

# УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXXVIII

1969 г.

Вып. 12

УДК 541.491

## КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО ПЯТЬ В КОМПЛЕКСАХ 3d-МЕТАЛЛОВ\*

Л. Саккони

### 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 ряда<sup>1</sup>, 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 бипирамида<sup>2</sup> (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 Гиллеспи анализ роли отталкивания электронных пар валентной оболочки привел к тем же выводам<sup>3</sup>. 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 конфигурация<sup>3</sup>. С другой стороны, в существенно ионных соединениях, где преобладает взаимодействие между связывающими электронными парами и *d*-оболочкой, следует ожидать осуществления тет-

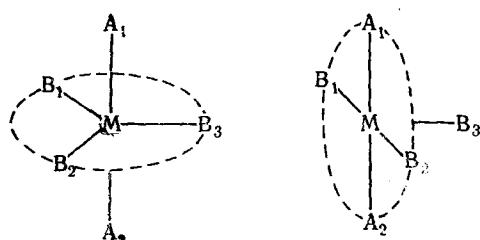


Рис. 1

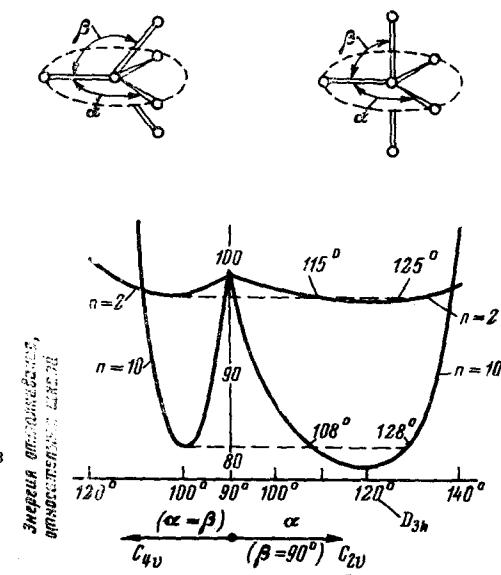


Рис. 2

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  $\beta=90^\circ$ <sup>4</sup>

трапеционально-пирамидальной структуры<sup>3</sup>. 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 различных электронных конфигураций<sup>4</sup>. Из этих данных видно, что в тех случаях, когда апикальный угол равен 90°, тетрагональ-

**ТАБЛИЦА 1**

## Энергия стабилизации в кристаллическом поле для пентакоординационных комплексов $3d$ -металлов<sup>4</sup>

но-пирамидальная конфигурация всегда более стабилизирована кристаллическим полем, чем тригональнобипирамидальная, 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  $106^\circ$ .

Единственным известным комплексом, в котором осуществляется конфигурация правильной тригональной бипирамиды, является  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]^{11}$  (рис. 3). В комплексах  $[\text{MBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\cdot\text{Br}^{12,13}$ , где  $\text{M}$  — металлы от  $\text{Mn}$  до  $\text{Zn}$ , а  $\text{Me}_6\text{tren}$  — *трис*-*(2-диметиламиноэтил)-амин*, сохраняется ось симметрии третьего порядка, а угол  $\beta$ , равный  $\sim 82^\circ$ , изменяется от  $81$  до  $84^\circ$ <sup>14</sup>. Симметрия  $C_3$  также сохраняется в кластерных соединениях  $\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{OPPh}_3)_4$ <sup>15</sup> (рис. 3) и  $\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{Py})_4$ <sup>16</sup>. 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  $\text{TiBr}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$ <sup>17</sup> углы  $\text{Br}-\text{Ti}-\text{Br}$  равны  $121,25^\circ$ ;  $121,25$  и  $117,5^\circ$ , а в  $[\text{Co}(\text{NCMe})_5]\text{ClO}_4$ <sup>18</sup> 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.

ТАБЛИЦА 2

Апикальные углы для некоторых комплексов со структурой тетрагональной пирамиды

Комплекс	Угол $\beta$ , 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
$\alpha$ -Хлорогеминжелезо (III)	102	7
Метоксimesопорфирий железо (III)	103	8
$\text{Co}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{NO})$	103	9
$\text{VO}(\text{Acac})_2$	106	10

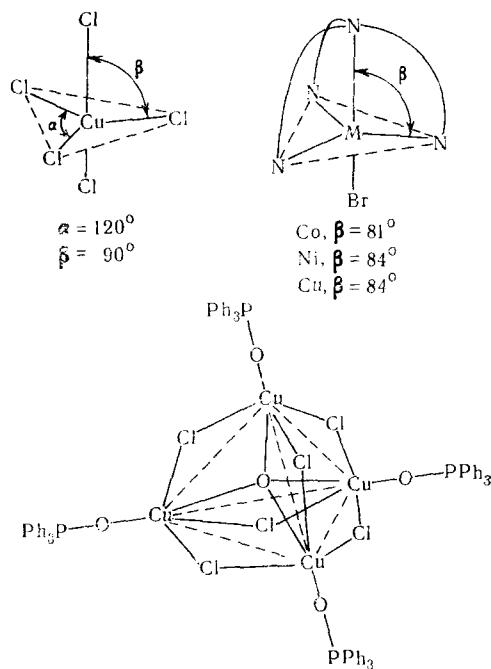
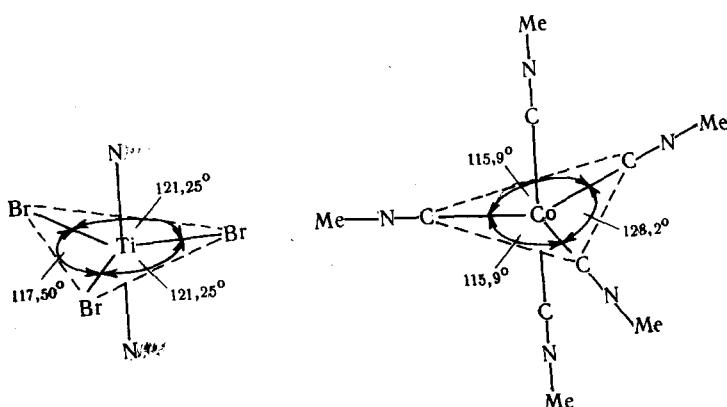
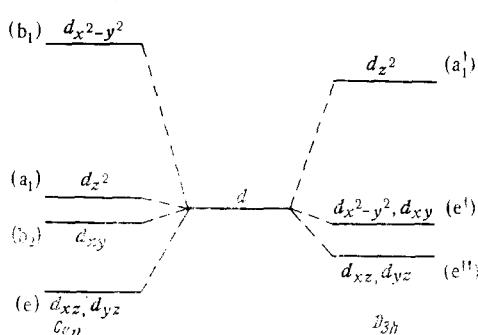


Рис. 3. Структурные данные для  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]^{11}$ ,  $[\text{MBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\cdot\text{Br}^{12,13}$  и  $\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{OPPh}_3)_4$ <sup>15</sup>.

Рис. 4. Структурные данные для  $TiBr_3(NMe_3)_2^{17}$  и  $[Co(CNMe)_5]ClO_4^{18}$ 

### 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



$d^5, d^6, d^7$  и  $d^8$ . Причину этого можно понять, рассмотрев схему расщепления уровней в полях с симметрией  $C_{4v}$  и  $D_{3h}$  (рис. 5). Наиболее высокими орбиталями, которые значительно отличаются 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 орбиталами 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

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

P, As и C, обычно образуют низкоспиновые комплексы, лиганда с донорными атомами O и N — высокоспиновые комплексы, а лиганда 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	$\text{VX}_3(\text{NP}_3)_2$	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	$\text{VX}_4(\text{NHMe}_3)$	27	$\text{VX}_4(\text{NMe}_3)$	27
	$\text{VOCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$	28	$\text{M}_2^{\text{I}}\text{VOCl}_4$			
			$(M = \text{PyH}^+)$	29		
Cr	$\text{CrX}_3(\text{NMe}_3)_2$	30	QuinH <sup>+</sup> , изо-(QuinH <sup>+</sup> )			

безводных условиях. Аддукт  $\text{TiBr}_3(\text{NMe}_3)_2$ <sup>17</sup> 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 структуру<sup>20</sup>.

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  $\text{VO}^{2+}$ , такие, как  $\text{VOCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ ,  $M_2^{\text{I}}[\text{VOCl}_4]$ , где  $M = \text{пиридиний, хинолиний и изохинолиний}$ .

Высокоспиновые соединения типа  $[\text{MX}_5]^{n-}$ , в которых центральный ион металла координирован пятью галогенид-ионами, очень редки. В качестве единственно надежных примеров можно указать  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{n-}$ .

$[\text{CuCl}_5]^{11-}$ , 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  $\text{Cu}_2\text{Cl}_6$  (среднее расстояние  $\text{Cu}-\text{Cl}$  равно 2,3 Å), связанных в бесконечные цепи мостиковыми атомами хлора на расстоянии 2,73 Å. Другими, вероятно, пентакоординационными комплексами являются пентахлоро- и пентафтороманганиат-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 вершине<sup>5</sup>. Соединения высокоспиновые; магнитный момент комплекса кобальта, равный 5,5  $\mu_B$ , необычно велик.

Спектры этих тетрагонально-пирамидальных соединений  $\text{Co}^{II}$  и  $\text{Ni}^{II}$  приведены на рис. 7 и 8<sup>35</sup> вместе с уровнями энергии, рассчитанными для кристаллического поля с симметрией  $C_{4v}$ . Спектр комплекса ко-

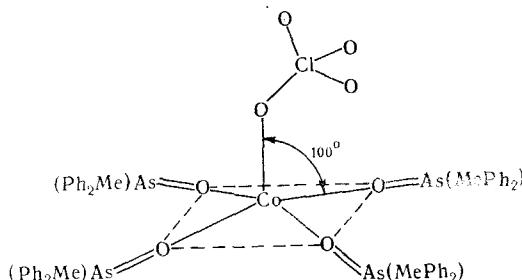


Рис. 6. Структурные данные для иона  $[\text{Co}(\text{ClO}_4)(\text{OAsMePh}_2)_4]^+5$

балта содержит четыре полосы между 5000 и 25 000  $\text{см}^{-1}$  при приблизительно 7000, 12 000—17 000 и 23 000  $\text{см}^{-1}$ , отнесенные к переходам от  ${}^4A_2(F)$  к  ${}^4E(F)$ ,  ${}^4B_1(F)$ ,  ${}^4E(P)$  и  ${}^4A_2(P)$ . Полосы при приблизительно

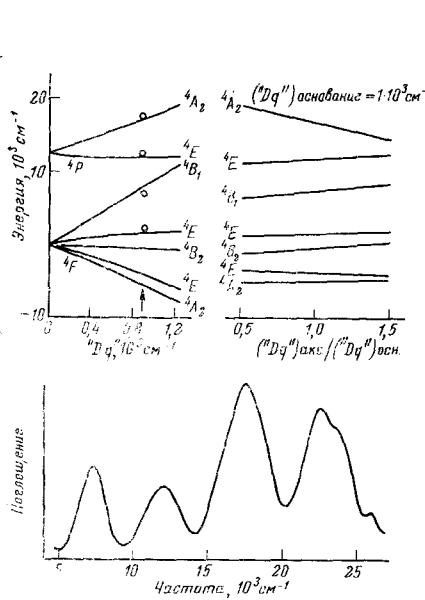


Рис. 7. Схема уровней энергии для Co в тетрагонально-пирамидальном поле<sup>4</sup>. Кружками обозначены частоты максимумов полос спектра отражения  $[\text{Co}(\text{ClO}_4)(\text{OAsPh}_2\text{Me})_4](\text{ClO}_4)^{35}$

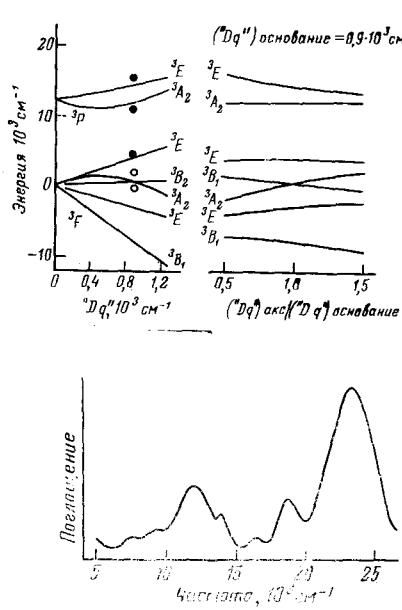


Рис. 8. Схема уровней энергии для  $\text{Ni}^{2+}$  в тетрагонально-пирамидальном поле<sup>4</sup>. Кружками обозначены частоты максимумов полос спектра отражения  $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)(\text{OAsPh}_2\text{Me})_4](\text{ClO}_4)^{35}$

12 000, 19 000 и 23 000  $\text{см}^{-1}$  в спектре комплекса никеля (рис. 8) отнесены к переходам от  ${}^3B_1(F)$  к  ${}^3E(F)$ ,  ${}^3A_2(P)$  и  ${}^3E(P)$ . Очень широкое плечо вблизи 9000  $\text{см}^{-1}$  относится, очевидно, к возбужденным состояниям  ${}^3A_2(F)$  и  ${}^3B_2(F)$ .

## 2. Аддукты с тридентатными лигандами

Эти комплексы имеют общую формулу  $\text{MX}_2\text{L}$ , где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}, \text{CS}$ , а  $\text{L}$  = полиамин, шиффово основание или производное пиридина, содержащие донорные атомы азота, кислорода или серы. Их обычно получают в совершенно безводных растворителях с малой сольватирующей способностью, например высококипящих спиртах; они растворимы в органических растворителях, в которых не диссоциируют.

Чиамполини<sup>36</sup> и Грэй<sup>37</sup> использовали лиганды типа, приведенного на рис. 9 (Dien), для получения ряда пентакоординационных комплексов. Все комплексы с  $\text{R} = \text{Me}$  имеют пентакоординационную структуру как в твердом состоянии, так и в растворе<sup>36</sup>. Соединения  $\text{MBr}_2(\text{Me}_5\text{dien})$  изоморфны. Комплекс  $\text{NiCl}_2(\text{Et}_4\text{dien})$  имеет плоскую квадратную конфигурацию, и поэтому его формулу следует записывать как  $[\text{NiCl}(\text{Et}_4\text{dien})]\text{Cl}$ . В органических растворителях, таких, как ацетон, этот комплекс частично недиссоциирован и существует в виде пентакоординационного. Для двух соединений такого типа —  $\text{CoCl}_2(\text{Me}_5\text{dien})$ <sup>38</sup> и  $\text{CoCl}_2(\text{Et}_4\text{dien})$ <sup>39</sup> — осуществлено полное структурное исследование. Оба эти комплексы имеют структуры промежуточного типа (рис. 10), но в

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

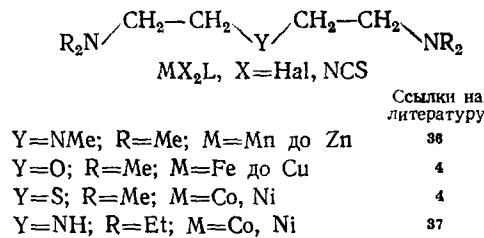


Рис. 9. Некоторые тридентатные лиганды.

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

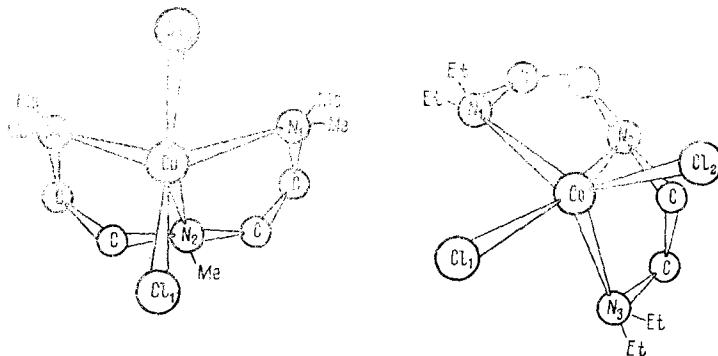


Рис. 10. Структуры соединения  $\text{CoCl}_2(\text{Me}_5\text{dien})^{38}$  и  $\text{CoCl}_2(\text{Et}_4\text{dien})^{39}$ .

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  $\text{Y=NH}^{40}$ ; с лигандами, содержащими в качестве третьего донорного атома O<sup>41</sup> или S<sup>42</sup>, 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.

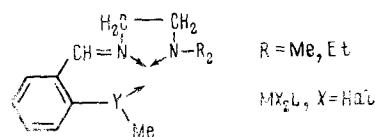


Рис. 11. Некоторые тридентатные шиффовы основания

Комплексы Mn, Co и Zn с Paphy изоморфны<sup>35</sup>. Комплекс  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Paphy}$  имеет структуру промежуточного типа<sup>45</sup> (рис. 13).  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Tripy}$  обладает искаженной тригонально-бипирамидальной структурой<sup>46, 47</sup> и

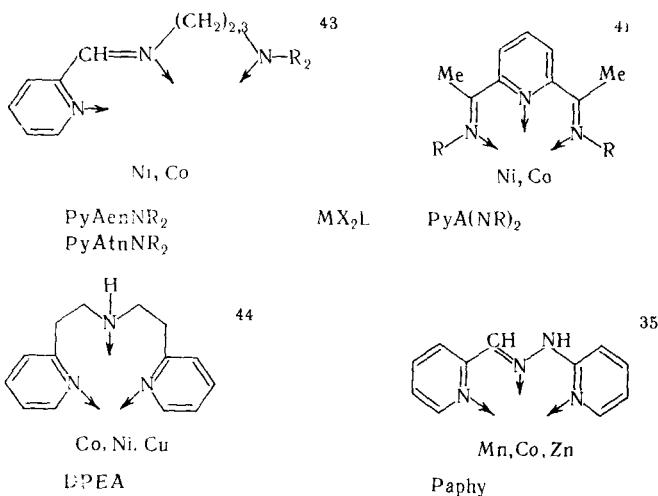


Рис. 12. Пентакоординационные комплексы с N,N,N-триденатными лигандами

соответствующие комплексы кобальта, никеля и меди изоструктурны с ним<sup>35</sup> (рис. 13). Соединения  $[\text{CuX}(\text{Dipy})_2]\text{X}$  и  $[\text{CuX}(\text{Phen})_2]\text{X}$  ( $\text{X}$ =галоген) хорошо известны<sup>48, 49</sup>; рентгеноструктурное исследование  $[\text{CuI}(\text{Dipy})_2]\text{I}$

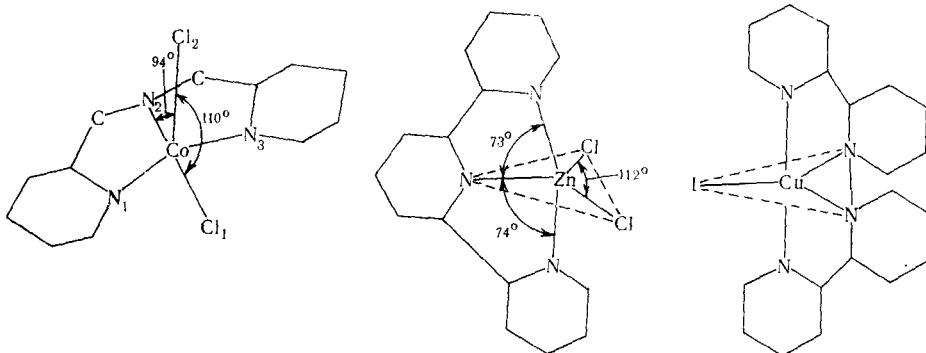


Рис. 13. Структуры соединений  $\text{CoCl}_2(\text{Paphy})^{45}$ ,  $\text{ZnCl}_2(\text{Tripy})^{46, 47}$  и  $[\text{CuI}(\text{Dipy})_2]^{50}$

показало, что расстояния Cu—N и Cu—I равны соответственно 2,02 и 2,71 Å<sup>50</sup> (рис. 13); тригональная бипирамида существенно искажена.

### 3. Аддукты с тетрадентатными лигандами

Эти соединения можно рассматривать как аддукты простых солей только по их эмпирическим формулам, так как структурная формула имеет вид  $[\text{MLX}]X$ . 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 бипирамиды<sup>51</sup> (рис. 14).

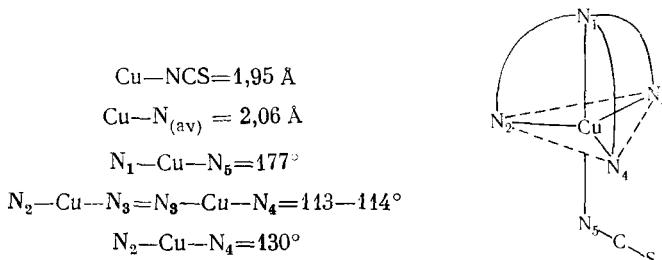


Рис. 14. Структура  $[\text{Cu}(\text{NCS})\text{Tren}] \cdot (\text{SCN})^{51}$

Углы и длины связей в экваториальной плоскости неожиданно оказались неравными, что указывает на некоторое искажение.  $\text{Co}(\text{NCS})_2$  и  $\text{CoI}_2$  также образуют с Трен пентакоординационные аддукты<sup>52</sup>. С двухвалентным никелем, однако, Трен дает октаэдрические аддукты<sup>53</sup>, конфигурация которых сохраняется и в растворе<sup>54, 55</sup>; подобное положение, возможно, осуществляется и в комплексах двухвалентных марганца и железа<sup>56</sup>.

Гексаметильное производное Трен ( $\text{Me}_6\text{Tren}$ ) образует с галогенидами двухвалентных 3d-металлов только пентакоординационные соединения<sup>12, 13</sup>. 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  $81^\circ$ . В некоординирующих растворителях соединения этой группы обладают электропроводностью, соответствующей 1 : 1-электролитам, что указывает на сохранение пентакоординационной структуры<sup>12, 13</sup>. По всей вероятности, пространственные затруднения, оказываемые лежащими в экваториальной плоскости метильными группами, препятствуют приближению шестого лиганда, что может иметь место в случае незамещенного Трен.

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

Применив методы теории кристаллического поля, Чиамполини расчтал 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  $d^9$ <sup>57</sup>. В спектрах комплексов  $[\text{MX}(\text{Me}_6\text{Tren})]\text{X}$ , где  $\text{M}=\text{Cr}^{II}$ ,  $\text{Fe}^{II}$ ,  $\text{Cu}^{I, I}$ , 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  $D$ -терма<sup>58</sup>. Спектры и схема уровней энергии приведены на рис. 16 и 17.

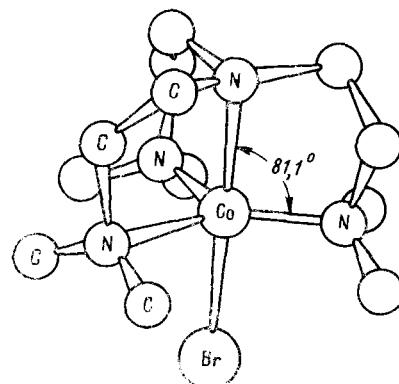


Рис. 15. Структура  $[\text{CoBr}(\text{Me}_6\text{Tren})] \cdot \text{Br}^{14}$

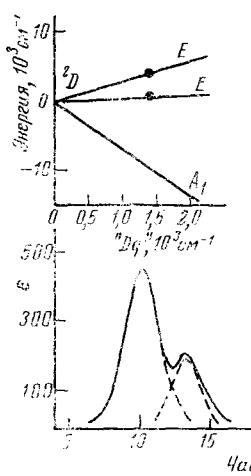


Рис. 16

Рис. 16. Схема уровней энергии для  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$  в тригонально-бипирамидальном поле<sup>12</sup>. 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  $\text{Fe}^{2+}$  в тригонально-бипирамидальном поле<sup>13</sup>. Кружки обозначают частоты максимумов полос спектра  $[\text{FeBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}$

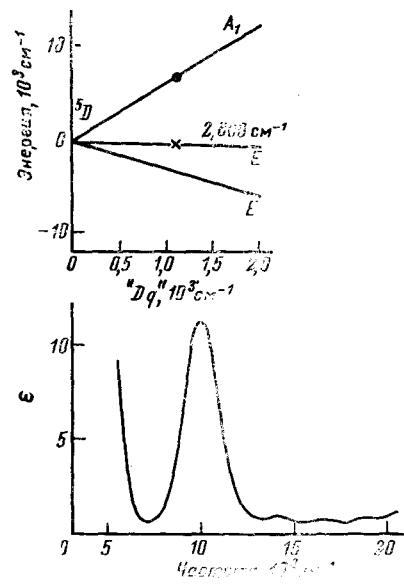


Рис. 17

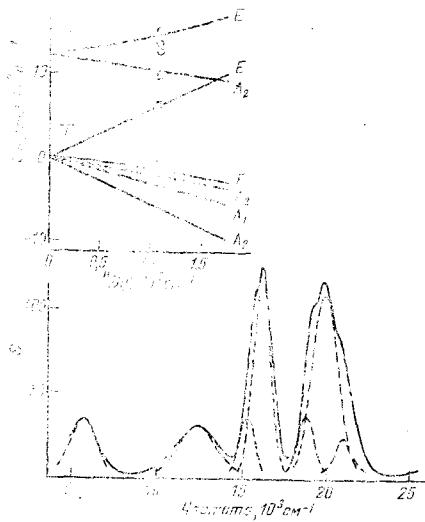


Рис. 18

Рис. 18. Схема уровней энергии для  $\text{Co}^{2+}$  в тригонально-бипирамидальном поле<sup>13</sup>. Кружки обозначают частоты максимумов полос в спектре  $[\text{CoBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}$

Рис. 19. Схема уровней энергии для  $\text{Ni}^{2+}$  в тригонально-бипирамидальном поле<sup>13</sup>. Кружки обозначают частоты максимумов полос в спектре  $[\text{NiBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}$

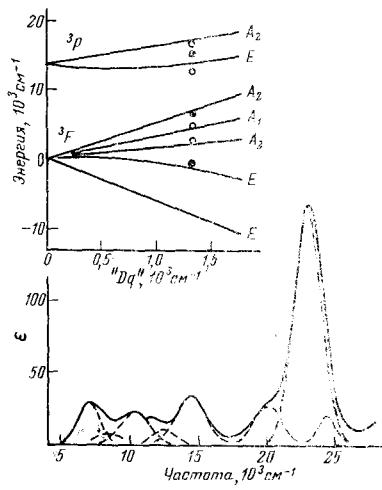


Рис. 19

Спектры аналогичных комплексов  $\text{Co}^{II}$  и  $\text{Ni}^{II}$  (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 салицилого 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 металла<sup>59</sup> (рис. 20). Димерную молекулу

можно описать как составленную из двух искаженных бипирамид с общим ребром, хотя связи  $M-O$ , соединяющие обе части димера, длиннее чем связи  $M-O$  в хелатных циклах. Аналогичные комплексы марганца и кобальта изоморфны и, по всей вероятности, изоструктурны с соединением цинка.

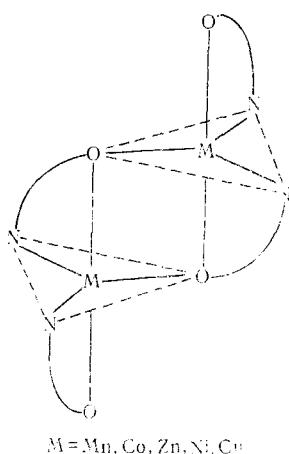


Рис. 20. Структура  $[\text{Zn}(\text{HSal-NMe})_2]^{59}$

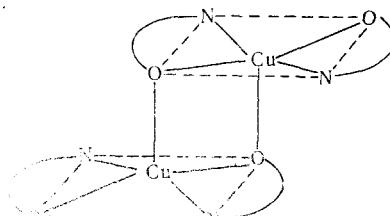


Рис. 21. Структура  $[\text{Cu}(\text{HSal-NMe})_2]^{61}$

Две формы ( $\alpha$  и  $\beta$ ) бис-(метилсалицилальдимината)-никеля, являющиеся плоскими и низкоспиновыми, образуют твердые растворы с комплексом цинка и приобретают его молекулярную структуру<sup>60</sup>; при этом никель становится пентакоординированным и парамагнитным ( $\mu_{\text{эфф}} = 3,1 \mu_B$ ), со спектром, характерным для высокоспиновых пентакоординационных соединений двухвалентного никеля. Комплексу меди присущая такая же структурная мимикрия<sup>60</sup>.

Для комплекса меди кроме плоских  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм существует и  $\gamma$ -форма, в которой медь пентакоординирована в результате димеризации посредством мостиковых атомов кислорода<sup>61</sup> (рис. 21).

Шиффовы основания, полученные из салицилого 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<sup>62, 63</sup>. Эти высокоспиновые пентакоординационные комплексы сохраняют свою конфигурацию и в растворе.

Диэтиламиноэтилсалицилальдимины  $[\text{XSalen-N(R)}\text{R}']$  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<sup>64, 65</sup>. 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 пирамиды<sup>66</sup> (рис. 22). Координированная ди-

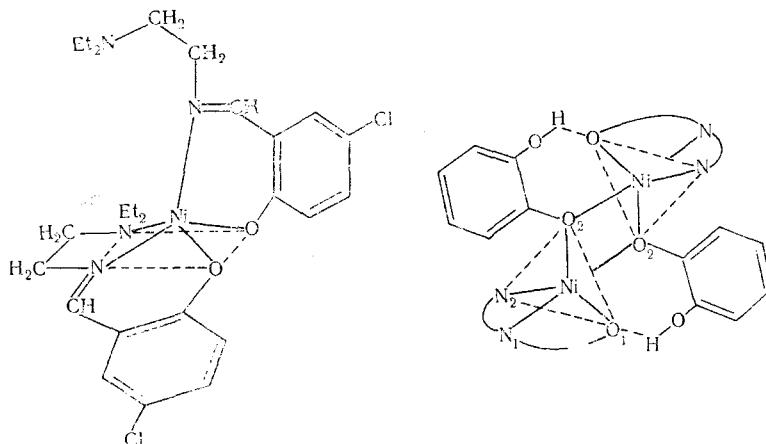


Рис. 22. Структура  $\text{Ni}[5\text{-ClSalen-N(Et)}_2]_2$ <sup>66</sup> и  $[\text{Ni}(\text{HSalen-NEt}_2)(\text{Catec})_2]$ <sup>68</sup>

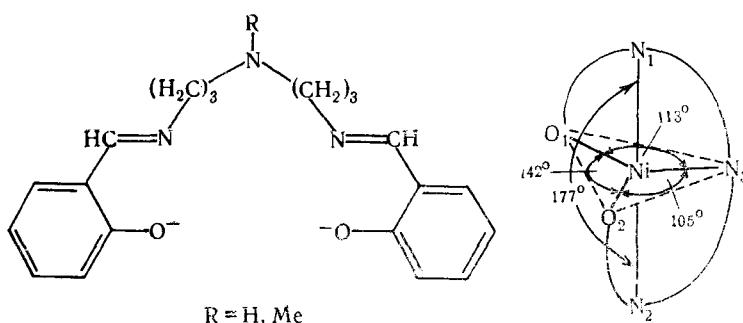


Рис. 23. Анион  $(\text{Sal})_2\text{-RDPT}$  и структура  $[\text{Ni}(\text{HSal-MeDPT})]^{2+}$

этиламино-группа отстоит от атома никеля на  $0,2 \text{ \AA}$  дальше, чем другие донорные группы, вследствие пространственных взаимодействий двух этильных групп. Другая диэтиламино-группа не координирована. Атом никеля расположен на  $0,36 \text{ \AA}$  выше средней плоскости основания пирамиды, так что апикальный угол составляет  $101^\circ$ . Изоморфный комплекс кобальта также может быть получен<sup>67</sup>.

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 ребром<sup>68</sup>. 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 С-метилированного этилендиамина, образуют пентакоординационные комплек-

сы с медью. Первый из них димерен за счет мостиковых атомов кислорода<sup>69</sup>, а второй представляет собой моноаквоаддукт, в котором молекула воды лежит в аксиальном положении тетрагональной пирамиды<sup>70</sup>. Атом меди расположен на 0,2 Å выше плоскости основания, так что апикальный угол составляет 96°.

Пентадентатные лиганды, образующиеся при присоединении двух салицильдегидо-групп к двум концам молекулы дипропилентриамина [ $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ ] 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 цинка<sup>71</sup>. Все метилсали-

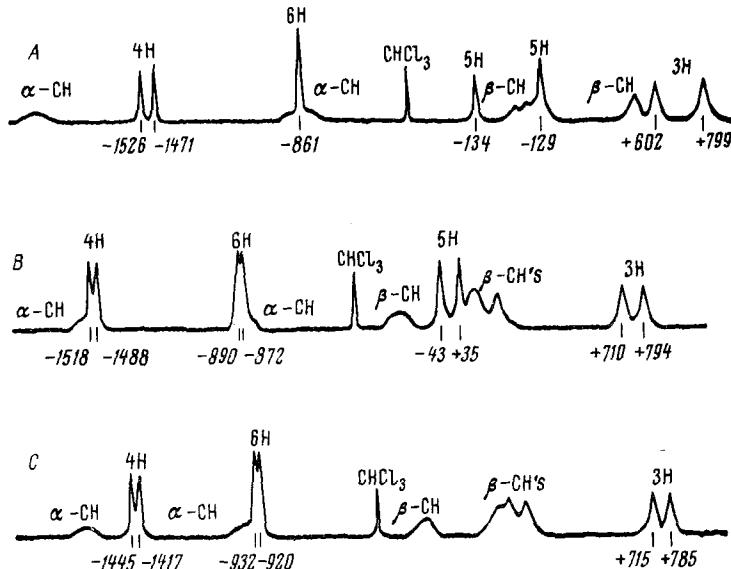


Рис. 24. Пики ПМР для протонов цикла A—[Ni(HSal-DPT)]; B—[Ni(HSal-MeDPT)]; C—[Ni(5-ClSal-MeDPT)] в  $\text{CDCl}_3^{73}$

циальдегидные производные изоморфны. Никелевый комплекс имеет структуру искаженной тригональной бипирамиды, в которой экваториальные углы не равны  $120^\circ$ <sup>72</sup>. Угол O—Ni—O, например, составляет  $142^\circ$ , 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)<sup>73</sup>. Комплекс никеля образует октаэдрические аддукты с основаниями типа пиридина, но для комплекса кобальта это не характерно<sup>71</sup>, хотя он может функционировать в качестве переносчика кислорода.

## 5. Комpleксы ванадила

Катион  $\text{VO}^{2+}$  образует пентакоординационные комплексы с  $\beta$ -дикетонами, например ацетилацетоном и его иминогородовыми, а также с шиффовыми основаниями<sup>74, 75, 76</sup>. Недавно были описаны пентакоординационные комплексы  $\text{VO}^{2+}$  с шиффовыми основаниями салицилолового альдегида с  $\text{N}^2$ -замещенными этилендиаминов<sup>77</sup>. Спектр соединения, полученного из шиффова основания, образованного N-фенилэтидиамином, приведен на рис. 25.

Согласно Селбину и Морпурго<sup>78, 79</sup>, три малоинтенсивные полосы между 10 000 и 20 000  $\text{cm}^{-1}$  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

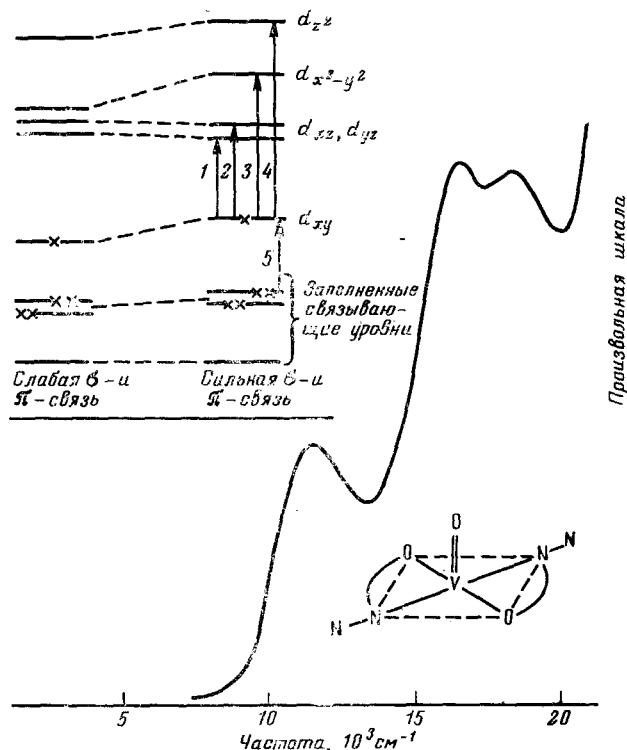


Рис. 25. Схема уровней энергии для комплексов ванадия<sup>78</sup>  
Спектр  $[\text{VO}(\text{HSalen}-\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2]^{77+}$

первые три уровня объединены с четвертым уровнем в узкую группу. Полосы выше 20 000  $\text{cm}^{-1}$  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 диалкилдитиокарбаматы<sup>80</sup>, диэтилдитиофосфат (DTP)<sup>81, 82</sup>, этилксантогенат (EX)<sup>81</sup> и дитиолаты<sup>83, 84</sup> (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 комплексы<sup>80</sup>. Дипропилдитиокарбаматный комплекс меди также имеет структуру тетрагональной пирамиды с апикальным углом, равным 100°<sup>85</sup>.

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

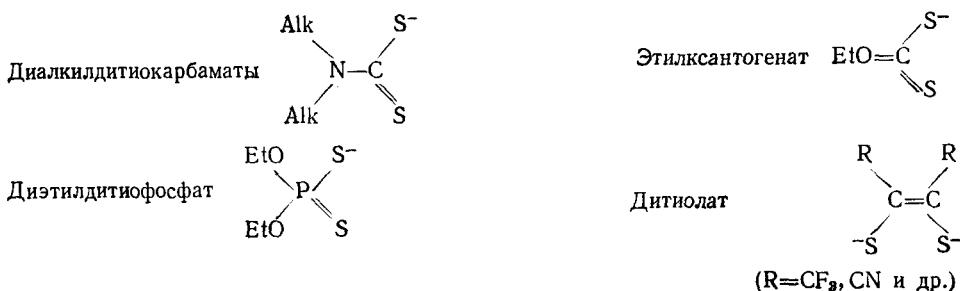


Рис. 26. Некоторые серусодержащие хелатообразующие анионы

0,54 Å выше плоскости основания; группа NO образует с осью пирамиды угол в 139° и связана с кобальтом несимметричной π-связью<sup>9</sup>. Диэтилдитиофосфатный и этилксантогенатный комплексы двухвалентного никеля образуют пентакоординационные аддукты в растворах, присоединяя молекулу пиридина, хинолина или иного органического основания<sup>81, 82</sup>.

Дитиолат двухвалентного кобальта с R=CF<sub>3</sub> димерен в четыреххлористом углероде и в твердом состоянии. Он имеет структуру тетрагональной пирамиды, изображенную на рис. 27. Апикальный угол равен 100°<sup>84</sup>. В комплексе с динитрилодитиолатом (R=CN) пентакоординационное окружение атома кобальта достигается только в результате присоединения пиридина, NPh<sub>3</sub> или PPh<sub>3</sub><sup>83</sup>. Эти дитиолатные комплексы являются первыми примерами диамагнитных соединений Co<sup>III</sup>, хотя хорошо известно, что установить истинную степень окисления металла в дитиолатных комплексах довольно трудно. В данном случае также вполне возможна электронная конфигурация d<sup>8</sup>, соответствующая Co<sup>I</sup>.

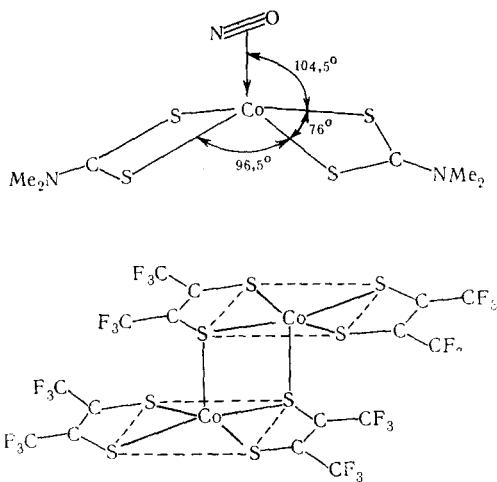


Рис. 27. Структуры  $[\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$  и  $\text{Co}(\text{Dithiolate})_2^{84}$

## V. НИЗКОСПИНОВЫЕ ПЕНТАКООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Низкоспиновые комплексы образуются только при электронных конфигурациях центрального атома d<sup>5</sup>, d<sup>6</sup>, d<sup>7</sup> и d<sup>8</sup>. Лиганды, с которыми осуществляется низкоспиновая пентакоординационная конфигурация, обычно содержат донорные атомы с низкой электроотрицательностью, например P, As или C, 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-

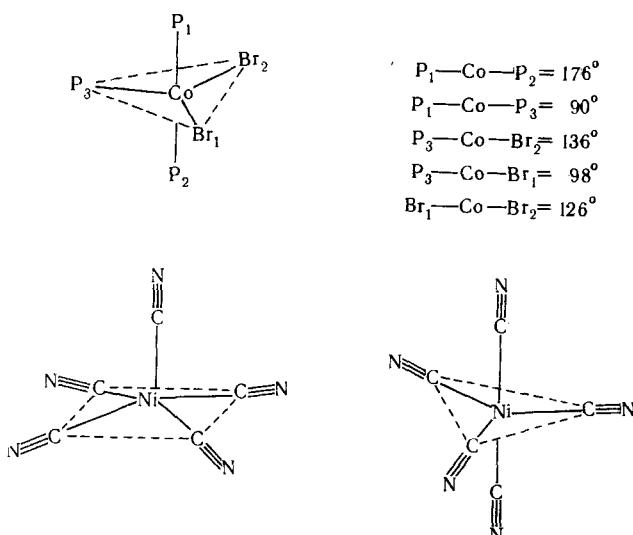


Рис. 28. Структуры  $CoBr_2(PPh_3)_3$ <sup>98</sup> и  $[Cr(En)_3][Ni(CN)_5] \cdot 1.5H_2O$ <sup>101</sup>

генидами никеля и кобальта. Как показали рентгеноструктурные исследования,  $Co(PPh_3)_3Br_2$  и  $Ni(PPh_3)_3I_2$  имеют структуру искаженной тригональной бипирамиды с атомами фосфора в аксиальных положениях (рис. 28)<sup>98</sup>. Магнитные моменты таких соединений нормальны для низкоспиновой конфигурации, единственным исключением является

ТАБЛИЦА 4

#### Пентакоординационные комплексы Ni и Co с монодентатными лигандами

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

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

Неполярные, вероятно, тригонально-бипирамидальные комплексы

$M^{II}X_2(PPh_3)_3$ <sup>83, 82, 85</sup>; X=Br, I; M=Co, Ni

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

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

$Co^I(CO)_3(PEt_3)_2^+$ <sup>96</sup>;  $[Co^I(CO)_3(PPh_3)X]$ <sup>97</sup>

$Ni(PPh_3)_3I_2$ <sup>91, 92</sup>, 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  $[Co(CNCH_3)_5]^+$ <sup>18</sup> и  $[Co(CNPh)_5]^{2+}$ <sup>93, 94</sup>.

Ион  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ , существование которого в растворе хорошо известно<sup>99</sup>, недавно был выделен Реймондом и Бэсоло<sup>100</sup> 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)<sup>101</sup>. Эта бипирамида сплющена, так как ее аксиальные связи короче экваториальных, а углы в экваториальной плоскости составляют  $141^\circ$  ( $109,5$  и  $109,5^\circ$ ), подобно отмеченным ранее. В тетрагональной пирамиде средний апикальный угол равен  $100^\circ$  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 лиганда

	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	$\text{PAs}_2$ 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	$\text{As}_3$ 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	$\text{SP}_2$ 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	$\text{SAs}_2$ 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	$\text{PS}_2$ 105, 106

Рис. 30. Некоторые тридентатные лиганда

которые из них приведены на рис. 29. Комплексы с DAS, описанные Нюхольмом, представляют собой первые низкоспиновые пентакоординационные соединения двухвалентного никеля<sup>104</sup>.

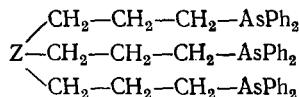
### 3. Комплексы с тридентатными лигандами

Пентакоординационные комплексы могут образовывать также и тридентатные лиганды, приведенные на рис. 30. С галогенидами никеля они дают низкоспиновые мономерные комплексы общей формулы  $\text{NiLX}_2$ , 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 рентгенографически<sup>109</sup>.

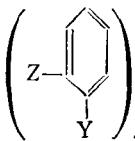
### 4. Комплексы с тетрадентатными лигандами

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

ТАБЛИЦА 5  
Некоторые тетрадентатные лиганды



$Z=\text{P}$  (ТАР, ряд  $\text{PAs}_3$ )<sup>110</sup>;  $\text{As}$  (TTA, ряд  $\text{As}_4$ )<sup>116</sup>



$Z=\text{P}$ ,  $Y=\text{PPh}_2$  (QP, ряд  $\text{P}_4$ )<sup>111, 113, 115</sup>;  $\text{SMe}$

(TSP, ряд  $\text{PS}_3$ )<sup>116</sup>;  $\text{SeMe}$  (TSnP, ряд  $\text{PSe}_3$ )<sup>117</sup>;

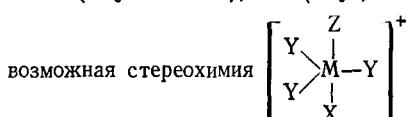
$\text{AsPh}_2$  (PTAs, ряд  $\text{PAs}_3$ )

$Z=\text{Sb}$ ;  $Y=\text{AsPh}_2$  (SbTAs, ряд  $\text{SbAs}_3$ )<sup>114</sup>;

$Z=\text{As}$ ;  $Y=\text{AsPh}_2$  (QAs, ряд  $\text{As}_4$ )<sup>111, 112, 113</sup>

$(\text{MLX})^+$ ;  $M=\text{Ni}^{II}$  (все лиганды);

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



Все эти лиганда образуют пентакоординационные комплексы с двухвалентным никелем, QP<sup>113</sup> и PTAs<sup>110</sup> — с двухвалентным кобальтом и QP<sup>115</sup> — 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  $[\text{Ni}(\text{TAP})(\text{CN})]\text{ClO}_4$ <sup>118</sup> (рис. 31). Трис-(*-o*-метилтиофенил)-арсин (TSA, донорные атомы AsS<sub>3</sub>) не реагирует с галогенидами никеля<sup>105, 106</sup>.

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

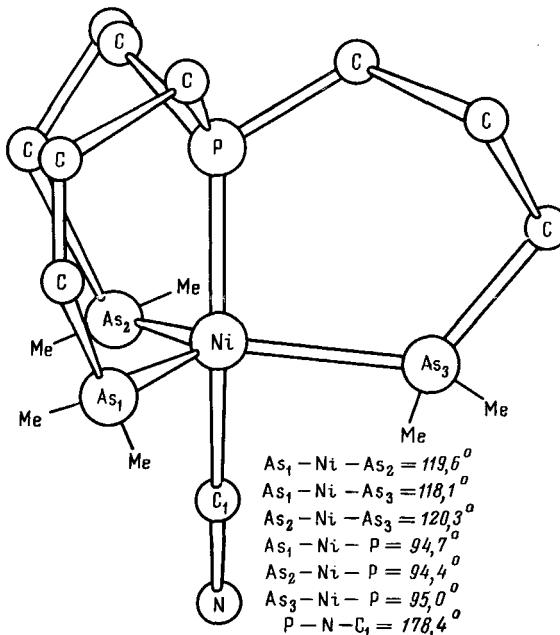


Рис. 31. Структура  $[Ni(CN)(TAP)](ClD_4)$ <sup>118</sup>

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  $9000\text{ cm}^{-1}$ ,  $\rightarrow (e'')^4 (e')^1 (a_1^1)$  при  $\sim 18\,000\text{ cm}^{-1}$ ,  $\rightarrow (e'')^3 (e')^2 (a_1^1)$  при  $25\,000\text{ cm}^{-1}$  (плечо).

В спектре  $[Co(QP)NO_3]^+$  содержится по крайней мере четыре полосы при приблизительно  $10\,000, 15\,000, 20\,000$  и  $24\,000\text{ cm}^{-1}$  (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  $20\,000\text{ cm}^{-1}$  — переходом  $(e'')^4 (e')^3 \rightarrow (e'')^4 (e')^2 (a_1^1)$ , третий однозарядный переход, вероятно, соответствует плечу при  $24\,000\text{ cm}^{-1}$ .

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  $17\,000\text{ cm}^{-1}$  и  $\rightarrow (e'')^3 (e')^4 (a_1^1)$ . 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. Комpleksy 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  $\pi$ -связей. Представляет интерес исследовать комплексообразующую способность лигандов, содержащих

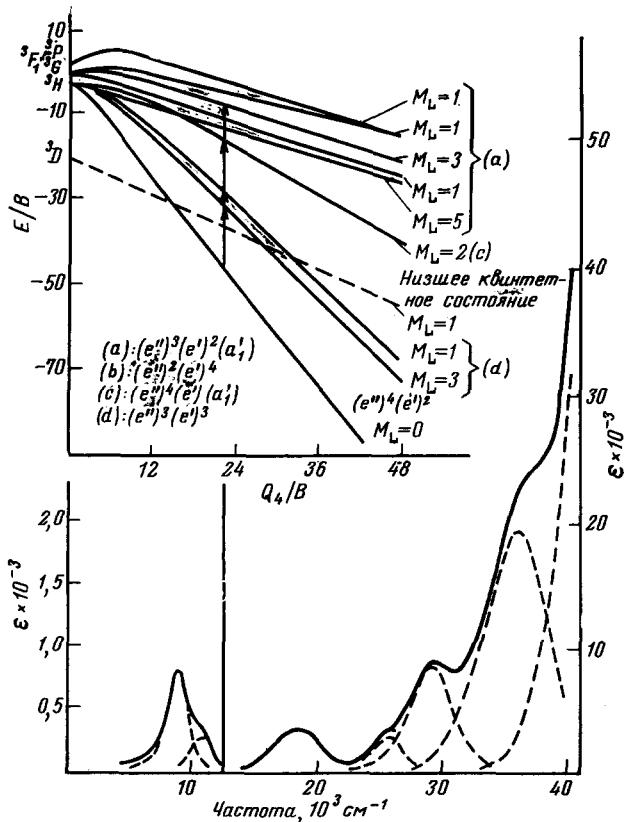


Рис. 32. Схема уровней энергии для  $\text{Fe}^{2+}$  в тригонально-бипирамидальном поле и спектр поглощения  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)\text{QP}]^+$ <sup>119, 120</sup>

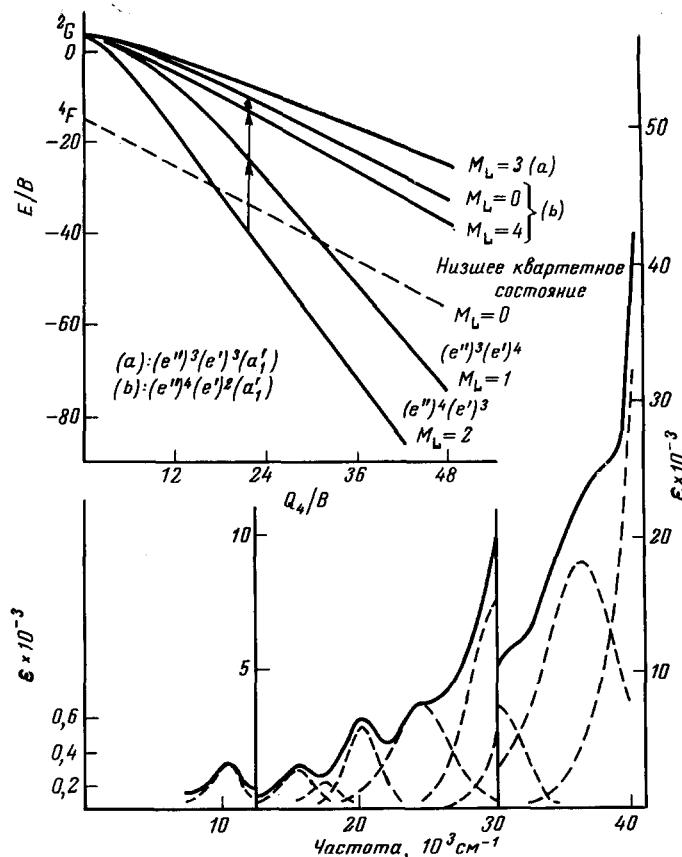


Рис. 33. Схема уровней энергии для  $\text{Co}^{2+}$  в тригонально-бипирамидальном поле и спектр поглощения  $[\text{Co}(\text{NO}_3)\text{QP}]^+$ <sup>119, 120</sup>

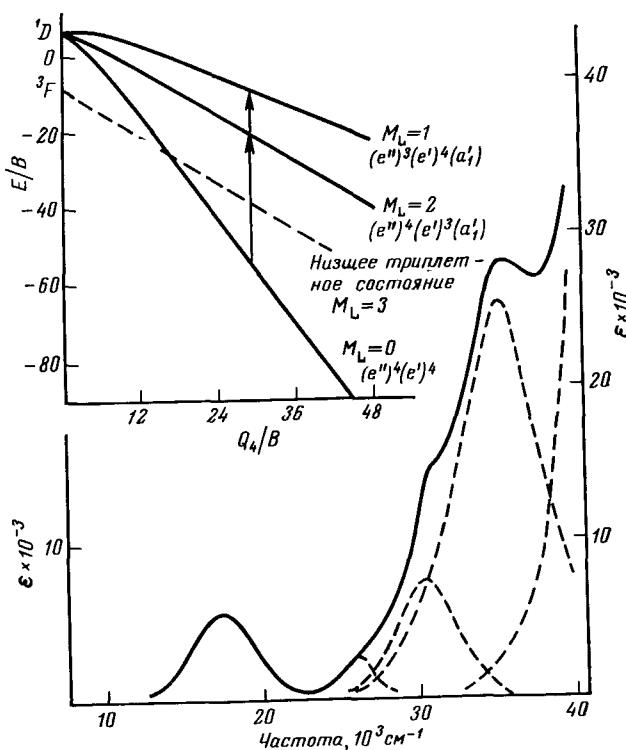


Рис. 34. Схема уровней энергии для  $\text{Ni}^{2+}$  в тригонально-бипирамидальном поле и спектр поглощения  $[\text{Ni}(\text{Cl})_5]^{119, 120}$

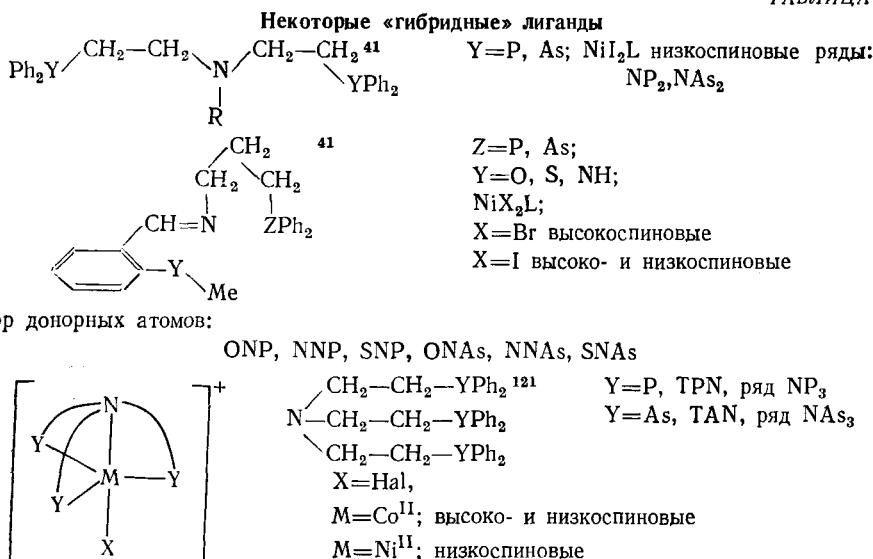
оба типа донорных атомов. Известные в настоящее время комплексы, образованные такого рода «гибридными» лигандами, приведены в табл. 6.

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 характера<sup>41</sup>. Все пентакоординационные комплексы, которые эти лиганды образуют с бромидом никеля, относятся к высокоспиновому типу<sup>41</sup>. 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 — высокоспиновые<sup>41</sup>; 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 QP на атом азота приводит к

ТАБЛИЦА 6



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  $d_{2z}$ -орбитали в симметрии  $C_{3v}$ .

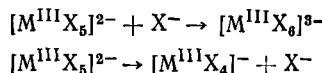
ТАБЛИЦА 7

$^1A_1(D) \rightarrow ^1E(D)$  и  $^1A_1(D) \rightarrow ^3E(D)$  полосы ( $C_{3v}$ )  
для низкоспиновых пентакоординационных комплексов  $Ni^{II}$

комплекс	Ряд	(см $^{-1}$ )	ссылки на литературу
$[Ni(QP)Cl]^+$	$PP_3$	17500 26600	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 пентакоординационных комплексов предложили Нюхольм и Тобе<sup>122</sup>. 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  $\text{CoCl}_4$ <sup>36</sup>. 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 тетраэдрическая<sup>41</sup>. Соединения  $\text{CoX}_2(\text{Et}_4\text{Dien})$  — пентакоординационные, но их никелевые аналоги имеют плоскостную конфигурацию, соответствующую формуле  $[\text{NiX}(\text{Et}_4\text{dien})\text{X}]$ <sup>37</sup>.

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

Диэтилиоfosфатные и этилксантогенатные комплексы двухвалентного никеля образуют пента- и гексакоординационные аддукты донорно-акцепторного типа. Образование  $\text{Ni}(\text{DPT})\text{R}$  сопровождается изменением энталпии  $\Delta H = -7,0 \text{ ккал/моль}$  и энтропии  $\Delta S = -17 \text{ энтр. ед.}$ <sup>82</sup> Греддон спектрофотометрически исследовал образование аддуктов  $\text{Cu}(\text{Acac})_2$  и  $\text{Cu}(\text{Etacac})_2$  с аминами и гетероциклическими основаниями<sup>123</sup> и установил корреляции между константами образования соединений и пространственными требованиями оснований. Турко нашел, что комплекс  $\text{Co}(\text{PEt}_2)_2(\text{NCS})_2$  растворяется в полярных растворителях с образованием равновесной смеси тетраэдрических и димерных пентакоординационных соединений<sup>124, 125</sup>. Он изучил также равновесия типа



и установил, что устойчивость пентакоординационных комплексов изменяется в ряду лигандов  $\text{PEt}_2\text{Ph} > \text{PEt}_3 > \text{PPr}_3 > \text{PEtPh}_2 > \text{PEt}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ . Я마다 показал, что тетраэдрические комплексы кобальта с пространственно затрудненными шиффовыми основаниями образуют моно-аддукты с пиридином<sup>62</sup>. С другой стороны, моно-аддукты с пиридином дают и пентакоординационные соединения  $(\text{XSal-DPT})\text{Ni}$  и  $(\text{XSal-MeDPT})\text{Ni}$ <sup>71</sup>. Равновесия между пента- и гексакоординационной формами исследовались методами ЯМР<sup>73</sup> и оптической спектроскопии<sup>71</sup>. Значения  $\Delta H$  изменились от 5,5 до 8,8 ккал/моль, что приблизительно составляет половину значений  $\Delta H$  при образовании бис-аддуктов. Комплексы кобальта могут служить переносчиками кислорода, но не образуют пиридиновых аддуктов<sup>71</sup>.

Равновесия между пента- и гексакоординационной формами также хорошо известны у соединений ванадила<sup>126</sup>. Комpleксы ванадила с  $\text{Salen}(\text{R})\text{R}'$  образуют гексакоординационные аддукты с пиридином, и в растворе они находятся в равновесии с пентакоординационными. Карлин измерил энталпию образования аддуктов ацетилацетоната ванадила с рядом соединений, содержащих донорные атомы азота и кислорода, в нитробензоле<sup>127</sup>. 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  $[\text{M}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}]$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ ) дали значения  $\Delta H$  образования для газообразных соединений и для водных растворов, приведенные соответственно на рис. 35 и 36<sup>128</sup>. Энталпия реакции  $\text{MBr}_2(aq) +$

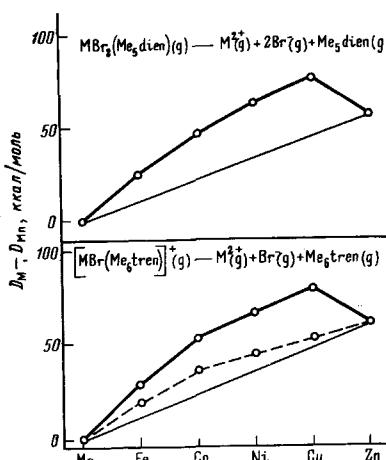


Рис. 35

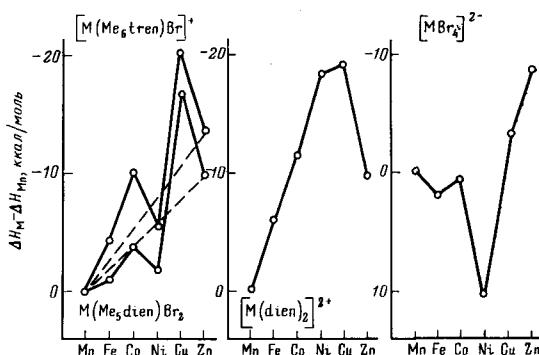


Рис. 36

Рис. 35. Относительные энталпии диссоциации связи для двух рядов пятикоординационных комплексов<sup>128</sup>

Рис. 36. Относительные изменения энталпии образования трех рядов комплексов в водном растворе<sup>128</sup>

$+ L_{(aq)} \rightarrow MLBr_2 \text{ (тв)}$  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:  $Mn < Fe < Co < Ni < Cu$ <sup>129</sup>, а в случае тетрагалогенидных комплексов этот ряд имеет вид  $Ni < Fe < Co < Mn < Cu < Zn$ <sup>130, 131, 132</sup>. 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 меди<sup>128</sup>. Эти результаты могут объяснить тот факт, что неметилированный лиганд Tren образует пентакоординационные соединения с  $\text{Co}^{II}$  и  $\text{Cu}^{II}$  в водном растворе, но с  $\text{Ni}^{II}$  дает только октаэдрический комплекс.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Muettterties, 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. Hamon, T. A. Hamon, 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. Orgio, 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. E. H. 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. Aasmussen, 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. Pflugger, 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. Могригро, 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. Dubnoil, 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**, 115 (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. Gorrieri, 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. 9th. Intern. Congress on Coordination Chemistry, W. Schneider, Ed., Verlag Helvetica Chimica Acta, Basle, 1966, стр. 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. Halfpenny, 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. Norgatt, J. H. M. Thornley, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 540.  
 120. Coord. Chem. Rev., **2**, 99 (1967).  
 121. L. Saccioni, 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, стр. 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