

УДК 541.571.54+541.632.

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. В. Дунина, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терзентьев

В обзоре рассмотрены основные направления совместного использования электронных спектров поглощения, кривых дисперсии вращения и циркулярного дихроизма для определения абсолютных конфигураций комплексных соединений и их строения.

Библиография — 225 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1848
II. Электронная спектроскопия и спектрополяриметрия	1850
III. Определение абсолютной конфигурации координационных соединений	1857
IV. Природные оптически активные комплексные соединения и их модели	1864
V. Определение абсолютной конфигурации органических соединений	1867
VI. Определение состава и устойчивости комплексных соединений	1870

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы изучение дисперсии оптического вращения (ДОВ) и циркулярного дихроизма (ЦД) диссимметричных координационных соединений получило широкое признание как метод разрешения спектроскопических и стереохимических проблем. Выявление определенных закономерностей в соотношении оптической активности с различными структурными особенностями комплексных соединений, более дифференцированный подход к наблюдаемым спектральным характеристикам — кривым ДОВ и спектрам ЦД^{1, 2}, повышение чувствительности и расширение спектрального диапазона современных спектрополяриметров и дихрографов — все это создало основу для успешного применения ДОВ и ЦД координационных соединений при решении разнообразных задач как химии комплексных соединений, так и органической химии.

В задачу настоящего обзора входит рассмотрение нескольких основных направлений, в которых использование ДОВ и ЦД оказалось особенно плодотворным, а именно: расшифровка электронных спектров поглощения (СП) за счет лучшего разрешения полос на отдельные переходы и дополнительных возможностей их отнесения; определение абсолютных конфигураций комплексных соединений на основании конфигурационных эффектов — информация, которая не может быть получена никаким другим методом (кроме рентгеноструктурного анализа), определение абсолютных конфигураций органических веществ на основании знака вращательной силы d — d -переходов металлов в их комплексах с исследуемым веществом; изучение сложных природных макромолекул, включающих координированный ион металла.

Для удобства чтения сокращенные обозначения лигандов, часто используемые в тексте, приведены ниже:

aaH	Аминокислота
am	Диамин
gly	Глицин
ala	Аланин
leu	Лейцин
allothr	Аллотреонин
ser	Серин
val	Валин
threo	Треонин
prol	Пролин
meth	Метноин
glut	Глутаминовая кислота
asp	Аспарагиновая кислота
tart	Винная кислота
ox	Щавелевая кислота
α, α -Me ₂ gly	α, α -Диметилглицин
Bipy	2,2'-Бипиридил
o-phen	1,10-Фенантролин
alaglygly	Аланилглицилглицин
glyalagly	Глицилаланилглицин
glyglyala	Глицилглицилаланин
en	Этилендиамин
phenen	Фенилэтилендиамин
pn	Пропан-1,2-диамин
chxn	<i>транс</i> -Циклогексан-1,2-диамин
stien	Стильбендиамин
bn	Бутан-2,3-диамин
i-bn	Изобутан-1,2-диамин
cpn	Циклопентан-1,2-диамин
N-Mepn	N-Метилпропан-1,2-диамин
gly ₂ pn	N,N'-бис-глицилпропан-1,2-диамин,
gly ₂ chxn	N,N'-бис-Глицилциклогексан-1,2- <i>транс</i> -диамин
ala ₂ en	N,N'-бис-Аланилэтан-1,2-диамин
acacH	Пентан-2,4-дион (ацетилацетон)
Big	Бигуанидин
EDDA	Этилендиаминдиуксусная кислота
EDTA	Этилендиаминтетрауксусная кислота
EDTS	Этилендиаминдизуксусная кислота
PDTA	Пропан-1,2-диаминтетрауксусная кислота
TDTA	Триметилендиаминтетрауксусная кислота
pnta	Пентан-2,4-диаминтетрауксусная кислота
hmch	Оксиметиленкамфора
atcH	Ацетилкамфора
hmcac	Оксиметиленкарвон
sal ₂ pn	N,N'-бис-Салицилалпропан-1,2-диамин
7-MesalH	o-Оксиацетофенон
aba	o-Аминобензальдегид
pcaH	Пиррол-2-карбоксальдегид
mpkH	Метилпиррол-2-ил кетон
dien	Диэтилентриамин
trien	Триэтилентетрамин
penten	Пентаэтиленгексамин
5-Metrien	5-Метил-1,4,7,10-тетраазадекан
5,6-di Metrien	5,6-Диметил-1,4,7,10-тетраазадекан
3,8-di Metrien	3,8-Диметил-1,4,7,10-тетраазадекан
2,9-di Metrien	2,9-Диметил-1,4,7,10-тетраазадекан
1,10-di Metrien	2,5,8,11-Тетраазодекан
eee	1,8-Диамино-3,6-дитиаоктан
epe	4-Метил-1,8-диамино-3,6-дитиаоктан
rep	1,8-диметил-1,8-диамино-3,6-дитиаоктан
2,3,2-tet	1,4,8,11-Тетраазаундекан
ECE	<i>транс</i> -NN'-бис (β-аминоэтил)-2,3-диаминобутан
2,3-bnpic	бис (N,N'-2-пикирил)-2,3-диаминобутан
ee (salH) ₂	1,8-бис- (салицилиденамино)-3,6-дитиаоктан
tet (salH) ₂	1,8-бис- (салицилиденамино)-3,6-дитиаоктан
epe (salH) ₂	4-Метил-1,8-бис- (салицилиденамино)-3,6-дитиаоктан
rep (salH) ₂	1,8-диметил-1,8-бис- (салицилиденамино)-3,6-дитиаоктан
in	Триметилендиамин

II. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И СПЕКТРОПОЛЯРИМЕТРИЯ

Спектрополяриметрия и обычная электронная спектроскопия являются взаимно дополняющими и, безусловно, взаимно полезными методами решения структурных и спектроскопических проблем. Сущность обоих методов заключается в регистрации электронных переходов, происходящих в симметричном или несимметричном окружении. Основное преимущество ДОВ и ЦД заключается в появлении нового параметра — знака оптического вращения, в дополнение к обычным характеристикам полосы поглощения (ε — коэффициент экстинкции, ν — частота максимума и $\delta_{1/2}$ — полуширина полосы). Сложный, S-образный характер индивидуальных инверсивных кривых ДОВ, отвечающих отдельному переходу, часто усложняет интерпретацию кривых ДОВ, наблюдаемых при наложении нескольких таких инверсивных кривых.

В спектрах ЦД удается наблюдать дифференцированно две полосы противоположных знаков, даже если их расщепление не превышает 100 см^{-1} . СП в подобной ситуации дает только одну суммарную полосу, которую, как правило, почти невозможно разделить на компоненты обычными методами — графическими, математическими³. В таких случаях применение спектров ЦД должно быть особенно полезным, так как известно, что сумма вращательных сил полос, полученных от практически вырожденных переходов в родственных комплексах более высокой симметрии, равна нулю⁴.

Кроме того, определенные отличия в правилах отбора для оптически активных и неактивных полос поглощения представляют чрезвычайно ценную информацию для отнесения полос в СП на основании анализа интенсивности соответствующих им дихроичных компонент. Вращательная сила электронного перехода определяется как действительная часть псевдоскалярного произведения электрического и магнитного моментов перехода. Наличие первого связано с переносом заряда (дипольный момент), второго — с его вращением (магнитно-дипольный момент). А так как по определению переход оптически активен только при наличии и коллинеарном действии обоих моментов, то это соответствует спиральному смещению заряда. Смещение по правой спирали связано с положительным ЦД, а по левой — с отрицательным⁵.

Вследствие этого переходы, электрический и магнитный моменты которых взаимно перпендикулярны, не могут быть оптически активными. Очень незначительный по амплитуде эффект Коттона (ЭК) дают переходы, которые запрещены по магнитному диполью⁶. Напротив, $d-d$ -переходы слабой или умеренной интенсивности (в СП) диссимметричных комплексов металлов показывают сильный дихроизм, если эти электронные переходы являются магнитно-дипольно-разрешенными в данной группе микросимметрии⁷. В соответствии с этим характер перехода в оптически активной молекуле может быть выведен из значения g -фактора*, который обычно больше 10^{-2} для магнитно-дипольно-разрешенных и меньше 10^{-2} для разрешенных по электрическому моменту переходов⁸. Так, например, для двух переходов Cr^{3+} в O_h -симметрии, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ и ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, факторы анизотропии имеют величины $1,3 \cdot 10^{-2}$ и $0,08 \cdot 10^{-2}$, в соответствии с разрешенным и запрещенным характером их по магнитному диполью⁹.

* g -Фактор, или фактор анизотропии, определяется следующим образом:

$$g = \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_r}{\varepsilon},$$

где ε_l и ε_r — поглощение левого и правого циркулярно-поляризованного луча.

Еще один критерий может быть полезен для отнесения полос в СП определенным электронным переходам, а именно, специфическое влияние поляризуемых анионов (фосфат, селенит и некоторых других) на спектры ЦД комплексных катионов. Известно, например, что в случае *трис*-диаминовых комплексов (симметрия D_3) эффект выражается в увеличении интенсивности A_2 дихроичного компонента за счет уменьшения E_g компонента, при практически неизменном СП в области ${}^1T_{1g}$ -полосы¹⁰.

Таким образом, измерение и анализ кривых ДОВ и, особенно, спектров ЦД позволяет получить важную информацию о числе и природе компонентов под полосой поглощения, охватывающей ряд близко расположенных переходов.

С другой стороны, успехи в области электронной спектроскопии некоторых металлов, особенно, d^3 -спин-свободных (Cr^{3+}) и d^6 -спин-спаренных (Co^{3+} , Rh^{3+} , Pt^{4+}), позволили вывести и в дальнейшем широко использовать некоторые эмпирические закономерности в соотношении между типом определенного перехода и знаком его вращательной силы для исследования конфигурации комплексов, конформации хелатного кольца в нем, конфигурации асимметрических атомов углерода лиганда и некоторых других особенностей стереохимии координационных соединений.

Так например, было установлено, что все *трис*-хелатные комплексы Co^{3+} с абсолютной конфигурацией $S(C_3)R(C_2)$ характеризуются положительной вращательной силой ${}^1E_a \leftarrow {}^1A_1$ -перехода¹¹. Это соотношение в дальнейшем оказалось полезным как для определения абсолютной конфигурации родственных комплексов по знаку ЦД ${}^1E_a \leftarrow {}^1A_1$ -перехода, так и для отнесения полосы определенному переходу на основании знака его ЦД при известной абсолютной конфигурации¹². Качественное подобие спектров ЦД двух комплексов с одинаковой абсолютной конфигурацией в определенной спектральной области часто может служить основанием для утверждения об одинаковом порядке расположения уровней энергии d -орбиталей комплексообразующих металлов. Такое сравнение было проведено¹³ для *трис*- α -аланинатов Co^{3+} и Rh^{3+} .

Подобного рода взаимосвязь электронной спектроскопии со спектрополяризацией делает особенно плодотворным параллельное изучение всех трех видов спектров (СП, ДВ и ЦД). Рассмотрим на некоторых примерах спектроскопические результаты, полученные с применением ДОВ и ЦД для различного типа комплексов ряда переходных металлов.

1. Металлы с d^3 - и d^6 -электронной конфигурацией

Трис-бидентатные комплексы $[\text{M}(\text{AA})_3]^{n+}$. При замене шести молекул аммиака в координационной сфере Co^{3+} тремя молекулами *en* происходит расщепление d -уровней металла в D_3 -симметрии, приводящее к появлению двух дихроичных компонентов противоположных знаков в области I полосы поглощения Co^{3+} (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, магнитно-дипольно-разрешенный переход), соответствующих 1E и 1A_2 -переходам; из двух компонентов расщепления II полосы (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$), отвечающих 1E - и 1A_1 -состояниям, оптически активен только первый переход. Отметим, что это расщепление недостаточно велико, чтобы отразиться на СП, который по-прежнему состоит из двух полос¹⁴.

Подобные *трис*-хелатные комплексы Co^{3+} и Cr^{3+} с бигуанидином (оптически неактивный лиганд, образующий при координации с металлом плоские металлоциклы) отличаются от диаминовых хелатов значительно большей интенсивностью $d-d$ -полос в СП и ЦД, однако качествен-

ная картина расщепления в спектре ЦД сохраняется; для комплексов Cr^{3+} наблюдают 4E - и 4A_2 -компоненты в длинноволновой области и только 4E -компонент — в коротковолновой¹⁵.

Несимметричный характер аминокислот приводит при их координации с металлами к образованию двух геометрических изомеров комплексов типа $[\text{M}(\text{AB})_3]$, 1,2,3-(β) и 1,2,6-(α), которые отличаются по симметрии и могут быть идентифицированы спектроскопически. Действительно, β -изомер характеризуется одним ЭК в области II полосы поглощения Co^{3+} , тогда как α -изомер с более низкой симметрией имеет три ЭК в той же области¹¹.

В *транс-бис-бидентатных* комплексах $[\text{M}(\text{AA})_2\text{X}_2]$, октаэдрические триплетные состояния; ${}^1T_{1g}$ и ${}^1T_{2g}$ расщепляются на ${}^1A_{2g} + {}^1E_g$ и ${}^1B_2 + {}^1E_b$ -компоненты, соответственно¹⁶. Магнитно-дипольно-разрешенный характер I полосы обуславливает высокую вращательную силу (противоположных знаков) первых двух переходов в комплексах с диаминами, в отличие от II полосы, где меньший по величине ЦД наблюдается только для E_b -компонента⁸. Такой характер расщепления имеют и спектры подобных комплексов в поляризованном свете¹⁷.

Спектры ЦД оптически активных *бис*- и *трис*-комплексов β -дикетон-ов также состоят из двух компонентов противоположных знаков¹⁸ в области I полосы (доминирующий пик при более высокой энергии) и широкого максимума под II октаэдрической полосой поглощения Co^{3+} .

Для *транс*-(N)-*бис*-комплексов аминокислот с хелатным узлом *транс*- $[\text{MO}_4\text{N}_2]$, в соответствии с той же микросимметрией (D_{4h}), также наблюдается расщепление I полосы Co^{3+} в спектре ЦД на два компонента, как например, в комплексах с β -аланином. Однако расщепление этой полосы на три компонента, отвечающее истинной S_{2v} -симметрии таких комплексов, удалось наблюдать только в кривых ЦД вращательного эффекта для ионов $[\text{M}(\text{AB})_2\text{X}_2]$, например, при $\text{AB} = \text{L-al}$ ¹⁹.

Для *цис-бис-бидентатных* комплексов, *цис*- $[\text{M}(\text{AA})_2\text{X}_2]$ наблюдают уже четыре дихроичных компонента в области двух d-d-полос спектра поглощения если $\text{AA} = \text{am}$. Каждой полосе поглощения соответствуют два дихроичных максимума, если X_2 — монодентатные лиганды; при их замене одним бидентатным лигандом один и три максимума в спектре ЦД соответствуют длинно- и коротковолновой полосам СП²⁰.

Подобные комплексы с конфигурационной асимметрией при $\text{AA} = \text{асас}$ [$\text{X}_2 = (\text{NH}_3)_2$ или en] характеризуются меньшим расщеплением в спектре ЦД, а именно, два компонента противоположных знаков $A_1 \rightarrow B_1$ и $A_1 \rightarrow B_2 + A_2$ (доминирующий — при более высокой энергии) под I полосой поглощения Co^{3+} и третий — в области II адсорбционной полосы. Для сравнения отметим, что в СП d-d-переходы представлены одним максимумом в I полосе, а II полосе отвечает плечо на соседней, более интенсивной полосе переноса заряда (ППЗ)¹⁸.

Моно-бидентатные комплексы, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{L-aa})]$, принадлежат к D_{4h} микросимметрии. При разложении экспериментально наблюдаемых кривых ДОВ на инверсивные кривые, соответствующие отдельным оптически активным переходам⁸, было показано наличие двух ЭК для I полосы и одного ЭК в области II полосы. Значение g-фактора 0,002 для последнего перехода находится в соответствии с его запрещенным по электрическому диполю характером²¹. Соответствующее действительной симметрии (C_1) таких комплексов расщепление ${}^1T_{1g}$ октаэдрического уровня на три синглетных 1A -уровня удалось наблюдать в спектре ЦД моно-хелатного комплекса с $\text{aa} = \text{leu}$ (все компоненты магнитно-дипольно-разрешены и поэтому оптически активны)²².

В комплексах с монодентатными аминокислотами, таких, как $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{L-aaH})_2]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{L-aa})]^{2+}$, принадлежащих к D_{4h} и C_{2v} -симметрии, в соответствии с теорией спектры ЦД показывают расщепление I полосы поглощения Co^{3+} на два компонента противоположных знаков²². Интересно отметить, что при измерении спектров ЦД комплексов последнего типа в определенных условиях вырождение E_g -перехода также снимается, причем два компонента расщепления имеют противоположные знаки²³.

Для комплекса Co^{3+} с полидентатным лигандом ПДТА по спектрам поглощения никогда не удавалось наблюдать расщепления октаэдрического ${}^1T_{1g}$ -уровня, хотя в свойственной этому комплексу симметрии (C_{2v}) теория предсказывает три компонента в области I полосы. Спектры ЦД обнаруживают два компонента расщепления, в соответствии с формальной симметрией (D_{4h}) данного хелатного узла, MX_4Y_2 ³.

2. Металлы с d^7 -электронной конфигурацией

Интересные результаты были получены при изучении СП и ЦД в видимой и ближней ИК-области ряда квардипланарных комплексов Co^{2+} с тетрадентатными шиффовыми основаниями (ШО) общей формулы $(7\text{-X-sal})_2(-)\text{pp}$, хелатный узел $[\text{Mn}_2\text{O}_2]$, симметрия C_{2v} . Из десяти спин-разрешенных $d-d$ -полос металла три должны находиться в ИК-области, однако, вследствие близкого расположения d_{xz}, yz и d_{z^2} -орбиталей в СП они представлены одной полосой. Измерение спектров ЦД в ближней ИК-области позволило наблюдать все три компонента, связанные с $(d_{xz} \pm d_{yz})$, $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$ -переходом²⁴. В видимой области $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ и $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -переходы удалось идентифицировать только по спектрам ЦД, так как интерпретация СП в этой области сильно затруднена наложением интенсивных ППЗ. В результате проделанного отнесения полос была предложена²⁴ следующая схема расположения d -орбиталей в исследованных комплексах Co^{2+} :

$$d_{z^2} < \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{xz} - d_{yz}) < \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{xz} + d_{yz}) < d_{xy} < d_{x^2-y^2}.$$

3. Металлы с d^8 -электронной конфигурацией

а. Октаэдрическая координация

В октаэдрическом поле Ni^{2+} имеет три спин-разрешенных $d-d$ -перехода. Измерение спектра ЦД иона $[\text{Ni}(\text{l-chxn})_3]^{2+}$ в области 300—1200 нм показало оптическую активность во всех трех полосах, которые отнесены к ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F) и ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P)-переходам на основании их сильной, умеренной и слабой вращательной силы²⁵. Для подобного комплексного иона, $[\text{Ni}(\text{l-pp})_3]^{2+}$, первый переход имеет $g=0,23$, тогда как для остальных двух $g<0,01$ ²⁶. Несколько неожиданным кажется полное отсутствие оптической активности $d-d$ -переходов в комплексе Ni^{2+} с макроциклическим ШО — трибензо (*b, f, j*) 1,5,9-триазаацклодуодецином — при заметной вращательной силе ППЗ²⁷.

б. Квадрипланарная координация

Близкое расположение трех возможных $d-d$ -переходов квадрипланарных комплексов d^8 -металлов и сильное перекрывание их с ППЗ создает значительные трудности при интерпретации их СП. Дополнительным осложнением является зависимость уровней энергии d -орби-

талей от степени тетрагонального искажения хелатного узла и силы π -связывания металла с лигандом. В результате существует несколько различных схем расположения d -уровней в квадрипланарных комплексах D_{4h} -симметрии (рис. 1) ²⁸.

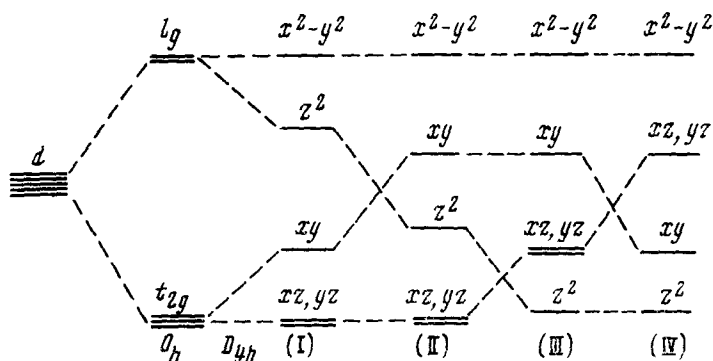


Рис. 1. Возможные типы расщепления d -уровней в квадрипланарных комплексах симметрии D_{4h}

Из четырех возможных в схеме (III) (рис. 1) $d-d$ -переходов, $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}(A_{2g})$, d_{xz} , $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}(E_g)$ и $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}(B_{1g})$, только первые два имеют магнитные моменты, причем в A_{2g} -переходе электрический и магнитный моменты взаимно перпендикулярны. Следовательно, только переход к E_g -состоянию должен быть оптически активным.

Наличие двух положительных дихроичных компонент в $d-d$ -области для ряда комплексов типа $[M(am)_2]^{2+}$ и $[M(am)Cl_2]$ при $am = l-pn$, $l-chxn$, и $M = Pd^{2+}$, Pt^{2+} , Au^{3+} подтверждает, по-видимому, схему (III) ^{6,28}. Однако при изучении ЦД иона $[Ni(l-pn)_3]^{2+}$, который в определенных растворителях существует в желтой (планарной, диамагнитной) форме, было показано существование трех дихроичных $d-d$ -полос, две из которых имеют $g \geq 0,01$, что было интерпретировано в пользу схемы (IV) ²⁶. К подобному результату привело изучение ДОВ и ЦД бис-комплексов Ni^{2+} и Pd^{2+} с амидами аминокислот, для которых авторы также отмечают значительно большее расщепление полос в ЦД-спектрах по сравнению с СП ²⁹. Были исследованы спектрополярметрически также комплексы Ni^{2+} с самими аминокислотами ³⁰, состава 1:1 и 1:2.

Спектры ЦД квадрипланарных комплексов Ni^{2+} ³¹ и Pd^{2+} ³² с депротонированными три- и тетрапептидами содержат по два максимума в $d-d$ -области, которые на основании анализа их положения и интенсивности были отнесены к $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$ и $A_{1g} \rightarrow E_g$ -переходам, в соответствии со схемой (II) (рис. 1).

Картина существенно меняется при переходе к комплексам Ni^{2+} с цистеином и его эфиром. Последний комплекс характеризуется тремя компонентами в СП и ЦД-спектре, причем средний из них расщепляется на два пика противоположных знаков в комплексе цистеинат-иона. Так как единственным вырожденным из трех возможных $d-d$ -переходов является E_g -переход, такой характер расщепления полос свидетельствует о расположении трех переходов в порядке $A_{2g} < E_g < B_{1g}$, т. е. в комплексах с хелатным узлом $[MN_2S_2]$ порядок d -уровней существенно отличается от их последовательности в системах с $[MN_4]$ -хелатным узлом ³¹.

Для комплексов Ni^{2+} с тетрадентатными ШО^{33,34}, такими, как $(sal)_2(-)rp$ и для его аналогов с вариациями как в диаминовой ($RR(-)chxn$), так и альдегидной компонентах (7-MesaI, асас, аба, рса, трк)³⁵ контраст между ЦД и СП особенно велик. Спектр ЦД обнаруживает до трех компонентов в области, где СП содержит только плечо на интенсивной ППЗ. Как и следовало ожидать, повышение симметрии при переходе к комплексам с $[MN_4]$ — хелатным узлом, например с $(aba)_2(-)rp$ в качестве лиганда, оставляет только один переход в спектре ЦД, который в спектре поглощения не проявляется совсем³⁵.

Весьма полезным, по-видимому, должен быть признан новый метод интерпретации СП оптически неактивных комплексных соединений, основанный на изучении ЦД, индуцированного в $d-d$ -переходах металла оптически активными растворителями. Так, измерение спектров ЦД ионов $[PtCl_4]^{2-}$ и $[Ni(CN)_4]^{2-}$ в $D(-)$ -2,3-бутандиоле и $d(-)$ -1,2-пропандиоле, соответственно, позволило подтвердить схему (I) расположения d -уровней этих металлов^{7,36}.

4. Металлы с d^1 - и d^9 -электронной конфигурацией

В зависимости от симметрии окружения, ионы Cu^{2+} могут давать до четырех переходов в $d-d$ -области, тогда как СП обычно содержит одну, в лучшем случае две отдельных полосы. Даже в спектрах монокристаллов $[Cu(L-a)_2]$ в поляризованном свете удалось наблюдать только два перехода, ${}^2A \rightarrow {}^2A$ и ${}^2A \rightarrow {}^2B$ ³⁷.

При измерении спектров ЦД бис-комплексов Cu^{2+} с аминокислотами были обнаружены все 4 компонента магнитно-разрешенных $d-d$ -переходов, в соответствии с предсказанием теории для C_{2h} -симметрии (хелатный узел *транс*- $[MN_2O_2]$). Знаки этих дихроичных полос для аминокислот L -конфигурации $+$, $+$, $-$, $-$ в гипсохромном направлении³⁸, исследованы комплексы с D - и L -ala, L -ser, L -val, L -threo, L -allothr, L -proI и др.³⁹. Спектры ЦД бис-комплексов Cu^{2+} с $(+)$ -Ψ-эфедрином и $(+)$ -2-аминопропанолом содержат по два дихроичных компонента противоположных знаков под каждой из двух полос поглощения в СП⁴⁰.

В комплексах с хелатным узлом *цис*- $[MN_2O_2]$, к которым принадлежат хелаты Cu^{2+} с тетрадентатными ШО на основе оптически активных диаминов, например, $R(-)rp$ и $RR(-)chxn$, (симметрия комплексов C_2) по спектрам ЦД наблюдаются три полосы, все отвечающие переходам, разрешенным по электрическому и магнитному диполям, и, следовательно, достаточно интенсивные. Эти полосы были отнесены к $d_{z^2} \rightarrow d_{yx}$, $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$ и $d_{xz} \rightarrow d_{xy}$ -переходам на основании изучения влияния на спектры ЦД координирующихся по Z -оси комплекса растворителей (эффект максимален для $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$ -перехода) и анализа относительной чувствительности этих полос к увеличению степени тетрагонального искажения хелатного узла при замене азометинового водорода лиганда алкилом (эффект максимален для $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$ перехода вследствие нарушения π -связывания). В результате отнесения полос был предложен следующий порядок расположения орбиталей Cu^{2+} ⁴¹:

$$d_{xy} \gg d_{x^2-y^2} > d_{z^2} > d_{xz}.$$

Наблюдение индивидуальных компонент в $d-d$ -области позволило также более четко расположить все исследованные лиганды (ШО различных альдегидов с $(-)$ rp) по мере увеличения силы создаваемого ими поля⁴¹.

Таким образом, спектры ЦД в этих случаях оказались чрезвычайно полезными не только как способ наблюдения индивидуальных $d-d$ -переходов, но и как метод изучения самых слабых искажений планарных комплексов, информация о которых не может быть получена никаким другим образом ⁴¹.

Для комплексных соединений оксованадия (IV) модель МО предсказывает следующую схему уровней: ${}^2B_2 < {}^2E < {}^2B_1 < {}^2A_1$, причем с понижением симметрии 2E -состояние может быть расщеплено. Изучение спектров ЦД d -тарtrato- и l -лактатокомплексов VO (IV) показало, что это расщепление на два компонента противоположных знаков достаточно велико только в бис-комплексах. В области одной широкой полосы поглощения в СП спектр ЦД обнаруживает три электронных перехода, два ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ и ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, разрешенных по магнитному диполью ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ не является магнитно-разрешенным ⁴².

5. Металлы с d^0 - и d^{10} -электронной конфигурацией

Оптическая активность комплексов Zn^{2+} и изоэлектронных ему металлов сосредоточена в УФ-области и связана только с внутренними переходами лиганда и, возможно, с ППЗ. Например, в комплексах Zn^{2+} с аминокислотами первым длинноволновым является $n \rightarrow \pi^*$ -переход ацильного участка лиганда ⁴³. Однако из оптической активности даже внутрилигандных переходов удастся извлечь ценную информацию о строении комплексного соединения. Так, расщепление $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода азометинового хромофора комплекса $[Zn(sal)_2(-)pn]$ в спектре ЦД на два компонента противоположных знаков было связано, в соответствии с постулатами экситонной теории, с тетраэдрическим строением комплексного соединения ^{33, 44}.

6. Металлы с f^n -электронной конфигурацией

Комплексные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) имеют особенно сложную спектроскопическую характеристику. СП в видимой и УФ-области ионов лантанидов (III) обусловлены переходами электронов от основного j -уровня к следующим j -уровням в f^n -конфигурации ($n=2-12$). Расщепление j -уровней свободного иона на штарковские компоненты, обычно слишком незначительное, чтобы проявляться в спектрах поглощения, прекрасно наблюдается в спектрах ЦД. Контраст в разрешающей способности этих двух видов спектров здесь особенно велик. Так например, СП тарtratoного 1:1 комплекса Pr^{3+} содержит 3 полосы в области 430—510 нм, тогда как в спектре ЦД наблюдается 21 компонент в том же интервале длин волн ⁴⁵. Спектры ЦД содержат по несколько резких экстремумов под каждой полосой СП для всех исследованных спектрополяриметрических комплексов аминокислот с Nd^{3+} ⁴⁶ и Pr^{3+} ⁴⁷, оксикислот с Pr^{3+} ⁴⁵, l -ПДТА с Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dp^{3+} и Er^{3+} ⁴.

Известно, что СП ионов РЗЭ обычно мало зависят от их химического окружения, по сравнению с комплексами $3d$ -переходных металлов. Исключение составляют лишь несколько переходов, которые были названы гиперчувствительными ⁴⁸. Изучение спектров ЦД оптически активных комплексов РЗЭ позволило существенно расширить число таких гиперчувствительных полос, которые были названы ЦД-чувствительными, в отличие от большинства других компонентов спектра ЦД, имеющих интенсивности, пропорциональные интенсивности соответствующей полосы в СП. Для этих последних дихроичных максимумов обычно характерно значение g -фактора порядка 10^{-5} — 10^{-6} , тогда как

для ЦД-гиперчувствительных полос эта величина возрастает на порядок (10^{-4} — 10^{-3})⁴⁹.

Увеличение числа полос, реагирующих на изменения в строении комплексного соединения, при переходе от СП к ЦД, несомненно, увеличивает ценность применения спектрополяриметрии для структурных исследований. Так, например, превращение в координационной сфере Eu^{3+} монодентатных лигандов (аминокислоты, глюконовая и галактоновая кислоты) в хелатированные при увеличении рН вызывает значительное увеличение интенсивности и обращение знака дихроичной полосы, соответствующей 5D_1 -переходу, при практически неизменном СП. Существенные различия как в интенсивностях, так и в характере расщепления спектров ЦД могут быть вызваны и более тонкими различиями в строении родственных лигандов, например, таких как ala и ser, глюконовая и галактоновая кислоты⁴⁸.

Приведенные выше величины факторов анизотропии демонстрируют гораздо меньшую вращательную силу $f \rightarrow f$ -переходов по сравнению с $d \rightarrow d$ -переходами. Причиной ослабления асимметризирующего влияния, вероятно, является хорошее экранирование f -электронов, находящихся на более глубоких атомных орбиталях. Наложение таких слабых ЭК, связанных с $f \rightarrow f$ -переходами, на более интенсивные ЭК, центрированные в коротковолновой области, приводит при измерении ДОВ только к результирующей плавной кривой, как это наблюдалось, например, для комплексов лантанидов с (—)ПДТА. Вследствие такого резкого понижения разрешения отдельных полос в ДОВ, этот метод, по-видимому, гораздо менее полезен для спектроскопических целей. Интересную закономерность в этом случае представляет плавное увеличение молекулярного вращения в любой точке таких сглаженных кривых ДОВ в зависимости от ионного радиуса металла в ряду от Yb^{3+} с $[M]_{D^{20}} = -275^\circ$ до La^{3+} с $[M]_{D^{20}} = +210^\circ$ ⁵⁰.

Таким образом, применение спектров ЦД к исследованию комплексных соединений РЗЭ особенно полезно вследствие более высокой разрешающей способности спектров ЦД по сравнению с СП и благодаря наличию ЦД-гиперчувствительных (к тонким структурным особенностям) полос.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ КОНФИГУРАЦИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Определение абсолютной конфигурации оптически активных комплексных соединений важно не только в чисто познавательном плане, но и для спектроскопических целей. Как уже отмечалось выше, отнесение наблюдаемых в СП полос определенным переходам может быть сделано на основании знаков и величин вращательных сил этих переходов, если известна хиральность окружения иона металла.

Существующие косвенные способы определения абсолютной конфигурации дисимметричных комплексов металлов опираются, как правило, на измерения ЦД и ДОВ и принадлежат к следующему трем типам: а) неэмпирические, основанные на постулатах экситонной теории, б) полуэмпирические методы, которые включают всевозможные октантные правила, в) эмпирические методы, основанные на сравнении определенных свойств (чаще всего характера ДОВ или ЦД в определенной области) исследуемого и эталонного соединения, абсолютная конфигурация которого известна из рентгеноструктурного анализа.

Безусловно, здесь, как и в органической химии, наиболее прямым и убедительным является рентгеноструктурный анализ. Резкое увели-

чение за последние годы числа рентгеноструктурных работ в области оптически активных координационных соединений составляет прочный фундамент для дальнейших корреляций в ряду родственных соединений с помощью ДОВ и ЦД⁵¹.

1. Номенклатура

Обозначения абсолютных конфигураций, употребляемые в литературе, довольно разнообразны. Противоположные — левая и правая — хиральности в *трис*- и *цис-бис*-хелатных соединениях обозначаются как *D* и *L*, *M* и *P*⁵², Λ , Δ , $S(C_3)R(C_2)$ и $R(C_3)S(C_2)$ и моделируются стереохимией, соответственно левого и правого трехлопастного пропеллера при вращении по часовой стрелке вокруг оси C_3 и правого и левого — при вращении вокруг оси C_2 . Символы Δ и Λ также применяются для обозначения абсолютных конфигураций тетраэдрических комплексов двухвалентных металлов³⁴.

Недавно опубликованы предварительные предложения по номенклатуре конформаций и конфигураций октаэдрических шести координационных комплексов различных типов, в основе которых лежит представление спиральных систем в виде двух скошенных неортогональных линий⁵³.

2. Неэмпирические методы

Абсолютная конфигурация комплексного соединения может быть определена с помощью квантово-механических расчетов ожидаемых знаков ЦД в области внутренних переходов лигандов⁵⁴, особенно лигандов с собственной системой π -связей, таких, как *o*-phen, *Vi*ru⁵⁴. Это направление особенно важно для комплексов металлов с d^0 - и d^{10} -электронной оболочкой, к которым неприменимы обычные корреляции на основании знаков вращательных сил $d-d$ -переходов⁵⁵.

Первые успехи в этой области^{56, 57} существенно расширены позже работами Боснича^{58–59} и некоторых других авторов^{60–62}. Применение экситонной теории оптической активности для определения абсолютной конфигурации комплекса требует в конечном счете только знания направления поляризации определенного электронного перехода лиганда и приблизительной геометрии комплекса. В основе метода лежит анализ типа экситонного расщепления в спектре ЦД одного из переходов лиганда (чаще всего $\pi \rightarrow \pi^*$) в комплексе на два компонента равной величины и противоположных знаков. Например, для тетрагональных комплексов при абсолютной конфигурации около центрального атома металла Λ отрицательный компонент такого дублета должен лежать при более высокой энергии, а при Δ -конфигурации — наоборот³³. Действительно, для комплексов Cu^{2+} с тетрадентатными ШО на основе $RR(-)chxn$, который стереоспецифически поддерживает Δ -конфигурацию у центрального иона металла, положительный и отрицательный компоненты расщепления азометинового $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода наблюдаются при более высокой и более низкой энергии, соответственно⁴¹.

Непременным условием экситонного расщепления перехода является, во-первых, наличие двух или более хелатных колец с π -электронными системами; во-вторых, некопланарность двух хромофоров двух молекул лиганда в комплексе (таким образом, анализ оптической активности комплексных соединений в УФ-области дает ценнейшую информацию о малейших отклонениях от планарности в хелатном узле); в-третьих, рассматриваемый переход должен иметь приблизительно

одну и ту же энергию и интенсивность и в свободном, и в координированном лиганде¹⁸. Еще одним условием успешного применения рассматриваемого метода является отсутствие перекрывания компонентов экситонного расщепления с соседними полосами, например с ППЗ.

В серии комплексов, родственных $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{Bipy})_3]^{3+}$, правильность предсказаний экситонной теории подтверждена химическими методами⁶³. Безусловно, определение абсолютных конфигураций комплексных соединений с применением критериев экситонной теории является перспективным методом^{64, 65}.

3. Октантные правила

В органической химии широко известно применение различных октантных правил для определения абсолютных конфигураций циклических карбонильных соединений на основании знака ЭК $n \rightarrow \pi^*$ -перехода >C=O -группы⁶⁶.

В координационной химии ситуация сильно усложняется тем, что практически невозможно найти какой-либо изолированный, невырожденный переход, общий для всех комплексов различных металлов с разного типа лигандами. Тем не менее для определенным образом выбранных $d-d$ -переходов такие закономерные соотношения между знаком ЭК и октантным знаком (и, следовательно, конфигурацией) были установлены.

Знак каждого октанта задается произведением его координат, октантный знак комплекса получают суммированием октантных знаков составляющих его хелатных колец, причем знак каждого атома должен соответствовать знаку октанта, в котором он находится. Основные правила размещения комплексов в правой системе координат разработали Хаукинс и Ларсен⁶⁷, которые показали их применимость не только к диаминовым хелатам, но и к другим комплексам с би- и полидентатными лигандами^{68, 69}. Последнее особенно важно, так как установление абсолютных конфигураций комплексов с мультидентатными лигандами на основании сравнения их ЦД и ДОВ и комплексов бидентатных лигандов не всегда приводит к верным результатам⁷⁰.

На основании анализа известных литературных данных предложено общее эмпирическое октантное правило для октаэдрических комплексов Co^{3+} : если комплексное соединение Co^{3+} с симметрией D_3 , D_2 , C_2^a и C_2^b * имеет 1E , 1B_1 , 1A или 1B -переход, соответственно, с отрицательным ЭК, то оно обладает абсолютной конфигурацией, отвечающей отрицательному октантному знаку⁷¹. Вероятно, подобные закономерности могут быть выведены и для комплексов других металлов.

Это общее октантное правило оказалось применимым и для некоторых квадрипланарных комплексов Cu^{2+} с такими лигандами, как $\text{gly}_2(-)\text{pp}$, $\text{gly}_2(-)\text{chxn}$, $(+)\text{ala}_2\text{en}$ ⁷². Однако уже при переходе к комплексам Cu^{2+} , Ni^{2+} и Pd^{2+} с депротонированными три- и тетрапептидами, их оптическая активность не может быть объяснена в рамках простого октантного правила, так как заместители у α -углерода оказываются в октантах противоположных знаков при одинаковых абсолютных конфигурациях аминокислотных остатков. В связи с этим было предложено так называемое двойное октантное, или гексадекадное правило, по которому комплексное соединение помещается в систему координат с 16-ю секторами чередующихся знаков (рис. 2). Из приведенного на рис. 2 примера можно видеть, что все метильные группы трех

* Обозначения C_2^a и C_2^b относятся к комплексам симметрии C_2 с конфигурационной (а) и конформационной (б) асимметрией.

фрагментов *L*-ala попадают в отрицательные октанты, что хорошо коррелирует с общим отрицательным ЭК *d-d*-переходов этого комплекса⁷³.

В рамках гексадекадного правила прекрасно объясняются как идентичность знаков дихроичных полос для ряда трипептидов с различным положением оптически активного аминокислотного остатка (на-

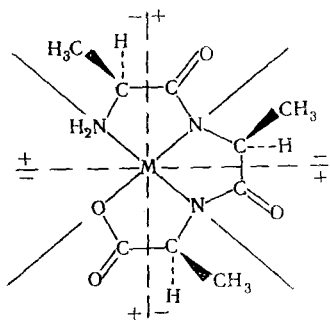


Рис. 2. Схема распределения зарядов в квадрипланарных комплексах по октантному правилу

пример, *alaglygly*, *glyalagly*, *glyglyala*), так и аддитивность вкладов от асимметрических атомов углерода, находящихся в различных положениях олигопептидного лиганда в его 1:1 комплексе с Ni^{2+} ³¹ и Pd^{2+} ³². Некоторые отклонения от аддитивности при наличии остатка аминокислоты с объемистой боковой цепью в N-терминальном положении объясняются появлением конформационного вклада, который имеет противоположный знак по сравнению с вицинальным³¹.

Не менее успешно используются в координационной химии и разработанные Моффитом для органических соединений октантные правила для $n \rightarrow \pi^*$ -перехода карбонильного хромофора⁷⁴. Так, при изучении комплексов Cu^{2+} с *L*-цистеином и *L*-гистидином было показано, что ЭК $n \rightarrow \pi^*$ -перехода (~ 220 нм), положительный в комплексе Cu^{2+} с метиловым эфиром цистеина, становится сильноотрицательным в комплексе со свободной аминокислотой. Противоположные октантные знаки двух комплексов являются результатом изменения конформации — при хелатировании с участием карбоксила стабилизируется такая конформация, которая невозможна для эфира аминокислоты^{75, 76}.

Таким образом, применение октантных правил при интерпретации ДОВ и ЦД дает ценную информацию как об абсолютной конфигурации комплекса, так и о его конформационных особенностях.

4. Эмпирические методы

В зависимости от способа, каким устанавливается родственность конфигураций двух комплексов, можно различить несколько эмпирических методов.

а. Спектроскопические методы

Основанием для утверждения об идентичности абсолютных конфигураций двух родственных диссимметричных молекул могут служить одинаковые знаки ЭК в одной и той же спектральной области. Так, наличие положительного ЭК при 470 нм в серии комплексов $D(+)[Coen_3]^{3+}$, $(+)[Co(+)(pn)_3]^{3+}$, $(-)[Co(+)(chxn)_3]^{3+}$, $(+)[Co(-)(tn)_3]^{3+}$, $(+)[Co(m-2,3-bn)_3]^{3+}$, $(+)[Co(-)(cptn)_3]^{3+}$, $(+)[Coen_2ibn]^{3+}$, позволило всем им приписать одинаковую, *D*-конфигурацию на основании установленной рентгеноструктурным анализом *D*-конфигурации первого из них⁷⁷.

Однако такие конфигурационные корреляции без предварительного отнесения полос достаточно корректны только в случае близко родственных соединений. Возможности метода значительно расширяются при использовании для соотнесения конфигураций вращательных сил отдельных переходов. Для тригональных комплексов металлов (симметрия D_3)

известно эмпирическое правило, которое связывает их конфигурации со знаком вращательной силы E_a -перехода ($^4E \leftarrow ^4A$ для Cr^{3+} и $^1E \leftarrow ^1A$ для Co^{3+}) следующим образом: вращательная сила (R) E_a -перехода положительна для комплексов $M(C_3)$ (D , Λ)-конфигурации и отрицательна для комплексов энантиомерной $P(C_3)$ (\bar{L} , Δ)-конфигурации⁷⁸. Второй компонент расщепления I полосы — A_2 — имеет, соответственно, отрицательный и положительный ЭК для $M(C_3)$ и $P(C_3)$ -конфигураций⁷⁹.

Область применения этого правила, по-видимому, достаточно широка — ему подчиняются самые разнообразные, катионные, анионные и внутрикомплексные соединения, с би- и полидентатными лигандами, например, $[\text{Co}(\text{am})_3]^{3+}$ ⁹, $[\text{Coen}_2\text{aa}]^{2+}$ ^{80, 81}, $[\text{Co}(L) \text{ ЭДДА}]$, где L -gly, L -ala, en, L -pn⁸², $[\text{Co}(\text{ox})_n(\text{asac})_{3-n}]^m$, где $n=1, 2, 3$ ⁸³, $[\text{Co}(+)\text{PDTA}]^{-3}$, $[\text{Co}(\text{aa})_3]$ ⁵².

В трис-комплексах аминокислот $^1A \rightarrow ^1E$ -переход в β -изомерах и доминирующий пик в области I полосы Co^{3+} для α -изомеров имеют положительную вращательную силу, если комплекс имеет D -конфигурацию^{13, 52, 84}; последнее подтверждено рентгеноструктурным определением абсолютной конфигурации $\alpha(+)$ - $[\text{Co}(L\text{-ala})_3]$ ⁸⁵. Это правило было использовано при отнесении D -конфигурации 1,2,3-изомеру $(+)\text{-}[\text{Co}(+)\text{hmc}_3]$, имеющему родственную геометрию, на основании положительной вращательной силы E -перехода³⁴.

На основании подобных закономерностей серии комплексных соединений Rh^{3+} , таких, как $(+)\text{-}[\text{Rh}(\text{aa})_3]$ ⁸⁶ и смешанных, $(-)\text{-}[\text{Rhen}_2(L\text{-aa})]^{2+}$, где $\text{aa}=\text{ala, val, leu, ser, threo, meth}$, была приписана $\Lambda(C_3)$ -конфигурация⁸⁷.

Абсолютные конфигурации комплексов биядерного типа, например, $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{en}_2\text{CO} \quad \text{Coen}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{X} \end{array} \right]^{n+}$, устанавливают на основании аналогии их спектров ЦД и кривых ДОВ с характеристиками соответствующих комплексных соединений мооядерного типа^{88, 89}.

Исключение из общего правила составляет $(-)\text{-}[\text{Crbig}_3]$ с $\Lambda(C_3)$ -конфигурацией по рентгеноструктурным данным⁹⁰ и отрицательным E_a -компонентом в спектре ЦД¹⁵. Впрочем, дальнейшие исследования показали, что указанные выше соотношения вполне корректны только при сравнении достаточно аналогичных комплексных соединений. Так, определенная рентгеноструктурным анализом абсолютная конфигурация $(-)\text{-}[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ ⁹¹ оказалась энантиомерной той, которая была ему ранее приписана на основании правил, известных для комплексов с 5-членными хелатными кольцами⁷⁷. Более того, два катиона, $(-)\text{-}[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ и $(-)\text{-}[\text{Co}(\text{tn})_2(\text{NCS})_2]^+$ с одинаковой абсолютной конфигурацией (Λ) по результатам рентгеноструктурного анализа^{91, 92}, имеют энантиомерные спектры ЦД, вероятно, вследствие изменения последовательности E_a и A_2 -компонентов расщепления I полосы поглощения Co^{3+} ⁹³.

Спектроскопические отнесения абсолютных конфигураций комплексов с мультидентатными лигандами на основании аналогии их ДОВ и ЦД со спектральными характеристиками аналогичных комплексов с бидентатными лигандами, конфигурации которых известны⁹⁴, связаны со значительным риском⁹⁵. Так, рентгеноструктурное определение абсолютной конфигурации иона $(+)\text{-}[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ показало, что она энантиомерна той конфигурации, которая была предсказана ранее на основании анализа спектров ЦД⁹⁷.

Причиной дополнительных трудностей здесь является то, что хиральность расположения колец полидентатного лиганда довольно трудно

привести в однозначное соответствие с простыми Δ -, Λ -конфигурациями. Так например, уже при координации тридентатного лиганда — 2,3-диаминпропионовой кислоты — в *бис*-комплекс, спиральность расположения этилендиаминовых хелатных колец в последнем соответствует Λ -конфигурации, а α - и β -аминокислотные хелатные кольца расположены около металла в Δ -конфигурации⁹⁸.

Безусловно, в таких случаях наиболее однозначные результаты дает рентгеноструктурный анализ типичных представителей классов комплексных соединений. Определение абсолютной конфигурации комплекса Co^{3+} с *L*-3,8-diMetrien⁶⁹ позволило предложить следующее эмпирическое правило соотношения знака ЦД и хиральности комплекса для тетрадентатных линейных лигандов: комплекс с отрицательным ЭК в области полосы, соответствующей $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ -переходу Co^{3+} , имеет Δ -конфигурацию⁶⁹.

Однако, по-видимому, даже в пределах спектральных методик можно избежать ошибок с помощью метода «спаривания колец» («ring pairing»), сущность которого заключается в построении всех возможных комбинаций хелатных колец по два, не связанных между собой, и определении хиральности по отношению к оси C_2 для каждой из этих пар. Доминирующая хиральность и определяет обозначение конфигурации⁹⁹.

В некоторых случаях при определении абсолютной конфигурации комплекса оказывается полезным исследование влияния внешнесферной координации легко поляризуемых анионов, таких, как селенит, сульфат, фосфат, на ДОВ и ЦД. Если комплексное соединение имеет *D*-конфигурацию, эффект заключается в увеличении интенсивности A_2 -компонента в спектре ЦД при параллельном уменьшении высоты *E*-пика, вероятно, за счет образования ионной пары^{97,100}.

По-видимому, для определения абсолютной конфигурации комплексного соединения можно использовать не только спинразрешенные $d-d$ -переходы, но и некоторые спин-запрещенные. Было показано, что абсолютные конфигурации *трис*-хелатных комплексов Cr^{3+} с самыми разнообразными лигандами — en, tn, *o*-phen, ox, tart и др. — хорошо коррелируют со знаком вращательной силы низкочастотного компонента в спектре ЦД, соответствующего 2E_g -переходу, а именно, если вращательная сила его положительна, то абсолютная конфигурация комплексного иона $\Delta(C_2)$ ¹⁰¹.

Следует отметить, что в последнее время все чаще используют спектроскопию ЯМР для подтверждения результатов, полученных при анализе ДОВ и ЦД комплексов диастереомерного типа, то есть с двумя источниками асимметрии^{102–104}. Например, при сравнении ЯМР-спектров двух изомеров, (+) и (–)[Co(–)pnph₂]⁺, было обнаружено, что химические сдвиги протонов метильных групп в (–) рп в Δ -конфигурации больше, чем в Λ ¹⁰⁵.

Изучение стереохимии замещенных металлоценов^{106–112} также основано на сравнении знаков ЦД определенных $d-d$ -переходов, но этот класс сэндвичевых соединений представляет собой слишком специальную область координационной химии, чтобы останавливаться на них здесь более подробно.

6. Неспектральные методы

Химическое превращение исследуемого комплексного соединения в другое, с известной абсолютной конфигурацией, является достаточно строгим методом корреляции конфигураций, если это превращение происходит без разрыва каких-либо М—L-связей. До последнего времени

применение химических корреляций в координационной химии оставалось лишь эпизодическим, так как в большинстве реакций комплексных соединений выполнение этого условия и, следовательно, сохранение конфигурации в ходе превращений не могут быть гарантированы¹¹³.

Окисление перманганатом калия $(+)[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ с последующим восстановлением в координационной сфере образующегося 3,3'-дикарбокси-2,2'-бипиридила до $(+)[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ послужило основанием для соотнесения оптических конфигураций большой серии комплексов общего типа $[\text{Mbipy}_n\text{phen}_{3-n}]^{m+}$, где $n=1-3$ и $\text{M}=\text{Ru}^{2+}$, Fe^{2+} , Ru^{3+} , Os^{2+} , Os^{3+} , Co^{3+} и Ni^{2+} ¹¹⁴. Аналогичная попытка превращения $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ в комплекс с bipy остановилась на стадии комплексов Co^{3+} с 5-нитро-1,10-phen и 1,10-phen-5,6-хиноном, что также имеет определенную ценность⁶³.

Восстановление иона $[\text{Ru}(\text{en})_3]^{3+}$ в $[\text{Ru}(\text{en})_3]^{2+}$, проведенное с сохранением оптической активности позволило распространить правила отнесения конфигураций, известные для d^6 -металлов, на диссимметричные тригональные комплексы d^5 -металлов¹¹⁵.

Известны также окисление комплекса Co^{3+} с цистеином в цистеинсульфинатный комплекс¹¹⁶ и превращение $L\text{-}[\text{Co}(\text{en}_2\text{gly})]^{2+}$ в $L\text{-}[\text{Co}(\text{en}_2\text{ser})]^{2+}$ по реакции Кновенагеля¹¹⁷, обе реакции не затрагивают асимметрического центра.

Химическое соотнесение конфигураций путем окисления биядерного тартрато-комплекса в мономерный оксалато-комплекс интересно не только само по себе, но и как основание для дальнейших корреляций в ряду биядерных мостиковых комплексов спектроскопическим сравнением их с моноядерными^{118, 119}.

Известен случай установления общей конфигурации серии комплексов общего типа $[\text{Co}(\text{en}_2\text{XY})]^{n+}$, где $\text{XY}=(\text{CN}^-)_2$, $(\text{NCS}^-)_2$, $(\text{NCS}^-)(\text{NH}_3)$ и $(\text{NH}_3)_2$, путем их взаимопревращений в условиях, исключающих рацемизацию, на основании известной абсолютной конфигурации первого из них¹²⁰.

Переход от $[\text{Co}(\text{ЭДТА})]^-$ к $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ требует разрыва $\text{M}-\text{L}$ -связей, тем не менее он происходит с частичным сохранением оптической активности, знак которой в определенной области может быть использован для установления конфигурации комплексов мультидентатных лигандов¹²¹.

Еще одним полезным критерием при определении абсолютных конфигураций является рассмотрение стереоспецифических требований оптически активного лиганда. Во многих случаях без особых напряжений может реализоваться только один изомер, конфигурация которого может быть определена путем построения моделей, по известной абсолютной конфигурации лиганда^{5, 122, 123}. Иногда абсолютная конфигурация может быть выведена из предпочтительности образования одного изомера по сравнению с другим¹²⁴. Конфигурация комплекса с оптически неактивным лигандом может быть установлена путем сравнения его (по ДОВ и ЦД) с аналогичным комплексом оптически активного лиганда, если последний образуется стереоселективно. В этом случае основанием служит незначительность величины вицинального вклада по сравнению с конфигурационным. В качестве примера можно привести установление идентичности конфигураций ионов $(+)\text{-D-транс-}[\text{Co}(\text{trien})\text{Cl}_2]^+$ и $(+)\text{-D-транс-}[\text{Co}(\text{SS-3,8-diMetrien})\text{Cl}_2]^+$, имеющих подобные спектры ЦД¹²⁵. Однако, по-видимому, такие корреляции, основанные на стереоселективности, должны быть ограничены только $d-d$ -переходами, так как в области ППЗ вицинальный вклад становится достаточно большим, чтобы изменить не только величину, но и знак вращательной силы¹²⁴.

Следует упомянуть еще одну закономерность, которая может быть полезна при установлении конфигурации оптически активного комплекса, а именно, правило растворимости. Смысл его сводится к тому, что растворимость аналогична для комплексов с аналогичными конфигурациями¹²⁶.

Однако, безусловно, последним словом в решении вопроса об абсолютной конфигурации комплексного соединения, а также наиболее прочным основанием для дальнейших корреляций в ряду близко родственных соединений, является рентгеноструктурный анализ. Можно отметить резко возросшее за последние годы число публикаций в этой области, причем кроме классических работ по *трис*-комплексам $\text{en}^{127-129}$ и *l*- $\text{pn}^{130, 131}$ с Co^{3+} , и Cr^{3+} с $\text{en}^{132, 133}$, появились исследования комплексов других металлов, например, $[\text{Cu}(\text{l-pn})_3]^{2+ 134}$ и $[\text{Pt en}_2\text{Cl}_2]^{2+ 135}$ и комплексов с новыми лигандами, например, *транс*- $[\text{Cratc}_3]^{136}$. Несколько обзоров на эту тему дают более детальное представление о состоянии вопроса^{51, 85, 137}.

IV. ПРИРОДНЫЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ МОДЕЛИ

В этой главе дан обзор работ по применению ДОВ и ЦД координационных соединений, для изучения структуры некоторых природных макромолекулярных оптически активных комплексов, а также комплексов металлов с природными оптически активными макромолекулами (полипептиды, нуклеиновые кислоты).

При изучении ДОВ природных объектов, кроме вкладов от асимметрических центров аминокислот и от спиральной вторичной структуры (там, где она есть) следует учитывать и роль атома металла, который, становясь асимметрическим центром может дать большой вклад в общую ДОВ молекулы. Установление структуры и оптической вращательной способности такого рода природных комплексных соединений тем более важно, что атомы металла, как правило, являются биологически активными участками молекулы.

В качестве модельных соединений можно рассматривать комплексы металлов с ди- и трипептидами, которые представляют и самостоятельный интерес в качестве представителей класса хелатов с мультидентатными лигандами.

КОМПЛЕКСЫ ДИ- И ТРИПЕПТИДОВ

Кривые ДОВ комплексов Cu^{2+} с дипептидами в общем подобны ДОВ соответствующих аминокислотных комплексов; можно отметить несколько факторов, определяющих форму кривой ДОВ¹³⁸. Как и следовало ожидать, для комплексов без конфигурационной асимметрии, решающую роль играет абсолютная конфигурация остатка аминокислоты, включенного в дипептид — кривые ДОВ смесей иона Cu^{2+} с *gly-L*-ala и *gly-D*-ala являются зеркальными отображениями друг друга. Замена одного аминокислотного остатка на другой, той же конфигурации и без дополнительных донорных групп, приводит лишь к незначительному количественному изменению ДОВ. Эти два свойства, безусловно, полезны для определения конфигурации аминокислоты, участвующей в координации.

Далее, форма кривой ДОВ комплекса сильно зависит от типа комплекса, существующего при данном значении pH среды. При добавлении к раствору смеси 1:1 иона Cu^{2+} и дипептида (L) 1-го, 2-х и 3-х эквивалентов щелочи образуются комплексы CuL^+ , CuL и $\text{CuL}(\text{OH})^-$, соот-

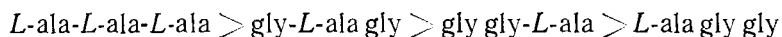
ветствующие последовательным стадиям отщепления протонов от концевой аминной и амидной азота и от координированной молекулы воды. Наиболее резкие изменения в ДОВ наблюдаются при переходе от свободного лиганда к CuL^+ - и CuL -комплексам, очевидно, в связи с образованием первого и второго хелатных колец¹³⁸.

Для амидов дипептидов подобное титрование щелочью с параллельным измерением спектров ЦД показало существование двух основных типов комплексов — CuL (протоны диссоциированы от амидной и пептидной группы) и CuLOH^- (третий протон диссоциирует от координированной молекулы воды)¹³⁹.

Существенное влияние на ДОВ комплекса оказывает положение остатка оптически активной аминокислоты в дипептидной молекуле. Например, при переходе от комплекса Cu^{2+} с *L*-alagly к комплексу с gly-*L*-ala, вращение резко возрастает по абсолютной величине, кривая ДОВ переходит в отрицательную область. Это, а также близкое подобие ДОВ комплексов *L*-ala-*L*-ala и gly-*L*-ala, предполагает доминирующую роль карбокси-терминального аминокислотного остатка, вероятно, вследствие различной степени непланарности двух типов хелатных колец^{138, 140}.

Исследования октаэдрических комплексов дипептидов с Co^{3+} интересны в связи с тем, что этот ион активирует некоторые ферменты в реакциях гидролиза. Стереоселективность в таких системах обусловлена, вероятно, более легкой координацией металла с одним из антиподов субстрата, конфигурация которого определяется стереохимическими требованиями энзима. Действительно, было показано, что при координации с Co^{3+} дипептидов, построенных из аминокислот *L*-конфигурации, предпочтительный изомер комплекса также всегда имеет *L*-конфигурацию¹⁴¹.

В комплексах Cu^{2+} и Ni^{2+} с трипептидами оптическое вращение также существенно зависит от положения оптически активного остатка аминокислоты в трипептидной цепи. Так, для комплексов типа ML^- порядок амплитуд ЭК, индуцированных в *d*—*d*-переходах ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} (при 550 и 475 нм, соответственно), в зависимости от строения лиганда, может быть выражен следующей последовательностью:



Таким образом, максимальную вращательную силу дает введение оптически активного фрагмента в среднее из трех хелатных колец. По-видимому, это связано с максимальными отклонениями от планарности в этом металлоцикле, содержащем два тригональных атома азота депротонированных амидных групп.

Интересно отметить, что вклады во вращательную силу переходов от асимметрических центров каждого из трех хелатных колец в комплексах трипептидов не только аддитивны по величине, но и идентичны по знаку, что хорошо объяснимо только в рамках гексадекадного (или двойного октантного) правила¹⁴². Так, например, при сравнении интегральных площадей ЦД в определенной области для серии комплексов типа NiL^- с четырьмя упомянутыми выше трипептидами, содержащими остаток *L*-ala в различных положениях, было показано, что вращательная сила комплекса с первым трипептидом составляет 103% от суммы вращательных сил комплексов с тремя остальными трипептидами¹⁴¹.

Трипептиды, содержащие остаток *L*-гистидина, являются уже потенциально пентадентатными лигандами; их комплексы отличаются значительно большей оптической активностью по сравнению с комплексами простых трипептидов. Этот сложный лиганд координируется с металлами через 4 атома азота — имидазольный, два амидных и аминный. Кри-

вые ДОВ являются, по данным ЦД, наложением двух ЭК (при 590 и 490 нм), знаки которых зависят от относительного расположения гистидинового остатка в молекуле трипептида¹⁴³.

Детальные исследования особенностей координации модельных соединений — ди- и трипептидов — позволили перейти к изучению более сложных систем. Так, при изучении взаимодействия полипептида апомиоглобина с Cu^{2+} , Ni^{2+} , было показано, что полипептид координирует 4 иона металла, один на аминотерминальном участке и три других внутри полипептидной цепи на гистидиновых участках¹⁴⁴. Исследование с помощью ЦД двух медьсодержащих протеинов, один из которых действует как переносающий электроны фрагмент в цитохромной цепи, а второй служит катализатором окисления различных ароматических структур молекулярным кислородом, показало резкое увеличение вращательной силы $d-d$ -переходов этих природных комплексных соединений по сравнению с модельными, возможно, вследствие наличия ППЗ между Cu^{2+} и Cu^{+} , находящихся рядом¹⁴⁵.

Определение участков координации с металлом (Cu^{2+} и Ni^{2+}) для серии протеинов, таких, как лизин вазопрессин, кональбумин, α -химо-трипсин и другие, стало возможным в результате предварительного исследования спектров ЦД, характерных для комплексов этих металлов с аминокислотами, гистидин- и сульфгидрилсодержащими группами в модельных олигопептидах¹⁴⁶.

Изучение спектров ЦД рубредоксина (Fe-содержащий протеин) позволило получить доказательства квази-тетраэдрической геометрии окружения металла (хелатный узел $[\text{FeS}_4]$, сера из четырех остатков цистеина) в этом протеине¹⁴⁷.

Существует такая интересная проблема, как влияние ионов металлов на вторичную структуру полипептидов. Одни металлы стабилизируют спиральную конформацию макромолекул, другие, наоборот, разрушают ее¹⁴⁸. Был исследован с помощью ДОВ модельный процесс — взаимодействие ионов меди с полиглутаминовой кислотой. Вычисление содержания спирали по вращению при 233 нм показало, что спиральная структура, по-видимому, сохраняется даже при относительно высоких значениях pH, если добавлено достаточное количество ионов Cu^{2+} . Последние действуют, вероятно, в качестве мостиков, стабилизирующих спирали¹⁴⁹. Из зависимости температуры плавления ДНК и некоторых других ее свойств от содержания ионов металлов было сделано предположение о подобном стабилизирующем действии металлов и на структуру нуклеиновых кислот¹⁵⁰. В предположении об участии сахаров ДНК в фиксации металла, были исследованы 1:1 комплексы Mn, Co, Ni, Cu с АТФ, особенности ДОВ которых свидетельствуют об участии 2',3'-гидроксильных групп рибозы в координации металла с молекулой АТФ¹⁵¹.

Еще один способ использования оптической активности комплексных соединений — установление идентичности природных и синтетических макромолекул по ДОВ их комплексов с металлами. Так например, плавные до 260 нм кривые ДОВ природного антибиотика полимиксина В и его синтетического аналога несут слишком мало информации, в отличие от комплексов этих циклических декапептидов, которые характеризуются ярко выраженными ЭК в видимой области. Анализ формы кривых ДОВ комплексных соединений двух сравниваемых веществ показал их общее качественное подобие, с небольшими количественными отличиями, которые полностью исчезают со временем вследствие денатурации природной макромолекулы, что и позволило авторам считать декапептиды идентичными¹⁵².

До сих пор речь шла в основном о комплексах металлов с природными макромолекулами. С такими комплексами, вероятно, связаны некоторые особенности функционирования металлоэнзимов, содержащих «подвижный металл». Другую группу природных комплексов металлов составляют различные металлопорфириновые системы, где металл прочно связан в квадрипланарном комплексе с хелатным узлом $[MN_4]$. В качестве примеров можно привести гемоглобин, миоглобин¹⁵³, пластоцианин¹⁵⁴, цитохром С^{155, 156} и другие природные объекты, которые также были исследованы с помощью ДОВ. Входящий в состав гема ион Fe^{2+} становится асимметрическим при его координации в апикальных положениях с двумя неодинаковыми лигандами, например, с двумя полипептидными цепями, как это имеет место в цитохроме С¹⁵⁵. Вследствие этого обе формы этого важного дыхательного пигмента крови — окисленная и восстановленная — имеют четкий ЭК большой амплитуды в области 530 нм; ДОВ является результатом наложения трех эффектов — от асимметрических атомов углерода аминокислотных остатков, от спиральных участков полипептидной цепи и от асимметрического атома металла — и довольно сложна для исчерпывающей интерпретации. Тем не менее, на основании обратимости изменений, которые происходят в ДОВ при переходе от окисленной к восстановленной форме цитохрома С, был сделан вывод о том, что процесс этот связан с изменением только электронного состояния металла, при неизменной структуре природного лиганда¹⁵⁶. Изучение концентрационной и температурной зависимости спектров ЦД ферригем-октапептида (фрагмент цитохрома С) позволило получить информацию об относительной ориентации гемов; полученные на модельных системах данные используются для расшифровки некоторых структурных особенностей гемоглобина и цитохром-С-оксидазы¹⁵⁷.

Были исследованы также с помощью ЦД и магнитного циркулярного дихроизма несколько хлорофиллов и пигментов протехлорофилла¹⁵⁸. Довольно детально изучено влияние комплексообразования с рядом двухвалентных металлов (Zn, Cu, Ni) на оптическую активность пигментов желчи, которые структурно также могут быть отнесены к группе порфириновых лигандов¹⁵⁹.

В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ КОНФИГУРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Известно, что для многих классов органических соединений переходы, ответственные за оптическую активность, слишком высоки по энергии, так что прямое наблюдение ЭК невозможно без соответствующих приборов для вакуумной УФ-области. Это относится к спиртам, аминам, карбоновым, окси- и большинству аминокислот¹⁶⁰. Хорошо известно также, что проблема может быть решена путем введения в молекулу хромофорной группы, поглощающей в удобной для измерений спектральной области. Так, Джерасси с сотр. достигли значительных успехов, используя $n \rightarrow \pi^*$ -переходы C=S-групп в так называемых «хромофорных производных» окси-, аминокислот и стероидов для установления их абсолютных конфигураций⁶⁶. Между тем, комплексы переходных металлов в качестве таких «хромофорных производных» являются особенно удобными как спектрально (вследствии положения их $d-d$ -переходов в видимой области), так и практически, благодаря простоте приготовления комплексов соединений и возможности работы в растворах, без их выделения.

Со времени первых попыток применения ЭК комплексов металлов для изучения диссимметричных органических молекул^{161–163} появился ряд работ по использованию в этих целях вицинального эффекта в ком-

плексных соединениях различных типов. Рациональной основой таких конфигурационных сравнений является предположение, что подобные лиганды с одинаковыми конфигурациями в родственных комплексах должны индуцировать вращательные силы одного и того же знака в соответствующих переходах иона металла. Так как один и тот же лиганд может участвовать в комплексах нескольких типов, например, в *трис-*бидентатных, и *бис-*бидентатных, это дает возможность контролировать правильность отнесения конфигурации. Абсолютная конфигурация может быть постулирована путем сравнения с комплексами лиганда, абсолютная конфигурация которого известна. Таким образом была установлена тождественность конфигураций следующего ряда диаминов: $(-)$ pn, $(-)$ bn, $(-)$ chxn, $(-)$ phenen, $(+)$ stien¹⁶⁴.

При отнесении конфигураций серии оксикислот, родственных миндальной, был использован знак ЭК комплексов Cu^{2+} с амидинами этих кислот, который положителен для комплексов, полученных из амидинов $D(R)$ серии и отрицателен — для $L(S)$ ряда¹⁶⁵. Так как сами амидины также имеют ЭК при 270 нм, авторы рекомендуют вычитать из наблюдаемой кривой ДОВ комплексного соединения две кривые ДОВ лиганда¹⁶⁶.

Абсолютные конфигурации различных асимметрических атомов углерода полиоксикарбоновых кислот, вероятно, можно определять на основании оптической активности комплексов, образующихся при определенных значениях pH. Так, было показано, что знаки ЦД комплексов Pb^{3+} с оксикислотами, полученными в кислой и нейтральной среде коррелируют, соответственно, с конфигурацией α - и γ -углеродного атома⁴⁵. Комплексы Eu^{3+} с оксикислотами, отличающимися только конфигурацией γ -углеродного атома, имеют спектры ЦД зеркального типа⁴⁸. При координации оксикислот с Ni^{2+} при низких значениях pH знак ЦД коррелирует с абсолютной конфигурацией α -углеродного атома, тогда как при более высоких значениях pH депротонирование β -гидроксила и образование им металлоцикла позволяет связывать знак ЦД нейтрального комплекса с конфигурацией β -углерода лиганда (альдоновой кислоты)¹⁶⁷.

Знак ЭК в видимой области для *бис-*комплексов Cu^{2+} и Ni^{2+} ^{30, 168} с аминокислотами также зависит от конфигурации лиганда, причем в переходах этих двух металлов индуцируются вращательные силы противоположных знаков¹⁶⁸. По-видимому, и здесь, при координации металла с три- и полидентатными аминокислотами при определенных условиях, возможно дифференцировать отдельные типы комплексных соединений по различиям в ДОВ и ЦД. Так, известно, что *L*-аспарагин при координации с Cu^{2+} индуцирует в области 600 нм ЭК противоположных знаков в зависимости от pH среды¹⁶⁹. Спектры ЦД комплексов состава 1:1 Pb^{3+} с потенциально тридентатными аминокислотами были использованы для изучения особенностей хелатирования этих лигандов в различных средах⁴⁷.

Торчинский и Коренева^{170, 171} предложили метод определения абсолютной конфигурации α -аминокислот и их производных (в том числе *N*-концевых остатков аминокислот в пептидах (по измерению ДОВ хелатных соединений ряда металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{3+} , Al^{3+}) с Ш. О. аминокислот с некоторыми ароматическими *o*-оксиальдегидами. Было показано, что знак ЭК определяется абсолютной конфигурацией α -аминокислоты и не зависит от знака вращения свободного лиганда, а именно, отрицательный ЭК соответствует соединениям *L*-ряда, а положительный — *D*. Методика определения не требует выделения комплексов в свободном состоянии.

До сих пор речь шла о применении для конфигурационных корреляций знака вращательной силы определенных $d-d$ -переходов в комплексах металлов. Было предложено использовать в тех же целях и ППЗ. В медных комплексах аминокислот этот последний локализован при $\sim 250-270$ нм и относится к $L \rightarrow M$ типу. Координация аминокислот L -конфигурации с Cu^{2+} при pH 8—10 приводит к ППЗ с отрицательной вращательной силой. Предполагается, что корреляции на основании вращательной силы ППЗ могут быть более универсальными, так как обе возможные конформации 5-членных хелатных колец индуцируют в ППЗ ЭК одинаковых знаков для *бис*-комплексов с медью¹⁶⁹.

Вторым возможным способом устранения дополнительных эффектов, связанных с конформационными вкладами, является использование для определения конфигураций комплексов, в которые исследуемое соединение включено в виде монодентатного лиганда (L), например, типа $[Co(NH_3)_5L]^{2+}$, где L — аминокислота¹⁶⁰ или оксикислота¹⁷². Преимуществами комплексов Co^{3+} является их кинетическая инертность и то, что спектроскопия Co^{3+} хорошо изучена. В контролируемых условиях (pH ~ 5 , $t^\circ < 40^\circ$) получение указанных выше комплексов не составляет труда, хотя в случае потенциально бидентатных лигандов повышение температуры может привести к потере аммиака и хелатированию. Оптическая активность комплексов с монодентатными лигандами обусловлена исключительно вицинальным вкладом от асимметрического атома углерода, причем если доминирующий ЭК длинноволнового спин-разрешенного перехода в нем отрицателен, то кислота имеет L -конфигурацию, родственную $L(+)$ -молочной кислоте¹⁶⁰. Очевидно, этот метод применим только к карбоновым кислотам с асимметрическим центром в α -положении к карбоксильной группе, так как при увеличении расстояния $C^* - \text{хромофор}$ (здесь металл) в β - и γ -замещенных карбоновых кислотах вицинальный эффект, относительно небольшой по своей величине, резко уменьшается. Возможно, в этих случаях более полезны комплексы того же типа, $[CoX_5L]^{n+}$, но с более объемистыми оптически неактивными лигандами (X). Известно, что даже в ряду комплексов типа $[Co(NH_3)_4XL]^{n+}$ с увеличением объема оптически неактивного лиганда X вицинальный эффект монодентатной O-координированной α -аминокислоты (L) существенно возрастает за счет уменьшения конформационной подвижности оптически активного лиганда L с ростом пространственных требований соседней группы X¹⁷³.

Еще одно важное преимущество применения нехелатного типа комплексов заключается в возможности делать конфигурационные сравнения различных классов замещенных карбоновых кислот общего типа $RCH(X)COOH$ ($X = \text{Alk}, OH, NH_2$ и др.), так как все комплексы $[Co(NH_3)_5L]^{n+}$ имеют одинаковую микросимметрию C_{4v} при координации кислот через карбоксил, и, следовательно, характер расщепления d -уровней и порядок энергии переходов должны быть одинаковыми, независимо от R и X. Такое сравнение конфигураций amino- и оксикислот не может быть проведено на основании оптической активности хелатных комплексов типа $[Co(NH_3)_4(RCHXCOO)]^{2+}$, так как микросимметрия их меняется от C_{4v} при $X = NH_2$ до C_{2v} при $X = OH$. В соответствии с этим и характер расщепления трижды вырожденного октаэдрического ${}^1T_{1g}$ -уровня в обоих случаях различен — ${}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A + {}^1E$ при C_{4v} , но ${}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A + {}^1B + {}^1B$ при C_{2v} — микросимметрии.

Тем не менее, комплексы монохелатного типа могут быть вполне полезными для сравнения конфигураций серии лигандов одного типа. Например, для сравнения аминокислот может быть полезна интенсивная полоса ПД в области II адсорбционной полосы Co^{3+} при 342—

335 нм, знак ЭК которой отрицателен для соединений *L*-конфигурации и положителен для *D*-аминокислот в комплексах $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{aa})]^{2+}$, ^{8, 22.}

Для конфигурационных сравнений могут быть применены и комплексы других металлов. Так, абсолютная конфигурация β-углеродного атома (+)-ψ-эфедрина установлена ⁴⁰ на основании аналогии ЦД и СП в области *d* — *d*-переходов медных бис-комплексов этого лиганда и родственного *L*-(+)-2-аминопропанола с известной абсолютной конфигурацией.

Влияние комплексообразования с медью (в виде медноаммиачных растворов) на ДОВ широко используется для стереохимического анализа аминасахаров ¹⁷⁴, циклических диолов и аминоспиртов ¹⁷⁵ и их нециклических аналогов ¹⁷⁴. Молекулярное вращение сахаров существенно возрастает при их комплексообразовании с молибдат-ионами, аномалию в ДОВ при 345 нм предложено использовать для анализа изомеров сахаров ¹⁷⁶. Для комплексообразования с молибденом существенна конформация первых трех гидроксильных пиранозного кольца. Молибдатные растворы сахаров показывают 3—4 ЭК в области 220—350 нм, если гидроксильные группы расположены в *цис-цис*-конфигурации, и 2 ЭК в том же интервале длин волн, если они находятся в *транс-транс*-положении ¹⁷⁷.

Конфигурации спиртов и аминов могут быть определены на основании знака вращательной силы полос при 480 и 420 нм бис-хелатов Ni с ксантогенат- или дитиокарбамат-ионами, полученными из этих спиртов и аминов, соответственно. Оба указанных ЭК отрицательны при *l*-конфигурации спирта или амина, как было показано для *l*-ментола, *l*-2-метилбутанола ¹⁷⁸ и вторичных аминов, полученных из *l*-фенилэтиламина ^{179, 180}.

Можно упомянуть еще одно интересное применение ЦД комплексов металлов — определение конфигурации олефинов, собственное π — π* и π — σ* — поглощение которых находится в достаточно далекой УФ-области (190—200 нм). Существующие методы получения хромоформных производных — осматов и эписульфидов — связаны с нарушением геометрии олефиновой связи и поэтому не всегда приемлемы. Образование π-комплексов Pt²⁺ с олефинами свободно от этого недостатка, что и позволило успешно использовать хромоформные *d* — *d*-переходы Pt²⁺ для конфигурационных сравнений.

При координации олефиновых соединений с металлом по π-типу, углерод двойной связи, имеющий заместитель, становится асимметрическим. Монозамещенные этилены приобретают один асимметрический центр, *транс*-дизамещенные — два, имеющих одинаковую конфигурацию, *цис*-дизамещенные этилены образуют мезо-форму при координации, так как два асимметрических центра имеют противоположные конфигурации ¹⁸¹. В комплексах смешанного типа $[\text{PtLL}'\text{Cl}_2]$, содержащих оптически активный амин (L) и олефин (L') знак перехода Pt²⁺ низкой энергии не зависит от относительного положения амина и олефина (*цис*- или *транс*-) и отражает только конфигурацию координированного олефина. Применение правила квадрантов подтверждает этот вывод ^{182—189}.

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Определение состава и устойчивости комплексных соединений с использованием ДОВ и ЦД должно быть гораздо более эффективным по сравнению с обычной спектрофотометрией, вследствие наличия дополнительного параметра — знака оптического вращения. Тем не менее работ в этой области чрезвычайно мало и большинство исследователей, работая даже с оптически активными лигандами, применяют только потен-

циометрию или СП^{190–192}. Тем не менее можно упомянуть несколько примеров приложения спектрополяриметрии. Это работы группы французских авторов, которые разработали методы определения состава и устойчивости комплексных соединений, в частности, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} с оптически активными аминокислотами^{193–196}, Fe^{3+} с винной кислотой¹⁹⁷, исследование комплексообразования MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} и UO_2^{2+} с оксикислотами¹⁹⁸, Zn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} с *L*-миндальной кислотой^{199–201}, арсеновой кислоты с *d*(—) маннитолом²⁰² с помощью ДОВ, или даже просто измерением удельных вращений при одной длине волны²⁰³. Сравнение с результатами определения констант стабильности другими методами, например, потенциометрическими, показало, что ДОВ и измерение рН дают сходные результаты²⁰⁰.

Для исследования комплексообразования можно использовать и ЦД²⁰⁴, несмотря на меньшую точность соответствующих приборов²⁰⁵. Однако при определении констант стабильности комплексов оксованадия с молочной кислотой было показано, что результаты, полученные двумя независимыми методами — СП и ЦД, не только хорошо совпадают в широкой области значений \tilde{n} (функции образования), но ЦД даже более чувствителен в области низких значений $\tilde{n} \approx 0,2$ ²⁰⁶.

Сектрополяриметрия комплексных соединений может быть полезной не только при определении состава комплексных соединений^{207–209} и их стабильности^{207, 210}, но также и для количественного определения как металлов^{211–214}, так и органических соединений^{212, 215, 216}.

Измерение ДОВ и ЦД координационных соединений позволяет получить ценнейшую информацию о тончайших структурных особенностях окружения металла. Так, уменьшение вращательной силы *d* — *d*-переходов может свидетельствовать об уплощении хелатного узла, например, за счет взаимодействия с донорным растворителем²¹⁷ или вследствие меньших пространственных взаимодействий внутри молекулы комплексного соединения^{218–220}.

Многие другие применения спектрополяриметрии, такие, как например, изучение реакций координационных соединений с помощью ДОВ и ЦД^{221–224}, анализ конформационных равновесий в комплексных соединениях²²⁵, исследование геометрической и оптической стереоселективности при координации металлов с оптически активными лигандами и некоторые другие аспекты, не затронуты здесь, так как они могли бы составить предмет отдельных обзоров.

* * *

В заключение можно сказать, что широкое применение в последние годы спектрополяриметрии в области неорганической химии сформировало, по существу, новый метод изучения строения координационных соединений, возможности которого раскрыты еще далеко не полностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. D. Lieber, Transition Metal Chemistry, London — New York, **2**, 165 (1966).
2. В. В. Дунина, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев, Усп. химии, **40**, 1153 (1971).
3. R. D. Gillard, Spectrochim. acta, **20**, 1431 (1964).
4. S. Misumi, S. Kida, T. Isobe, Там же, **A24**, 271 (1968).
5. B. Bosnich, Proc. Roy. Soc., **A297**, 88 (1967).
6. H. Ito, J. Fujita, K. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 2056 (1966).
7. B. Bosnich, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2606 (1966).
8. J. H. Dunlop, R. D. Gillard, J. Chem. Soc., **1964**, 2822.
9. J. H. Dunlop, R. D. Gillard, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 361 (1965).
10. S. F. Mason, B. J. Norman, J. Chem. Soc., **A1966**, 307.
11. R. D. Gillard, Progress in Inorganic Chemistry, **7**, 215 (1966).

12. R. D. Gillard, *Nature*, **201**, 989 (1964).
13. R. D. Gillard, *Proc. Roy. Soc.*, **A297**, 134 (1967).
14. F. Woldbye, *Там же*, **A297**, 79 (1967).
15. K. Michelsen, *Acta chem. Scand.*, **19**, 1175 (1965).
16. R. A. D. Wentworth, T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **4**, 202 (1965).
17. C. J. Ballhausen, W. Moffit, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 178 (1956).
18. L. J. Boucher, *Inorg. Chem.*, **9**, 1202 (1970).
19. J. Hidaka, Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2312 (1967).
20. A. J. McCaffery, S. F. Mason, B. J. Norman, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5094.
21. Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 315 (1958).
22. T. Yasui, J. Hidaka, Y. Shimura, *Там же*, **39**, 2417 (1966).
23. C. J. Hawkins, P. J. Lawson, *Inorg. Chem.*, **9**, 6 (1970).
24. C. J. Hipp, W. A. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 792 (1970).
25. R. S. Treptow, *Inorg. Chem.*, **7**, 1229 (1968).
26. B. Bosnich, J. H. Dunlop, R. D. Gillard, *Chem. Commun.*, **1965**, 274.
27. L. T. Taylor, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5372 (1967).
28. H. Ito, J. Fujita, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2584 (1967).
29. T. Komorita, J. Hidaka, Y. Shimura, *Там же*, **41**, 854 (1968).
30. L. I. Katzin, E. Gulyas, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6940 (1969).
31. J. W. Chang, R. B. Martin, *J. Phys. Chem.*, **73**, 4277 (1969).
32. E. W. Wilson, R. B. Martin, *Inorg. Chem.*, **9**, 528 (1970).
33. B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 627 (1968).
34. R. E. Ernst, M. I. O'Connor, R. H. Holm, *Там же*, **89**, 6104 (1967).
35. R. S. Downing, F. L. Urbach, *Там же*, **92**, 5861 (1970).
36. R. A. Haines, A. A. Smith, *Canad. J. Chem.*, **46**, 1444 (1968).
37. C. Dijkgraaf, *Spectrochim. acta*, **20**, 1227 (1964).
38. T. Yasui, J. Hidaka, Y. Shimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2762 (1965).
39. T. Yasui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1746 (1965).
40. R. D. Gillard, R. Wotton, *J. Chem. Soc.*, **1967B**, 921.
41. R. S. Downing, F. L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5977 (1969).
42. K. M. Jones, E. Larsen, *Acta chem. Scand.*, **19**, 1210 (1965).
43. M. D'Alagni, B. Pispisa, F. Quadrioglio, *Ric. sci.*, **38**, 475 (1968).
44. M. I. O'Connor, R. E. Ernst, I. E. Schoenborn, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1744 (1968).
45. L. I. Katzin, *Inorg. Chem.*, **7**, 1183 (1968).
46. S. Kida, T. Isobe, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2786 (1966).
47. L. I. Katzin, E. Gulyas, *Inorg. Chem.*, **7**, 2442 (1968).
48. L. I. Katzin, *Там же*, **8**, 1649 (1969).
49. S. Misumi, S. Kida, T. Isobe, Y. Nishida, H. Furuta, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 3433 (1969).
50. D. L. Caldwell, P. E. Reinhold, K. H. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4554 (1970).
51. Y. Saito, *Pure Appl. Chem.*, **17**, 21 (1968).
52. E. Larsen, S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1966A**, 313.
53. K. A. Jensen, *Inorg. Chem.*, **9**, 1 (1970).
54. R. G. Bray, J. Ferguson, C. J. Hawkins, *Austral. J. Chem.*, **22**, 2091 (1969).
55. T. Ito, N. Tanaka, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **5**, 781 (1969).
56. E. Larsen, S. F. Mason, G. H. Searle, *Acta chem. Scand.*, **20**, 191 (1966).
57. S. F. Mason, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **3**, 285 (1967).
58. B. Bosnich, *Inorg. Chem.*, **7**, 178 (1968).
59. B. Bosnich, *Там же*, **7**, 2379 (1968).
60. A. J. McCaffery, S. F. Mason, B. J. Norman, *J. Chem. Soc.*, **1969A**, 1428.
61. S. F. Mason, B. J. Norman, *Там же*, **1969A**, 1442.
62. I. Hanazaki, S. Nagakura, *Inorg. Chem.*, **8**, 654 (1969).
63. R. D. Gillard, R. E. Hill, R. Maskill, *J. Chem. Soc.*, **1970A**, 1447.
64. B. Bosnich, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 266 (1969).
65. S. F. Mason, *Inorg. Chem. Acta Rev.*, **2**, 89 (1968).
66. К. Джерасси, *Дисперсия оптического вращения*, ИЛ, М., 1962 г.
67. C. J. Hawkins, E. Larsen, *Acta chem. Scand.*, **19**, 185 (1965).
68. C. J. Hawkins, E. Larsen, I. Olsen, *Там же*, **19**, 1915 (1965).
69. M. Ito, F. Harumo, Y. Saito, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **5**, 377 (1969).
70. J. R. Golligly, C. J. Hawkins, *Chem. Commun.*, **1966**, 873.
71. C. J. Hawkins, E. Larsen, *Acta chem. Scand.*, **19**, 1969 (1965).
72. M. Parris, A. E. Hodges, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1909 (1968).
73. R. B. Martin, J. M. Tsangaris, J. W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 821 (1968).
74. J. M. Tsangaris, J. W. Chang, R. B. Martin, *Там же*, **91**, 726 (1969).
75. D. W. Urry, D. Miles, D. J. Caldwell, H. Erving, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1603 (1965).

76. D. W. Urry, H. Erving, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4574 (1964).
77. R. D. Gillard, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1964**, 1368.
78. A. J. McCaffery, S. F. Mason, R. E. Ballard, Там же, **1965**, 2883.
79. J. R. Golligly, C. J. Hawkins, Chem. Commun., **1968**, 689.
80. C. T. Liu, B. E. Douglas, Inorg. Chem., **3**, 1356 (1964).
81. S. K. Hall, B. E. Douglas, Там же, **8**, 372 (1969).
82. J. I. Legg, D. W. Cooke, B. E. Douglas, Там же, **6**, 700 (1967).
83. L. F. P. Dwyer, I. K. Reid, A. M. Sargeson, Austral. J. Chem., **18**, 1219 (1965).
84. R. D. Gillard, N. C. Payne, J. Chem. Soc., **1969A**, 1197.
85. H. C. Freeman, Adv. Protein. Chem., **22**, 257 (1967).
86. S. K. Hall, B. E. Douglas, Inorg. Chem., **7**, 533 (1968).
87. S. K. Hall, B. E. Douglas, Там же, **7**, 530 (1968).
88. K. Garbett, R. D. Gillard, J. Chem. Soc., **1968A**, 1725.
89. Y. Sasaki, J. Fujita, K. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2206 (1967).
90. G. R. Brubaker, L. E. Webb, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7199 (1969).
91. T. Nomura, F. Harumo, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1016 (1969).
92. K. Matsumoto, H. Yonezawa, H. Kuroya, H. Kawaguchi, S. Kawaguchi, Там же, **43**, 1269 (1970).
93. H. Kawaguchi, S. Kawaguchi, Там же, **43**, 2103 (1970).
94. Y. Yashikawa, E. Fujii, K. Yamasaki, Proc. Japan Acad., **43**, 495 (1967); РЖХИМ., **1968**, 175449.
95. S. F. Mason, B. J. Peart, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **5**, 491 (1969).
96. A. Muto, F. Harumo, Y. Saito, Там же, **5**, 85 (1969).
97. S. F. Mason, B. J. Norman, Chem. Commun., **1965**, 73.
98. C. F. Liu, J. A. Ibers, Inorg. Chem., **8**, 1911 (1969).
99. J. I. Legg, B. E. Douglas, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2697 (1966).
100. S. F. Mason, Proc. Chem. Soc., **1964**, 339.
101. S. Kaizaki, J. Hidaka, Y. Shimura, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1100 (1970).
102. L. N. Schoenberg, D. W. Cooke, C. F. Liu, Inorg. Chem., **7**, 2386 (1968).
103. R. E. Ernst, M. J. O'Connor, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5735 (1968).
104. R. H. Holm, M. J. O'Connor, Там же, **86**, 379 (1964).
105. J. H. Brushmiller, L. G. Stadtherr, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 525 (1967).
106. O. L. Carter, A. T. McPhail, G. A. Sim, J. Chem. Soc., **1967A**, 365.
107. G. Haller, K. Schlögl, Monatsch. Chem., **98**, 2044 (1967).
108. H. Falk, G. Haller, K. Schlögl, Там же, **98**, 2058 (1967).
109. H. Falk, K. Schlögl, Там же, **96**, 266 (1965).
110. O. Hofer, K. Schlögl, Tetrahedron Letters, **1967**, 3485.
111. H. Falk, K. Schlögl, W. Steyer, Monatsch. Chem., **97**, 1029 (1966).
112. S. G. Cottis, H. Falk, K. Schlögl, Tetrahedron Letters, **1965**, 2857.
113. E. Kyuno, L. J. Boucher, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4458 (1965).
114. R. D. Gillard, R. E. F. Hill, R. Maskill, J. Chem. Soc., **1970A**, 707.
115. S. H. Elsbernd, J. K. Beattie, Inorg. Chem., **8**, 893 (1969).
116. R. D. Gillard, Chem. Commun., **1968**, 160.
117. R. D. Gillard, P. M. Harrison, J. Chem. Soc., **1967A**, 1957.
118. R. D. Gillard, M. G. Price, Chem. Commun., **1969**, 627.
119. R. D. Gillard, M. G. Price, J. Chem. Soc., **1969A**, 1813.
120. R. D. Gillard, R. Maskill, Chem. Commun., **1970**, 723.
121. H. Ogino, M. Takahashi, N. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 424 (1970).
122. R. H. Wing, K. P. Callahan, Inorg. Chem., **8**, 2303 (1969).
123. L. H. Pignoletti, R. P. Taylor, W. D. Horrock, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5457 (1969).
124. B. Bosnich, A. T. Phillip, J. Chem. Soc., **1970A**, 264.
125. D. A. Buckingham, P. A. Marzilli, A. M. Sargeson, S. F. Mason, P. G. Beddoc, Chem. Commun., **1967**, 433.
126. C. T. Liu, B. E. Douglas, Inorg. Chem., **3**, 1796 (1964).
127. K. Nakatsu, M. Shiro, Y. Saito, M. Kuroya, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 158 (1957).
128. K. Nakatsu, Там же, **35**, 832 (1962).
129. Y. Saito, K. Nakatsu, M. Shiro, H. Kuroya, Там же, **30**, 795 (1957).
130. Y. Saito, H. Iwasaki, H. Ota, Там же, **36**, 1543 (1963).
131. H. Iwasaki, Y. Saito, Там же, **39**, 92 (1966).
132. K. N. Raymond, P. W. R. Corfield, J. A. Ibers, Inorg. Chem., **7**, 842 (1968).
133. K. N. Raymond, P. W. R. Corfield, J. A. Ibers, Там же, **7**, 1362 (1968).
134. T. Okamoto, K. Matsumoto, H. Kuroya, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1915 (1970).
135. C. F. Liu, J. A. Ibers, Inorg. Chem., **9**, 773 (1970).

136. W. D. Horrocks, D. L. Johnston, D. MacInnes, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7620 (1970).
137. R. D. Gillard, P. R. Mitchell, Structure and Bonding, **7**, 46 (1970).
138. G. F. Bryce, J. M. H. Pinkerton, L. K. Steinrauf, F. R. N. Gurd, J. Biol. Chem., **240**, 3829 (1965).
139. R. S. Treptow, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 2983 (1969).
140. R. D. Gillard, P. M. Harrison, E. D. McKenzie, J. Chem. Soc., **1967A**, 618.
141. G. F. Bryce, F. R. N. Gurd, J. Biol. Chem., **241**, 1439 (1966).
142. J. M. Tsangaris, R. B. Martin, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4255 (1970).
143. G. F. Bryce, F. R. N. Gurd, J. Biol. Chem., **241**, 122 (1966).
144. G. F. Bryce, R. W. Roeske, F. R. N. Gurd, Там же, **241**, 1072 (1966).
145. S. W. Tang, J. E. Coleman, Y. P. Myer, Там же, **243**, 4286 (1968).
146. J. M. Tsangaris, J. W. Chang, R. B. Martin, Arch. Biochem. Biophys., **130**, 53 (1969).
147. W. A. Waton, W. Lovenberg, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7195 (1970).
148. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Дунина, Природа, **1968**, № 12, 19.
149. H. Takesada, H. Yamazaki, A. Wada, Biopolymers, **4**, 713 (1966).
150. W. E. Wacker, B. L. Vallee, J. Biol. Chem., **234**, 3257 (1959).
151. H. Brintzinger, Helv. chim. acta, **44**, 1199 (1961).
152. K. Vogler, R. O. Studer, P. Lauz, W. Lergier E. Böhhi, B. Fust, Там же, **46**, 2823 (1963).
153. S. Beychok, Biopolymers, **2**, 575 (1964).
154. W. E. Blumberg, J. Peisach, Biochim. biophys. acta, **126**, 269 (1966).
155. G. L. Eichorn, Tetrahedron, **13**, 208 (1961).
156. G. L. Eichorn, J. F. Cairns, Nature, **181**, 994 (1958).
157. D. W. Urry, J. W. Pettegrew, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5276 (1967).
158. C. Houssier, K. Sauer, Там же, **92**, 779 (1970).
159. W. J. Cole, C. H. Gray, D. C. Nicholson, M. Norman, J. Chem. Soc., **1966C**, 1321.
160. J. H. Dunlop, R. D. Gillard, Tetrahedron, **23**, 349 (1967).
161. P. Karrer, L. Mayer, Helv. chim. acta, **20**, 407 (1937).
162. P. Pfeiffer, W. Christeleit, Ztschr. physiol. Chem., **245**, 197 (1937).
163. P. Pfeiffer, Ber., **66A**, 59 (1944).
164. R. D. Gillard, Tetrahedron, **21**, 503 (1965).
165. T. R. Emerson, D. F. Ewing, W. Klyne, D. G. Neilson, D. A. Peters, L. H. Roach, R. I. Swan, J. Chem. Soc., **1965**, 4007.
166. D. G. Neilson Some Newer Phys. Methods Struct. Chem., London, **1967**, 186.
167. L. I. Katzin, E. Gulyas, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1211 (1970).
168. P. Francois, C. r. C262, 381 (1966).
169. K. M. Wellman, S. Bogdansky, W. Hungall, T. G. Mecca, C. R. Hare, Tetrahedron Letters, **1967**, 3607.
170. Ю. Н. Торчинский, Л. Г. Коренева, Биохимия, **30**, 39 (1965).
171. Ю. Н. Торчинский, Л. Г. Коренева, ДАН, **155**, 961 (1964).
172. B. Jacques, C. r. C264, 73 (1967).
173. T. Yasui, J. Fujita, Y. Shimura, Bull. Chem. Soc., Japan, **42**, 2081 (1969).
174. S. Umesawa, T. Tsuchiya, K. Tatsuta, Там же, **39**, 1235 (1966).
175. S. T. K. Bukhari, R. D. Guthrie, A. I. Scott, A. D. Wrixon, Chem. Commun., **1968**, 1580.
176. T. Kigoshi, I. Minoru, J. Pharm. Soc. Japan, **86**, 1068 (1966); РЖХим, **1968**, 7Б359.
177. W. Voelter, E. Bauer, R. Records, E. Bunnenberg, C. Djerassi, Ann. der Chemie, **718**, 238 (1968).
178. B. Sjöberg, R. Bäckström, Acta chem. Scand., **16**, 786 (1962).
179. Е. Г. Рухадзе, В. В. Дунина, А. П. Терентьев, ЖОПХ, **7**, 2356 (1971).
180. Е. Г. Рухадзе, В. В. Дунина, А. П. Терентьев, ЖОХ, **42**, 584 (1972).
181. G. Paiaro, A. Panunzi, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5148 (1964).
182. P. Corradini, G. Paiaro, A. Panunzi, S. F. Mason, G. H. Searle, Там же, **88**, 2863 (1966).
183. A. Panunzi, G. Paiaro, Там же, **88**, 4863 (1966).
184. A. C. Cope, J. K. Hecht, H. W. Johnson, H. Keller, H. J. S. Winkler, Там же, **88**, 761 (1966).
185. A. C. Cope, K. Banholzer, H. Keller, B. A. Pawson, J. J. Whang, H. J. S. Winkler, Там же, **87**, 3644 (1965).
186. A. C. Cope, E. A. Carress, Там же, **88**, 1711 (1966).
187. E. Premuzic, A. I. Scott, Chem. Commun., **1967**, 1078.
188. A. D. Wrixon, E. Premuzic, A. J. Scott, Там же, **1968**, 639.
189. A. J. Scott, A. D. Wrixon, Там же, **1969**, 1184.
190. A. Popa-Rang, R. Ralea, An. stiint. Univ. Jasi., **10**, 145 (1964); РЖХим, **1966**, 1Б62.

191. A. Gergely, J. Mojzes, Magyar kem. Folyoirat., **72**, 292 (1966); РЖХим., **1967**, 15В102.
192. A. Tomita, H. Hirai, S. Makishima, Proc. 10-th Intern. Conf. Coord. Chem., Tokyo — Nikko, **1967**, 159; РЖХим., **1968**, 18В88.
193. M. Ramel, M. Paris, Bull. Soc. chim. France, **1967**, 1359.
194. B. Alain, J. Chim. phys.-chim. biol., **66**, 336 (1969).
195. B. Alain, Там же, **66**, 340 (1969).
196. B. Alain, Там же, **66**, 344 (1969).
197. H. Bednar, V. Bednar, Licrari stiint. Inst. politehn. Brasov., Fac. ind. lemn., **2**, 257 (1965); РЖХим., **1967**, 23В3.
198. K. Jacobson, M. A. Deodata, Rev. port. quim., **5**, 99 (1963); C. A., **61**, 2456e (1964).
199. R. Larsson, B. Folkesson, Acta chem. Scand., **19**, 53 (1965).
200. B. Folkesson, R. Larsson, Там же, **22**, 1953 (1968).
201. R. Larsson, B. Folkesson, Там же, **22**, 1970 (1968).
202. P. J. Antikainen, K. Tevanen, J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 1915 (1970).
203. K. Jacobson, M. A. Deodata, Rev. fac. cienc. Univ. Lisboa, **B10**, 71 (1963—1964); РЖХим., **1966**, 19В354.
204. V. Pierre, B. Alain, С. г., **C265**, 1133 (1967).
205. M. Petit-Ramel, B. M. Paris, Там же, **C266**, 1368 (1968).
206. K. M. Jones, E. Larsen, Acta chem. Scand., **19**, 1205 (1965).
207. А. П. Терентьев, Г. В. Панова, О. В. Толтыгина, ЖОХ, **41**, 696 (1971).
208. В. В. Дунина, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев, Ж. аналит. химии, **26**, 1152 (1971).
209. R. S. Treptow, Inorg. Chem., **9**, 2583 (1970).
210. А. П. Терентьев, Г. В. Панова, Е. Г. Рухадзе, Н. М. Викторова, ЖОХ, **36**, 1213 (1966).
211. K. H. Pearson, S. Kirschner, Anal. chim. acta, **48**, 339 (1969).
212. S. Kirschner, D. C. Bhatnagar, Anal. Chem., **35**, 1069 (1963).
213. В. М. Потапов, В. Н. Калиниченко, А. П. Терентьев, Ж. аналит. химии, **24**, 989 (1969).
214. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Дунина, Там же, **23**, 1008 (1968).
215. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Г. В. Панова, Н. М. Викторова, Там же, **22**, 924 (1967).
216. А. П. Терентьев, Органический анализ, Изд. МГУ, М., 1966, стр. 307.
217. R. L. Farmer, F. L. Urbach, Chem. Com., **1970**, 1515.
218. А. П. Терентьев, Г. В. Панова, Е. Г. Рухадзе, Н. М. Викторова, ЖОХ, **35**, 1104 (1965).
219. А. П. Терентьев, Г. В. Панова, Там же, **40**, 1404 (1970).
220. А. П. Терентьев, Г. В. Панова, О. В. Толтыгина, Там же, **41**, 690 (1971).
221. И. И. Черняев, Т. Н. Федорова, О. Н. Андрианова, Ж. неорган. химии, **11**, 1349 (1966).
222. И. И. Черняев, О. Н. Андрианова, Т. Н. Федорова, Там же, **11**, 43 (1966).
223. И. И. Черняев, Т. Н. Федорова, О. Н. Андрианова, Там же, **11**, 1356 (1966).
224. О. Н. Андрианова, И. В. Голованова, Там же, **15**, 279 (1970).
225. R. L. Farmer, F. L. Urbach, Inorg. Chem., **9**, 2562 (1970).

Каф. органической химии МГУ
им. М. В. Ломоносова