией D_{3h} и C_{3v} ^{4, 13, 57, 58} для конфигураций d^4 , d^6 , d^7 , d^8 и d^9 ⁵⁷. В спектрах комплексов $[\text{MX}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{X}$, где $\text{M} = \text{Cr}^{\text{II}}$, Fe^{II} , Cu^{I} , имеющих истинную симметрию C_{3v} , установлено наличие двух полос, которые могут быть отнесены к $d-d$ -переходам. Эти полосы отнесены к двум переходам между тремя уровнями ($A_1 + 2E$), образованными из наиболее низкого D-терма⁵⁸. Спектры и схема уровней энергии приведены на рис. 16 и 17.

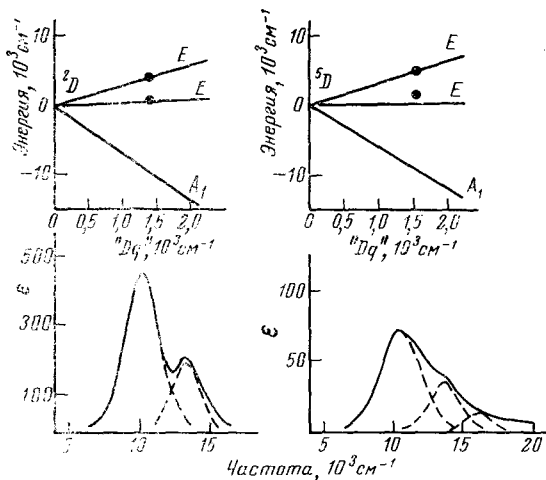


Рис. 16

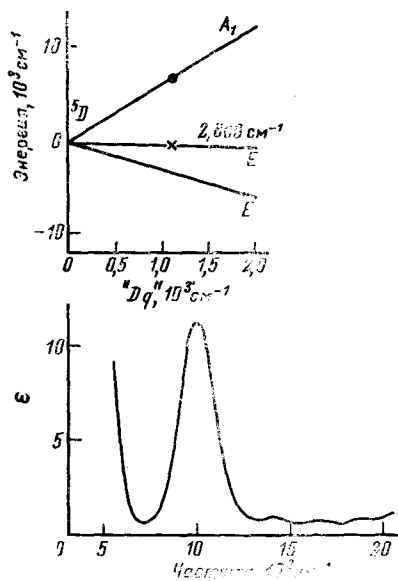


Рис. 17

Рис. 16. Схема уровней энергии для Cu^{2+} и Cr^{2+} в тригонально-бипирамидальном поле¹². Кружки обозначают частоты максимумов полос спектра $[\text{CuBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}^{12}$ и $[\text{CrBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}^{13}$

Рис. 17. Схема уровней энергии для Fe^{2+} в тригонально-бипирамидальном поле¹³. Кружки обозначают частоты максимумов полос спектра $[\text{FeBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}$

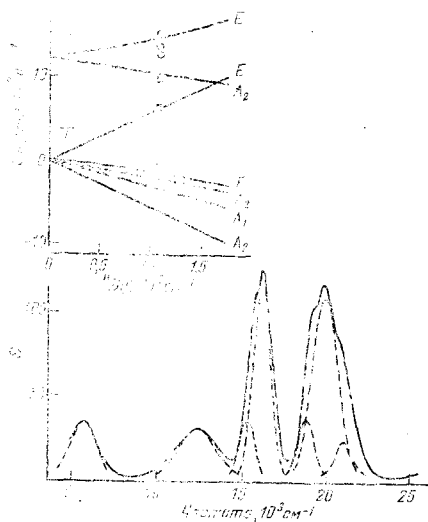


Рис. 18

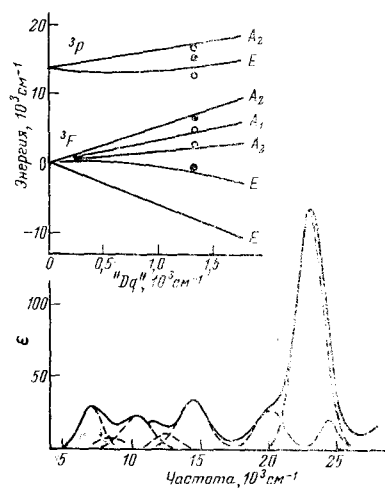


Рис. 19

Рис. 18. Схема уровней энергии для Co^{2+} в тригонально-бипирамидальном поле¹³. Кружки обозначают частоты максимумов полос в спектре $[\text{CoBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}$

Рис. 19. Схема уровней энергии для Ni^{2+} в тригонально-бипирамидальном поле¹³. Кружки обозначают частоты максимумов полос в спектре $[\text{NiBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}$

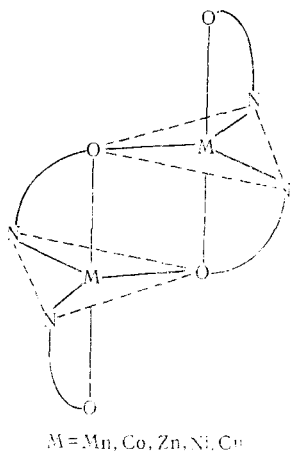
Спектры аналогичных комплексов Co^{II} и Ni^{II} (рис. 18 и 19) содержат значительно большее число полос, и схема расщепления уровней энергии кристаллическим полем показывает множество возможных переходов. Частоты полос поглощения находятся в хорошем согласии с соответствующими схемами уровней энергии.

4. Высокоспиновые внутрикомплексные соединения

Шиффовы основания, полученные из салицилового альдегида и моно-, ди- и триаминов, могут быть би-, три-, тетра- и пентадентатными и образовывать с двухвалентными 3d-металлами пентакоординационные внутрикомплексные соединения.

Бидентатный N-метилсалицилальдимин образует с цинком пентакоординационный комплекс, в котором фенольный атом кислорода служит мостиком между двумя атомами металла⁵⁹ (рис. 20). Димерную молекулу можно описать как составленную из

двух искаженных бипирамид с общим ребром, хотя связи $\text{M}-\text{O}$, соединяющие обе части димера, длиннее чем связи $\text{M}-\text{O}$ в хелатных циклах. Аналогичные комплексы марганца и кобальта изоморфны и, по всей вероятности, изоструктурны с соединением цинка.



$\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$

Рис. 20. Структура $[\text{Zn}(\text{HSal-NMe})_2]^{59}$

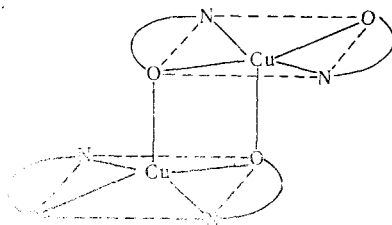


Рис. 21. Структура $[\text{Cu}(\text{HSal-NMe})_2]^{61}$

Две формы (α и β) бис-(метилсалицилальдиминато)-никеля, являющиеся плоскими и низкоспиновыми, образуют твердые растворы с комплексом цинка и приобретают его молекулярную структуру⁶⁰; при этом никель становится пентакоординированным и парамагнитным ($\mu_{\text{эфф}} = 3,1 \mu_{\text{B}}$), со спектром, характерным для высокоспиновых пентакоординационных соединений двухвалентного никеля. Комплексу меди присуща такая же структурная мимикрия⁶⁰.

Для комплекса меди кроме плоских α - и β -форм существует и γ -форма, в которой медь пентакоординирована в результате димеризации посредством мостиковых атомов кислорода⁶¹ (рис. 21).

Шиффовы основания, полученные из салицилового альдегида и 2,6-диметиланилина или 2,4,6-триброманилина, образуют с двухвалентным кобальтом комплексы, присоединяющие всего одну молекулу пиридина вследствие пространственных затруднений, обусловленных замещенной анилиновой группой^{62, 63}. Эти высокоспиновые пентакоординационные комплексы сохраняют свою конфигурацию и в растворе.

Диэтиламиноэтилсалицилальдимины $[\text{XSalen-N(R)R}']$ потенциально тридентатны, но диэтиламино-группа занимает настолько большой объем, что к центральному атому металла может целиком присоединиться

только одна молекула лиганда, тогда как другая использует только два из трех своих донорных атомов^{64, 65}. Эти два донорных атома могут быть:

а. Кислород и азот второй молекулы шиффова основания. Например, было показано, что комплекс $[5\text{-ClSalen-NEt}_2]_2\text{Ni}$ имеет структуру искаженной тетрагональной пирамиды⁶⁶ (рис. 22). Координированная ди-

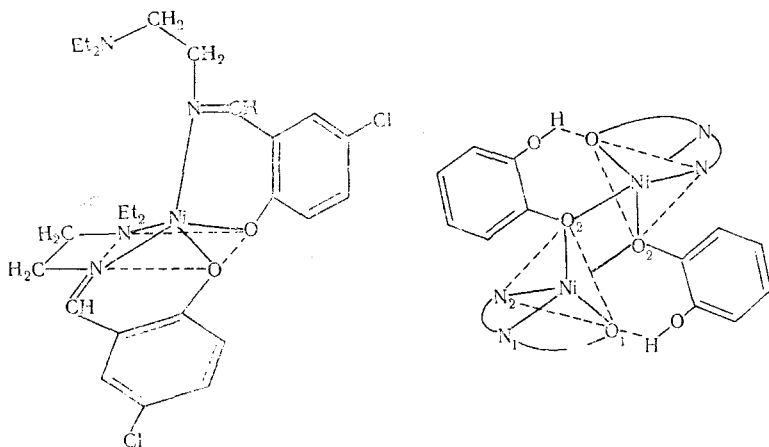


Рис. 22. Структура $\text{Ni}[5\text{ClSalen-N}(\text{Et})_2]_2$ ⁶⁶ и $[\text{Ni}(\text{HSalen-NEt}_2)(\text{Catec})_2]$ ⁶⁸

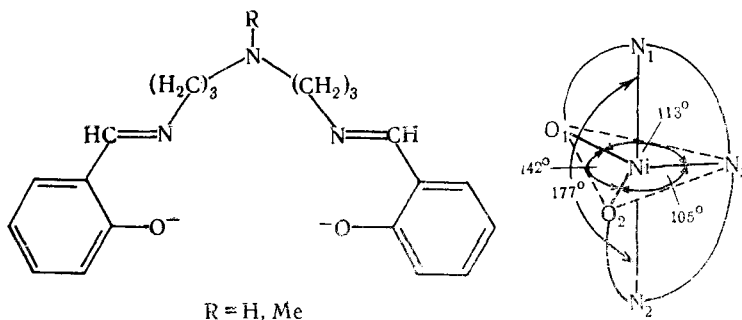


Рис. 23. Анион $(\text{Sal})_2\text{-RDPT}$ и структура $[\text{Ni}(\text{HSal-MeDPT})]^{72}$

этиламино-группа отстоит от атома никеля на 0,2 Å дальше, чем другие донорные группы, вследствие пространственных взаимодействий двух этильных групп. Другая диэтиламино-группа не координирована. Атом никеля расположен на 0,36 Å выше средней плоскости основания пирамиды, так что апикальный угол составляет 101°. Изоморфный комплекс кобальта также может быть получен⁶⁷.

б. Атомы кислорода молекул пирокатехина. Изоморфные комплексы $[\text{XSalen-NEt}_2](\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2)\text{Ni}$ и $[\text{XSalen-NEt}_2](\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2)\text{Co}$ димерны и состоят из двух искаженных бипирамид с общим ребром⁶⁸. Один атом кислорода каждой из двух молекул пирокатехина является мостиковым, а другой в гидроксильной группе образует водородную связь с атомом кислорода салицилового альдегида (рис. 22).

Тетрадентатные шиффовы основания, полученные из двух молекул салицилового альдегида и одной молекулы этилендиамина или N-метилированного этилендиамина, образуют пентакоординационные комплек-

сы с медью. Первый из них димерен за счет мостиковых атомов кислорода⁶⁹, а второй представляет собой моноаквааддукт, в котором молекула воды лежит в аксиальном положении тетрагональной пирамиды⁷⁰. Атом меди расположен на 0,2 Å выше плоскости основания, так что апикальный угол составляет 96°.

Пентадентатные лиганды, образующиеся при присоединении двух салицилальдегидо-групп к двум концам молекулы дипропилен триамина $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$ или соответствующего N-метильного производного $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$ (рис. 23), дают пентакоординационные комплексы со всеми металлами от марганца до цинка⁷¹. Все метилсали-

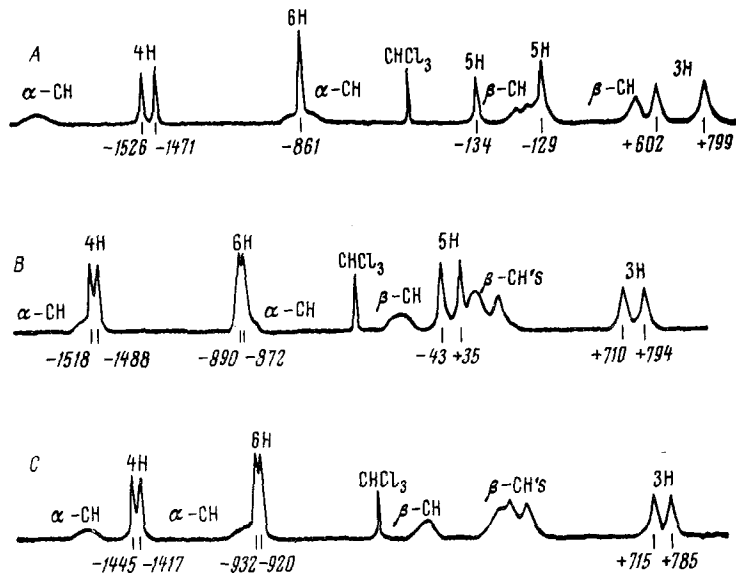


Рис. 24. Пики ПМР для протонов цикла А — $[\text{Ni}(\text{HSal-DPT})]$; В — $[\text{Ni}(\text{HSal-MeDPT})]$; С — $[\text{Ni}(5\text{-ClSal-MeDPT})]$ в CDCl_3 ⁷³.

цилальдегидные производные изоморфны. Никелевый комплекс имеет структуру искаженной тригональной бипирамиды, в которой экваториальные углы не равны 120°⁷². Угол O—Ni—O, например, составляет 142°, т. е. равен величине, найденной в ряде соединений с такой же стереохимией. Спектры ЯМР в растворе, показывающие два пика для каждого из положений кольца, находятся в согласии с существованием двух неэквивалентных ароматических фрагментов, продемонстрированным структурными данными (рис. 24)⁷³. Комплекс никеля образует октаэдрические аддукты с основаниями типа пиридина, но для комплекса кобальта это не характерно⁷¹, хотя он может функционировать в качестве переносчика кислорода.

5. Комплексы ванадила

Катион VO^{2+} образует пентакоординационные комплексы с β -дикетонами, например ацетилацетоном и его иминопроизводными, а также с шиффовыми основаниями^{74, 75, 76}. Недавно были описаны пентакоординационные комплексы VO^{2+} с шиффовыми основаниями салицилового альдегида с N²-замещенными этилендиаминами⁷⁷. Спектр соединения, полученного из шиффова основания, образованного N-фенилэтилендиамин, приведен на рис. 25.

Согласно Селбину и Морпурго^{78, 79}, три малоинтенсивные полосы между 10 000 и 20 000 см^{-1} отнесены к $d-d$ -переходам с уровня d_{xy} основного состояния на уровни (d_{xz}, d_{yz}) , $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} возбужденного состояния. В этой схеме

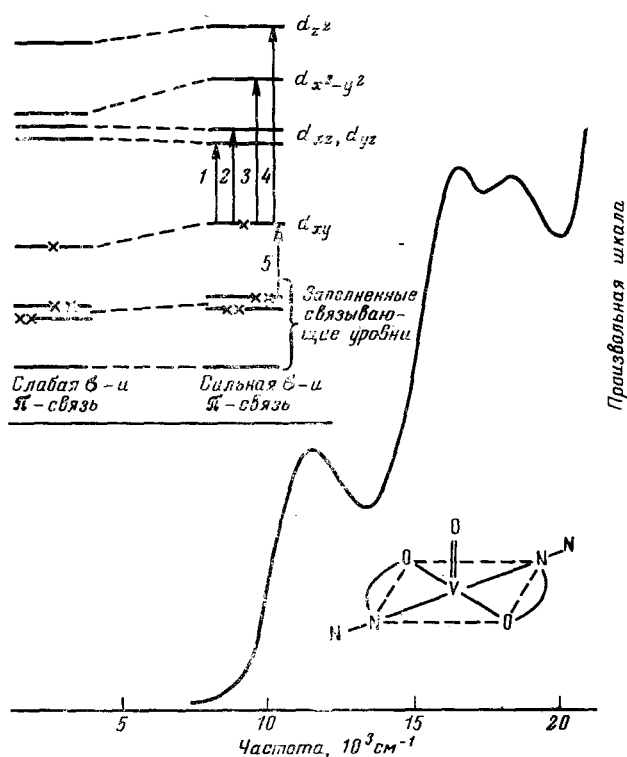


Рис. 25. Схема уровней энергии для комплексов ванадила⁷⁸
Спектр $[\text{VO}(\text{HSalen-N}(\text{H})\text{Ph})_2]^{77}$

первые три уровня объединены с четвертым уровнем в узкую группу. Полосы выше 20 000 см^{-1} обусловлены переносом заряда со связывающей, преимущественно кислородной орбитали на наполовину заполненную d_{xy} -орбиталь ванадия.

6. Комплексы с серусодержащими хелатообразующими лигандами

Все содержащие серу лиганды, которые образуют пентакоординационные комплексы, бидентатны; к ним относятся диалкилдитиокарбаматы⁸⁰, диэтилдитиофосфат (ДТП)^{81, 82}, этилксантогенат (ЕХ)⁸¹ и дитиолаты^{83, 82} (рис. 26). Пентакоординация осуществляется посредством димеризации комплексов типа ML_2 или в результате присоединения монодентатного лиганда. Магнитные моменты полученных до настоящего времени комплексов неизвестны. Хром, марганец, железо, медь и цинк образуют с диэтилдитиокарбаматом изоморфные димерные пентакоординационные комплексы⁸⁰. Дипропилдитиокарбаматный комплекс меди также имеет структуру тетрагональной пирамиды с апикальным углом, равным 100°⁸⁵.

Пентакоординационные аддукты образуют диалкилдитиокарбаматы трехвалентного железа с галогенид-ионами: $[\text{FeX}(\text{S}_2\text{CNR}_2)]^{86, 87}$ и диме-

тилдитиокарбамат двухвалентного кобальта с окисью азота: $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2\text{NO}]^{88, 89}$. Комплекс кобальта имеет тетрагонально-бипирамидальную конфигурацию (рис. 27), атом кобальта расположен на

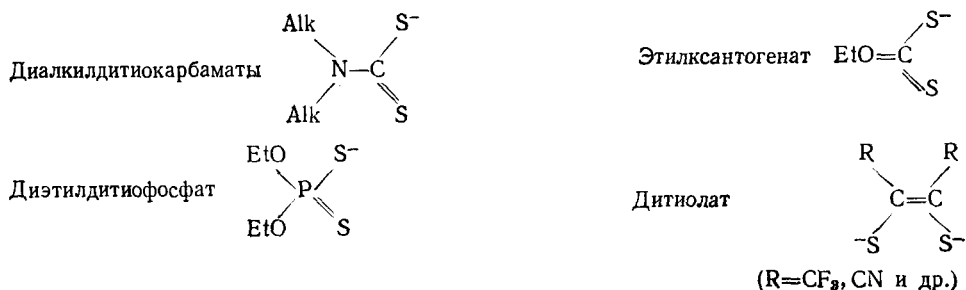


Рис. 26. Некоторые серусодержащие хелатообразующие анионы

0,54Å выше плоскости основания; группа NO образует с осью пирамиды угол в 139° и связана с кобальтом несимметричной π -связью⁹. Диэтилдитиофосфатный и этилксантогенатный комплексы двухвалентного никеля образуют пентакоординационные аддукты в растворах, присоединяя молекулу пиридина, хинолина или иного органического основания^{81, 82}.

Дитиолат двухвалентного кобальта с R=CF₃ димерен в четыреххлористом углероде и в твердом состоянии. Он имеет структуру тетрагональной пирамиды, изображенную на рис. 27. Апикальный угол равен 100°⁸⁴. В комплексе с динитрилодитиолатом (R=CN) пентакоординационное окружение атома кобальта достигается только в результате присоединения пиридина, NPh₃ или PPh₃⁸³. Эти дитиолатные комплексы являются первыми примерами диамагнитных соединений Co^{III}, хотя хорошо известно, что установить истинную степень окисления металла в дитиолатных комплексах довольно трудно. В данном случае также вполне возможна электронная конфигурация d^8 , соответствующая Co^I.

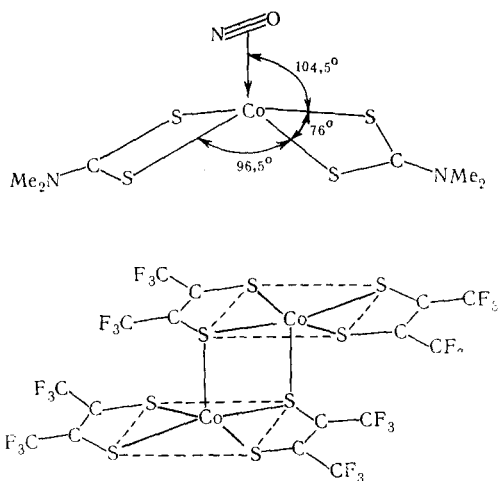


Рис. 27. Структуры $[\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$ и $\text{Co}(\text{Dithiolate})_2^{84}$

V. НИЗКОСПИНОВЫЕ ПЕНТАКООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Низкоспиновые комплексы образуются только при электронных конфигурациях центрального атома d^5 , d^6 , d^7 и d^8 . Лиганды, с которыми осуществляется низкоспиновая пентакоординационная конфигурация, обычно содержат донорные атомы с низкой электроотрицательностью, например P, As или S, способные образовывать π -связи.

1. Комплексы с монодентатными лигандами

Типы комплексов, относящихся к этой категории, сведены в табл. 4.

Молекула дифенилфосфина обладает, по-видимому, оптимальными размерами для образования пентакоординационных комплексов с гало-

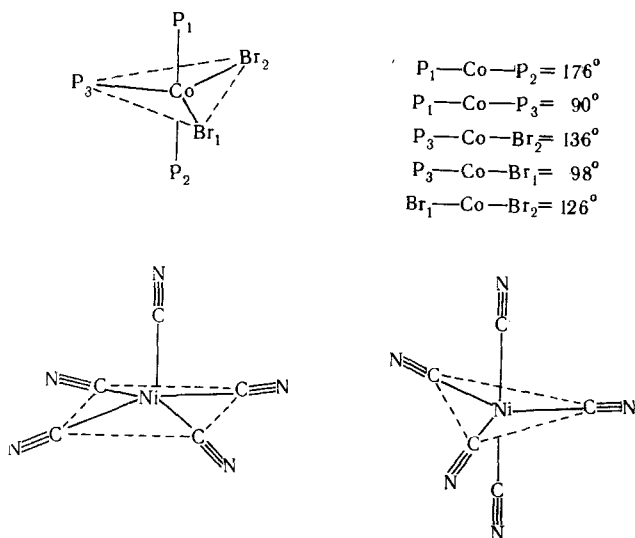


Рис. 28. Структуры $CoBr_2(PHPh_2)_3$ ⁹⁸ и $[Cr(En)_3][Ni(CN)_5]^{2+} \cdot 1,5H_2O$ ¹⁰¹

генидами никеля и кобальта. Как показали рентгеноструктурные исследования, $Co(PHPh_2)_3Br_2$ и $Ni(PHPh_2)_3I_2$ имеют структуру искаженной тригональной бипирамиды с атомами фосфора в аксиальных положениях (рис. 28)⁹⁸. Магнитные моменты таких соединений нормальны для низкоспиновой конфигурации, единственным исключением является

ТАБЛИЦА 4

Пентакоординационные комплексы Ni и Co с монодентатными лигандами

$MX_3(PR_3)_2$ ⁹⁰; X=Cl, Br; R=Alkyl и т. д.

M=Co, $\mu_{эфф}=3\mu_B$; M=Ni; $\mu_{эфф}=2\mu_B$

Неполярные, вероятно, тригонально-бипирамидальные комплексы

$M^{II}X_2(PHPh_2)_3$ ^{83, 92, 95}; X=Br, I; M=Co, Ni

$Co^I(CNCH_3)_5^{+18}$; $[Co^{II}(CNPh)_5]^{2+}$ ^{93, 94}

$Co^{II}X_2(CO)(PEt_3)_2$ ⁹⁵; $Co^{III}X_2(NO)(PEt_3)_2$ ⁹⁵;

$Co^I(CO)_3(PEt_3)_2^{+96}$; $[Co^I(CO)_3(PPh_3)X]^{97}$

$Ni(PHPh_2)_3I_2$ ^{91, 92}, обладающий моментом намного ниже ожидаемого для двух неспаренных электронов. Это объяснено близостью основного синглетного и низколежащего возбужденного триплетного состояний, в результате чего они находятся в термическом равновесии, и при обычных температурах заселенность синглетного состояния достаточно велика. Одно- и двухвалентный кобальт образуют изоцианидные комплексы $[Co(CNCH_3)_5]^{+18}$ и $[Co(CNPh)_5]^{2+}$ ^{93, 94}.

Ион $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, существование которого в растворе хорошо известно⁹⁹, недавно был выделен Реймондом и Бэсоло¹⁰⁰ в виде соединений $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] [\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{En})_3] [\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; калиевая соль была получена кристаллизацией при низких температурах. В элементарной ячейке $[\text{Cr}(\text{En})_3] [\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ содержатся два различно построенных иона $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$: один имеет конфигурацию тетрагональной пирамиды, а другой — искаженной тригональной пирамиды (рис. 28)¹⁰¹. Эта бипирамида сплюснута, так как ее аксиальные связи короче экваториальных, а углы в экваториальной плоскости составляют 141° ($109,5$ и $109,5^\circ$), подобно отмеченным ранее. В тетрагональной пирамиде средний апикальный угол равен 100° и апикальная связь длиннее экваториальных.

2. Комплексы с бидентатными лигандами

Большинство низкоспиновых пентакоординационных комплексов 3d-металлов образовано полифункциональными лигандами. Известен ряд бидентатных лигандов, дающих пентакоординационные комплексы; не-

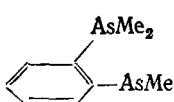
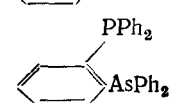
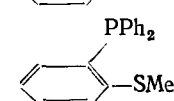
		Набор донорных атомов	Ссылки на литературу
$\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$	DPPE	PP	102, 103
	DAS	AsAs	104
	AP	PAs	105, 106
	PS	PS	105, 106

Рис. 29. Некоторые бидентатные лиганды

		Ряд донорных атомов	Ссылки на литературу
$\text{PhP} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AsMe}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AsMe}_2 \end{cases}$	DAP	PAs_2	105, 106
$\text{MeAs} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AsMe}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AsMe}_2 \end{cases}$	TAS	As_3	107
$\text{S} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2 \end{cases}$	PSP	SP_2	108
$\text{S} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AsPh}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AsPh}_2 \end{cases}$	AsSAs	SAs_2	41
$\text{PhP} \begin{cases} o\text{-C}_6\text{H}_4-\text{SMe} \\ o\text{-C}_6\text{H}_4-\text{SMe} \end{cases}$	DSP	PS_2	105, 106

Рис. 30. Некоторые тридентатные лиганды

которые из них приведены на рис. 29. Комплексы с DAS, описанные Ньюхольмом, представляют собой первые низкоспиновые пентакоординационные соединения двухвалентного никеля¹⁰⁴.

3. Комплексы с тридентатными лигандами

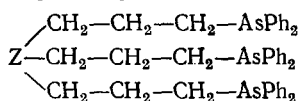
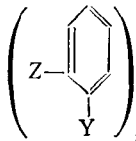
Пентакоординационные комплексы могут образовывать также и тридентатные лиганды, приведенные на рис. 30. С галогенидами никеля они дают низкоспиновые мономерные комплексы общей формулы NiLX_2 , обычно более устойчивые, чем соединения, содержащие только бидентатные или монодентатные лиганды. Как правило, эти комплексы — неэлектролиты, хотя в отдельных случаях (например $[\text{Ni}(\text{PSP})\text{I}_2]$) имеет место незначительная диссоциация с образованием плоских квадратных форм. Комплекс $[\text{Ni}(\text{TAS})\text{Br}_2]$ является одним из первых пентакоординационных соединений, структура которых была исследована рентгенографически¹⁰⁹.

4. Комплексы с тетрадентатными лигандами

Пентакоординационные комплексы с тетрадентатными лигандами наиболее устойчивы и многочисленны. Они построены по типу $[\text{MLX}]\text{Y}$, где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{NCS}$ и $\text{Y}=\text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4, \text{BPh}_4$ и т. п. Лиганды приведены в табл. 5

ТАБЛИЦА 5

Некоторые тетрадентатные лиганды

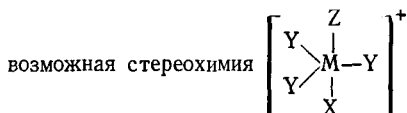

 $\text{Z}=\text{P}$ (ТАР, ряд PAs_3)¹¹⁰; As (ТТА, ряд As_4)¹¹⁶

 $\text{Z}=\text{P}$, $\text{Y}=\text{PPh}_2$ (QP, ряд P_4)^{111, 113, 115}; SMe

 (TSP, ряд PS_3)¹¹⁶; SeMe (TSeP, ряд PSe_3)¹¹⁷;

 AsPh_2 (PTAs, ряд PAs_3)

 $\text{Z}=\text{Sb}$; $\text{Y}=\text{AsPh}_2$ (SbTAs, ряд SbAs_3)¹¹⁴;

 $\text{Z}=\text{As}$; $\text{Y}=\text{AsPh}_2$ (QAs, ряд As_4)^{111, 112, 113}
 $(\text{MXL})^+$; $\text{M}=\text{Ni}^{\text{II}}$ (все лиганды);

 Co^{II} (с QP и PTAs); Fe^{II} (с QP)


Все эти лиганды образуют пентакоординационные комплексы с двухвалентным никелем, QP^{113} и PTAs^{110} — с двухвалентным кобальтом и QP^{115} — с двухвалентным железом. Комплексы интенсивно окрашены, являются 1:1-электролитами в органических средах и имеют устойчивую пентакоординационную конфигурацию. Геометрия лигандов способствует образованию структур с симметрией, близкой к тригональной. Действительно, недавнее рентгеноструктурное исследование показало правильную тригонально-бипирамидальную структуру $[\text{Ni}(\text{TAP})(\text{CN})]\text{ClO}_4^{\text{118}}$ (рис. 31). *Трис*-(*o*-метилтиофенил)-арсин (TSA, донорные атомы AsS_3) не реагирует с галогенидами никеля^{105, 106}.

Спектры $[M(QP)X]^+$, где $M = Fe, Co, Ni$, недавно исследовали Норгет, Торнли и Венанци^{119, 120}. Они построили схемы уровней энергии для кристаллического поля с симметрией D_{3h} и на основе модели кристаллического поля отнесли полосы в области $5000\text{--}26\,000\text{ см}^{-1}$ к $d-d$ -переходам. Высокие интенсивности полос ($\epsilon_{\text{макс}} 500\text{--}5000$) обусловлены, вероятно, примешиванием конфигураций с более высокой энергией.

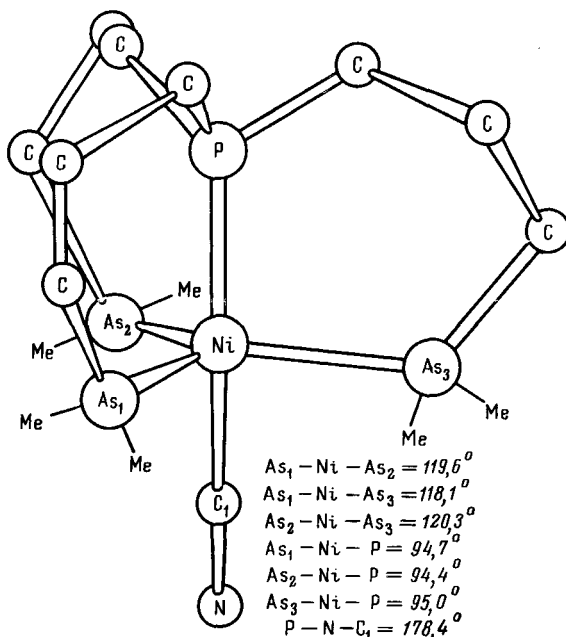


Рис. 31. Структура $[Ni(CN)(TAP)](ClO_4)^{118}$

Спектр и схема уровней энергии $[Fe(QP)NO_3]^+$ приведены на рис. 32. Отнесение полос следующее: $(e'')^4 (e')^2 \rightarrow (e'')^3 (e')^3$ при 9000 см^{-1} , $\rightarrow (e'')^4 (e')^1 (a_1^1)$ при $\sim 18\,000\text{ см}^{-1}$, $\rightarrow (e'')^3 (e')^2 (a_1^1)$ при $25\,000\text{ см}^{-1}$ (плечо).

В спектре $[Co(QP)NO_3]^+$ содержится по крайней мере четыре полосы при приблизительно $10\,000$, $15\,000$, $20\,000$ и $24\,000\text{ см}^{-1}$ (рис. 33). Модель сильного поля приводит к следующему отнесению: первая полоса обусловлена переходом $(e'')^4 (e')^3 \rightarrow (e'')^3 (e')^4$, набор полос между $15\,000$ и $20\,000\text{ см}^{-1}$ — переходом $(e'')^4 (e')^3 \rightarrow (e'')^4 (e')^2 (a_1^1)$, третий одноэлектронный переход, вероятно, соответствует плечу при $24\,000\text{ см}^{-1}$.

Спектр $[Ni(QP)Cl]^+$, приведенный на рис. 34, содержит две полосы, отнесенные к переходам $(e'')^4 (e')^4 \rightarrow (e'')^4 (e')^3 (a_1^1)$ при $17\,000\text{ см}^{-1}$ и $\rightarrow (e'')^3 (e')^4 (a_1^1)^2$. Вторая полоса, по-видимому, менее интенсивна в соответствии с правилами отбора. Сдвиг $d-d$ -переходов в сторону низких частот следует спектрохимическому ряду $P > As > S > Se > N$.

5. Комплексы с «гибридными» лигандами

Как было показано, лиганды, образующие высокоспиновые комплексы, содержат в качестве донорных атомов азот и (или) кислород, тогда как лиганды, образующие низкоспиновые комплексы, обычно содержат фосфор, мышьяк и углерод, т. е. донорные атомы с низкой электроотрицательностью, способные к образованию π -связей. Представляет интерес исследовать комплексообразующую способность лигандов, содержащих

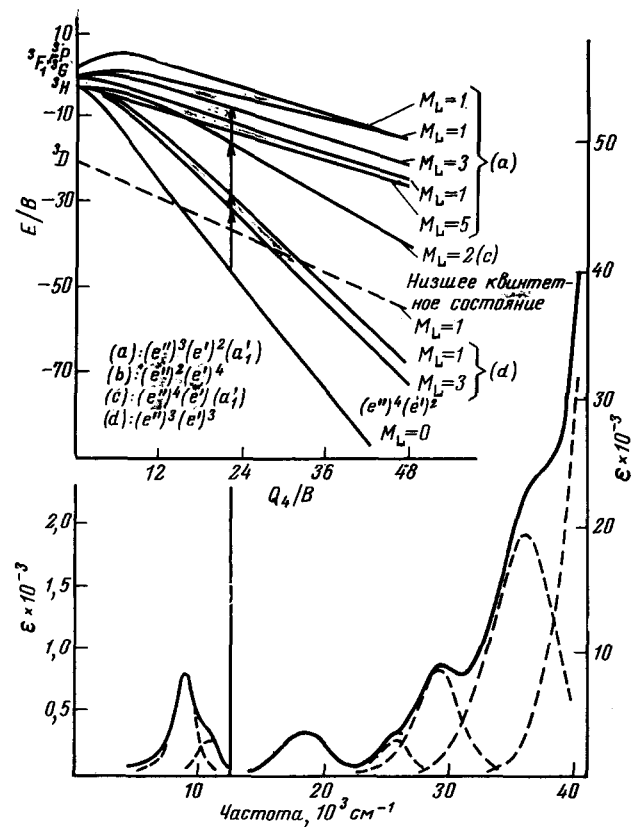


Рис. 32. Схема уровней энергии для Fe^{2+} в тригонально-бипирамидальном поле и спектр поглощения $[\text{Fe}(\text{NO}_3)\text{QP}]^+$ 119, 120

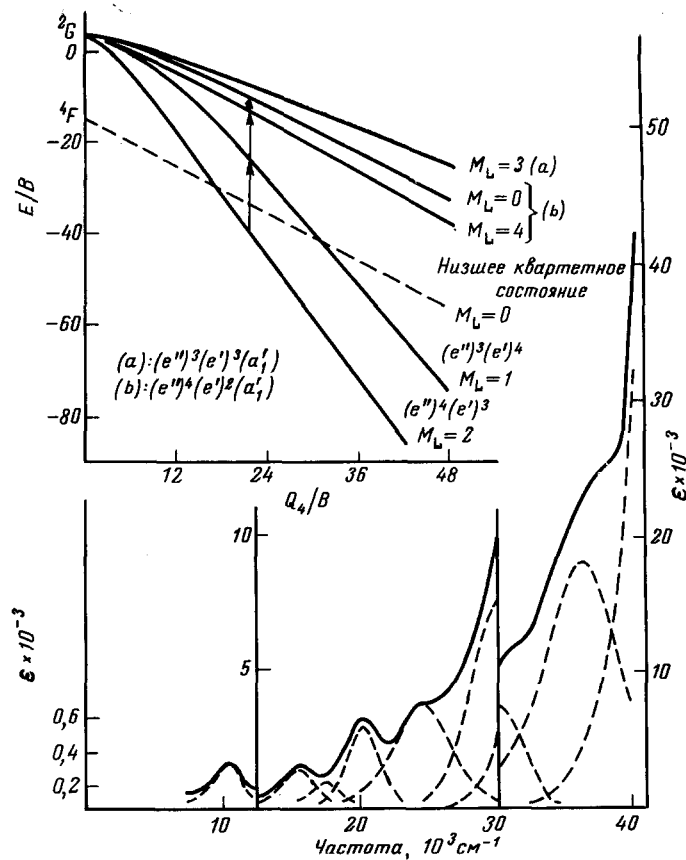


Рис. 33. Схема уровней энергии для Co^{2+} в тригонально-бипирамидальном поле и спектр поглощения $[\text{Co}(\text{NO}_3)\text{QP}]^+$ 119, 120

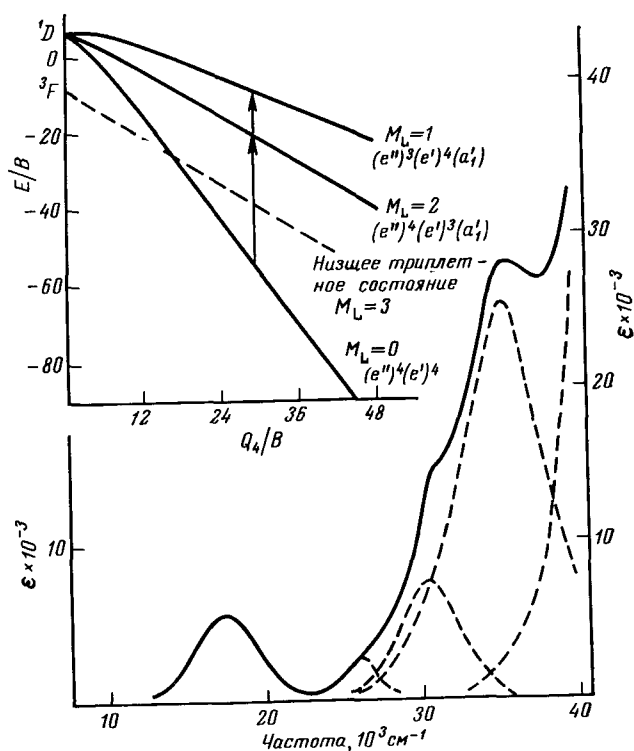


Рис. 34. Схема уровней энергии для Ni^{2+} в тригонально-бипирамидальном поле и спектр поглощения $[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{QR})]^{+119, 120}$

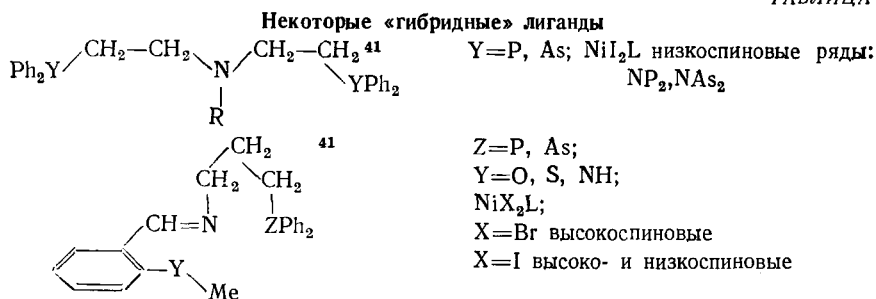
оба типа донорных атомов. Известные в настоящее время комплексы, образованные такого рода «гибридными» лигандами, приведены в табл. 6.

Лиганды первого типа содержат N, P или As с наборами донорных атомов NPP или NAsAs. Комплексы с иодидом никеля низкоспиновые и мономерные.

Лиганды второго типа представляют собой шиффовы основания, содержащие два донорных атома высокоспинового и лишь один — низкоспинового характера⁴¹. Все пентакоординационные комплексы, которые эти лиганды образуют с бромидом никеля, относятся к высокоспиновому типу⁴¹. Аналогичные соединения с иодидом никеля низкоспиновые только в тех случаях, когда донорными атомами служат NNP и SNP. Это, по-видимому, подтверждает существенное влияние электроотрицательности донорных атомов на электронную конфигурацию основного состояния атома металла.

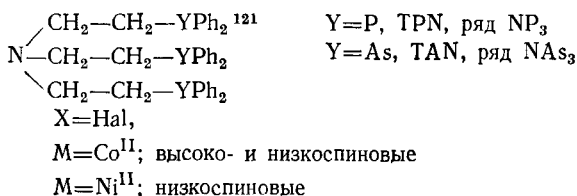
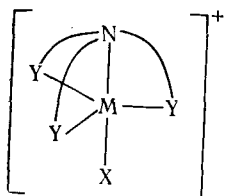
Лиганды третьего типа тетрадентатные с центральным атомом азота и тремя атомами фосфора или мышьяка в периферических положениях. С никелем эти лиганды образуют низкоспиновые комплексы, спектры которых указывают на тригонально-бипирамидальную структуру. Комплексы с бромидом кобальта — высокоспиновые⁴¹; это показывает, что изменение набора донорных атомов с P_4 на NPPP влияет на спиновую мультиплетность основного состояния только в случае кобальта. Максимумы поглощения в спектрах тригонально-бипирамидальных низкоспиновых комплексов с симметрией C_{3v} приведены в табл. 7. Замещение расположенного в вершине атома фосфора в QR на атом азота приводит к

ТАБЛИЦА 6



Набор донорных атомов:

ONP, NNP, SNP, ONAs, NNAs, SNAs



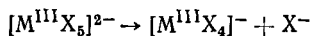
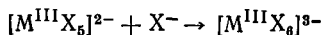
большему понижению частот, чем замещение трех экваториальных атомов фосфора, например тремя атомами серы. Это, по всей вероятности, обусловлено апикальным положением замещаемого атома (в QP), которое вызывает наибольшее возмущение основного состояния 1A_1 , отвечающего двум электронам на d_{z^2} -орбитали в симметрии C_{3v} .

ТАБЛИЦА 7

$^1A_1(D) \rightarrow ^1E(D)$ и $^1A_1(D) \rightarrow ^1E(D)$ полосы (C_{3v}) для низкоспиновых пятикоординатных комплексов Ni^{II}			
комплекс	Ряд	(cm^{-1})	ссылки на литературу
$[Ni(QP)Cl]^+$	PP_3	17500 28600	119, 120
$[Ni(TSP)Cl]^+$	PS_3	15400 20950	116
$[Ni(TSeP)Cl]^+$	PSe_3	15150 20300	117
$[Ni(TPN)Cl]^+$	NP_3	13900 19000	121
$[Ni(TPN)Br]^+$	NP_3	13600 18600	121
$[Ni(TAN)Br]^+$	NAs_3	13000 17800	121
$[Ni(QAS)Br]^+$	$AsAs_3$	15800 21800	119, 120

VI. ТЕРМОДИНАМИКА ПЕНТАКООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Объяснение сравнительной немногочисленности простых пентакоординатных комплексов предложили Ньюхольм и Тобе¹²². Для частного случая соединений двухвалентных и трехвалентных металлов они применили электростатическую модель и показали, что два процесса типа

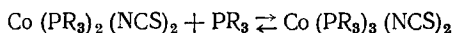


экзотермичны и что диспропорционирование сопровождается понижением энергии системы.

Стехиометрическая формула соединения не может служить указанием на пентакоординационную структуру. Так, например, $\text{CoCl}_2(\text{Dien})$ в действительности представляет собой смесь октаэдрического $\text{Co}(\text{Dien})_2$ и тетраэдрического CoCl_4^{36} . Тридентатные лиганды PNP образуют с галогенидами никеля пентакоординационные комплексы $\text{Ni}(\text{PNP})\text{X}_2$, диссоциирующие при нагревании на компоненты типа $[\text{Ni}(\text{PNP})\text{X}]_2[\text{NiX}_4]$, в которых координация всех атомов никеля плоская или тетраэдрическая⁴¹. Соединения $\text{CoX}_2(\text{Et}_4\text{Dien})$ — пентакоординационные, но их никелевые аналоги имеют плоскостную конфигурацию, соответствующую формуле $[\text{NiX}(\text{Et}_4\text{dien})\text{X}]^{37}$.

Термодинамика равновесий между пентакоординационными комплексами, с одной стороны, и тетра- или гексакоординационными соединениями, с другой, исследована для нескольких различных систем.

Диэтилтиофосфатные и этилксантогенатные комплексы двухвалентного никеля образуют пента- и гексакоординационные аддукты донорно-акцепторного типа. Образование $\text{Ni}(\text{DPT})$ Ру сопровождается изменением энтальпии $\Delta H = -7,0$ ккал/моль и энтропии $\Delta S = -17$ энтр. ед.⁸² Греддон спектrophотометрически исследовал образование аддуктов $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ и $\text{Cu}(\text{Etacac})_2$ с аминами и гетероциклическими основаниями¹²³ и установил корреляции между константами образования соединений и пространственными требованиями оснований. Турко нашел, что комплекс $\text{Co}(\text{PEt}_3)_2(\text{NCS})_2$ растворяется в полярных растворителях с образованием равновесной смеси тетраэдрических и димерных пентакоординационных соединений^{124, 125}. Он изучил также равновесия типа



и установил, что устойчивость пентакоординационных комплексов изменяется в ряду лигандов $\text{PEt}_2\text{Ph} > \text{PEt}_3 > \text{PPt}_3 > \text{PEtPh}_2 > \text{PEt}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$. Ямада показал, что тетраэдрические комплексы кобальта с пространственно затрудненными шиффовыми основаниями образуют моно-аддукты с пиридином⁶². С другой стороны, моно-аддукты с пиридином дают и пентакоординационные соединения $(\text{XSal-DPT})\text{Ni}$ и $(\text{XSal-MeDPT})\text{Ni}$ ⁷¹. Равновесия между пента- и гексакоординационной формами исследовались методами ЯМР⁷³ и оптической спектроскопии⁷¹. Значения ΔH изменялись от 5,5 до 8,8 ккал/моль, что приблизительно составляет половину значений ΔH при образовании бис-аддуктов. Комплексы кобальта могут служить переносчиками кислорода, но не образуют пиридиновых аддуктов⁷¹.

Равновесия между пента- и гексакоординационной формами также хорошо известны у соединений ванадила¹²⁶. Комплексы ванадила с $\text{Salen}(\text{R})\text{R}'$ образуют гексакоординационные аддукты с пиридином, и в растворе они находятся в равновесии с пентакоординационными. Карлин измерил энтальпию образования аддуктов ацетилацетоната ванадила с рядом соединений, содержащих донорные атомы азота и кислорода, в нитробензоле¹²⁷. Найденные им значения в общем коррелируются с электронодонорной способностью и стерическими особенностями лигандов.

Известно несколько соединений кобальта и никеля, в которых окружение металла изменяется от пента- до тетракоординационной в результате удаления одного атома моно- или полидентатного лиганда. Таковы, например, $\text{NiX}_2(\text{MOB})$, $\text{NiX}_2(\text{MAB})$, $\text{NiX}_2(\text{PSP})$, $\text{MX}_2(\text{Daes})$ и $\text{NiX}_2(\text{MSB})$.

Калориметрические измерения 2 рядов комплексов $[\text{M}(\text{Me}_5\text{dien})\text{Br}_2]$ и $[\text{M}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}]\text{Br}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) дали значения ΔH образования для газообразных соединений и для водных растворов, приведенные соответственно на рис. 35 и 36¹²⁸. Энтальпия реакции $\text{MBr}_2(\text{aq}) +$

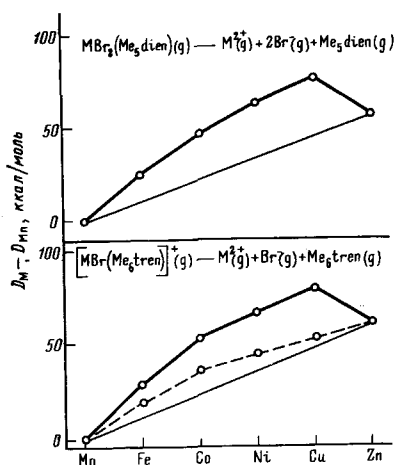


Рис. 35

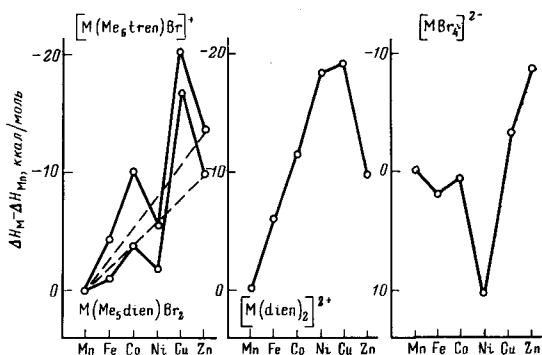


Рис. 36

Рис. 35. Относительные энтальпии диссоциации связи для двух рядов пятикоординационных комплексов¹²⁸

Рис. 36. Относительные изменения энтальпии образования трех рядов комплексов в водном растворе¹²⁸

$+L(aq) \rightarrow MLBr_2(тв)$ достигает максимума для меди и, таким образом, устойчивость пентакоординационных комплексов изменяется в ряду $Mn < Fe \approx Ni < Co < Zn < Cu$. Как известно, для октаэдрических соединений порядок устойчивости иной: $Mn < Fe < Co < Ni < Cu$ ¹²⁹, а в случае тетрагалогенидных комплексов этот ряд имеет вид $Ni < Fe < Co < Mn < Cu < Zn$ ^{130, 131, 132}. Расхождение можно отнести, по крайней мере частично, за счет различия величин энергии стабилизации в кристаллическом поле. Максимум этой величины для гексааквоионов приходится на никель, но для пентакоординационных соединений следует ожидать, что он должен соответствовать меди¹²⁸. Эти результаты могут объяснить тот факт, что неметилированный лиганд Tren образует пентакоординационные соединения с Co^{II} и Cu^{II} в водном растворе, но с Ni^{II} дает только октаэдрический комплекс.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Muetterties, R. A. Schunn, Quart. Rev., **20**, 245 (1963).
2. J. Zeeman, Ztschr. Anorg. Allgem. Chem., **324**, 241 (1963).
3. R. J. Gillespie, J. Chem. Soc., **1963**, 4672.
4. M. Ciampolini (частное сообщение).
5. P. Pauling, G. B. Robertson, G. A. Rodley, Nature, **207**, 73 (1965).
6. J. A. Ibers, F. Basolo (частное сообщение).
7. D. F. Koenig, Acta Cryst., **18**, 663 (1965).
8. J. L. Hoard, M. J. Hamor, T. A. Hamoi, W. S. Caughey, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2312 (1965).
9. P. R. H. Alderman, P. G. Owston, J. M. Rowe, J. Chem. Soc., **1962**, 668.
10. R. P. Dodge, D. H. Templeton, A. Zalkin, J. Chem. Phys., **35**, 55 (1961).
11. M. Mori, Y. Saito, T. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 295 (1961).
12. M. Ciampolini, N. Nardi, Inorg. Chem., **5**, 41 (1966).
13. M. Ciampolini, N. Nardi, Там же, **5**, 1150 (1966).
14. M. Di Vaira, P. L. Orioli, Там же, **6**, 955, (1967) (и частное сообщение).
15. J. A. Bertrand, J. A. Kelley, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4746 (1966).
16. B. T. Kilbourn, J. D. Dunitz, Inorg. chim. acta, **1**, 209 (1967).
17. B. J. Russ, J. S. Wood, Chem. Commun., **1966**, 745.
18. F. A. Cotton, T. G. Dunn, J. S. Wood, Inorg. Chem., **4**, 318 (1965).

19. M. Autler, A. W. Laubengayer, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5250 (1955).
20. M. W. Duckworth, G. W. A. Fowles, P. T. Greene (частное сообщение).
21. W. A. Fowles, R. A. Hoodless, J. Chem. Soc., **1963**, 33.
22. K. Issleib, G. Bohn, Ztschr. Anorg. allgem. Chem., **301**, 188 (1959).
23. G. W. A. Fowles, C. M. Pleass, Chem. an Ind., **1955**, 1743.
24. G. W. Fowles, C. M. Pleass, J. Chem. Soc., **1957**, 1674.
25. M. W. Duckworth, G. W. A. Fowles, R. G. Williams, Chem. a. Ind., **1962**, 1285.
26. Е. Н. Харламова, Е. Н. Гурьянова, Ж. структ. химии, **6**, 824 (1965).
27. G. W. A. Fowles, C. M. Pleass, J. Chem. Soc., **1957**, 2078.
28. S. M. Horner, S. Y. Tyree, D. L. Venezky, Inorg. Chem., **1**, 844 (1962).
29. P. A. Kilty, D. Nicholis, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 1175.
30. G. W. A. Fowles, P. T. Greene, Chem. Commun., **1966**, 784.
31. R. D. Willet, J. Chem. Phys., **44**, 39 (1966).
32. N. S. Gill, Chem. a. Ind., **1961**, 989.
33. R. Hoppe, W. Liebe, W. Dähne, Ztschr. Anorg. allgem. Chem., **307**, 276 (1961).
34. J. Lewis, R. S. Nyholm, G. A. Rodley, Nature, **207**, 72 (1965).
35. F. Lions, J. G. Dance, J. Lewis, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 565.
36. M. Ciampolini, G. P. Speroni, Inorg. Chem., **5**, 45 (1966).
37. Z. Dori, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1394 (1966).
38. M. Di Vaira, P. L. Orioli, Chem. Commun., **1965**, 590.
39. Z. Dori, R. Eisenberg, H. B. Gray, Inorg. Chem., **6**, 483 (1967).
40. L. Sacconi, I. Bertini, R. Morasai, Там же, **6**, 1548 (1967).
41. L. Sacconi и соавторы (неопубликованные данные).
42. L. Sacconi, G. P. Speroni, Inorg. Chem., **7**, 295 (1968).
43. G. Zakrzewski, L. Sacconi, Там же, **7**, 1034 (1968).
44. S. M. Nelson, J. Rodgers, Там же, **6**, 1390 (1967).
45. M. Gerloch, J. Chem. Soc., **1966**, 1317.
46. D. E. G. Corbridge, E. G. Cox, Там же, **1956**, 594.
47. F. W. B. Einstein, B. R. Penfold, Acta Cryst., **20**, 924 (1966).
48. N. T. Barker, C. M. Harris, E. D. McKenzie, Proc. Chem. Soc., **1961**, 335.
49. C. M. Harris, T. M. Lockyer, H. Waterman, Nature, **192**, 424 (1961).
50. G. A. Barclay, C. H. L. Kennard, Там же, **192**, 425 (1961).
51. P. C. Jain, E. C. Lingafelter, J. Chem. Am. Soc., **89**, 724 (1967).
52. M. Ciampolini, P. Paoletti, Inorg. Chem., **6**, 1261 (1967).
53. S. E. Rasmussen, Acta chem. Scand., **13**, 2009 (1959).
54. C. K. Jrgensen, Там же, **10**, 887 (1956).
55. R. W. Asmussen, O. Bostrup, Там же, **11**, 1097 (1957).
56. P. Paoletti, M. Ciampolini, L. Sacconi, J. Chem. Soc., **1963** 3589.
57. M. Ciampolini, Inorg. Chem., **5**, 35 (1966).
58. M. Ciampolini, N. Nardi, G. P. Speroni, Coord. Chem. Rev., **1**, 222 (1966).
59. P. L. Orioli, M. Di Vaira, L. Sacconi, Inorg. Chem., **5**, 400 (1966).
60. L. Sacconi, M. Ciampolini, G. P. Speroni, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3102 (1965).
61. D. Hall, S. V. Sheat, T. N. Waters, Chem. Commun., **1966**, 436.
62. S. Yamada, H. Nishikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 683 (1965).
63. S. Yamada, E. Yoshida, Там же, **40**, 1298 (1967).
64. L. Sacconi, P. Nannelli, U. Campigli, Inorg. Chem., **4**, 818 (1965).
65. L. Sacconi, P. Nannelli, N. Narli, U. Campigli, Там же, **4**, 943 (1965).
66. P. L. Orioli, M. Di Vaira, L. Sacconi, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4383 (1966).
67. L. Sacconi, M. Ciampolini, G. P. Speroni, Inorg. Chem., **4**, 1116 (1965).
68. L. Sacconi, P. L. Orioli, M. Di Vaira, Chem. Commun., **1967**, 849.
69. D. Hall, T. N. Waters, J. Chem. Soc., **1960**, 2644.
70. F. J. Llewellyn, T. N. Waters, P. Chem. Soc., **1960**, 2639.
71. L. Sacconi, I. Bertini, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5180 (1966).
72. P. L. Orioli, M. Di Vaira, L. Sacconi, Chem. Commun, **1966**, 300.
73. G. N. La Mar, L. Sacconi, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2282 (1967).
74. R. P. Dodge, D. H. Templeton, A. Salkin, J. Chem. Phys., **35**, 55 (1961).
75. K. Ramajak, F. E. Anderson, D. E. Martin, Inorg. Chem., **3**, 296 (1964).
76. P. K. Hon, R. L. Beldior, C. E. Pfluger, J. Chem. Phys., **43**, 1323 (1965).
77. L. Sacconi, U. Campigli, Inorg. Chem., **5**, 611 (1966).
78. J. Selbin, Coord. Chem. Rev., **1**, 293 (1966).
79. J. Selbin, L. Morpurgo, Inorg. Nucl. Chem., **27**, 673 (1965).
80. J. P. Fackler, D. G. Holah, J. Inorg. Nucl. Chem. Letrs, **2**, 251 (1966).
81. R. L. Carlin, J. S. Dubnoff, W. T. Huntress, Proc. Chem. Soc., **1964**, 228.
82. R. L. Carlin, R. J. Lussier, S. Salomons (частное сообщение).
83. C. A. Langford, E. Billig, S. J. Shupack, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2958 (1964).

84. J. H. Enemark, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **4**, 1729 (1965).
85. A. Pignedoli, G. Peyronel, *Gazz. Chim. Ital.*, **92**, 745 (1962).
86. B. F. Hoskins, R. L. Martin, A. H. White, *Nature*, **211**, 627 (1966).
87. R. L. Martin, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **6**, 712 (1967).
88. L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital.*, **70**, 734 (1940).
89. L. Cambi, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **247**, 22 (1941).
90. K. A. Jensen, B. Nygaard, C. T. Pedersen, *Acta chem. Scand.* **17**, 1126 (1963).
91. K. Issleib, E. Wenschuh, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **305**, 15 (1960).
92. R. G. Hayter, *Inorg. Chem.*, **2**, 932 (1963).
93. A. Sacco, M. Freni, *Gazz. Chim. Ital.*, **89**, 1800 (1959).
94. J. M. Pratt, P. R. Silverman, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 1286.
95. G. Booth, J. Chatt, Там же, **1962**, 2099.
96. W. Hieber, W. Freyer, *Chem. Ber.*, **93**, 462 (1960).
97. W. Hieber, E. Lindner, *Chem. Ber.*, **95**, 273 (1962).
98. J. A. Bertrand, D. L. Plymale, *Inorg. Chem.*, **5**, 879 (1966).
99. R. L. McCollough, L. H. Jones, R. A. Penneman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **13**, 286 (1960).
100. K. N. Raymond, F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **5**, 949 (1966).
101. K. N. Raymond, J. A. Ibers (частное сообщение).
102. A. Sacco, F. Gorieri, *Gazz. Chim. Ital.*, **93**, 687 (1963).
103. A. Sacco, M. Rossi, C. F. Nobile, *Chem. Commun.*, **1966**, 589.
104. C. M. Harris, R. S. Nyholm, D. J. Phillips, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4379.
105. D. W. Meek, G. Dyer, M. Workman, G. S. Benner, *Proc. of 9th. Intern. Congress on Coordination Chemistry*, W. Schneider, Ed., Verlag Helvetica Chimica Acta, Basle, 1966, cр. 456.
106. G. Dyer, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3983 (1967).
107. G. A. Barclay, R. S. Nyholm, R. V. Parish, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4433.
108. G. Degischer, G. Schwarzenbach, *Helv. chim. acta*, **49**, 1927 (1966).
109. G. A. Mair, H. M. Powell, D. E. Henn, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 415.
110. G. S. Benner, W. E. Hatfield, D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **3**, 1544 (1964).
111. G. Dyer, J. C. Hartley, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1293.
112. G. Dyer, L. M. Venanzi, Там же, **1965**, 2771.
113. J. C. Hartley, D. G. E. Korfoot, L. M. Venanzi, *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 145 (1967).
114. L. M. Venanzi (частное сообщение).
115. M. T. Halpenny, J. G. Hartley, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 627.
116. G. Dyer, D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **4**, 1398 (1965).
117. G. Dyer, D. W. Meek, Там же, **6**, 149 (1967).
118. D. L. Stevenson, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3424 (1967).
119. M. J. Norgett, J. H. M. Thornley, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 540.
120. *Coord. Chem. Rev.*, **2**, 99 (1967).
121. L. Sacconi, J. Bertini, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2235 (1967).
122. R. S. Nyholm, L. M. Tode, in *Essays in Coordination Chemistry*; W. Schnelder, G. Anderegg, R. Gut. Eds., Birkhäuser Verlag Basel, 1964, cр. 112.
123. D. P. Graddon, *Nature*, **183**, 1610 (1959).
124. A. Turco, C. Pecile, M. Nicolini, M. Martelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3510 (1963).
125. M. Nicolini, C. Pecile, A. Turco, *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 133 (1966).
126. R. T. Claunch, T. W. Martin, M. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1073 (1961).
127. R. L. Carlin, F. A. Walker, Там же, **87**, 2128 (1965).
128. P. Paoletti, M. Ciampolini, *Inorg. Chem.*, **6**, 64 (1967).
129. H. Irving, R. J. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3192.
130. P. Paoletti, A. Vacca, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 50 (1964).
131. A. Blake, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **3**, 5 (1964).
132. P. Paoletti, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 219 (1965).

Институт общей и неорганической химии
университета,
Флоренция, Италия