

УДК 541.49:547.5/8

КОМПЛЕКСЫ НОВЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ
ЛИГАНДОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ *

Д. Буш

В химии координационных соединений, так же как и в органической химии, прочность циклического соединения находится в зависимости от величины цикла. Прочные циклические соединения металлических атомов, содержащие пяти- и шестичленные циклы, весьма многочисленны и хорошо изучены. Но циклы с семью, восемью и более членами до последнего времени были изучены мало. И только в 60-х годах работами Н. Куртиса и сотрудников (Новая Зеландия), Д. Буша и сотрудников (США) и других исследователей была открыта и обследована новая область комплексов с макроциклическими лигандами.

Комплексы с макроциклическими лигандами представляют значительный интерес потому, что именно к этому типу соединений относятся такие важнейшие макроциклические системы как комплексы порфирина и фталоцианина; комплексы-макроциклы представляют собой таким образом принципиально новый подход к моделированию важнейших биологических систем, а также являются промежуточными системами между интенсивно изучаемыми в последнее время макромолекулярными комплексами и классическими комплексными соединениями. Библиография — 146 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|------------------------------|-----|
| I. Синтезы новых макроциклов | 822 |
| II. Электронные структуры | 832 |
| III. Стереохимия | 842 |

I. СИНТЕЗЫ НОВЫХ МАКРОЦИКЛОВ

Большинство известных синтетических макроциклических лигандов, за исключением производных пиррола, было получено или идентифицировано в течение последних десяти лет. Видную роль в большинстве этих новых реакций играет так называемый «координационно-темплатный эффект» — ориентирующее влияние иона металла. Типичным является также то, что тетрадентатный макроциклический лиганд может иметь от двенадцати до шестнадцати членов в кольце с четырьмя функциональными группами, более или менее равномерно распределенными по циклу.

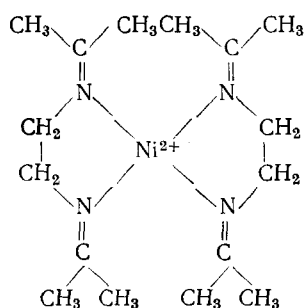
Синтез подобных соединений довольно сложен из-за размеров цикла и полифункциональности соединений. Первая полученная серия макроциклов представляла собой тетраазадиены Куртиса^{1,2}. Он писал: «При растворении трис-этилендиамин-Ni^{II}-перхлората в безводном ацетоне цвет раствора медленно изменяется от сине-фиолетового до желтого. Из полученного раствора может быть выделен бис-(N, N'-диизопропиленэтилендиамин)-Ni^{II}-перхлорат».

Приписывая этому соединению неправильную структуру (I), Куртис был озадачен исключительной стабильностью этого соединения. Оно

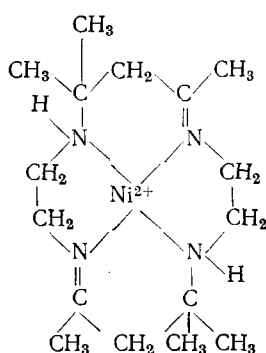
* Доклад на IX Междунар. конференции по координационной химии (Швейцария, сентябрь 1966 г.). Оубл. в «A. Werner Commemoration Volume», Verlag Helvetica Chimica Acta, 1967 г., стр. 174—206. Перев. с англ. С. Л. Давыдовой.

«химически очень устойчиво до тех пор, пока на него не действуют кипящими концентрированными кислотами и щелочами, и разлагается только такими сильными окислителями, как хлорная кислота и пероксидисульфат, а также цианид-ионом».

Контраст в поведении двух других продуктов той же самой реакции был разительным, поскольку аддукты, содержащие только два или три изопропилиденовых остатка, «...разлагаются разбавленными кислотами и любым реагентом, способным удалять Ni-ионы из раствора». Однако наиболее непонятным был контраст в поведении продукта Куртиса и N, N'-дифурфуриленэтилендиаминовых комплексов Хойера³, гидролизующихся крайне легко, для которых сама реакция получения делает их структуру бесспорной.

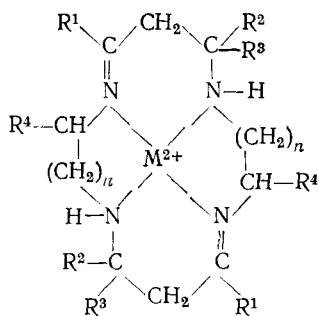


(I)

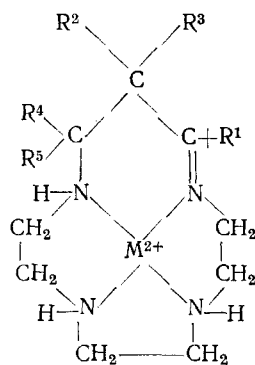


(II)

Правильная структура II была установлена Куртисом и Хаузе² на основании того, что, во-первых, стабильность комплекса не согласуется со структурой I, во-вторых, органическими продуктами гидролиза являются этилендиамин и окись мезитила — дегидратированный димер ацетона, не образующийся из ацетона в условиях гидролиза и, в-третьих, полоса поглощения при 3130 см^{-1} в ИК спектре легко может быть отнесена к деформационным колебаниям вторичной аминогруппы (эта полоса не согласуется со структурой I).



(III)



(IV)

Затем были разработаны способы получения двух других серий макроциклов на основе реакций конденсации. Первая серия имеет общую структуру III, полученные образцы представлены в табл. 1. Подобным же образом известные макроциклы структуры IV приведены в табл. 2.

Эти соединения в целом характеризуются необычной химической инертностью, и большинство из них обладает теми же свойствами, кото-

ТАБЛИЦА 1

Макроциклы, полученные из диаминов и карбонильных соединений *

| Карбонильное соединение | Амин | Металл | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | n | Ссылки на литературу |
|-------------------------|------|--------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|---|----------------------|
| Ацетон | en | Ni | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | 1 | 1,2 |
| Ацетон | pn | Ni | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 1 | 4 |
| Ацетон | en | Cu | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | 1 | 5 |
| Ацетон | pn | Cu | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 1 | 5 |
| Метилэтилкетон | en | Cu | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | H | 1 | 5 |
| Ацетон | tm | Ni | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | 2 | 6 |
| Ацетон | tm | Cu | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | 2 | 6 |

* en — этилендиамин; pn — 1,2-пропандиамин; tm — 1,3-пропандиамин.

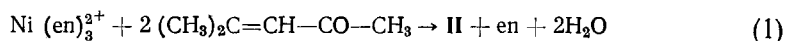
ТАБЛИЦА 2

Макроциклы, полученные из триэтилететрамина по реакции Куртиса

| Карбонильное соединение | Металл | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | Ссылки на литературу |
|-----------------------------|--------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|----------------------|
| Ацетон | Ni | CH ₃ | H | H | CH ₃ | CH ₃ | 7 |
| Ацетон | Cu | CH ₃ | H | H | CH ₃ | CH ₃ | 7 |
| Пропионовый альдегид | Ni | H | H | CH ₃ | H | C ₂ H ₅ | 8 |
| <i>n</i> -Масляный альдегид | Ni | H | H | C ₂ H ₅ | H | C ₃ H ₇ | 8 |
| <i>i</i> -Масляный альдегид | Ni | H | CH ₃ | CH ₃ | H | H | 8 |

рые упоминались выше для родоначального вещества. Медные комплексы обнаруживают повышенную реакционную способность, подвергаясь гидролизу конц. HCl или HBr или в воде, или в органических растворителях⁵. Судя по легкости образования и инертности по отношению к обычным реагентам, наиболее устойчивой является симметричная структура III, содержащая чередующиеся пяти- и шестичленные хелатные кольца. Понятно, что производное, содержащее только шестичленные хелатные кольца, сравнительно нестойко, а продукты с преобладанием пятичленных хелатных колец (структура IV) образуются со значительно меньшим выходом.

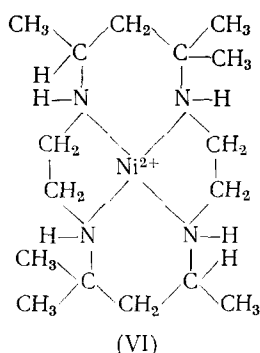
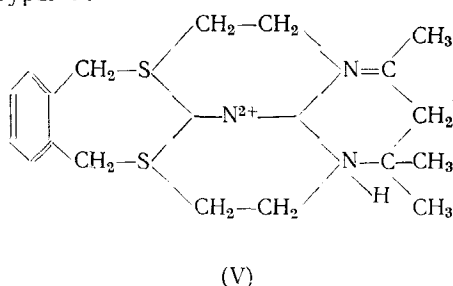
Мак-Дермотт⁹ показал, что эти продукты могут быть получены и путем конденсации β-оксикетонов (или альдегидов) или родственных соединений с подходящими аминами в присутствии ионов никеля, например:



Хотя эта реакция и кажется общей, она хорошо исследована только для случаев образования линейных тетраденатных лигандов. По-видимому, с помощью этого метода можно получить большое число алкилзамещенных макроциклов. Эндикотт и сотр.¹⁰ сообщили, что основания Шиффа структуры II образуются в присутствии ионов Fe^{II} и могут быть выделены в виде перхлоратов, не содержащих металла. Комплексы Со^{III} типа Со—II Y₂⁺ были синтезированы из этого свободного лиганда*.

* Недавно Куртис и Гей^{10a} сообщили о синтезе лиганда, не содержащего металл, в виде перхлората II—2HClO₄.

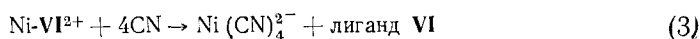
Урбах¹¹ использовал реакцию Куртиса для синтеза макроциклов, содержащих в качестве атомов-доноров как азот, так и серу, например, структуры V:



Гидрирование азометиновых связей в некоторых макроциклах Куртиса привело к синтезу второй серии полностью циклических лигандов, имеющих, таким образом, в качестве доноров только вторичные аминогруппы¹².



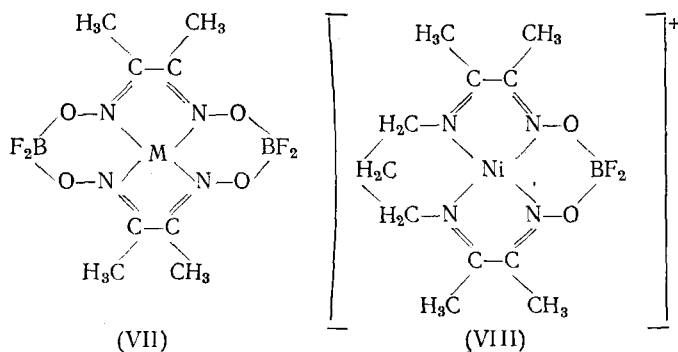
Восстановленный продукт — 5, 7, 7, 12, 14, 14-гексаметил-1, 4, 8, 11-тетраазаациклотетрадекан-Ni^{II}, имеет структуру VI и существует в двух изомерных формах, по-видимому, в мезо- и рацемической модификациях, образующихся благодаря наличию двух оптически активных атомов углерода. Восстановление никелевого комплекса проводится путем каталитического гидрирования над Pt или Ni, сплавом Ni—Al в щелочном растворе, водным раствором боргидрида натрия или электролитически, но не металлами в присутствии кислот или натрием в спирте. Изомерные восстановленные лиганды легко получают из комплексов никеля при действии водных растворов цианидов:



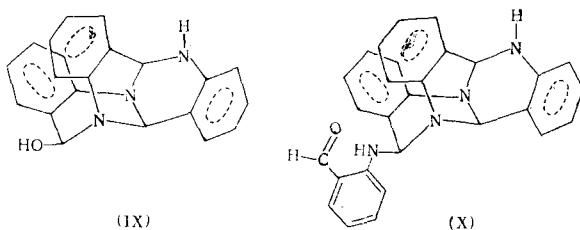
Незамещенный родоначальный амин 1, 4, 8, 11-тетраазаациклотетрадекан (циклам) был синтезирован с небольшим выходом обычными методами^{13, 14}, были изучены его комплексы с Ni^{II} и Co^{III}^{15, 16}. Хаузе и Куртис также обнаружили, что идентичные никелевые комплексы могут быть снова получены путем прибавления ионов Ni к освобожденному лиганду. Этот путь представляет собой единственный способ синтеза медного комплекса типа VI, поскольку попытки восстановить медный аналог II приводили только к бурному его разложению. Симметричный макроцикл 1, 4, 7, 10-тетраазаациклододекан (циклен) был также синтезирован подобным способом. Комплексы Co^{III} и Rh^{III} получили и охарактеризовали Кольман и Шнайдер¹⁷.

Третья новая серия макроциклов использует образование оксимов эфиров^{18, 19}. Основываясь на том факте, что такие стабильные комплексы, как бис-(диметилглиоксим)-Ni^{II}, обладают неподеленной парой электронов *dz*²-орбитали, расположенных выше и ниже плоскости хелатообразующих лигандов, Шраузер¹⁸ попытался получить аддукт с эфиром трехфтористого бора. Однако последний реагировал с оксимной группой, замещая мостиковый протон на BF₂⁺ (структура VII). Аналогичные соединения были получены и для тех случаев, когда атом фтора был замещен алкилом или фенилом. Стабильность производных BF⁺ необычайно высока: вещества возгораются в вакууме и не разлагаются

вплоть до 350° , не чувствительны к влаге и разбавленным кислотам. Подобного типа реакции могут быть проведены с BCl_3 или AlCl_3 , однако в этих случаях продукты реакции чувствительны к влаге и в целом менее устойчивы. Подобным же образом ведет себя палладиевый комплекс диметилглиоксима. Недавно Роус и Литвинов²⁰ использовали эту реакцию для синтеза заряженного макроцикла структура VIII.



Кроме реакции Куртиса, конденсации с основаниями Шиффа были использованы также и для синтеза ряда других макроциклов. Примером такого синтеза может служить самоконденсация *o*-аминобензальдегида, но только в том случае, если направление реакции определяется ионом металла²¹⁻²³. В отсутствие последних *o*-аминобензальдегид образует ряд продуктов, включая полициклические тример (IX), и тетрамер (X)²⁴. Структура этих лигандов различна, хотя оба и являются макроциклами (структуры XI и XII). Рентгеноструктурный анализ азотнокислой соли комплекса Ni^{II} с тридентатным макроциклом подтвердил структуру его лиганда²⁵; последнее облегчило доказательство структуры и тетрамерного лиганда. Этот тетрамер дает производные путем прямой конденсации с Ni, Co, Cu и Fe; и только при использовании Ni среди продуктов реакции был найден тримерный лиганд

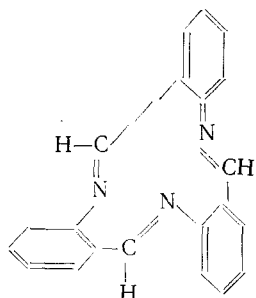


Для случая Си-комплекса выходы и исследование продуктов реакции указывают на отсутствие тримера; другие же комплексы тщательно исследованы не были.

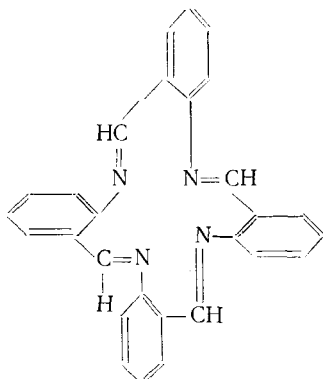
Во всех случаях конденсация проводится путем умеренного нагревания в среде абсолютного этанола гидратированной соли металла и свежеприготовленного *o*-аминобензальдегида. *o*-Аминобензальдегид нагревается в течение нескольких минут до прибавления соли металла; для получения веществ с хорошим выходом важно соблюдать такую последовательность.

Недавно было показано²⁶, что тример Мак-Гичина (структура IX) перегруппировывается под влиянием иона Ni и способен к координации

как тридентатный макроцикл структуры XI:



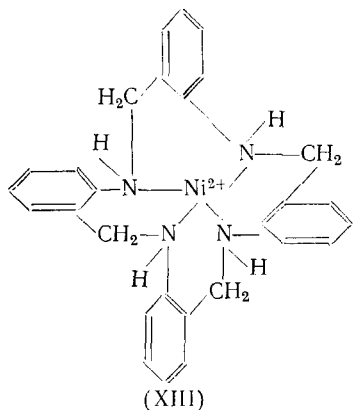
(XI)



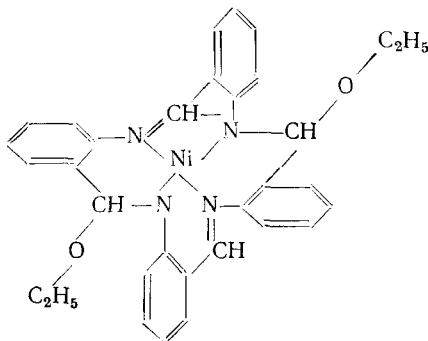
(XII)

В этой реакции с ионом Ni могут реагировать либо один, либо два тридентатных макроцикла. Таким образом, *бис*-комплекс представляет собой первый пример хелатного соединения сэндвичевого типа. Обе эти реакции дают только тридентатный, но не тетрадентатный макроцикл. Специфичность этой реакции зависит от иона-комплексобразователя, поскольку та же реакция с Cu^{II} приводит к образованию только комплекса с тетрадентатным лигандом.

Тетрамерный *o*-аминобензальдегидный макроцикл (XII) является родоначальником других макроциклов. Его никелевый комплекс претерпевает каталитическое гидрирование над Pt с образованием циклического тетрамина структуры XIII, а последний реагирует с этилатом с образованием соединения необычной структуры XIV²⁷. Аналогично аддукту с этилатом, известны аддукты и с метилатом и с гидроокисью. Отметим, что образование такого рода структур имеет аналогию в химии комплексных соединений^{28, 29}. Эти продукты растворимы в органических растворителях, довольно устойчивы, и только кислоты превращают их в исходный Ni-XII. Продукт гидрирования чувствителен к окислению, в присутствии оснований он быстро окисляется воздухом в гидроокисный аддукт родоначального вещества. Реакционная способность углеродного атома иминогруппы в Ni-XII по отношению к нуклеофильным агентам является следствием электроноакцепторного влияния иона металла, связанного с соседним атомом азота^{30, 31}:

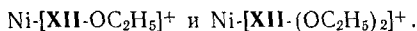


(XIII)

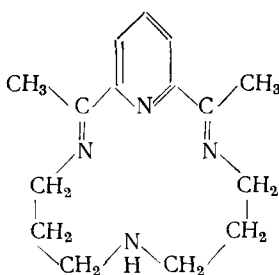


(XIV)

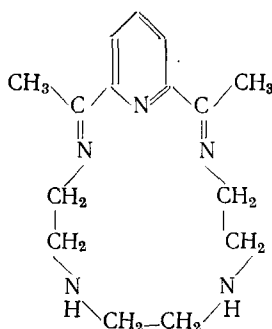
Кроме этих хорошо охарактеризованных продуктов, имеются доказательства в пользу существования хюккелевского ароматического лиганда, образуемого из **XII** посредством двухэлектронного восстановления. Масс-спектры алкоксильных производных показывают интенсивный пик иона Ni-XII^+ и очень слабые пики



Нейтральный Ni-XII представлял бы собой тот же тип макроцикла, что и фталоцианин или порфирин.



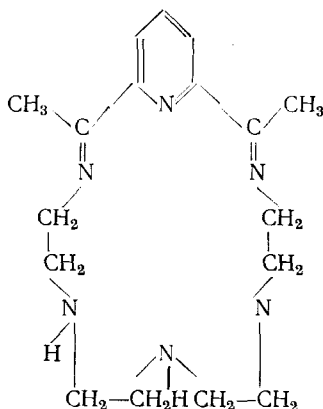
(XV)



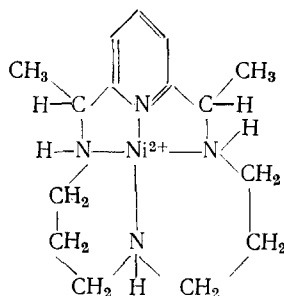
(XVI)

Кёрри³² открыл реакцию шиффового основания, в результате которой образуется новая серия тетра-(структура **XV**)^{33, 34}, пента-(структура **XVI**)^{35, 36} и гексадентатных (структура **XVII**)³⁵ макроциклов. Эта реакция состоит в конденсации 2,6-диацетилпиридина с полиаминами (γ, γ' -диаминодипропиламин, триэтилентетрамин и тетраэтиленпентамин).

Тетрадентатный лиганд 2, 12-диметил-3, 7, 11, 17-тетраазабицикло (11, 3, 1)-гептадека-1 (17), 2, 11, 13, 15-пентаен (**XV**), был впервые получен в виде его Cu^{II} ³⁴ и Ni^{II} ³² производных; Co^{II} -комплекс был получен недавно³⁷. Гидрирование³⁸ азометиновых групп в Ni-XV легко приводит к образованию изомерного комплекса, имеющего структуру **XVIII**:



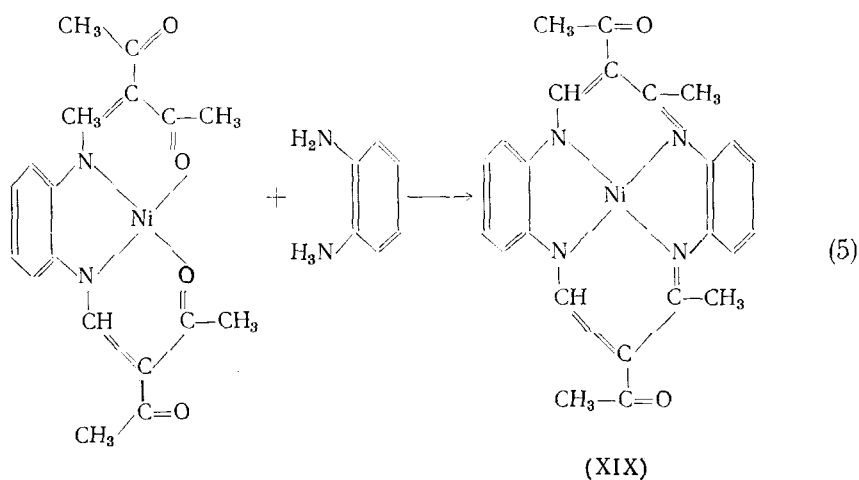
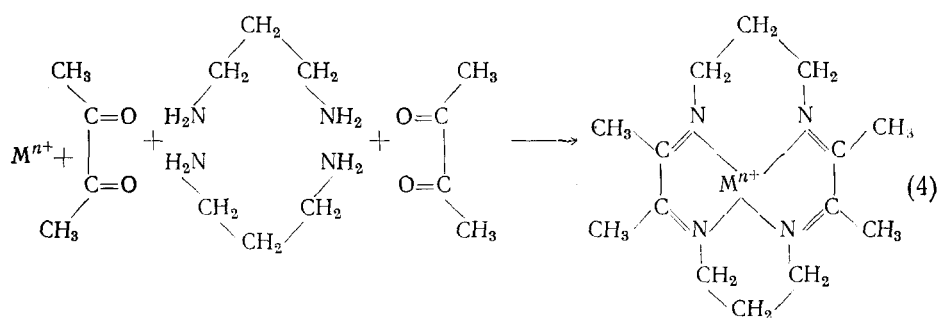
(XVII)



(XVIII)

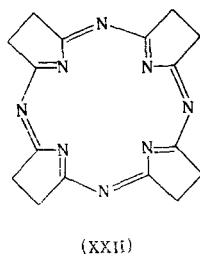
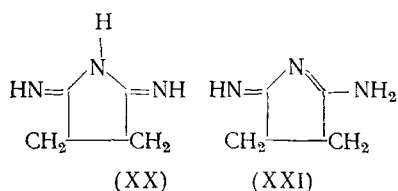
Недавно появилось сообщение³⁹ о синтезе марганцевого производного пентадентатного лиганда; рентгеноструктурный анализ подтвердил существование пентадентатного лиганда в димерном комплексе, описанном в⁴⁰. Характерной чертой строения этих макроциклов является при-

сутствие добавочных донорных атомов, расположенных между группами, которые реагируют в реакции макроциклизации. Именно это и может служить объяснением того, что такие реакции конденсации протекают успешно, в то время как некоторые из совершенно очевидных путей образования макроциклов не увенчались успехом. Примером может служить взаимодействие 1,3-диаминопропана с диацетилом в присутствии ионов металлов по реакции (4):

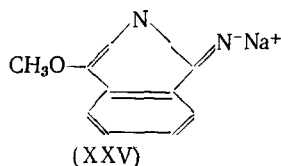
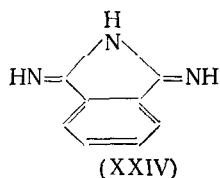
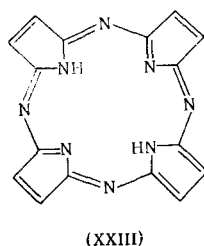


Джегер⁴¹ опубликовал успешный синтез макроцикла XIX по родственной реакции (5); весьма правдоподобно, что наличие свободных карбонильных групп определяет ход этой реакции.

Хотя в настоящем обзоре подробно не обсуждается всесторонне исследованная область химии порфирина и фталоцианина, все же некоторые данные следует упомянуть. Со времени получения фталоцианина Брауном и Черняком⁴² в 1907 г. ионы металлов были использованы в очень многих синтезах. Конденсация и одновременное восстановление фталонитрила представляет собой классический путь получения фталоцианина, в то время как конденсация (или конденсация с одновременным восстановлением) амидинов позволяет выявить⁴³ ступенчатую природу реакции. Сама конденсация амидина привела бы к получению того же 16-ти членного цикла, что и в тетрааксангидроаминбензальдегиде (структура XII), как это было показано на примере сукцинимидина. Таутомеры последнего приводятся в структурах XX и XXI, а образующийся макроцикл в структуре XXII:



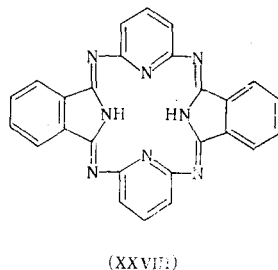
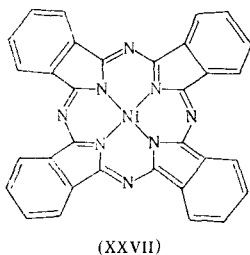
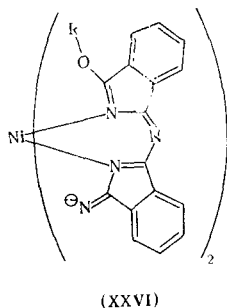
Тетраазопорфин имеет структуру **XXIII** и представляет собой продукт двухэлектронного восстановления **XXII** или присоединения одного моля водорода к **XXII**:



Подобным же образом, без какого-либо окисления или восстановления, 1,3-дииминоизоиндолин (структура **XXIV**) мог бы дать родственный макроцикл. Образование фталоцианина в мягких условиях, а именно в спиртовых растворах, по-видимому, происходит через серию указанных промежуточных продуктов.

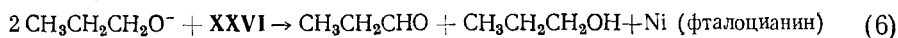
Бородин⁴⁴ идентифицировал метоксиминоизоиндолинин (структура **XXV**) в реакции фталонитрила с натрием в кипящем метаноле. Будучи нагретым со спиртовым аммиаком (100°, запаянная трубка), это промежуточное вещество образует 1,3-дииминоизоиндолин (**XXIV**).

Харлей, Робинсон и Тротц⁴⁵ нашли, что комплекс дихлоро-бис-(1,3-дииминоизоиндолин)-Ni-II взаимодействует с добавочным 1,3-дииминоизоиндолином в спиртах с образованием нейтрального комплекса, содержащего два моля 1-алкокси-3-изоиндолинин- Ni-[(1'-имино)индолинин-3']-имина на каждый ион никеля (структура **XXVI**):



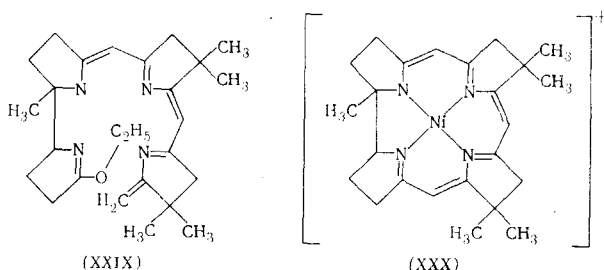
При продолжительном нагревании этот комплекс претерпевает превращение во фталоцианин никеля (структура **XXVII**) и эквивалентное количество спирта и альдегида. Замыкание цикла можно рассматривать как темплатную реакцию, в которой отрицательный иминный азот заме-

щает алкокси-ион с образованием нейтрального макроцикла, что сопровождается, однако, двухэлектронным восстановлением макроцикла под действием одного моля алкоголята:



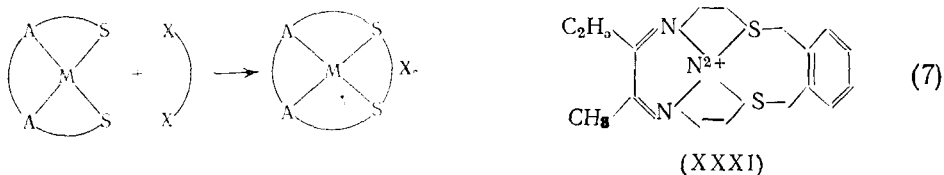
Попытки получить макроциклы, родственные фталоцианину (также образующие прочные комплексы), привели к конденсации 2,6-диаминопиридина с 1,3-дииминозониндолином⁴⁶. Такой макроцикл (структура **XXVIII**) дает устойчивые нейтральные комплексы с Pb, Ni, Cu, Mn и Hg. Будучи сравнительно стойкими термически, макроцикл и его комплексы разлагаются кислотой; H_2S удаляет Pb^{2+} из кольца без разложения последнего, однако производное Ni^{II} устойчиво по отношению к сульфид-иону.

Широкое использование координационно-темплатного эффекта имело своей кульминационной вершиной синтез корринового цикла Эшенмозером и сотр.^{47, 48}. Реакция циклизации, начинающаяся со структуры **XXIX**, направляется ионом металла:



Гидролиз и декарбоксилирование приводит к никелевому комплексу коррина (структура **XXX**). Был получен и ряд других синтетических циклов, родственных коррину; естественно, много усилий было уделено синтезу порфиринов^{49–51}.

При детальном исследовании координированного меркаптид-иона было найдено, что он имеет нуклеофильный характер, что дало возможность синтезировать большое число макроциклов путем реакций, основанных на темплатной модели:

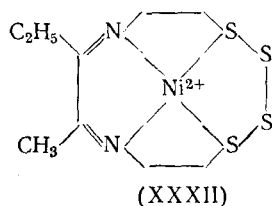


Наиболее изученным продуктом является соединение, образующееся из α, α' -дибром-*o*-ксилола и 2,3-пентандион-бис-меркаптоэтил-имин- Ni^{II} , структура **XXXI**^{52–54}. Исходный комплекс был синтезирован⁵⁵ и охарактеризован Томсоном и Бушем⁵⁶, а кристаллическая структура была недавно исследована Фернандо и Уитлеем⁵⁷.

Использование «направляющего реагента», α, α' -дибром-*o*-ксилола, приводит к чрезвычайно эффективной реакции циклизации. Выбор реагентов основан на том, что расстояние между атомами серы велико и, в свою очередь, зависит от наличия трех конденсированных пятичленных хелатных колец в **XXXI**. Мостики из четырех углеродных атомов, по-видимому, образуются между атомами серы при применении

$\text{BrCH}_2\text{COCOSCH}_2\text{Br}$ ⁵⁸ или $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ⁵⁹; цепь из двух углеродных атомов этилендибромида не может покрыть этого расстояния, тогда как 1,3-дибромпропан приводит к образованию макроцикла наряду с другими продуктами реакции⁶⁰.

Недавно Краузе⁶¹ сообщил об образовании полисульфидного хелатного кольца в подобной реакции с S_2Cl_2 (структура XXXII):

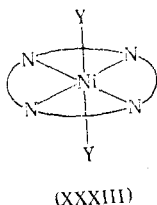


II. ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРЫ

В целом, хотя и не без исключения, ионы металлов в макроциклических комплексах подчиняются обычным закономерностям электронного строения. Отклонения от этих закономерностей наблюдаются в тех случаях, когда какие-то особые свойства макроциклической системы определяют ее характер. К таким наиболее существенным свойствам относятся изменение обычных длин связей, геометрии молекулы или координационных чисел.

В течение первых лет в исследованиях новых комплексов-макроциклов преобладали соединения Ni^{II} , затем последовали комплексы Co^{III} и Cu^{II} . Что касается Ni^{II} , это и понятно, поскольку он представляет собой идеальный образец темплатного иона; в то же время комплексы Co^{III} , особенно с аминами, часто легче всего синтезировать и охарактеризовать. Медь же не является достаточно удачной заменой никеля с позиций координационно-темплатного эффекта.

Пониманию электронной структуры соединений переходных элементов способствовала легкая доступность комплексов ряда тетрадентатных макроциклов с Ni^{II} . Если никелевые комплексы с разнородными лигандами представляют собой соединения с неопределимой изомерной структурой (особенно в растворах), то макроциклы так пространственно напряжены, что быстрая изомерия в них просто не имеет места; поэтому можно работать с сериями веществ родственной или известной структуры. В наиболее общей форме это представлено в структуре XXXIII, где четыре более или менее эквивалентных атома азота макроциклического лиганда координированы в одной плоскости вокруг иона металла, в то время как две монодентатных группы иного строения находятся в аксиальном положении выше и ниже этой плоскости:



В простейшем случае четыре атома N совершенно равноценны, что приводит к симметрии D_{4h} . Среди производных такого рода могут быть получены серии соединений, отличающихся только природой Y, а следовательно, степенью тетрагонального искажения правильного октаэдра.

Вентворс и Пайпер⁶² с позиций теории кристаллического поля провели чрезвычайно полезное рассмотрение тетрагональных комплексов Co^{III} и Cr^{III} симметрии D_{4h} и родственной симметрии C_{4v} , которое хорошо согласуется⁶³ с результатами, полученными методом молекулярных орбиталей^{64, 65}. Это сделало возможным получить как для плоскостных, так и для аксиальных лигандов параметры расщепления кристаллическим полем Dq^{xy} и Dq^z (первый относится к плоскостному, а второй к аксиальному расположению лигандов). Такое рассмотрение^{66, 67} с использованием теории Бальхаузена⁶⁸ было предпринято для низкорасположенных триплетных состояний Ni^{II} . Магнитные измерения оказались наиболее полезными для понимания природы основного состояния в случае Ni^{II} ; магнитные свойства большого числа таких комплексов представлены в табл. 3.

Ряды общей формулы Ni (макроцикл) Y_2 : Ni-II-Y_2 ; Ni-VI-Y_2 ; Ni-XV-Y_2 ; Ni-XVIII-Y_2 ; Ni-XII-Y_2 ; Ni-XXXI-Y_2 ; Ni-циклам-Y_2 и Ni-V-Y_2

ТАБЛИЦА 3

Значения магнитных моментов комплексов Ni^{II} с тетрадентатными макроциклическими лигандами при комнатной температуре

| Лиганды | $\mu_{\text{эфф}}$ | Ссылки на литературу | Лиганды | $\mu_{\text{эфф}}$ | Ссылки на литературу |
|--|--------------------|----------------------|---|--------------------|----------------------|
| $\text{II} (\text{ClO}_4)_2$ | $\sim 0^*$ | 1 | мезо-XVIII $(\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)$ | 3,11 | 67 |
| $\text{II} (\text{BF}_4)_2$ | ~ 0 | 71 | мезо-(XVIII) ₂ ox $(\text{ClO}_4)_2$ | 2,99 | 67 |
| $(\text{II})_2\text{ox} (\text{ClO}_4)_2$ | 2,94 | 70 | мезо-XVIII $(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 3,09 | 67 |
| транс-мезо-II $(\text{NCS})_2$ фиолетовая форма | | | мезо-XVIII $(\text{NH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$ | 3,10 | 67 |
| транс-мезо-II $(\text{NCS})_2$ желтая форма | 3,20 | 71 | мезо-XVIII (en) $(\text{ClO}_4)_2$ | 3,11 | 67 |
| транс-d, l-II $(\text{NCS})_2$ | ~ 0 | 71 | мезо-XVIII $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 3,07 | 67 |
| II, $(\text{CN})_2^{**}$ | ~ 0 | 71 | d, l-(XVIII) ₂ , $(\text{ClO}_4)_2$ | ~ 0 | 67 |
| транс-мезо-VI $(\text{ClO}_4)_2$ | *** | 67 | XII $(\text{ClO}_4)_2$ | ~ 0 | 72 |
| транс-мезо-VI $(\text{BF}_4)_2$ | ~ 0 | 67 | XII $(\text{BF}_4)_2$ | ~ 0 | 72 |
| транс-мезо-VI I_2 | ~ 0 | 67 | XII $(\text{BPh}_3)_2$ | ~ 0 | 72 |
| транс-мезо-VI Br_2 | 3,22 | 67 | XII I_2 | 3,21 | 72 |
| транс-мезо-VI Cl_2 | 3,31 | 61 | XII $\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{****}$ | 1,47 | 72 |
| транс-мезо-VI $(\text{NO}_2)_2$ | 3,18 | 67 | XII $\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{****}$ | 1,68 | 72 |
| транс-мезо-VI $(\text{N}_3)_2$ | 3,12 | 67 | XII $(\text{NO}_2)_2$ | 3,22 | |
| транс-мезо-VI $\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 3,16 | 67 | XII $(\text{N}_3)_2$ | **** | 67 |
| транс-мезо-VI $(\text{NCS})_2$ | 3,19 | 67 | XI $(\text{NCS})_2$ | 3,21 | 72 |
| транс-мезо-VI $(\text{CN})(\text{BF}_4)^{****}$ | 3,28 | 67 | XIV $(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ | ~ 0 | 21 |
| транс-мезо-VI $(\text{NO}_2)_2$ | 3,11 | 67 | XIV $(\text{OCH}_3)_2$ | ~ 0 | 27 |
| транс-мезо-VI $(\text{CN})_2$ | 3,08 | 67 | XXXI $(\text{ClO}_4)_2$ | ~ 0 | 65 |
| транс-мезо-VI $\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{****}$ | ~ 0 | 67,73 | XXXI I_2 | ~ 0 | 65 |
| транс-мезо-VI $\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{****}$ | ~ 0 | 67,73 | XXXI Br_2^{****} | 1,57 | 66 |
| XV $(\text{ClO}_4)_2$ | ~ 0 | 33 | XXXI Cl_2 | 3,12 | 66 |
| XV $\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | ~ 0 | 33 | XXXI $(\text{N}_3)_2$ | 3,23 | 66 |
| XV $\text{Br}(\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ | ~ 0 | 33 | XXXI $(\text{NCS})_2$ | 2,99 | 66 |
| XV $\text{Br}(\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ | ~ 0 | 33 | V Br_2 | 3,20 | 74 |
| XV Cl_2 | 3,22 | 42 | V Cl_2 | 3,12 | 74 |
| XV $(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2$ | 3,22 | 33 | V $(\text{NCS})_2$ | 3,06 | 74 |
| XV $(\text{NCS})_2$ | 3,11 | 33 | Циклам $(\text{ClO}_4)_2$ | ~ 0 | 16 |
| мезо-XVIII $(\text{ClO}_4)_2$ | ~ 0 | 67 | Циклам I_2 | ~ 0 | 16 |
| мезо-XVIII I_2^{****} | 2,79 | 67 | Циклам Br_2 | 3,06 | 16 |
| мезо-XVIII Br_2 | 3,13 | 67 | Циклам Cl_2 | 3,09 | 16 |
| мезо-XVIII Cl_2 | 3,06 | 67 | VII (PPh_3) | ~ 0 | 17 |
| | | | VII $(\text{Py})_2$ | ~ 0 | 17 |
| | | | VII $(\text{NH}_3)_2$ | ~ 0 | 12 |

* Диамагнетизм или независимый от температуры парамагнетизм.

** Состав не установлен.

*** Изменение цвета и спектральные свойства указывают на триплетное основное состояние.

**** Описаны более детально в последней главе.

включают комплексы с синглетным или триплетным основными состояниями. Ряд соединений, имеющих триплетное основное состояние и состоящих из более чем трех компонентов: Ni-VI-Y_2 ; Ni-XVIII-Y_2 ; Ni-XII-Y_2 , Ni-XXX-Y_2 заслуживает более детального спектрального изучения. Эти соединения (табл. 3) обнаруживают необычные свойства и рассматриваются в последующих главах. Это — фиолетовая и желтая формы *транс-мезо-Ni-II*(NCS)₂; *транс-d, l-Ni-VI*(CNBF₄); *транс-d, l-Ni-VI*Br₂·*транс-мезо-Ni-II*(NCS)₂; *транс-d, l-Ni-VI*(CN)(BF₄); *транс-d, l-Ni-VI*Br₂·Br₂·H₂O; $\text{Ni-XIICl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Ni-XXXI Br_2 . Предполагаемая взаимосвязь между тетрагональным расщеплением

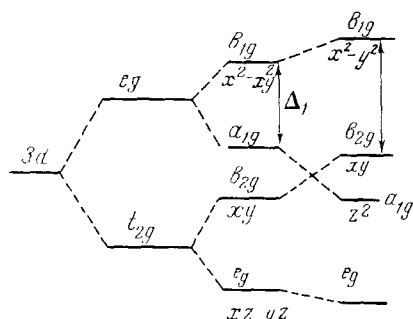


Рис. 1. Орбитальное расщепление при переходе от симметрии O_h к D_{4h}

ду тетрагональным расщеплением (степенью отклонения от октаэдрической структуры) с одной стороны и электронной конфигурацией Ni^{II} — с другой была рассмотрена Бальхаузенем и Лиром⁷⁵. Как видно из рис. 1, слабое отклонение от октаэдрической симметрии (Dq^z не сильно отличается от Dq^{xy}) имеет следствием такое орбитальное расщепление, что разница в критической энергии Δ_1 определяет, остаются ли электроны неспаренными или спариваются. При больших тетрагональных отклонениях разность орбитальной энергии характеризуется величиной

Δ_2 . Поскольку отталкивание при спаривании электронов несколько менее чувствительно к аксиальным искажениям, чем величины Δ_1 и Δ_2 , то можно предположить, что для данного макроцикла (с определенным Dq^{xy}) имеется соответствующее место в спектрохимических рядах аксиальных лигандов Y, когда Δ_1 (или Δ_2) превышает энергию спаривания при образовании спинспаренного состояния. Для классических случаев фталоцианина и порфина аксиальные лиганды не в состоянии конкурировать с достаточно сильным полем лигандов, и триплетное основное состояние для Ni^{II} не реализуется^{76, 77}. Точно также и другие макроциклические лиганды, содержащие главным образом ненасыщенные доноры, проявляют большую склонность к образованию низкоспиновой формы Ni^{II} , например, в Ni-VII ; структурах VIII и II; макроцикле из уравнения (5); структуре XXVIII.

В самом деле, Ni-VII образует аддукты с рядом оснований, но все они являются спинспаренными. Ni^{II} дает стабильное триплетное основное состояние только в немногочисленных производных. В этом случае особенно интересно отметить, что тиоцианат — *транс-мезо-Ni-II* (CNS)₂ — существует в двух формах и что фиолетовая парамагнитная форма нестабильна по сравнению с желтым диамагнитным изомером⁷¹. Переход от фиолетового изомера в желтый легко происходит в твердом состоянии, и его кооперативная природа иллюстрируется тем фактом, что фиолетовая форма становится более реакционноспособной по мере перехода в более совершенную кристаллическую форму. Так, осажденный порошкообразный продукт значительно легче сохраняется, чем крупные монокристаллы. Этот переход катализируется парами воды, однако ни один из изомеров не содержит в своем составе определяемые количества воды. Новые свойства этого изомера, приобретаемые при переходе, в какой-то мере напоминают свойства, наблюдаемые Розенталем и Драго⁷⁸ для тетрапиридин- Ni^{II} -перхлората и тетрафторбората. Нестабильный фиолетовый изомер получается при кристаллизации из кипящего CHCl_3 . Воз-

можно, молекулярная шестикординационная форма более благоприятна при переосаждении в малополярный растворитель, а затем полученный твердый осадок стабилизирует эту молекулярную форму.

Лиганд, полученный из диаминодипропиламина и 2,6-диацетилпиридина, в $[\text{Ni-XV}]^{2+}$ наверняка является более слабым лигандом, чем тетраазадиен Куртиса, поскольку изменение высокоспинового (триплетного) основного состояния до низкоспинового (синглетного) имеет место при переходе от бромида к хлориду. Промежуточные лиганды — хлорид, вода и тиоцианат, дают парамагнитные шестикординационные соединения³³. Тетрамер *o*-аминобензальдегида (структура XII) должен быть чрезвычайно слабым лигандом на том простом основании, что очень слабый аксиальный лиганд-йодид дает триплетное основное состояние, и только комплексы с ионами ClO_4^- , BF_4^- и BPh_4^- являются

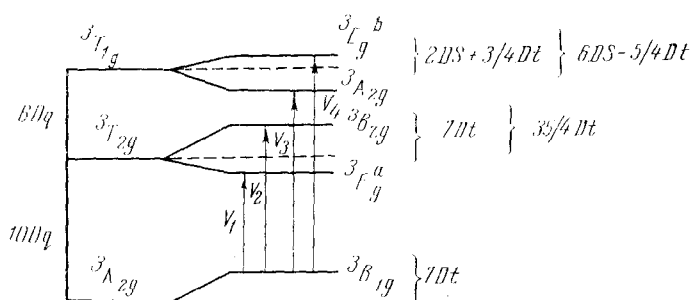


Рис. 2. Энергетические уровни иона Ni^{II} при октаэдрической и тетрагональной симметрии

спинспаренными. Хлорид и бромид являются аномальными со многих точек зрения. Прежде всего, они имеют необычные значения магнитных моментов при комнатной температуре. Далее, они являются единственными представителями серии Ni-XII Y_2 , полученными в виде гидратов, причем воду обычно удалить нелегко. К тому же, кажется довольно удивительным, что для таких сильных лигандов как Cl^- и Br^- получены низкие моменты, в то время как I^- образует парамагнитное производное. Все это рассматривается подробнее (см. стр. 850).

Восстановление метиновых связей в этих соединениях, по-видимому, дает макроциклические лиганды с полем лиганда меньшей силы, хотя следует упомянуть, что ненасыщенные лиганды могут обладать меньшими параметрами электрон-электронного отталкивания и более низкими энергиями спаривания⁷². Восстановленный катион Куртиса, *транс-d, l*- Ni-VI^{2+} образует целую серию парамагнитных соединений (с анионами от Br^- до CN^-); для восстановленного комплекса Кёрри, Ni-XVIII^+ триплетное основное состояние также начинается с иодида. Ni -комплекс незамещенного симметричного тетраэзатетрадекана (циклама), как и комплекс Куртиса, изменяет основное состояние при переходе от иодида к бромиду. С позиций изменения спинового состояния становится понятным, что на макроцикл Томпсона, (структура XXXI) оказывает влияние либо сильное поле лиганда, либо сильный нефелоксетический эффект; судя по наличию тиоэфирных и иминных доноров, можно предполагать скорее влияние последнего.

Рис. 2 демонстрирует расщепление низкоэнергетических триплетных уровней Ni^{II} при переходе от симметрии O_h к симметрии D_{4h} с учетом только небольшого искажения, без учета взаимодействий между термами согласно неприводимым представлениям^{66, 67}. Если же тетрагональное

возмущение невелико, то должен получаться идеальный электронный спектр, характерный для октаэдра, с определенным расщеплением первой триплет-триплетной полосы поглощения. На рис. 2 показаны две компоненты этой полосы. Переход на уровень ${}^3B_{2g}$ не зависит от природы внеплоскостных лигандов, откуда:

$$\nu_B = 10 Dq^{xy} \quad (8)$$

Переход на уровень 3E_g характеризует тетрагональное расщепление и силу внеплоскостных лигандов:

$$\nu_E = 10 Dq - \frac{35}{4} Dt \quad (9)$$

Наиболее подходящим параметром для оценки тетрагонального расщепления является Dt :

$$Dt = \frac{4}{35} (\nu_B - \nu_E) \quad (10)$$

Dt положительно, когда макроцикл является более сильным лигандом, чем аксиальные доноры. Параметр октаэдрического расщепления для внеплоскостных лигандов:

$$D_q^z = 2 (\nu_E - \nu_B) / 10 \quad (11)$$

Практически интенсивность ν_B значительно ниже, чем ν_E , для которого оценка Dq^{xy} может быть выполнена косвенным путем^{62, 63, 67}. Во всяком случае, параметры Dq^{xy} и Dq^z требуют проверки, ибо их изменение может дать очень полезную информацию. С их помощью была сделана прямая попытка оценить влияние некоторых из структурных факторов, обуславливающих свойства и функции макроциклических комплексов⁸⁰.

Значение этого рода зависимостей вряд ли можно переоценить, если учесть множественность функций, выполняемых макроциклическими комплексами в биологических системах. Параметры тетрагонального расщепления по Керну⁶⁷ приведены в таблице 4 для трех макроциклических комплексов (структуры XII, VI и XVIII) и расположены в порядке убывания силы поля лигандов Dq^{xy} . Представлена серия лиганда от цианида ($Dq^z = 1552 \text{ см}^{-1}$) до бромида ($Dq^z = 306 \text{ см}^{-1}$), сила кристаллического поля аксиального лиганда меняется в пять раз. Только CN' является более сильным лигандом по сравнению с тетраазамаклотетрадеканом, и это находит свое отражение в отрицательном значении Dt . В целом спектрохимический ряд имеет вид: $\text{CN}' \gg \text{NO}_2^- \gg \text{макроцикл} \gg \text{en} > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{ONO}^- > \text{F}^- > \text{N}_3^- (> \text{H}_2\text{O}) > \text{Cl}^- \sim \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ и является обычным для Ni^{II} ⁸¹.

Для лигандов, расположенных выше нитрата в спектрохимической серии (см. табл. 4), значения Dq^z для данного Y хорошо согласуются с предполагаемыми; аномальным являются только значения для бромидов и иодидов. Положение воды в этой серии тоже точно не установлено. Если считать, что величина Dq^z для I^- в этих трех макроциклических комплексах обуславливается стерическими факторами, то тогда порядок по возрастанию роли стерических препятствий, создаваемых аксиальными лигандами, представляется рядом: VI > XVIII > XII. Как это показано на стр. 850, такой ряд вполне согласуется со структурой этих хелатных макроциклов. Соединение XII не является полностью планарным²²; все же строение и конформация его такова, что ни один из его атомов не занимает аксиальной позиции по отношению к атому никеля. Конформации хелатных колец, присутствие незамещенных

ТАБЛИЦА 4

Параметры тетрагонального расщепления⁶⁷ для комплексов Ni^{II} с макроциклическими лигандами* типа NiL Y₂

| Y | Dt, см ⁻¹ | | | Dq ^z , см ⁻¹ | | |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|------|--|
| | XII | VI | XVIII | XII | VI | XVIII |
| | Dq ^{xy} = 1190 | Dq ^{xy} = 1160 | Dq ^{xy} = 1124 | | | |
| CN ⁻ | — | —224 | — | — | 1552 | — |
| NH ₃ | — | — | 16 | — | — | 1096 |
| NCS ⁻ | 160 | 97 | 119 | 910 | 990 | 916 |
| 1/2 CN ⁻ | — | 103 | — | — | 980 | — |
| 1/2 (NO ₂ ⁻)ONO ⁻ | — | — | 150 | — | — | 1062 ONO, 820 NO ₂ , 1300 |
| ONO ⁻ | — | 194 | — | — | 820 | — |
| F ⁻ | — | 217 | — | — | 780 | — |
| N ₃ ⁻ | 252 | 252 | — | 750 | 720 | — |
| 1/2 (N ₃ ⁻)H ₂ O | — | — | 296 | — | — | 694 N ₃ , 735 H ₂ O, 653 |
| Cl ⁻ | 359 | 372 | 337 | 570 | 508 | 536 |
| NO ₃ ⁻ | 333 | 400 | — | 590 | 460 | — |
| Br ⁻ | 412 | 427 | 438 | 470 | 306 | 358 |
| I ⁻ | 435 | * | 519 | 430 | ** | 216 |

* VI в виде транс-мезо-изомера; XVIII в виде мезо-изомера.

** Основное состояние соединения синглетное.

водородных атомов у вторичных аминогрупп и групп CH₂ — все это ограничивает доступность аксиальных положений в IV и XVIII.

Вследствие этого лиганды небольших размеров, находясь в аксиальном положении по отношению к никелю (т. е. CN⁻, NCS⁻, ONO⁻ и N₃⁻), не отличаются в указанных трех комплексах. Если же имеются лиганды большого размера или находящиеся в непосредственной близости, то атомы-доноры все более отталкиваются в ряду XII < XVIII < VI. Так, иодид-ион дает почти нормальное значение Dq^z для Ni-XII²⁺ (430 см⁻¹), но это значение заметно занижено для Ni-XVIII²⁺ (216 см⁻¹), а с Ni-VI²⁺ он уже не дает триплетного основного состояния. Бромид- и хлорид-ионы обнаруживают такую же тенденцию. Интересно, что иодид со значением Dq^z только в одну пятую от величины в главной плоскости (Dq^{xy} = 1124 см⁻¹ для XVIII), уже может изменить структуру настолько, чтобы дать триплетное основное состояние. Объяснение для причины спаривания спинов в иодиде Ni-VI может быть найдено в нефелоксетическом эффекте; однако наблюдаемые явления как раз противоречат высказанным соображениям.

Комплексы Ni-XXXI Y₂⁶⁶ представляют собой почти идеальный пример с точки зрения простой модели, рассматриваемой выше, хотя истинная симметрия комплексов скорее C_{2v}, чем D_{4h}. Это можно объяснить с позиций классической электростатики⁶²; в табл. 5 представлены соответствующие данные для четырех производных.

Используя данные табл. 4, можно обсудить целый ряд аспектов строения комплексов Ni-XXXI Y₂; значения ν_B довольно постоянны для того, чтобы их можно было использовать. Значения Dq^{xy} значительно ниже по сравнению с таковыми для лигандов, имеющих в качестве доноров только атомы азота: это и неудивительно, если учесть сравнительно малое сродство Ni^{II} к тиоэфирным группам. Все значения Dq^z для четырех Y значительно выше таковых, представленных в табл. 4. Хорошее соответствие во всех случаях приведенных данных и модели (см. табл. 4 и 5)

указывает на то, что эти характеристики являются весьма полезными. Вполне возможно, что имеется кооперативное действие макроциклов и аксиальных лигандов, так что ослабление связей металл — донор в одних усиливает эти связи в других, и наоборот. Увеличение силы лигандов, находящихся в плоскости центрального атома, способствует оттяжке

электронной плотности из сферы над и под этой плоскостью. Это приводит к ослаблению взаимодействия между металлом и аксиальным лигандом. Именно этим и можно объяснить большие значения Dq^z для Ni-XXXI.

Эта модель полезна также и для понимания нечувствительности некоторых макроциклических комплексов по отношению даже к сильнейшим лигандам; например Ni^{II}-тетрасульфопталоцианин⁷⁷ имеет синглетное основное состояние в присутствии избытка цианид-ионов. Не только электронная плотность d -орбитали (или d -орбитали плюс сопряженной системы кольца), направленная выше и ниже плоскости комплекса, но и обратное распределение электронной плотности в сферу плоскости цикла требует регулирования в нем длин связей металл — донор. Для макроциклических лигандов предел такого регулирования неизбежно ограничен.

* Для XXXI, как среднее, принято значение Dq^{xy} 1062 см⁻¹.

Как уже упоминалось выше, спаривание имеет место для сильных аксиальных лигандов скорее в случае Ni-XXXI²⁺, чем для макроциклов, имеющих в качестве доноров четыре вторичные аминогруппы. Поскольку Dq^{xy} существенно ниже для XXXI, то тенденция давать синглетное основное состояние должна быть отнесена за счет уменьшения внутрикompлексного отталкивания электронов, т. е. уменьшения величины энергии спаривания; это не является неожиданным с позиций природы донорных атомов в XXXI⁷⁹. Из спектров высоконасыщенных комплексов Кёрри Ni-XV Y₂, где Y = Cl⁻, H₂O или NCS⁻, вытекает интересная параллель с системой Ni-XXXI Y₂ (табл. 6). В этом случае значение Dq^{xy} очень велико, и значение Dq^z соответственно занижено. Значения произведений этих величин весьма показательны (табл. 7), и о соответствии систем можно судить по пределу, до которого произведение $Dq^{xy} \times Dq^z$ (NCS⁻) остается постоянным.

Этот второй пример подтверждает предположение, что на связывание металл — донор вдоль оси z сильно влияет природа плоскостных лигандов, особенно в макроцикле. Здесь следует обратить особое внимание на некоторые наблюдения, сделанные для растворов макроциклических комплексов Ni^{II}. Соли Ni-XV²⁺ при растворении в воде дают шестикординатные парамагнитные катионы дигидратов Ni-XV (H₂O)₂²⁺⁶⁷.

Этот факт приводит к логическому заключению, что для этой цели подходят макроциклы с низкой силой кристаллического поля, на-

ТАБЛИЦА 5

Параметры тетрагонального расщепления для Ni-XXXI Y₂⁷⁶

| Y- | ν_E , см ⁻¹ | ν_B , см ⁻¹ | Dt , см ⁻¹ * | Dq^z , см ⁻¹ |
|----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Br | 9,040 | 10,200 | 187 | 740 |
| Cl | 9,280 | 10,700 | 153 | 974 |
| N ₃ | 9,900 | 10,800 | 82,3 | 918 |
| NCS | 11,700 | 10,800 | -124 | 1280 |

ТАБЛИЦА 6

Параметры тетрагонального расщепления для Ni-XV Y₂⁷²

| Y | ν_E , см ⁻¹ | ν_B , см ⁻¹ | Dt , см ⁻¹ * | Dq^z , см ⁻¹ |
|------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Cl ⁻ | 9,350 | 14,300 | 530 | 530 |
| H ₂ O | 9,750 | 13,900 | 490 | 550 |
| NCS ⁻ | 10,800 | 13,900 | 370 | 760 |

* Dq^{xy} принято равным 1400 см⁻¹.

пример, Ni-XXI^{2+} , Ni-VI^{2+} , Ni-XVIII^{2+} ; Ni-XXXI^{2+} и др. Хотя оценки силы поля лигандов для тетраазадиенов Куртиса и не имеется, все же из магнитных свойств следует, что она превышает силу тетрадентатного шиффового основания из 2,6-диацетилпиридина, так что можно ожидать наличия планарных спинспаренных состояний для указанных ионов в растворах. Соли восстановленного комплекса Куртиса Ni-VI^{2+} при растворении в воде дают только планарный спинспаренный ион^{12, 67}.

Далее, было показано, что аммиак не образует комплекса с ионом Ni^{II} в Ni-VI^{2+} в водном растворе⁶⁷. Такое поведение можно считать аномальным, поскольку известно, что триплетное основное состояние наблюдается для ряда анионов, дающих при комплексообразовании с Ni^{II} более слабые поля лигандов, чем H_2O или NH_3 . Известно, что Ni-циклам^{2+} ведет себя подобным же образом по отношению к воде. Аналогично и Ni-XXXI Br_2 растворяется в метаноле как спинспаренный димонозарядный электролит, в то время как в дихлорэтано он растворяется в парамагнитной мономолекулярной форме, координированной с обоими анионами⁸³.

Напротив, Ni-XXXI Br_2 образует сольватированный парамагнитный электролит $\text{Ni-XXXI}[(\text{ДМФА})_2]^{2+}$, 2Br^- в диметилформамиде. Так как для метилового спирта и диметилформамида параметры расщепления кристаллическим полем⁸⁴ почти одинаковы, то непонятно, почему спаривание спинов осуществляется в одном и не осуществляется в другом растворителе.

Эти и подобные наблюдения были объяснены⁸⁵ с учетом влияния растворяющихся частиц на активность координирующего растворителя. Вода и, возможно, другие растворители, образующие водородную связь, уменьшают степень своего структурирования под влиянием растворяющихся веществ, особенно гидрофобных материалов и ионов определенных размеров и структуры (например, NH_4^+ , ClO_4^- и т. п.). Это, в свою очередь, сказывается в уменьшении термодинамической активности растворителя⁸⁶. Макроциклические комплексы оказывают такое структурирующее действие на растворитель, а это, по-видимому, отражается на доступности молекул растворителя для координации в их растворах. Комплекс Ni-XVIII^{2+} обсуждается ниже, поскольку он обнаруживает необычный тип равновесия; детальное обсуждение приводится в работе⁸⁵.

Более понятным примером может служить исследование различия в электронной структуре безводного и дигидратированного соединения Ni-VI Cl_2 и Ni-VII Br_2 . Галоид-ионы координируются с ангидросоединением с образованием тетрагональных комплексов с основным триплетным состоянием (см. табл. 3, 4 и стр. 834). Однако фиолетовая форма быстро переходит в присутствии влаги в желтые диамагнитные дигидраты^{67, 73}.

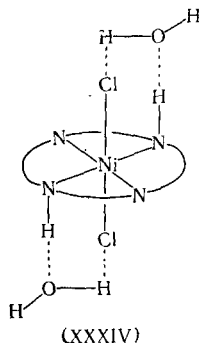
Поскольку считают, что вода является сравнительно более сильным лигандом, чем Cl^- или Br^- , то дигидрат не должен замещать свой анион с последующей координацией воды. По-видимому, более правильно предположить⁷³, что молекула воды связывает протон вторичной аминогруппы макроцикла и ион галоида (структура XXXIV) и что водородная

ТАБЛИЦА 7

Значения Dq^{xy} и Dq^z (NCS^-) для комплексов Ni^{II} с различными макроциклическими лигандами

| Лиганд | Dq^{xy} , см ⁻¹ | Dq^z (NCS^-), см ⁻¹ | $Dq^{xy} \times \times Dq^z \times \times 10^{-4}$ |
|--------|------------------------------|---|--|
| XXXI | 1062 | 1280 | 1,36 |
| XVIII | 1124 | 916 | 1,03 |
| VI | 1160 | 990 | 1,15 |
| XII | 1190 | 910 | 1,07 |
| XV | 1400 | 760 | 1,06 |

связь ослабляет связь никеля с галоидом в такой степени, что основным состоянием становится синглетное. Расположение атомов водорода в XXXIV следует из кристаллической структуры Ni-циклам Cl₂⁸⁷. Включе-



ние молекул воды в хелатные кольца указанного типа было впервые предположено Гудгэмом и Венанци⁸⁸ для понимания обращения магнитных свойств, например, гидрат — спинсвободный, ангидросоединение — спинспаренное. Все это свидетельствует в пользу того, что подобного типа взаимодействия, по-видимому, имеют своим следствием уменьшение координационной силы галоида⁸⁵.

Поведение этих же галоидных комплексов в растворе подтверждает сказанное. В CHCl₃ высокой степени чистоты как Ni-VI Cl₂, так и Ni-VI Br₂ находятся в виде мономолекулярных шестикоординационных комплексов с триплетным основным состоянием. Однако стабилизатор (обычно этанол), присутствующий даже в чистом CHCl₃, или добавленные этанол (или вода) вызывают переход основного состояния Ni-VI Br₂ в синглетную форму, хотя молекулярный вес (осмометрия) подтверждает мономерность комплекса с двумя координированными бром-ионами⁶⁷. По-видимому, растворители с водородными связями, H₂O или C₂H₅OH, взаимодействуют с комплексом по типу, указанному в структуре (XXXIV)^{67, 85}.

Недавно описаны комплексы Co^{III} с двумя изомерными трансгексаметилтетраазациклотетрадеканами VI⁸⁹ и с незамененным тетраазациклотетрадеканом (цикламом)¹⁴. Два изомерных лиганда отличаются конфигурацией двух асимметрических атомов углерода (один — *мезо*, другой — *рацемат*). Все комплексы имеют состав Co^{III}LY₂ⁿ⁺ или Co^{III}LXYⁿ⁺ и являются спинспаренными. На основании качественных рассмотрений спектров^{16, 89} монодентатным лигандам приписано *транс*-строение. Поскольку большой объем информации может быть получен из спектральных данных, была сделана попытка использовать метод Вентворта и Пайпера⁶². Главной трудностью является выбор значения Dq^{xy} для макроциклов. В случае Co(NH₃)₄ или Co(NH₃)₅, Y₂ⁿ⁺ или Y₁ⁿ⁺ и Co(en)₂X₂ⁿ⁺ были использованы значения Dq для Co(NH₃)₆³⁺ и Co(en)₃³⁺, хотя ν_A известно в редких случаях

$$(\nu_A = 10Dq^{xy} - C). \quad (12)$$

Было найдено, что величины Dq^{xy} , вычисленные из средних значений ν_A , больше, чем полученные для спектров соответствующих гексамминов. Были использованы исправленные средние значения ν_A для установления Dq^{xy} (*транс-мезо-VI*) = 2330 см⁻¹ и Dq^{xy} (*транс- d, l-VI*) = 2360 см⁻¹; C было

ТАБЛИЦА 8

Тетрагональный характер комплексов $(\text{Co}^{\text{III-VI}} \text{X}_2) \text{Y}^*$

| Изомер лиганда | Y | $\nu_E, \text{см}^{-1}$ | $\nu_A, \text{см}^{-1}$ | $Dt', \text{см}^{-1}$ | $Dq^z, \text{см}^{-1}$ |
|----------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|
| транс-мезо | Cl^- | 15,2 | 21,7 | 490 | 1472 |
| транс-мезо | $1/2 \text{Cl}^-(\text{N}_3^-)$ | (15,77) | 20,0 | — | — |
| транс-мезо | OH^- | 16,6 | 18,9 | 331 | 1750 |
| транс-мезо | H_2O | 16,6 | 21,6 | 331 | 1750 |
| транс-мезо | NCS^- | 18,7 | 20,0 | 92 | 1200 |
| транс-мезо | NO_2^- | 20,0 | 20,0 | 228 | 2730 |
| транс-мезо | CN^- | (16,0) | (20,47) | — | — |
| транс-d, l | Cl^- | 15,0 | 21,0 | 548 | 1400 |
| транс-d, l | N_3^- | 17,6 | 19,4 | 252 | 1920 |
| транс-d, l | (NO_2^-) | 21,0 | 21,0 | 274 | 2840 |
| транс-d, l | CN^- | (16,2) | (20,2) | — | — |

* Вычислено по данным ⁸⁹; значения Dq^{xy} приведены в тексте.

выбрано равным 3800 см^{-1} . Здесь необходимо отметить, что эти значения относятся к лигандам с очень малой силой поля по сравнению с NH_3 ($Dq = 2490 \text{ см}^{-1}$)⁶² и en ($Dq = 2530 \text{ см}^{-1}$)⁶². По спектрам¹⁵ нельзя установить Dq^{xy} для циклама, но сравнительное положение полос позволяет предположить, что он значительно слабее, чем этилендиамин. В табл. 8 приводятся значения для параметров Dt' и Dq^z , вычисленные из уравнений:

$$Dt' = 4/35 [(10Dq^{xy} - C) - \nu_E] \quad (13)$$

$$Dq^z = Dq^{xy} - 7/4 Dt' \quad (14)$$

Ясно, что определенные трудности связаны с интерпретацией ряда спектров, поскольку некоторые из приведенных данных маловероят-

ТАБЛИЦА 9

Сравнение параметров расщепления Dq^z' аксиальных лигандов, вычисленных для комплексов с различными лигандами в плоскости комплекса, на примере Co^{III}

| Аксиальный лиганд | Лиганды в плоскости комплекса | | | |
|----------------------|-------------------------------|-------------|---------|---------|
| | NH_3 | en | мезо-VI | d, l-VI |
| Cl^- | 1559 1461 | 1459 | 1472 | 1400 |
| H_2O | 1888 | 1875 | 1750 | — |
| NCS^- | 2210 | 2050 | 2200 | — |
| NO_2^- | 3120 3152 | 3262 | 2730 | 2840 |
| | | — | — | — |

ны. Например, трудно поверить, что цианид-ион образует более слабое поле лигандов, чем любой другой лиганд, за исключением хлорида. Абсорбционные полосы, отнесенные к ν_E , например, для случая Co-VI $(\text{N}_3)\text{Cl}^-$ слишком высоки по энергии.

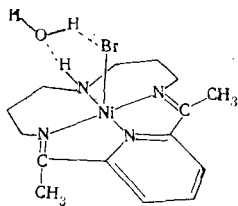
Большинство других примеров дают удовлетворительные результаты, как это можно видеть из сравнения со значениями Вентворта и Пайпера (табл. 9); что касается азидных комплексов, то данные этих авторов внушают сомнения, а наши собственные более детальные исследования для Ni^{II} , напротив, хорошо согласуются. Эти синтетические и спектральные исследования безусловно заслуживают дальнейшего продолжения.

III. СТЕРЕОХИМИЯ

Стереохимия макроциклических комплексов включает такие разнообразные вопросы, как координационное число центрального атома металла; геометрическая структура макроциклического лиганда; расположение донорных атомов макроцикла в комплексе; число, конфигурация и расположение асимметрических центров в макроциклическом лиганде и его комплексе; конформация хелатного кольца. Эти аспекты не всегда взаимно независимы. Так что общая стереохимическая картина этих соединений несомненно сложна. Хотя чаще всего представления о стереохимии макроциклических комплексов достаточно элементарны, все же ряд результатов представляют интерес, и в некоторых случаях даже имеется сравнительно подробная информация.

Некоторое время соотношение между координационным числом и составом комплексов, содержащих макроциклические лиганды, рассматривалось в связи с электронной структурой тетрагональных производных Ni^{II} . Однако соединения с менее обычными координационными числами также представляют интерес. Хотя соединения с координационным числом 5 становятся такими распространенными, что к ним уже неприменим термин «менее распространенные», все же такие примеры для переходных элементов в макроциклических комплексах ограничены порфиринами (см. ⁹⁰).

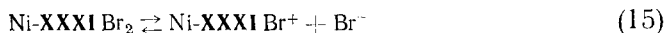
Целый ряд производных синтетических тетрадентатных макроциклов, по-видимому, являются пентакоординационными. Все комплексные соединения ³³ $\text{Ni-XV Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni-XV Br}(\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni-XV Br}(\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержат один и тот же комплексный катион $\text{Ni-XV Br}(\text{H}_2\text{O})^+$. Но, несмотря на состав, это вещество, по-видимому, не является шестикоординационным, поскольку катион диамагнитен, в то время как среднее значение Dq для (Br^- и H_2O) должно быть выше, чем для Cl^- , а Ni-XV Cl_2 является парамагнитным. Была предложена структура XXXV, в которой роль молекулы воды рассматривается с позиций ее сильной склонности к образованию водородных связей:



(XXXV)

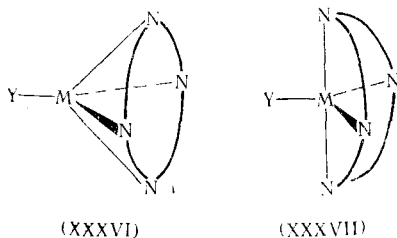
Фосфиновые и изонитрильные аддукты Ni-VII также являются примерами пятикоординационных низкоспиновых комплексов (табл. 3) ¹⁸. Ni (XXXI) I_2 , диамагнитный в твердом состоянии (табл. 3), растворяется в CH_3NO_2 без существенных изменений в электронном спектре. В этом растворителе он является одно-моновалентным электролитом ⁸³, анион металла предположительно является пятикоординационным. Поведение

соответствующего бромида Ni-XXXI Br₂ более интересно. Он является слабым электролитом в нитрометане с константой диссоциации $1,66 \times 10^{-3}$ при 25° для уравнения (15):



Магнитные измерения растворов показывают, что в равновесии участвуют парамагнитная и диамагнитная формы. Поскольку молекулярный Ni-XXXI Br₂ имеет триплетное основное состояние в неполярных растворителях⁸³, то предполагается, что он парамагнитен. Поэтому резонно предположить, что Ni-XXXI Br⁺ является пятикоординационным спин-спаренным соединением, совершенно аналогичным иодиду Ni-XXXXI I⁺. Возможность координации с растворителем не отвергается, однако незначительное влияние на спектр Ni-XXXI I₂ факта растворения заставляет предположить, что координация с растворителем несущественна. Здесь уместно вспомнить, что парамагнитный Ni-XXXI Y₂, где Y = Cl⁻ или N₃⁻, растворяется в CH₃NO₂ без ионизации, в то время как растворение диамагнитного Ni-XXXI ClO₄ приводит к полному изменению его спектра и полной ионизации в разбавленных растворах.

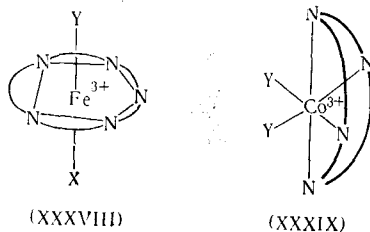
Куртис⁶⁹ сообщил, что Ni-II²⁺, мезо-Ni-VI²⁺, Cu-II²⁺ и ряд родственных комплексов взаимодействует с молекулой цианида в водных растворах, образуя парамагнитные вещества. Карн⁶⁷ выделил ангидросоль Ni-VI CN(BF₄) и, исходя из спектра иона Ni, предположил у нее наличие тетрагональной пирамидальной структуры. Правильно ли это предположение, или BF₄⁻ координирован по одной оси и противоположно с CN⁻, но Dq² для этих комплексов должно быть по расчету 980 см⁻¹, а это значительно превышает половинное значение для двух аксиальных цианидов в соответствующем комплексе (1550 см⁻¹). Может быть и смело предполагать, что пятикоординационные комплексы, содержащие тетрадентатные макроциклы, будут иметь тетрагональную пирамидальную структуру XXXVI, однако следует учитывать, что переход в тригональную бипирамиду связан лишь с небольшими изменениями в геометрии (XXXVII).



Координационное число установлено для комплекса Fe^{III} пентадентатного макроциклического 2,13-диметил-3,6,9,12,18-пентаазобиицикло-(12,3,1)-октадека-1(18),2,12,14,16-пентаена (структура XVI)^{40, 91}. В соединениях состава FeLX₂Y, он является пентадентатным лигандом; кроме того, Fe координирует с двумя группами X, которыми могут быть Cl⁻, Br⁻, I⁻ или NCS⁻. Эти вещества являются монозарядными электролитами в CH₃NO₂ и обнаруживают магнитные моменты, типичные для высокоспинового Fe^{III}. Идеализованной структурой является пентагональная бипирамида с макроциклом в главной плоскости (структура XXXVIII). Первое соединение, полученное из этого лиганда³⁵ FeL(OH)·(ClO₄)₂, оказалось в действительности димерным с координированными перхлорат-ионами и с оксо-мостиком. ИК спектр указывает на присут-

ствие звена $M-O-M$ ^{92, 93} в этом и аналогичном комплексе $[(SCN)LFFe-O-FeL(NCS)] \cdot (ClO_4)_2$, что и доказывает строение этого семикоординационного димера.

Определение структуры такого оригинального соединения ⁴⁰ показывает, что пять доноров пентадентатного лиганда лежат фактически в одной плоскости и что связь $Fe-O-Fe$ линейна точно так же, как и в $[Cl_5-Ru-O-RuCl_5]^{4-}$ и $[Cl_5-Re-O-ReCl_5]^{4-}$ ^{94, 95}. Мостиковый комплекс Fe обнаруживает спин-спиновый обмен между двумя Fe^{III} -ионами, каждый из которых имеет спин 5/2. Магнитное поведение этого соединения ⁹¹ совершенно аналогично поведению, о котором сообщалось для подобного случая в ⁹⁶. Эти данные строго подтверждают оксо-мостиковую структуру, как доминирующую среди магнетоаномальных димерных производных Fe^{III} как это было показано ранее для $[Fe_2(phen)_4O(H_2O)_2]$ ⁹⁷. По-видимому, магнетоаномальным ⁹⁸ димерным акваионом является $[(H_2O)_5Fe-O-Fe(H_2O)_5]^{4+}$. Недавно полученный комплекс Mn^{II} ³⁹ с этим же лигандом, возможно, представляет собой пример семикоординационного соединения; единственными известными примерами семикоординационных Fe^{III} и Mn^{II} являются комплексы с одним лигандом — ЭДТУК⁴⁻ — или подобной структуры ^{99, 100}:



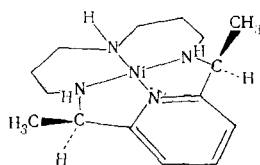
Учитывая строение комплексов, образованных при участии пентадентатных макроциклов, способ хелатообразования с гексадентатным макроциклом по Керри требует особого пояснения (структура XVII). В этом случае почти наверняка не достигается заполнения всей координационной сферы Fe^{III} -иона. Возможно, что кольцо может быть заключено почти в единую плоскость, образуя гексагональную бипирамиду (или сходную структуру), или оно может «складываться» и давать структуру, близкую тем, которые образуются с пентадентатными лигандами. В случае меньшего тетрадентатного макроцикла, 1,4,7,10-тетраазадициклодекана (циклена), кольцо образует хелат таким образом, что ацидогруппы в $Ca^{III}LY_2^{n+}$ находятся в *цис*-положении (структура XXXIX). Это происходит вследствие того, что ион металла не заполняет отверстия в «бублике»-лиганде ¹⁷.

Лучшим доказательством конфигурации комплексов являются их оптические спектры. В табл. 10 сравнивается электронный спектр Co (циклен) Cl_2^{+} со спектром родственных соединений с известной *цис*-структурой. Число полос в спектре поглощения соответствует октаэдрической структуре, а в силу того, что расщепление в *цис*-изомере меньше по сравнению с *транс*- (см. стр. 840), первая полоса остается нерасщепленной на составляющие ¹⁰¹. Если предположить, как и для *транс*-изомеров (см. стр. 841), что

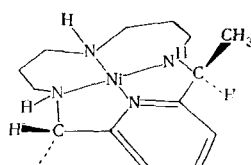
$$Dq^{cy}(\text{цис}) = (Dq^z + Dq^y)/2 \quad (16)$$

где Dq^y — параметр расщепления для монодентатной группы и Dq^z то же для макроцикла, то можно получить уравнение:

$$Dq^y = \frac{4}{15} (v_{E,A} - \frac{25}{4} Dq^z + C) \quad (17)$$



(XL)



(XLI)

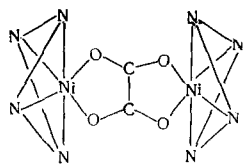
Из уравнения (17), используя средние значения Dq^2 для изомерных макроциклов **VI**, можно вычислить значения Dq^2 (Br^- , 1780 см^{-1} ; Cl^- , 1880 см^{-1} ; NO_2^- , 3120 см^{-1}). Значения Dq^2 для NO_2^- правдоподобно, а для Cl^- и Br^- — завышены. Однако в том случае, когда значения Dq , полученные для аминов, исходя из *транс*-изомеров, используются в подобных расчетах для *цис*- α -Co (trien) Cl_2^+ , *цис*-Co (en) $_2$ Cl_2^+ и *цис*-Co (NH $_3$) $_4$ Cl_2^+ , то совпадающие значения получаются и для Dq^2 (Cl^-) и Dq^2 (NO_2^-).

ТАБЛИЦА 10

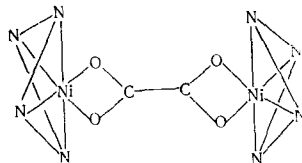
Электронные спектры *цис*-комплексов—производных
Co^{III} (циклен) Cl_2^+

| Вещество | $^1T_1 \rightarrow ^1A_1$ | | $^1T_2 \rightarrow ^1A_1$ | |
|--------------------------------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|
| | ν , см^{-1} | ϵ_M | ν , см^{-1} | ϵ_M |
| Co (циклен) Cl_2^+ | 17,950 | 185 | 25,600 | 165 |
| Co (trien) Cl_2^+ | 18,550 | 130 | 25,300 | 135 |
| α -Co (trien) Cl_2^+ | 17,700 | 125 | 25,600 | 120 |
| <i>цис</i> -Co (en) Cl_2^+ | 18,900 | 78 | 26,300 | 69 |

«Складывание» циклических тетрааминовых лигандов в октаэдрические структуры не лимитируется меньшим кольцом циклена; это явление наблюдается, по-видимому, из-за стерических препятствий и напряженности в макроцикле. Это легко видеть на двух изомерных формах Ni-VI^{2+} , показанных в структурах **XV** и **XVI**. Эти изомеры отличаются конфигурацией углеродных атомов, имеющих метильные группы. Для *мезо*-формы (структура **XV**) активные углеродные атомы противоположны по своей абсолютной конфигурации, в связи с чем метильные группы и находятся по одну сторону плоскости четырех атомов — доноров. Напротив, в рацемате (структура **XVI**) метильные группы расположены по обе стороны плоскости. Очевидно, «складывание» этого макроцикла происходит вдоль оси, связывающей две вторичные аминогруппы, в том случае, если лиганд вынужден располагать свои донорные группы в непланарной структуре *цис*-тетраамина (**XXXIX**). В случае *мезо*-изомера, такое «складывание» отодвигало бы объемистые шестичленные хелатные кольца от метильных групп; однако, в случае рацемата нет преимущественного направления складывания вдоль определенной оси, поскольку в любом случае указанные кольца сдвигаются в сторону метильной группы. *Мезо*-изомер может быть отделен от рацемата посредством образования мостикового оксалата $[\text{Ni}_2(\text{мезо-XVIII})_2\text{ox}] (\text{ClO}_4)_2$, который предположительно имеет структуру **XVII** или **XVIII**.



(XLII)



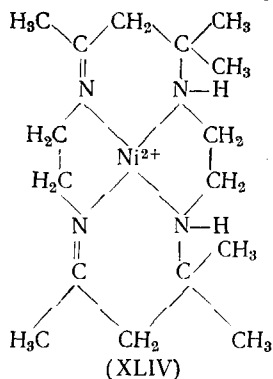
(XLIII)

Куртис, первым установивший этот факт для комплексов **II** и **VI**, предпочел структуру **XLII**^{70, 102}.

Комплексный ион $[\text{Ni}(\text{мезо-VI})\text{en}]^{2+}$ почти определенно представляет собой «сложенный» макроцикл. Сообщается^{103, 104}, что *транс*-изомер Ni-III^{2+} имеет «сложенную» структуру, в то время как один из двух изомерных лигандов, образующихся путем гидрирования *транс*-гексаметилтетраазабиклотетрадекадиена (структура **VI**), претерпевает эту реакцию чрезвычайно редко. Как это показано ниже, последний является рацемическим изомером (опять же с точки зрения асимметрии только углеродных атомов).

Указанные соединения включают мостиковый оксалат $[\text{Ni}(d, l\text{-VI})_2\text{ox}] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ и его BH_4^- , ep- , CH_3CO_2^- и NO_2^- -производные, в которых о хелатообразовании анионов судят по физическим свойствам, в частности, по ИК спектрам.

Недавно¹⁰⁵ были выделены *цис*, *транс*-изомеры Ni-III^{2+} , *цис*-форма представлена структурой **XLIV**, а *транс*-изомер структурой **II**:

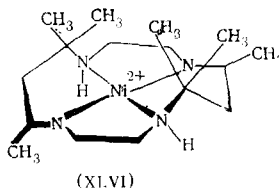
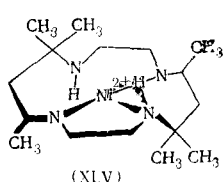


Перхлорат *цис*-формы значительно менее растворим, чем *транс*-изомер. Рентгеноструктурным анализом кристаллических образцов подтверждено строение изомерных форм¹⁰⁵.

Куртис¹⁰⁵ сообщил о получении двух взаимно превращающихся *транс*-изомеров. Розэ, Вернер и Буш¹⁰⁶ получили эти же изомеры в виде тиоцианатов и идентифицировали их как диастереоизомеры, изомерия которых зависит от конфигурации асимметрических координированных атомов азота; следовательно, они являются *мезо*- и рацемической формами. Рацемат идентифицирован путем хроматографического расщепления на оптические антиподы на картофельном крахмале. $\text{Ni-}d, l\text{-III}(\text{NCS}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой оранжевые, а $\text{Ni-мезо-III}(\text{NCS})_2$ желтые кристаллы. Механизм изомеризации, по-видимому, включает инверсию асимметрических атомов азота, т. к. процесс можно существенно затормозить путем прибавления H^+ -ионов к раствору¹⁰⁷. Вероятно, координированный вторичный аминный ион претерпевает инверсию без дополнительного разрыва каких-либо связей.

По-видимому, $\Delta\alpha$ -изомер Куртиса¹⁰⁶ является рацематом. Это заключение основано на величинах коэффициентов молярной экстинкции в

видимом спектре и на том факте, что *Aa*-форма «складывается» с образованием димерного оксалатного хелата. Будучи хелатированным в плоскости, *транс-мезо-II* имеет центр симметрии, т. к. его *гем*-диметильные группы симметрично расположены так, что одна ангулярная CH_3 -группа находится по одну, а другая — совершенно эквивалентно по другую сторону кольца:



Видно, что в структуре **XLV** одна из связей N—H находится выше, а другая — ниже плоскости, в которой расположены атомы азота. Напротив, в рацемической форме (структура **XLI.VI**) обе аксиальные метильные группы находятся по одну сторону, а обе группы — N—H по другую сторону плоскости азотных атомов. Рацемат может иметь еще конформации, в которых группы CH_3 находятся в сфере электронного влияния иона металла над плоскостью. Идентификация с помощью ЯМР (по дезэкранирующему эффекту¹⁰⁸) пары геминальных метильных групп подтверждает строение комплексов¹⁰⁶.

Можно сделать вывод, что «складывание» кольца вдоль оси двух вторичных аминогрупп конформационно будет более выгодно для случая рацемата, поскольку «складывание» может идти в направлении, не приводящем к сближению громоздких групп, а такого направления для *мезо*-изомера не имеется. Следует заметить также, что *мезо*-изомер имеет, а рацемат — не имеет координационно эквивалентные места ниже и выше плоскости кольца.

Комплексы *цис*-изомера структуры **XXXIV** должны тоже давать два диастереоизомера — *мезо*- и рацемат. В этом случае рацемат имеет симметричное расположение NH - и *гем*-диметильных групп по отношению к плоскости азотов в планарном комплексе, в результате чего появляются два эквивалентных координационных положения по обеим сторонам аксиальной оси. Подразумевается, что в *мезо*-форме обе NH -группы расположены выше, а аксиальные CH_3 -группы — ниже плоскости; однако в ней имеется плоскость симметрии, перпендикулярная плоскости атомов азота. Полная характеристика остающейся серии изомеров $\text{Ni-} \text{II}^{2+}$ несомненно будет закончена в ближайшее время.

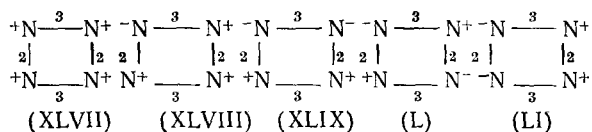
По-видимому, все формы Ni-II могут быть прогидрированы с образованием изомеров тетраазоциклотетрадекана, например структуры **VI**. Куртис первым восстановил *транс*-изомер¹²; недавно он восстановил чистые формы *цис*- и *транс*-соединений¹⁰⁵.

В целом проблема изомерии комплексов с лигандами такого типа довольно сложна. Она может быть значительно упрощена, если в первую очередь уделить внимание свободным лигандам, поскольку в этом случае снимается вопрос об изомерии асимметрических атомов азота.

Гидрирование как *цис*-, так и *транс*-комплексов приводит к двум изомерным лигандам, и обе пары являются *мезо*-рацематами, т. к. при восстановлении образуются два асимметрических углеродных атома. *Цис*-изомеру еще не уделяли достаточного внимания; восстановленные лиганды из Ni-транс-II^{2+} , т. е. *мезо-II* и рацемический **VI**, тоже очень интересны. Как и в случае **II**, *мезо*-изомер **VI** имеет, а рацемат не имеет центра симметрии. Это приводит к тому, что рацемат ориентирует свои

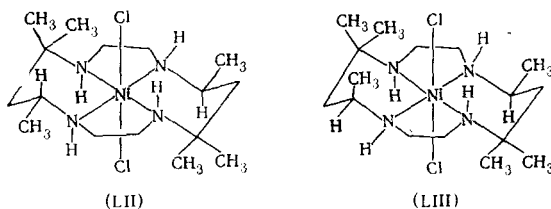
громоздкие группы по одну сторону плоскости атомов азота, благодаря чему он может легко «складываться», а *мезо*-форма, по-видимому, ничего не выигрывает в энергии конформации при «складывании».

Боснич, Пун и Тобе¹⁵ рассмотрели конформации диастереоизомеров макроцикла-родоначальника (циклама). Проблема диастереоизомерии упрощается, если уяснить, что конфигурацию асимметрических атомов азота можно обозначить по тому признаку, находится ли Н в связи NH выше или ниже плоскости атомов азота:

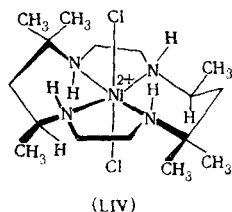


Это приводит к пяти неэнантимерным изомерам (XLVII—LI). Установлено, что среди указанных структур только **L** так сильно искажена, что вряд ли может быть в транспланарных комплексах.

Определение структуры⁸⁷ показало, что конформация лиганда в **Ni-циклам** Cl₂ соответствует **XLIX**. Это показано более подробно в структуре **LII**, при допущении, что **Ni-транс-мезо-VI** Cl₂ имеет ту же конфигурацию, что и комплекс циклама. Центр инверсии в комплексе *транс-дихлор-транс, мезо-VI* Ni^{II} показан в структуре **LII**:



Если бы единственным переходом в этой структуре при образовании комплекса из рацемического лиганда была бы инверсия одного углеродного атома, то структура имела бы вид **LIII**. Если бы комплекс сохранял эту конфигурацию, то очевидно, что отталкивание уменьшалось бы при «складывании», поскольку группы CH₃ находятся в аксиальном положении¹⁰⁹. Вероятность того, что группы CH₃ занимают аксиальное положение при хелатообразовании с *транс-VI*, по-видимому, невелика. При инверсии одного атома азота и изгибания хелатного кольца может образоваться конфигурация, изображенная в структуре **LIV**. Последняя имеет группы CH₃ обоих асимметрических атомов С в экваториальном положении и вполне может быть стабильной:



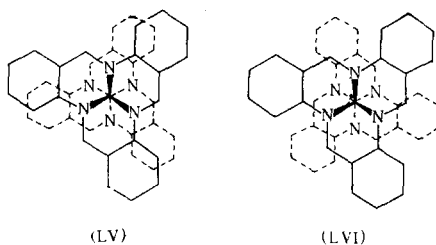
Среди более убедительных доводов в пользу структуры **LIV** для данного случая надо упомянуть легкий обмен между «сложенной» и планарной структурами для этого диастереоизомера.

Согласно ¹⁵, это единственный диастереоизомер, для которого *цис*- и *транс*-октаэдрические изомеры («сложенные» и плоские) являются сравнительно устойчивыми и для которого можно ожидать протекания процесса «складывания» по простому одноступенчатому механизму замещения (не требуется никаких инверсий). Поскольку только положение центра инверсии может препятствовать энантиомерным превращениям в этой структуре и поскольку это может происходить только со структурами **XLIX** и **LI**, число всех изомеров при планарном хелатообразовании *транс*-**VI** включает две *мезо*- и одиннадцать рацемических форм. Как уже упомянуто выше, можно показать невозможность реализации некоторых из них.

Коль скоро свободные лиганды можно разделить на рацемическую и *мезо*-формы, то это сильно упрощает проблему разделения и идентификации изомеров. По-видимому, до настоящего времени никто и не пытался исследовать изомеры строгим образом. Указание, что для вторичных аминов в макроциклических комплексах можно избежать быстрой изомеризации, делает такое исследование вполне возможным ¹⁰⁶.

Стереохимия комплексов, полученных из продуктов самоконденсации *о*-аминобензальдегида ²³, обнаруживает некоторые необычные черты. Гидратированный ион **Ni-XI** $(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$ является асимметричным, поскольку лиганд (**XI**) имеет единственно возможную плоскость симметрии, в которой находятся все его атомы (в том случае, если молекула плоскостная); комплекс же не имеет центра инверсии или оси S_4 . Этот ион был разделен на свои изомеры с помощью хроматографии на микрокристаллической целлюлозе и на картофельном крахмале. Вращение (+) и (—) оптически активных фракций имеет примерно одинаковое значение, и максимальные значения, полученные на двух различных асимметрических наполнителях, одни и те же. Это заставляет считать, что было достигнуто полное разделение.

Бис-комплекс **Ni-XI₂** был получен недавно как непосредственно, так и из **Ni-XI** $(\text{H}_2\text{O})_3^{2+110}$. Можно считать, что эти два новых хелатных сэндвича содержат шестикоординационный Ni^{II} и существуют в рацемической (структура **LV**) и *мезо*-формах (структура **LVI**):



Судя по пространственным моделям Драйдена, перекрывание бензольных ядер в рацемате **LV** приближается к таковому для 2,2-парациклофана. Такое сближение может давать заметные сдвиги в УФ спектрах ^{111, 112}. Противоположный характер *мезо*-изомера виден из структуры **LVI**, где бензольные ядра значительно удалены друг от друга; поэтому можно ожидать отсутствия взаимодействия между ними. УФ спектр **Ni-XI₂²⁺** совпадает со спектром **Ni-XI** $(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$, что говорит в пользу того, что единственно известный высококристаллический *бис*-комплекс является *мезо*-формой.

Равновесие, включающее изменение спиновых состояний

Из простой модели⁷⁵ видно, что постепенное ослабление аксиальных лигандов для тетрагонального комплексного иона, имеющего электронную конфигурацию d^8 и лиганды с фиксированной силой поля в экваториальной плоскости, неизбежно приведет к изменению основного состояния от триплетного $^3B_{1g}$ к синглетному $^1A_{1g}$. Эта модель также предполагает, что для той области силы поля лигандов, в которой $^3B_{1g}$ и $^1A_{1g}$ состояния сравнимы по энергии, может реализоваться смесь различных спиновых состояний. Далее, сравнительная заселенность этих двух состояний будет изменяться с температурой согласно бoльцмановскому распределению. В соответствии с законом Ван Флека может быть получено уравнение, предсказывающее температурную зависимость магнитной восприимчивости и магнитного момента:

$$\chi_M = \frac{2g^2\beta^2N}{3kT} \{1 + \frac{1}{3}e^{h\nu_1/kT}\}^{-1} + Na \quad (18)$$

Это уравнение справедливо, если изменяется только спин системы, т. е. оно по существу описывает изменение энтропии $R\ln 3$ для равновесия между спиновыми состояниями:



Первый очевидный пример этого явления¹¹³ скорее требует значения $\Delta H = 4$ ккал/моль и $\Delta S = 10$ э. е., чем приписываемые несколько сотен $см^{-1}$ для ΔH и 2,15 э. е. для ΔS . Некоторой неопределенности в отношении изменения структуры можно избежать благодаря фиксации плоскостных атомов-доноров в макроцикле, и примеры изомерии спиновых состояний были найдены именно среди комплексов $NiLY_2$ с тетрадентатными макроциклическими лигандами, причем I^- является самым слабым из известных аксиальных лигандов, дающих парамагнетизм в ряду комплексов $Ni\text{-XVIII } Y_2$ (табл. 3) (значение магнитного момента при комнатной температуре аномально низкое (2,79 М. Б.)). Из температурной зависимости магнитной восприимчивости ясно, что χ_M уменьшается с увеличением температуры значительно быстрее, чем это следует из закона Кюри — Вейсса. Это может быть объяснено равновесием спиновых состояний с участием самого низкого — триплетного. Интересно, что этот эффект обнаружен и для случая столь слабого лиганда, который вряд ли может привести к спариванию спинов.

Расчет констант равновесия и выяснение их температурной зависимости дает $\Delta H = 1,14$ ккал и $\Delta S = -0,68$ э. е. Эти значения отражают также изменения, которые происходят помимо перехода триплета в синглет. Например, при переходе от высокоспинового к низкоспиновому состоянию длина связи никель — азот изменяется на 0,1—0,2 Å — значения, соответствующее 10% изменения длины связи. Хорошим примером являются изомерные формы $Ni(\text{мезо-стильбендиамин})_2(CHCl_2COO)_2$, у которых известны длины связей $Ni-N$, равные соответственно 2,05 и 1,90 Å для парамагнитной и диамагнитной форм¹¹⁴. Некоторым из этих изменений длин связей, возможно, не может препятствовать даже макроциклический лиганд, особенно в случае наличия подвижных конформаций.

Производные *о*-аминобензальдегида¹¹⁵, $Ni\text{-XIX}_2 \cdot H_2O$, где $X = Cl^-$ или Br^- , представляют собой другой пример осложненного равновесия спиновых состояний. В этом случае молекула воды включается в равно-

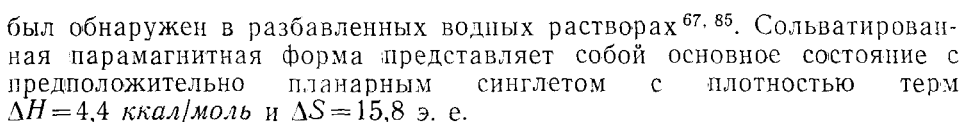
$$[\text{Ni-III}X_2] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni-III}X]^+ + (X^- \dots \text{HOH}) \quad (20)$$

октаэдрический
парамагнитный

диамагнитный

анион-гидрат
с водородной
связью

Если учесть, что число макроциклических комплексов Ni^{II} не отражает того, насколько велика их тенденция координировать воду или другие гидроксилсодержащие растворители (что можно ожидать на основании спектроскопических данных), то не приходится удивляться, что пример равновесия сольватации-десольватации



Комплекс кобальта ¹¹⁶ — **Со-ХII** Вг₂ обнаруживает небольшой остаточный магнетизм как в твердом состоянии, так и в растворе. Поскольку состав его определен точно (он не содержит кислорода), то можно сделать заключение о наличии связи металл — металл в этом веществе.

1. N. F. Curtis, J. Chem. Soc., **1960**, 4409.
2. N. F. Curtis, D. A. House, Chem. a. Ind., **1961**, 1708.
3. N. Hoyer, Naturwiss., **46**, 14 (1959).
4. M. M. Blight, N. F. Curtis, J. Chem. Soc., **1962**, 1204, 3016.
5. M. M. Blight, N. F. Curtis, Там же, **1962**, 3016.
6. D. A. House, N. F. Curtis, J. Am. Chem. Soc., **86**, 223 (1964).
7. D. A. House, N. F. Curtis, Там же, **84**, 3248 (1962).
8. D. A. House, N. F. Curtis, Там же, **86**, 1331 (1964).
9. T. E. McDermott, D. H. Busch, неопубл. результаты.
10. J. F. Endicott, N. Sadasivan, J. A. Kernohan, Proc. 152 Meet. Amer. Chem. Soc., N. Y., 1966.
- 10a. N. F. Curtis, A. Hay, Chem. Commun., **15**, 527 (1966).
11. F. L. Urbach, D. H. Busch, неопубл. данные.
12. N. F. Curtis, J. Chem. Soc., **1964**, 2644.
13. J. van Alphen, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, **56**, 343 (1937).
14. H. Stetter, K. H. Mayer, Chem. Ber., **94**, 1410 (1961).
15. B. Bosnich, C. K. Poon, M. L. Tobe, Inorg. Chem., **4**, 1102 (1965).
16. B. Bosnich, M. L. Tobe, G. A. Webb, Там же, **4**, 1109 (1965).

17. J. P. Collman, P. W. Schneider, Там же, **5**, 1380 (1960).
18. G. N. Schrauzer, Chem. Ber., **95**, 1438 (1962).
19. D. Thierig, F. Umland, Angew. Chem., **74**, 388 (1962).
20. N. J. Rose, V. Litvinov, D. H. Busch, неопубл. данные.
21. G. A. Melson, D. H. Busch, Proc. Chem. Soc., **1963**, 223.
22. G. A. Melson, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4834 (1964).
23. G. A. Melson, D. H. Busch, Там же, **87**, 1706 (1965).
24. S. G. McGeachin, частное сообщение, 1966.
25. E. B. Fleischer, E. Klem, Inorg. Chem., **4**, 637 (1965).
26. J. T. Teylor, S. C. Vergez, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3171 (1966).
27. F. L. Urbach, L. T. Taylor, D. H. Busch, неопубл. данные.
28. D. H. Busch, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1137 (1956).
29. C. H. Harris, E. D. McKenzie, Nature, **196**, 670 (1962).
30. G. L. Eichhorn, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2905 (1953).
31. M. D. Alexander, D. H. Busch, Там же, **88**, 1130 (1966).
32. J. D. Curry, Диссерт., Университет штата Огайо, США, 1964.
33. J. L. Karn, D. H. Busch, Nature, **211**, 160 (1966).
34. R. J. Rich, G. L. Stucky, Inorg. Nucl. Chem. Lettrs, **1**, № 2, 85, 1965.
35. J. D. Curry, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., **86**, 592 (1964).
36. S. M. Nelson, P. Bryan, D. H. Busch, неопубл. данные.
37. K. Long, D. H. Busch, неопубл. данные.
38. J. L. Karn, Диссерт., Университет штата Огайо, США, 1966.
39. M. D. Alexander, H. G. Hamilton, V. van Neuvelen, см. ¹⁰.
40. E. B. Fleischer, частное сообщение, 1966.
41. E. G. Jager, Ztschr. Chem., **4**, 437 (1964).
42. A. Braun, J. Tcherniac, Ber., **40**, 2709 (1907).
43. J. A. Elridge, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., **1955**, 3536.
44. В. Ф. Бородкин, Ж. прикл. химии, **31**, 813 (1958).
45. T. J. Hurley, M. A. Robinson, S. J. Troitz, частное сообщение, 1966.
46. J. A. Elridge, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., **1952**, 5008.
47. A. Eschenmoser, Pure Appl. Chem., **7**, 297 (1963).
48. E. Bertele, H. Boos, J. D. Dunitz, F. Elsinger, A. Eschenmoser, J. Felner, H. P. Gribi, H. Gschwend, E. F. Meyer, M. Pesaro, R. Scheffold, Angew. Chem., **76**, 393 (1964).
49. A. W. Johnson, J. T. Kay, R. Rodrigo, J. Chem. Soc., **1963**, 2836.
50. R. L. N. Harris, A. W. Johnson, J. T. Kay, Quart. Rev., **XX**, 211 (1966).
51. H. Gschwend, R. Scheffold, E. Bertele, M. Pesaro, A. Eschenmoser, Chimia, **18**, 181 (1964).
52. D. H. Busch, D. C. Jicha, M. C. Thompson, J. W. Wrathall, E. Blinn, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3642 (1964).
53. D. H. Busch, J. A. Burke, D. C. Jicha, M. C. Thompson, M. J. Morris, Adv. Chem. Ser., **37**, 125 (1963).
54. M. C. Thompson, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., **86**, 365 (1964); Chem. Eng. News, Sept., 1962, p. 57.
55. M. C. Thompson, D. H. Busch, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1762 (1962).
56. T. C. Thompson, D. H. Busch, Там же, **213** (1964).
57. Q. Fernando, P. Wheatley, Inorg. Chem., **4**, 1726 (1965).
58. C. A. Root, Диссерт., Университет штата Огайо, США, 1965.
59. E. Blinn, D. H. Busch, неопубл. данные.
60. M. C. Thompson, Диссерт., Университет штата Огайо, США, 1963.
61. R. A. Krause, см. ¹⁰.
62. R. A. D. Wentworth, T. S. Piper, Inorg. Chem., **4**, 709 (1965).
63. R. A. D. Wentworth, T. S. Piper, Там же, **4**, 1524 (1965).
64. Д. С. Макклур, Успехи химии координационных соединений, ред. С. Киргинер, Нью-Йорк, 1961, стр. 498.
65. H. Yamatera, Bull. Chim. Soc. Japan, **31**, 95, 1958.
66. G. R. Brubaker, D. H. Busch, Inorg. Chem., в печати.
67. J. Karn, Диссерт., Университет штата Огайо, США, 1966.
68. C. J. Ballhausen, Introduction of Ligand Field Theory, N. Y., 1962, стр. 101.
69. Y. M. Curtis, N. F. Curtis, Austral. J. Chem., **18**, 1933 (1965).
70. N. F. Curtis, J. Chem. Soc., **1965**, 4109.
71. L. G. Warner, N. J. Rose, D. H. Busch, см. ¹⁰.
72. G. A. Melson, D. H. Busch, J. Amer. chem. Soc., **86**, 4830 (1964).
73. N. F. Curtis, частное сообщение, 1964.
74. F. L. Urbach, D. H. Busch, 151 Meet. Am. Chem. Soc., Pittsburgh, 1966.
75. C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, J. Am. Chem. Soc., **81**, 538 (1959).
76. J. H. Weber, Диссерт., Университет штата Огайо, США, 1963.
77. J. H. Weber, D. H. Busch, Inorg. Chem., **4**, 472 (1965).
78. M. R. Rosenthal, R. S. Drago, Там же, **5**, 492 (1966).

79. C. K. Jorgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, London, 1962, стр. 134.
80. D. H. Busch, *Rec. Chem. Prog.*, **25**, 107 (1964).
81. См. ⁷⁹, стр. 111.
82. G. Maki, *J. chem. Phys.*, **28**, 651 (1958); там же, **29**, 1129 (1958).
83. G. R. Brubaker, Диссерт., Университет штата Огайо, США, 1965.
84. V. Imhof, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **4**, 427, 1965.
85. D. H. Busch, *Solvational Control in Spin State Variations Among Nickel (II) Complexes*. *Adv. Chem. Ser. Volume of Commemorating the Centennial of A. Werner's birth*, в печати.
86. J. L. Kavanaugh, *Water and Solute-Water Interactions*, San Francisco, 1964.
87. B. Boshich, R. Mason, P. Pauling, G. B. Robertson, M. L. Tobe, *Chem. Comm.*, **1965**, 97.
88. D. M. L. Goodgame, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 616, 5909.
89. P. O. Whimp, N. F. Curtis, Там же, **1966**, 867.
90. E. L. Muettterties, R. A. Schunn, *Quart. Rev.*, **20**, 245 (1966).
91. S. M. Nelson, P. Bryan, D. H. Busch, *Chem. Comm.*, **1966**, 641.
92. A. Earnshaw, J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 396.
93. C. C. Barraclough, J. Lewis, R. S. Nyholm, Там же, **1959**, 3552.
94. J. D. Dumtz, L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2594.
95. J. C. Morrow, *Acta Cryst.*, **15**, 851 (1962).
96. J. Lewis, F. Mabbs, A. Richards, *Nature*, **207**, 855 (1965).
97. G. Anderegg, *Helv.*, **45**, 1643 (1962).
98. L. N. Mulay, P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2693 (1955).
99. S. N. Richards, B. Pedersen, J. V. Silverton, J. L. Hoard, *Inorg. Chem.*, **3**, 27 (1964).
100. M. D. Lind, M. J. Hamor, T. A. Hamor, J. L. Hoard, Там же, **3**, 34 (1964).
101. F. Basolo, C. J. Ballhausen, J. Bjerrum, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 810 (1955).
102. N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4115.
103. N. F. Curtis, Там же, **1965**, 924.
104. N. F. Curtis, Y. M. Curtis, *Inorg. Chem.*, **4**, 804 (1965).
105. N. F. Curtis, Y. M. Curtis, H. K. J. Powell, *J. Chem. Soc.*, **1966**, 1015.
106. L. G. Warner, N. J. Rose, D. H. Busch, см. ¹⁰.
107. J. S. Anderson, H. V. A. Briscoe, N. F. Spoon, *J. Chem. Soc.*, **1943**, 361.
108. A. D. Buckingham, P. J. Stephens, Там же, **1964**, 4583.
109. E. J. Corey, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2620 (1959).
110. L. T. Taylor, S. C. Vergez, D. H. Busch, Там же, **88**, 3170 (1966).
111. D. J. Cram, H. Steinberg, Там же, **73**, 5691 (1951).
112. M. T. Vala, J. H. Hiller, S. A. Rige, J. Joriner, *J. Chem. Phys.*, **44**, 19, 1966.
113. S. J. Holt, R. J. Bouchard, R. L. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 519 (1964).
114. S. C. Nyburg, J. S. Wood, *Inorg. Chem.*, **3**, 486 (1964).
115. G. A. Melson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4830 (1964).
116. S. C. Cummings, G. A. Melson, D. H. Busch, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1**, 69 (1965).

Химический факультет
Университета штата Огайо, США