

УДК 541.49+535.34:548.735

СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

К. Б. Яцимирский, Я. Д. Лампека

Систематизированы данные о строении и спектральных свойствах комплексов переходных металлов с синтетическими тетрадентатными макроциклическими лигандами. Определены основные типы структур таких комплексов. На основании анализа электронных спектров поглощения сделан вывод о взаимном влиянии лигандов, которое выражается в закономерном изменении спектрохимических параметров.

Библиография — 191 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2032
II. Структура комплексов с макроциклическими лигандами	2035
III. Спектры поглощения комплексов железа	2040
IV. Спектры поглощения комплексов кобальта	2045
V. Спектры комплексов никеля	2053
VI. Спектры комплексов других переходных металлов	2055
VII. Взаимное влияние лигандов в макроциклических комплексах	2057

I. ВВЕДЕНИЕ

Макрогетероциклические соединения представляют собой структурные элементы многих важных природных комплексов металлов типа гема, витамина B₁₂, хлорофилла и других. Химия этих соединений в настоящее время хорошо изучена¹, а ряд комплексов с порфиринами и корринами синтезирован *in vitro*^{2,3}. В электронных спектрах соединений этого типа наблюдаются только полосы поглощения высокой интенсивности, связанные с внутрилигандными переходами и (или) с полосами переноса заряда, которые маскируют полосы *d*—*d*-переходов. Вопросы спектроскопии порфириновых комплексов детально освещены в монографии⁴.

В последнее десятилетие бурное развитие получила химия синтетических лигандов, т. е. лигандов, не встречающихся в живой природе и представляющих собой модели природных макроциклов. Имеется ряд обзоров, посвященных различным аспектам химии комплексов металлов с лигандами этого типа⁵⁻⁸, но вопросы спектроскопии этих соединений рассматривались лишь в ограниченном объеме в обзоре Буша⁹, опубликованном в 1967 г.

В настоящем обзоре рассматриваются кристаллическая структура и электронные спектры поглощения комплексов ионов металлов, имеющих незаполненные *d*-оболочки, с синтетическими тетрадентатными макроциклическими лигандами, содержащими в качестве донорных атомов либо атомы одного вида (азот или сера), либо различные донорные атомы (азот, сера, кислород). К рассматриваемым соединениям относятся также и комплексы с лигандами, имеющими большее количество донор-

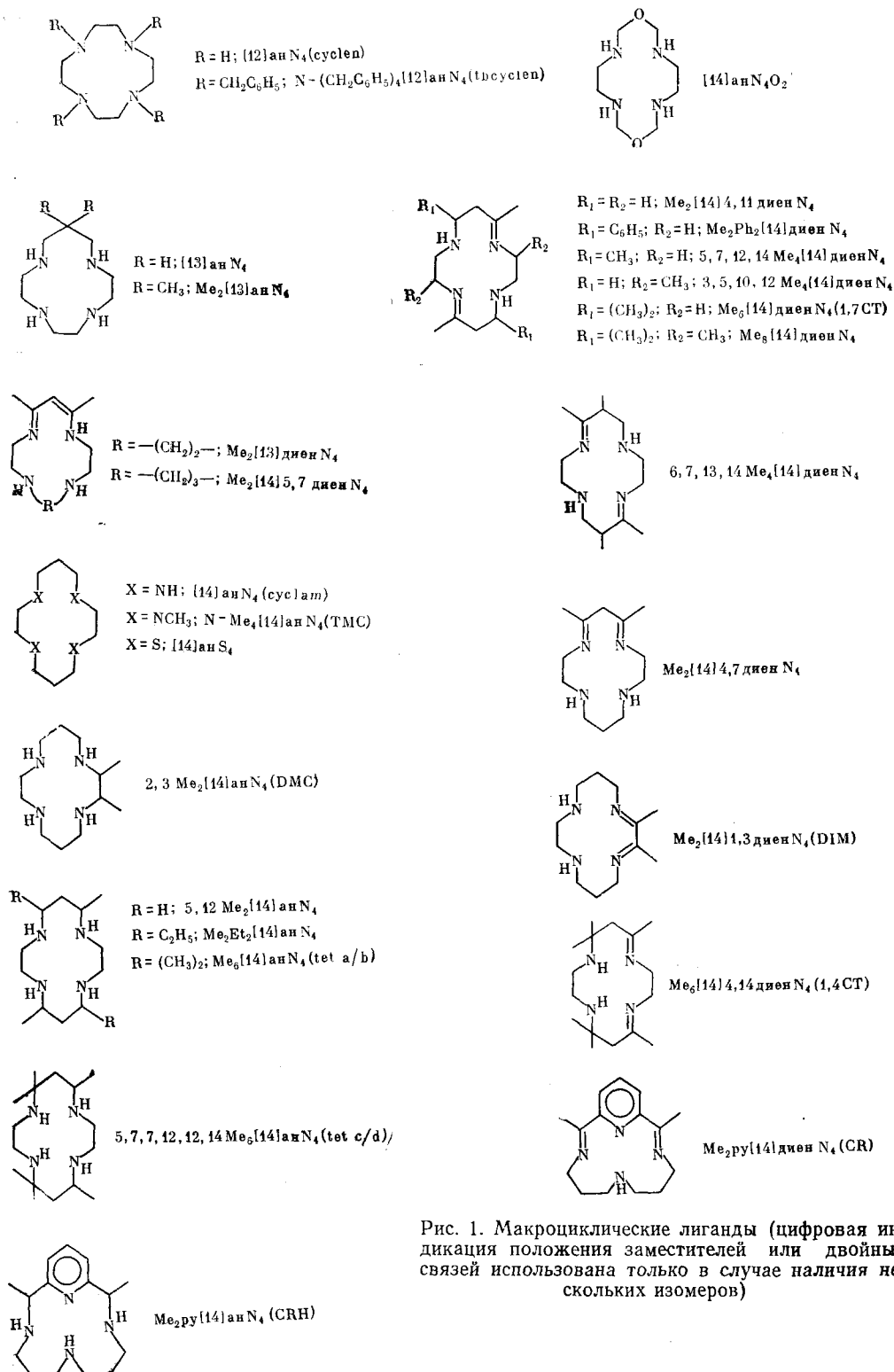
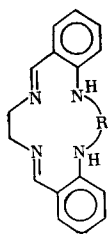
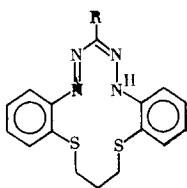


Рис. 1. Макроциклические лиганды (цифровая индикация положения заместителей или двойных связей использована только в случае наличия нескольких изомеров)



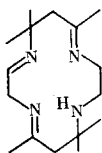
$R = -(CH_2)_2-$; $Bz_2[14]$ диен N_4

$R =$; $Bz_2Pyr[14]$ диен N_4

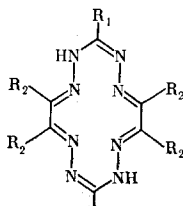


$R = H$; $Bz_2[14]$ диен N_4S_2

$R = (CH_2)_3OH$; $OrgBz_2[14]$ диен N_4S_2



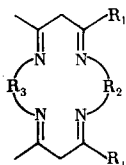
$Me_6[14]$ триен N_4



$R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $Me_4[14]$ гексаен N_8

$R_1 = (CH_2)_7CH_3$; $R_2R_2 =$;

$Oct_2Antr_2[14]$ гексаен N_8

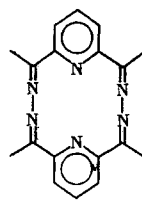


$R_1 = H$; $R_2 = R_3 = -(CH_2)_2-$; $Me_2[14]$ тетраен N_4

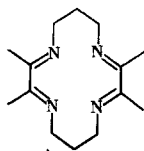
$R_1 = H$; $R_2 = -(CH_2)_2-$; $R_3 = -(CH_2)_3-$; $Me_2[15]$ тетраен N_4

$R_1 = H$; $R_2 = R_3 = -(CH_2)_3-$; $Me_2[16]$ тетраен N_4

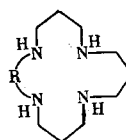
$R_1 = CH_3$; $R_2 = R_3 = -(CH_2)_3-$; $Me_4[14]$ 4, 7, 11, 14 тетраен N_4



$Me_4py_2[14]$ тетраен N_6

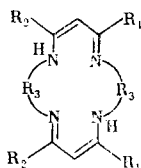


$Me_4[14]$ тетраен N_4 (TIM)



$R = -(CH_2)_2-$; [15] ая N_4

$R = -(CH_2)_3-$; [16] ая N_4

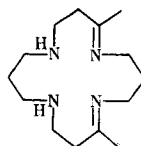


$R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = -(CH_2)_2-$; $Me_4[14]$ 4, 6, 11, 13 тетраен N_4

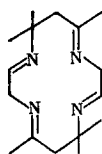
$R_1 = R_2 = H$; $R_3 = -C_6H_4-$; $Bz_2[14]$ тетраен N_4

$R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = -C_6H_4-$; $Me_2Bz_2[14]$ тетраен N_4

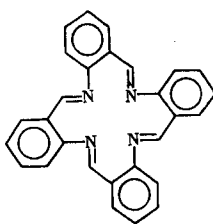
$R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = -C_6H_4-$; $Me_4Bz_2[14]$ тетраен N_4



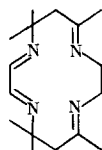
$Me_2[16]$ диен N_4



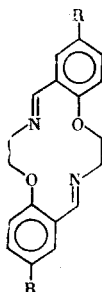
$Me_6[14]$ тетраен N_4



$Bz_4[16]$ тетраен N_4 (ТААВ)

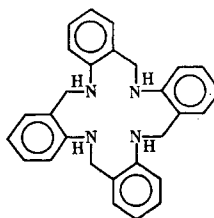


$Me_6[14]$ 4, 8, 10, 14 тетраен N_4



$R = H$; $Bz_2[14]$ диен N_2O_2

$R = OCH_3$; $(CH_3OC_6H_3)_2[14]$ диен N_2O_2



$Bz_4[16]$ ая N_4 (ТААВ₂)

ных атомов, из которых только четыре принимают участие в координации. Основное внимание уделяется спектрам поглощения, связанным с возбуждением d -электронов ионов металлов, что не позволяет включить в настоящий обзор комплексы порфиринов и корринов. Обзор охватывает литературу по 1977 г. включительно.

Для обозначения лигандов используется предложенная Бушем и сотр.^{9, 10} номенклатура, которая, несмотря на некоторую неоднозначность, представляется нам наиболее удобной.

Макроциклические лиганды, комплексы которых рассматриваются в настоящем обзоре, и их названия приведены на рис. 1. В скобках указаны другие, наиболее часто встречающиеся названия отдельных лигандов.

II. СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

В большинстве рассматриваемых в настоящем обзоре комплексов донорные атомы макроциклического лиганда занимают экваториальную плоскость в координационной сфере металла. Такой способ координации позволяет лиганду принять наиболее выгодную конформацию, которой соответствует минимальное напряжение в макрокольце. Правда, при такой координации возникает другой источник напряжений макроцикла. Максимальное перекрывание орбиталей металла с заполненными донорными орбиталями лиганда будет наблюдаться в том случае, если последние будут направлены по диагоналям четырехугольника, образованного донорными атомами. В рассматриваемых ниже лигандах размеры макрокольца не позволяют лигандам принять такую конформацию, поэтому вхождение иона металла в плоскость донорных атомов приводит к возникновению напряжений в связях донорный атом — атом углерода.

В работе¹¹ способом минимизации напряжения лиганда рассчитаны «идеальные» расстояния металл — донорный атом в зависимости от размера макроцикла. Из данных этой работы следует, что наименьшее напряжение 14-членный макроциклический лиганд будет испытывать при координации иона Co(III) , а наиболее подходящим для ионов никеля(II) в высокоспиновых комплексах будет 15-членный макроцикл. Правда, это не исключает возможности образования плоскостных комплексов этих ионов с лигандами, имеющими больший или меньший размер макрокольца. Выказывалось предположение¹² о

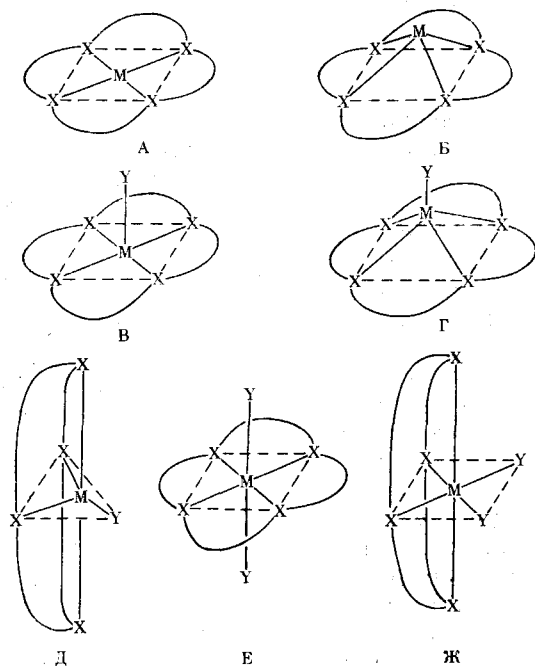


Рис. 2. Типы структур комплексов переходных металлов с макроциклическими лигандами (X — донорные атомы макроциклических лигандов, Y — донорные атомы дополнительных лигандов)

возможности образования таких комплексов никеля даже с 12-членными макроциклами, но эти комплексы, по всей видимости, будут низкоспиновыми.

Картина несколько усложняется в том случае, если макроциклический лиганд имеет различные донорные атомы, или донорные атомы одного вида, но различной химической природы (например, аминный и иминный атомы азота). В этом случае длина связи металл — донорный атом будет зависеть от вида донорного атома. В комплексах лигандов такого типа ион металла может и не находиться в центре плоскости донорных атомов.

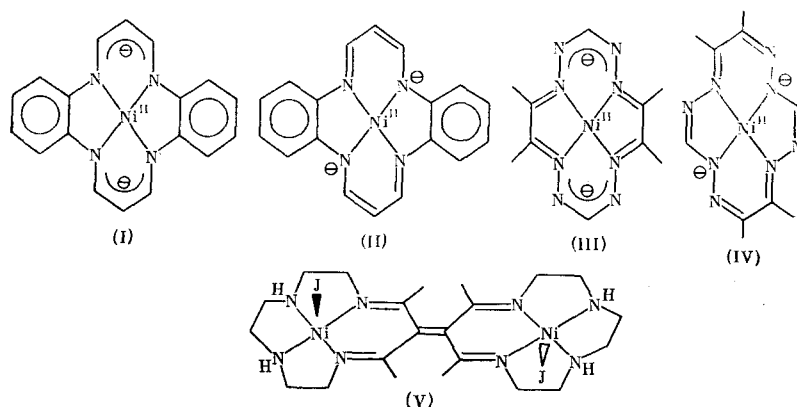
Типы основных структур, обнаруженных в комплексах переходных металлов с макроциклическими лигандами (в дальнейшем эти соединения для краткости будут называться макроциклическими комплексами), приведены на рис. 2. Структура А характерна для большинства комплексов никеля(II). Кроме никеля подобного рода комплексы обнаружены только для меди(II)^{43, 44} и кобальта(II)⁴⁵. Структура Б получается в том случае, когда диаметр полости макроцикла слишком мал для данного иона металла, а жесткость лиганда не позволяет ему принять другую, более удобную для координации конформацию. Для комплексов с координационным числом (к. ч.) 5 возможны структуры типов В, Г и Д. Строение комплексов в каждом конкретном случае определяется особенностями строения макроциклического лиганда. Вероятно, комплексы, имеющие структуру Е, наиболее широко распространены, но рентгеноструктурный анализ для них проводился в ограниченном количестве случаев. Структура Ж получается тогда, когда в координации кроме макроциклического лиганда принимают участие дополнительные бидентатные и монодентатные лиганды. Для последнего случая⁴⁶ подобная структура вызвана малым размером макроцикла, вследствие чего ион металла не может поместиться в центре плоскости донорных атомов.

1. Комплексы никеля(II)

Большинство комплексов никеля(II), исследованных методом рентгеноструктурного анализа, имеют квадратно-плоскостную структуру, хотя обнаружены соединения, имеющие другое строение. В табл. 1 приведены данные рентгеноструктурных исследований квадратно-плоскостных комплексов никеля(II).

В качестве донорных атомов в макроциклических лигандах могут быть кислород, сера, атом азота вторичной аминогруппы $N_{ам}$, атом азота иминной группы $(-CH=N-)N_{им}$ и атом азота, координирующий к иону металла с отщеплением протона $N_{ион}$. Правда, различие между двумя последними видами донорных атомов в ряде случаев нивелируется из-за сопряжения в шестичленном хелатном кольце. Если реакция комплексообразования протекает с замещением протона возле атома азота, то иминный и ионный атомы азота становятся эквивалентными. В дальнейшем они будут обозначаться как $N_{ион}$. Равноценность этих двух видов донорных атомов в комплексах подобного типа подтверждается данными рентгеноструктурных исследований (см. табл. 1) и методом рентгеноэлектронной спектроскопии³⁷. Аналогичное явление наблюдается также в порфириновых и фталоцианиновых комплексах^{38, 39}. По всей видимости, структуру подобных комплексов правильнее изображать как (I), а не как (II) (на примере соединения № 18 (табл. 1)).

Как и следовало ожидать, длина связи никель — азот зависит от размера макроциклического лиганда и является самой короткой в случае 13-членного макроцикла (квадратно-плоскостные комплексы с 12-членными макроциклами не синтезированы). Во всех случаях длина связи



$\text{Ni}-\text{N}_{\text{ам}}$ больше длины связи $\text{Ni}-\text{N}_{\text{им}}$ для одного и того же макроциклического лиганда. Это, по-видимому, вызвано тем, что иминная группа кроме простой донорно-акцепторной связи может участвовать в образовании π -связей, что должно усиливать взаимодействие никель — азот и приводить к сокращению расстояния между этими атомами (см. также гл. IV).

На длине связи металл — донорный атом сильно сказывается структура макроциклического лиганда. Так, длины связей $\text{Ni}-\text{N}_{\text{ам}}$ и $\text{Ni}-\text{N}_{\text{им}}$ в комплексе № 10 меньше, чем в комплексе № 9 (табл. 1), хотя лиганды отличаются только относительным расположением иминных связей и метильных заместителей. Наличие заместителей в этилендиаминовом мостике между донорными атомами вызывает удлинение связи металл —

ТАБЛИЦА 1

Расстояние (в Å) никель — донорный атом в квадратно-плоскостных комплексах

Номер	Соединение	$\text{Ni}-\text{N}_{\text{ам}}$	$\text{Ni}-\text{N}_{\text{им}}$	$\text{Ni}-\text{N}_{\text{ков}}$	$\text{Ni}-\text{другие атомы}^*$	Ссылки
1	$\text{Ni}(\text{Me}_2[13]\text{диенN}_4)\text{ClO}_4$	1,88	—	1,83	—	12
2	$\text{Ni}(\text{Me}_2[13]\text{анN}_4)(\text{ClO}_4)_2$	1,87	—	—	—	17
3	$\text{Ni}(5,12\text{ Me}_2[14]\text{анN}_4)(\text{ClO}_4)_2$	1,93	—	—	—	18
4	$\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Et}_2[14]\text{анN}_4)(\text{ClO}_4)_2$	1,98	—	—	—	19
5	$\text{Ni}(\text{Me}_6[14]\text{анN}_4)(\text{ClO}_4)_2$	1,93	—	—	—	20
6	$\text{Ni}(\text{Me}_2\text{py}[14]\text{анN}_4)(\text{ClO}_4)_2$	1,88	—	—	1,80 (N_{py})	21
7	$\text{Ni}(5,7,12,14\text{ Me}_4[14]\text{диенN}_4)(\text{ClO}_4)_2$	1,93	1,88	—	—	22,23
8	$\text{Ni}(3,5,10,12\text{ Me}_4[14]\text{диенN}_4)(\text{ClO}_4)_2$	1,94	1,91	—	—	24
9	$\text{Ni}(\text{Me}_6[14]4,14\text{диенN}_4)(\text{ClO}_4)_2$	1,97	1,89	—	—	25
10	$\text{Ni}(\text{Me}_6[14]\text{диенN}_4)(\text{ClO}_4)_2$	1,90	1,86	—	—	26
11	$\text{Ni}(\text{Me}_6[14]\text{диенN}_4)(\text{NCS})_2$	1,92	—	—	—	27
12	$\text{Ni}(\text{Me}_6[14]\text{диенN}_4)(\text{ClO}_4)_2^*$	1,93	1,89	—	—	28
13	$\text{Ni}(\text{Bz}_2[14]\text{диенN}_4)^\dagger$	—	—	1,86	—	15
14	$\text{Ni}(\text{Bz}_2\text{Py}[14]\text{диенN}_4)$	—	—	1,85	—	15
15	$\text{Ni}(\text{Bz}_2[14]\text{диенN}_4\text{S}_2)\text{ClO}_4$	—	—	1,84	2,18 (S)	29
16	$\text{Ni}(\text{OrgBz}_2[14]\text{диенN}_4\text{S}_2)\text{ClO}_4$	—	—	1,83	2,16 (S)	30
17	$\text{Ni}(\text{Me}_6[14]4,8,10,14\text{тетраенN}_4)(\text{ClO}_4)_2$	—	1,89	—	—	31
18	$\text{Ni}(\text{Bz}_2[14]\text{тетраенN}_4)$	—	—	1,87	—	32
19	$\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Bz}_2[14]\text{тетраенN}_4)$	—	—	1,85	—	33
20	$\text{Ni}(\text{Me}_4[14]\text{гексаенN}_6)$	—	1,82	—	1,78 ($\text{N}_{\text{ион}}$)	34
21	$\text{Ni}([14]\text{анS}_4)(\text{BF}_4)_2$	—	—	—	2,17 (S)	35
22	$\text{Ni}(\text{Bz}_4[16]\text{тетраенN}_4)(\text{BF}_4)_2$	—	1,88	—	—	36

* Здесь N_{py} — атом азота пиридина.

ТАБЛИЦА 2

Расстояние (в Å) металл — донорный атом в высокоспиновых макроциклических комплексах никеля (II)

Номер	Соединение	Тип структуры	Ni—N _{ам}	Ni—N _{им}	^{б)} Ni—N _{акс}	Ni—O	Ni—Hal	Ссылки
23	{[Ni(Me ₂ [13]диенN ₄)]I ₂ } I ₂	Г	1,92	1,87	—	—	2,96	40
24	[Ni([14]анN ₄)Cl ₂]	Е	2,06	—	—	—	2,49	41
25	[Ni(Me ₆ [14]диенN ₄)асас]ClO ₄	Ж	2,11	—	—	2,06	—	42
26	[Ni(Me ₆ [14]анN ₄)CH ₃ COO]ClO ₄	Ж	2,12	—	—	2,11	—	43
27	[Ni(N-Me ₄ [14]анN ₄)N ₃]ClO ₄	Г	2,10	—	1,95	—	—	44
28	{Ni[(CH ₃ OC ₂ H ₅) ₂ [14]диенN ₂ O ₂)]I ₂ }	Ж	—	2,05	—	2,22	2,73	45
29	[Ni(Br ₂ [14]диенN ₂ O ₂)]I ₂]	Ж	—	1,92	—	2,07	2,88	46
30	{[Ni(N-Me ₄ [14]анN ₄)] ₂ N ₃ } (N ₃) ₂]I	Е	2,15	—	2,13	—	—	47
31	[Ni(Me ₂ [16]диенN ₄)Cl, H ₂ O]Cl	Е	2,14	2,10	—	2,22	2,43	48
32	[Ni(Bz ₄ [16]тетраенN ₄)I, H ₂ O]I	Е	—	2,09	—	2,20	2,90	36

Примечания: а) см. рис. 2; б) N_{акс} — донорный атом азота аксиального лиганда; асас — ацетилацетон.

азот (ср., например, комплексы № 7 и № 8 или комплексы № 10 и № 12, табл. 1), хотя введение заместителей в пропилендиаминовый мостик практически не влияет на расстояние (ср. соединения № 3 и № 5). Гибкость макроциклического лиганда также определяет длину связи никель — азот. Так, в комплексе № 6 расстояние Ni—N_{ам} меньше аналогичной величины для комплексов других 14-членных лигандов. По-видимому, наличие пиридинового кольца увеличивает жесткость лиганда, что приводит к уменьшению длины связи никель — азот.

Самая короткая связь между ионом никеля и донорным атомом азота из перечисленных в табл. 1 соединений наблюдается в комплексе № 20. Лиганд, образующий данный комплекс, может координироваться двумя способами ((III) или (IV)). В случае никелевого комплекса реализуется вариант (IV), поэтому обнаруживается два типа связи Ni—N. Наличие в молекуле макроциклического лиганда шести двойных связей приводит к уменьшению размера его полости, что отражается в уменьшении длин связей никель — азот.

Из данных табл. 1 следует, что существует закономерное изменение расстояния никель — азот в зависимости от природы донорного атома. Это расстояние увеличивается в ряду Ni—N_{нов} < Ni—N_{им} < Ni—N_{ам}.

Расстояние никель — сера остается практически постоянным, независимо от того, какие донорные атомы кроме серы координируются к иону никеля.

Все приведенные в табл. 1 соединения диамагнитны. В настоящее время исследованы некоторые парамагнитные соединения никеля(II), имеющие к. ч. > 4 (табл. 2). Как следует из данных табл. 1 и 2, расстояние никель — азот в высокоспиновых комплексах больше, чем в диамагнитных. Длина этой связи увеличивается с увеличением размера макроциклического лиганда. Длина связи Ni—O зависит от величины заряда на атоме кислорода. Если он отрицательный (асас⁻, CH₃COO⁻), то расстояние никель — кислород короче, чем в случае комплексов с нейтральными кислородсодержащими лигандами (H₂O), причем расстояние Ni—O_(H₂O) практически не зависит от природы макроциклического лиганда.

В комплексе № 23, табл. 2 (V) координированы лишь два иодид-иона из четырех, причем атом никеля поднят на 0,30 Å над плоскостью четы-

рех атомов азота по направлению к иодид-иону⁴⁰. Аналогичное отклонение атома никеля от плоскости донорных атомов к аксиальному лиганду (на 0,33 Å) наблюдалось и в комплексе № 27⁴⁴.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено наличие связи Ni—Ni в комплексах с лигандами Me₄ [14] 4, 6, 11, 13 тетраен N₄ и Me₄ [14] гексаен N₆⁴⁹. Эти диамагнитные координационные соединения имеют очень близкие структуры и представляют собой димеры как в твердом состоянии, так и в растворе, с расстоянием никель — никель около 3 Å. Атомы никеля приподняты над плоскостью донорных атомов по направлению друг к другу.

2. Комплексы кобальта

Количество работ по рентгеноструктурному анализу комплексов кобальта с макроциклическими лигандами значительно меньше, чем для комплексов никеля. Результаты, полученные в этих работах, приведены в табл. 3. Общие закономерности, обнаруженные при рассмотрении стереохимии комплексов никеля, сохраняются и для комплексов кобальта.

Как видно из табл. 3, расстояние Co—N_{ам} почти не зависит от степени окисления иона кобальта и сохраняется практически постоянным, независимо от способа координации макроциклического лиганда. Очевидно, способность лигандов образовывать структуры с изогнутой конформацией макроцикла (т. е. такие структуры, когда донорные атомы лиганда не занимают экваториальную плоскость в координационной сфере металла) позволяет атомам азота занять наиболее выгодное положение по отношению к иону кобальта и избежать напряжений в макрокольце.

Как правило, длина связи Co—N_{ам} больше длины связи Co—N_{им}. Единственное исключение представляет собой комплекс № 138, табл. 3. Возможно, это объясняется стерическими взаимодействиями, так как в этом лиганде иминный азот связан с углеродом, несущим метильную группу, в то время как аминный азот связан с атомом углерода, не имеющим алкильных заместителей. Расстояние кобальт — кислород определяется как природой макроцикла, так и особенностями аксиальных лигандов. Самые короткие расстояния наблюдаются в случае образования ионной связи Co—O.

Как и в случае никелевых комплексов, в соединениях кобальта обнаруживается выравнивание длин связей Co—N_{им} и Co—N_{кон} при наличии сопряжения в пропиленовом мостике макроциклического лиганда. Самое короткое расстояние кобальт — азот обнаружено в комплексе № 47. Способ координации макроциклического лиганда в случае комплекса кобальта отличается от никелевого комплекса (ион кобальта координирован к атомам азота α-дииминных групп, как показано в структуре (III)).

3. Комплексы других переходных металлов

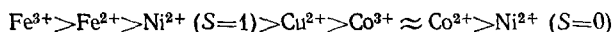
Методом рентгеноструктурного анализа исследован ряд комплексов железа(II) и железа(III). Некоторые результаты этих работ приведены в табл. 4. Расстояния Fe—N различны и зависят главным образом от способа координации макроциклического лиганда и донорной природы атома азота. В случае тригонально-бипирамидальных комплексов это расстояние несколько больше, чем в случае тетрагональных соединений.

При сравнении карбонильных и алкильных производных кобальта и железа видно, что если расстояние M—C(CO) изменяется очень незначительно (1,77 Å для Co(II) и 1,75 Å для Fe(II)), то расстояния M—C(R) отличаются в большей степени. В комплексе № 51 (табл. 4)

расстояния от атомов азота до атома железа различны, что свидетельствует об отсутствии делокализации π -электронов в пропиленовом мостике (аналогично комплексу № 20, табл. 1).

Количество рентгеноструктурных данных о других макроциклических комплексах незначительно (см. табл. 4). Для соединений меди обнаружены только квадратно-плоскостные^{13, 14, 35} и тригонально-бипирамидальные^{68, 69} структуры. Определено также строение макроциклического комплекса марганца(II)⁵⁹ и хрома(I)⁷⁰.

При рассмотрении данных табл. 1—4 можно увидеть закономерное изменение расстояния металл — донорный атом азота в комплексах различных металлов с макроциклическими лигандами. По мере уменьшения длины этой связи металлы можно расположить в следующий ряд*:



Этот ряд соблюдается для любого донорного атома азота ($N_{\text{ам}}$, $N_{\text{им}}$, $N_{\text{ров}}$). В случае комплексов никеля на расстоянии металл — донорный атом сильно сказывается спиновое состояние иона металла.

III. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

В литературе имеются данные о спектрах поглощения различных макроциклических комплексов железа(II) и железа(III), в число которых входят как высокоспиновые, так и низкоспиновые соединения. Данные этих работ будут рассмотрены ниже.

1. Комплексы железа(III)

В высокоспиновых комплексах железа(III) основной терм 6S , который не расщепляется в кристаллическом поле любой симметрии. Комплексы этого типа характеризуются незначительной интенсивностью $d-d$ -переходов, поскольку все они запрещены по спину. В исследованных соединениях обнаружены полосы переноса заряда $L-Fe^{III}$ при $\sim 30\,000\text{ см}^{-1}$ для галогенидных^{71, 72} и при $\sim 19\,000\text{ см}^{-1}$ для роданидных⁷² комплексов.

Для всех этих соединений значения магнитных моментов лежат в пределах 5,7—6,1 μ_B . Более низкий магнитный момент для некоторых комплексов⁷² авторы объясняют примешиванием возбужденных состояний 4E_g и $^2B_{2g}$ к основному состоянию $^6A_{1g}$.

Известно очень мало низкоспиновых комплексов железа(III), и их $d-d$ -спектры в общем плохо охарактеризованы⁷³⁻⁷⁵. Магнитные моменты этих соединений лежат в пределах 2,1—2,3 μ_B . С увеличением количества двойных связей в макроциклическом лиганде для однотипных комплексов наблюдается закономерное уменьшение магнитного момента: для *транс*- $[\text{Fe}(\text{LCl}_2)]^+$, где $L = \text{Me}_6[14]$ диен N_4 , $\text{Me}_6[14]$ триен N_4 и $\text{Me}_6[14]$ тетраен N_4 , $\mu_{\text{эф}} = 2,30$; 2,13 и 2,06 μ_B соответственно.

Как следует из работы⁷², на спиновом состоянии иона железа сильно сказывается взаимное расположение лигандов: комплексы $[\text{Fe}([14]\text{ан} \cdot N_4)X_2]^+$, где $X = \text{NCS}^-$, Cl^- , Br^- являются высокоспиновыми в случае *цис*-расположенных монодентатных лигандов и низкоспиновыми в случае *транс*-координации.

* Здесь S — суммарный спин иона.

Примечания к табл. 3: а) см. рис 2; еп — этилендиамин; сер — серин.

Примечания к табл. 4: а) см. рис. 2; б) расстояние в тригональной плоскости; в) расстояние до вершины тригональной бипирамиды.

Расстояние (в Å) металл — донорный атом в некоторых макроциклических комплексах кобальта

ТАБЛИЦА 3

Номер	Соединение	Тип структуры ^{a)}	Co—N _{ам}	Co—N _{им}	Co—N _{ков}	Co—N _{акс}	Co—другие атомы	Ссылки
33	[Co ([12]анN ₄) (NO ₂) ₂] Cl	Ж	1,97	—	—	1,93 (NO ₂)	—	16
34	[Co ([12]анN ₄) CO ₃] ClO ₄ · H ₂ O	Ж	1,97	—	—	—	1,92 (O _{CO₃})	50
35	[Co ([14]анN ₄) en] Cl ₃ · 3H ₂ O	Ж	1,99	—	—	1,98 (en)	—	51
36	[Co ([14]анN ₄ O ₂) ser] ZpCl ₄ · H ₂ O	Ж	1,97	—	—	1,97 (ser)	1,90 (O _{ser})	52
37	[Co ([14]анN ₄) CH ₃ , H ₂ O] (ClO ₄) ₂	Е	1,97	—	—	—	2,01 (C _{CH₃}) 2,15 (O _{H₂O})	53
38	[Co (Me ₂ [14], 4,11 диенN ₄) (NCS) ₂] SCN · H ₂ O	Е	1,98	2,00	—	1,89 (NCS)	—	54
39	[Co (Me ₆ [14] диенN ₄) (NH ₃) ₂] (ClO ₄) ₃	Е	1,99	1,95	—	1,95 (NH ₃)	—	55
40	[Co (Me ₆ [14] 4,14 диен N ₄) (CN) ₂] ClO ₄	Е	1,97	1,94	—	—	1,92 (C _{CN})	56
41	[Co (Me ₂ [14] 5,7 диен N ₄) H ₂ O] (PF ₆) ₂	В	1,99	—	1,92	—	2,28 (O _{H₂O})	57
42	[Co (Me ₄ [14] тетраен N ₄) (NH ₃) ₂] Br ₃	Е	—	1,90	—	1,97 (NH ₃)	—	58
43	[Co (Me ₄ Bz ₂ [14] тетраен N ₄) I] CHCl ₃	Г	—	—	1,90	—	2,56 (I)	59
44	[Co ([14] ан N ₄)] (ClO ₄) ₂	А	1,98	—	—	—	—	60
45	[Co (Me ₆ [14] диен N ₄) (H ₂ O) ₂] (BF ₄) ₂	Е	1,97	1,94	—	—	2,48 (O _{H₂O})	55
46	[Co (Me ₄ [14] тетраен N ₄) (H ₂ O) ₂] (ClO ₄) ₂	Е	—	1,90	—	—	2,29 (O _{H₂O})	58
47	[Co (Me ₄ [14] гексаен N ₈) CO]	Г	—	—	1,87	—	1,77 (C _{CO})	61

Расстояние (в Å) металл — донорный атом в макроциклических комплексах некоторых переходных металлов

ТАБЛИЦА 4

Номер	Соединение	Тип структуры ^{a)}	M—N	M—другие атомы	M—плоскость 4N	Ссылки
48	[Fe (Me ₄ Bz ₂ [14] тетраенN ₄)]	Б	1,92 (ков)	—	0,11	62
49	[Fe (Me ₄ Bz ₂ [14] тетраенN ₄) CO(NH ₂ NH ₂)]	Е	1,94 (ков)	1,75 (C _{CO}); 2,12 (N _{NH₂NH₂})	0,11	63
50	[Fe (Me ₄ py ₂ [14] тетраенN ₆) (CH ₃ CN) ₂] (ClO ₄) ₂	Е	1,89 (им); 1,90 (у)	1,94 (N _{CH₃CN})	—	64
51	[Fe (Oct ₂ Antr ₂ [14] гексаенN ₈)]	А	1,83 (им); 1,85 (нон)	—	—	65
52	[Fe (Me ₆ [14] диенN ₄) Cl] I	Д	2,17 (ам); 2,13 (им)	2,31 (Cl)	—	66
53	[Fe (Me ₄ Bz ₂ [14] тетраенN ₄) C ₆ H ₅]	Г	1,91 (ков)	1,93 (C _{C₆H₅})	0,23	67
54	[Fe (Me ₄ Bz ₂ [14] тетраенN ₄) Cl] CH ₃ CN	Г	2,00 (ков)	2,25 (Cl)	0,60	59
55	[Cu ([14]анN ₄)] (ClO ₄) ₂	А	1,95 (ам)	—	—	14
56	[Cu ([14]анS ₄)] (ClO ₄) ₂	А	—	2,30 (S)	—	13,35
57	{[Cu (Me ₆ [14] диенN ₄) ₂ CN] (ClO ₄) ₃ }	Д	2,06 (ам); 2,03 (им)	2,13 (N _{CN})	—	68
58	{[Cu (Me ₆ [14] диенN ₄) ₂ Cl] (ClO ₄) ₃ }	Д	2,06 (ам) ^{б)} ; 2,00 (им) ^{в)}	2,50 (Cl)	—	69
59	Mn (Me ₄ Bz ₂ [14] тетраенN ₄) NET ₃]	Г	2,12 (ков)	2,25 (N _{NET₃})	0,73	59
60	[Cr (Me ₆ [14] диенN ₄) NO ₂ , NO]	Е	2,04 (ам); 2,02 (им)	2,20 (N _{NO₂}); 1,70 (N _{NO})	—	70

2. Высокоспиновые комплексы железа(II)

Среди высокоспиновых комплексов двухвалентного железа обнаружены соединения с к. ч., равным 5 (симметрия C_{4v}) и 6 (симметрия D_{4h}). Данные о магнитных моментах и электронных спектрах поглощения этих соединений приведены в табл. 5. В спектрах комплексов этого типа можно ожидать наличия трех полос спин-разрешенных переходов ${}^5B_1 \leftarrow$

ТАБЛИЦА 5

Магнитные моменты и полосы поглощения высокоспиновых комплексов железа(II) а)

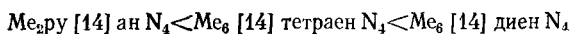
Соединение	$\mu_{\text{эф}}$, μ_B	Растворитель	${}^5A_1 \leftarrow {}^5B_2$	${}^5B_1 \leftarrow {}^5B_2$	Ссылки
[Fe (Me ₂ py [14]анN ₄) Cl] PF ₆	4,95	CH ₃ NO ₂	4,9 (4)	10,8 (4)	71
[Fe (Me ₂ py [14]анN ₄) Br] PF ₆	5,11	CH ₃ NO ₂	4,5 (5)	11,0 (5)	71
[Fe (Me ₂ py [14]анN ₄) I] PF ₆	5,20	CH ₃ NO ₂	4,2 (5)	11,4 (5)	71
[Fe (Me ₆ [14]диенN ₄) Cl] ClO ₄	5,05	CH ₃ NO ₂	4,7 (7)	12,2 (5)	9,76,77
[Fe (Me ₆ [14]диенN ₄) Br] ClO ₄	5,11	CH ₃ NO ₂	~5 (~5)	12,5 (5)	9,76,77
[Fe (Me ₆ [14]диенN ₄) I] ClO ₄	5,15	CH ₃ NO ₂	~5 (~4)	12,2 (4)	9,76,77
[Fe (Me ₆ [14]тетраенN ₄) Cl] ClO ₄	5,00	CH ₃ NO ₂	4,7 (3)	11,6 (3)	73
[Fe (Me ₆ [14]тетраенN ₄) Br] ClO ₄	5,14	CH ₃ NO ₂	4,8 (3)	11,7 (3)	73
[Fe (Me ₆ [14]тетраенN ₄) I] ClO ₄	5,10	CH ₃ NO ₂	~5	11,7 (3)	73
[Fe (Me ₆ [14]анN ₄) Cl ₂]	5,58	CHCl ₃	5,5 (1)	14,0 (2)	10
[Fe (Me ₆ [14]анN ₄) Br ₂]	5,47	CHCl ₃	5,0 (1)	14,1 (5)	10
[Fe (Me ₆ [14]анN ₄) I ₂]	5,37	CHCl ₃	5,0	14,2 (7)	10
[Fe (Me ₆ [14]анN ₄) (CH ₃ COO) ₂]	5,70	CHCl ₃	10,7 (1)	14,0 (2)	10
[Fe (Me ₂ py [14]анN ₄) (N ₃) ₂]	5,50	CH ₃ NO ₂	11,7 (55б)		71
[Fe (Me ₂ py [14]анN ₄) CH ₃ COO] PF ₆	5,11	CH ₃ OH	11,6 (10б)		71
[Fe (Me ₆ [14]тетраенN ₄) phen] (ClO ₄) ₂	5,00	тв. рд. ")	11,16)		73
[Fe ([13]анN ₄) (NCS) ₂]	5,42	тв. рд. ")	8,8	11,5	78
[Fe ([15]анN ₄) (CH ₃ CN) ₂] (PF ₆) ₂	5,52	CH ₃ CN	9,6 (4)	14,1 (4)	78
[Fe ([15]анN ₄) (NCS) ₂]	5,32	CHCl ₃	10,4 (6)	12,6 (5)	78
[Fe ([16]анN ₄) (CH ₃ CN) ₂] (PF ₆) ₂	5,55	CH ₃ CN	9,3 (3)	12,3 (4)	78
[Fe ([16]анN ₄) (NCS) ₂]	5,52	CHCl ₃	9,1 (1)	11,1 (5)	78

Примечания: а) — здесь и в дальнейшем полосы поглощения в единицах 10^3 см^{-1} , в скобках приведены значения ϵ в л/см·моль; б) переход ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$ при октаэдрической симметрии; в) спектры соединений в твердом состоянии; phen — фенантролин.

$\leftarrow {}^5B_2$, ${}^5A_1 \leftarrow {}^5B_2$ и ${}^5E \leftarrow {}^5B_2$. На практике наблюдаются обычно два из них (более высоких по энергии) в виде широких полос со слабой интенсивностью. Основным состоянием в этих комплексах является 5B_2 , как это было доказано методом мессбауэровской спектроскопии⁷¹. Квадратно-пирамидальные комплексы рассматриваемого типа, вероятно, испытывают некоторое тригональное искажение⁶⁶.

Переход ${}^5B_1 \leftarrow {}^5B_2$ определяется в первую очередь силой поля макроциклического лиганда, тогда как энергия ${}^5A_1 \leftarrow {}^5B_2$ перехода определяется природой аксиального лиганда. В случае квадратно-пирамидальных макроциклических комплексов железа(II) наблюдается очень сильное расщепление «октаэдрического» термина 5E_g ($\sim 7000 \text{ см}^{-1}$), что объясняется наличием только одного аксиального лиганда и необычно сильным полем донорных атомов макроцикла.

Энергия перехода ${}^5B_1 \leftarrow {}^5B_2$ в случае комплексов $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{py}[14]\text{ан} \cdot \text{N}_4)\text{X}]^+$, где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- и I^- , повышается с уменьшением силы поля аксиального лиганда⁷¹, что, возможно, отражает взаимное влияние лигандов в макроциклических комплексах (см. гл. VII). Макроциклические лиганды по мере увеличения силы экваториального поля можно расположить в следующий ряд:



Несколько неожиданным является то, что дииминный лиганд имеет более высокую силу поля, чем тетраиминный (см. гл. IV). Очевидно, введение дополнительных иминных связей уменьшает размер макрокольца и приводит к выталкиванию иона металла из плоскости донорных атомов, что ослабляет взаимодействие металл — азот и уменьшает силу поля макроциклического лиганда.

Магнитные моменты соединений этого типа лежат в пределах 4,95—5,20 μ_B . Это несколько меньше, чем в шестикоординированных комплексах (см. ниже). По всей видимости, сильное расщепление термина ${}^5E_g(O_h)$ уменьшает значение $\mu_{\text{эф}}$ за счет орбитального вклада.

Магнитные и спектроскопические данные по комплексам железа(II) с к. ч. = 6 приведены в табл. 5. Большинство этих соединений имеет *транс*-координацию аксиальных лигандов; *цис*-координация постулирована для комплексов $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{py}[14]\text{анN}_4)\text{CH}_3\text{COO}]\text{PF}_6$ и $[\text{Fe}(\text{Me}_6[14]\cdot\text{тетраенN}_4)\text{phen}](\text{ClO}_4)_2$ из-за бидентатного способа координации дополнительных лигандов. Симметрия хромофора в этом случае должна быть псевдооктаэдрической, и в электронном спектре можно ожидать наличия одной уширенной спин-разрешенной полосы ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$ -перехода. В случае $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{py}[14]\text{анN}_4)(\text{N}_3)_2]$, имеющего, как полагают авторы⁷⁴, *транс*-структуру, расщепления не наблюдается из-за того, что азидный лиганд создает поле, близкое по силе к полю макроциклического лиганда. В пользу этого предположения свидетельствует и магнитный момент этого соединения.

Положение полос поглощения в спектрах этих комплексов, как и в случае соединений с к. ч. = 5, зависит от силы поля экваториальных аксиальных лигандов. В комплексах $[\text{Fe}(\text{Me}_6[14]\text{анN}_4)\text{X}_2]$ наблюдается корреляция между энергией *d*—*d*-переходов и магнитными моментами. С увеличением силы поля аксиального лиганда, т. е. с повышением энергии ${}^5A_{1g} \leftarrow {}^5A_{2g}$ -перехода, происходит сдвиг полосы ${}^5B_{1g} \leftarrow {}^5B_{2g}$ в низкоэнергетическую область, что говорит об уменьшении силы поля макроциклического лиганда. Если расположить аксиальные лиганды по мере увеличения расщепления термина ${}^5E_g(O_h)$ (ряд $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$), то из данных табл. 5 следует, что в этом же направлении уменьшается и магнитный момент образованных ими комплексов. Это подтверждает высказанное выше предположение о вкладе орбитального момента в $\mu_{\text{эф}}$ этих соединений.

Из спектров комплексов $[\text{Fe}(\text{X}\text{анN}_4)\text{Y}_2]$, где X=15 или 16, а Y—NCS⁻ или CH₃CN, следует⁷⁸, что сила поля макроциклического лиганда больше в ацетонитрильных комплексах, чем в роданидных. Очевидно, чем больше сила поля аксиального лиганда, тем меньше сила поля макроциклического, и наоборот. При переходе от комплексов 15-членного лиганда к комплексам 16-членного сила поля макроцикла уменьшается на 180 см^{-1} для ацетонитрильных и на 150 см^{-1} для роданидных соединений.

Недавно⁷⁹ получен ряд квадратно-плоскостных комплексов железа(II), имеющих триплетное основное состояние ${}^3B_{2g}$. Их эффективные магнитные моменты равны 3,2—4,3 μ_B , а электронные спектры поглощения характеризуются наличием двух полос поглощения в области 4000—7000 и 12 000—15 000 см^{-1} .

3. Низкоспиновые комплексы железа(II)

Спиновое состояние железа(II) определяется как макроциклическим, так и аксиальными лигандами, принимающими участие в координации. Так, например, комплексы $[\text{Fe}([14]\text{анN}_4)\text{X}_2]$ являются низкоспиновыми

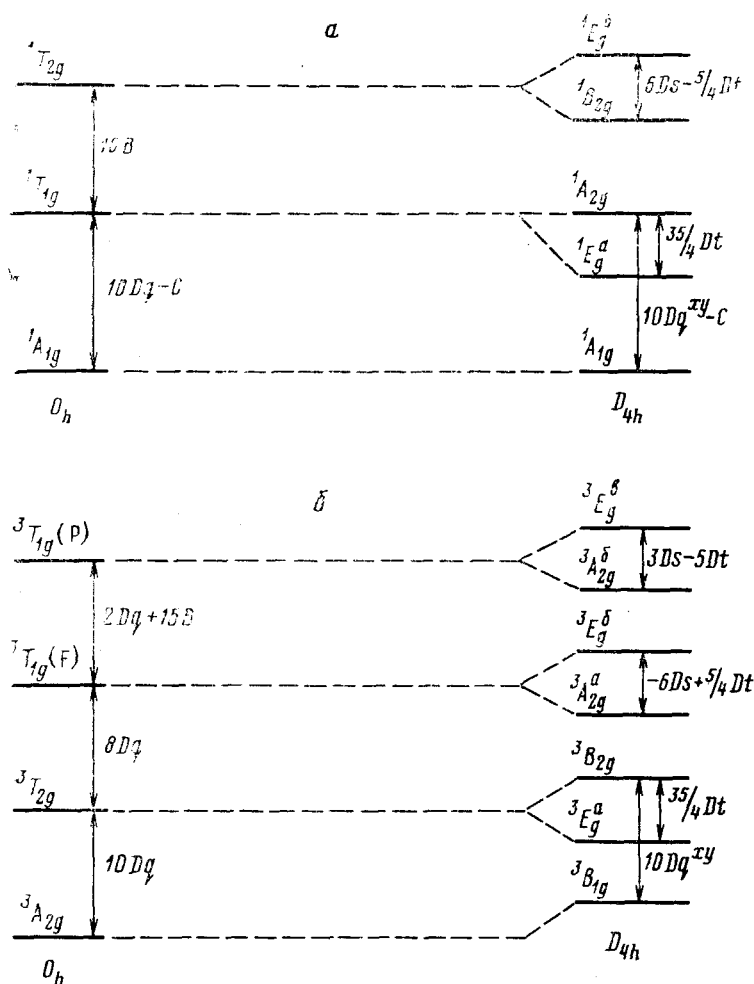


Рис. 3. Диаграммы и энергии термов для низкоспиновой d^6 -конфигурации (а) и высокоспиновой d^6 -конфигурации (б) в октаэдрических (O_h) и тетрагональных (D_{4h}) полях (индексы а, б и в использованы для обозначения термов одинаковой симметрии. Ds и Dt — параметры тетрагонального искажения)

при $X = CH_3CN$, NCS^- и CN^- , тогда как в случае комплексов лиганда $[15]ан N_4$ низкоспиновыми являются только цианидные соединения⁷⁸. В ряде случаев спектры поглощения таких комплексов содержат интенсивные полосы переноса заряда или внутрелигандных переходов, маскирующие $d-d$ -полосы. Такие случаи рассматриваться здесь не будут.

Диаграмма термов для низкоспиновых шестикординированных комплексов железа (II) приведена на рис. 3а. Видно, что в спектрах поглощения тетрагональных комплексов двухвалентного железа можно ожидать наличия по крайней мере четырех полос спин-разрешенных переходов. Правда, если расщепления «октаэдрических» термов $1T_{1g}$ и $1T_{2g}$ не наблюдается, то спектры поглощения таких соединений интерпретируются с точки зрения псевдооктаэдрической симметрии. Спектральные данные для шестикординированных низкоспиновых комплексов железа (II) приведены в табл. 6.

Энергия перехода ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ равна $10 Dq - C^{80}$. В работе⁸¹ разработан метод расчета параметров кристаллического поля для тетрагональных низкоспиновых комплексов ионов с d^6 -конфигурацией. По данным этой работы энергии переходов описываются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} E({}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}) &= 10 Dq^{xy} - C = \nu_2, \\ E({}^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}) &= 10 Dq^{xy} - 35/4 Dt - C = \nu_1, \\ Dt &= 4/7 (Dq^{xy} - Dq^z). \end{aligned}$$

Отсюда имеем:

$$\begin{aligned} Dq^{xy} &= \nu_2 + C, \\ Dq^z &= Dq^{xy} - 7/4 Dt, \\ Dt &= 4/35 (\nu_2 - \nu_1), \end{aligned}$$

где Dq^{xy} (или Dq^e) — сила поля экваториального макроциклического лиганда, Dq^z (или Dq^a) — сила поля аксиальных лигандов, Dt — параметр тетрагонального искажения и C — параметр Рака. Если $Dq^{xy} > Dq^z$, то $Dt > 0$, и порядок термов соответствует показанному на рис. 3а. Если $Dq^{xy} < Dq^z$, то $Dt < 0$, и уровень 1E_g расположен выше уровня ${}^1A_{2g}$. Этот случай реализуется в макроциклических комплексах железа(II) с цианидными аксиальными лигандами. Приняв величину параметра Рака $C = 3300 \text{ см}^{-1}$, по полосам поглощения можно рассчитать величины Dq^{xy} , Dq^z и Dt (табл. 6).

При рассмотрении полученных результатов видно, что на величину Dq^{xy} влияет строение макроциклического лиганда. С увеличением количества иминных атомов азота величина этого параметра растет. Количество метильных заместителей в макрокольце влияет значительно слабее, хотя, как правило, чем больше заместителей, тем меньше величина Dq^{xy} (ср., например, значения Dq^{xy} для [14]ан N_4 и $\text{Me}_6[14]\text{ан } N_4$ в цианидных комплексах).

Сила поля и того же макроциклического лиганда уменьшается с увеличением Dq^z аксиального лиганда и наоборот. Как будет показано в дальнейшем, подобное явление характерно и для тетрагональных комплексов кобальта(III) и никеля(II)⁸³.

С увеличением размера макроциклического лиганда сила создаваемого им поля уменьшается, что видно на примере комплексов $[\text{Fe}(\text{[X]ан} \cdot N_4)(\text{CN})_2]$, где $X=13, 14$ и 15 . При переходе от 13-членного к 14-членному лиганду Dq^{xy} уменьшается на 180 см^{-1} ; при дальнейшем увеличении количества членов в цикле на единицу значение Dq^{xy} уменьшается на 190 см^{-1} . Эти величины близки к таковым для высокоспиновых комплексов железа(II) (см. выше). Отсюда следует, что изменение параметра Dq^{xy} при увеличении количества членов в макрокольце не зависит от спинового состояния иона железа(II).

Магнитные моменты тетрагональных комплексов иона Fe(II) лежат в пределах $0,4-0,8 \mu_B$, однако следует отметить, что существует тенденция к увеличению $\mu_{\text{эф}}$ с уменьшением величины Dq^z .

IV. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА

Среди макроциклических комплексов кобальта(II) обнаружены соединения с к. ч. = 4, 5 и 6. Четырехкоординированные комплексы являются низкоспиновыми, а соединения с к. ч. = 6 — высокоспиновыми. Подавляющее большинство комплексов кобальта(III) диамагнитны и имеют к. ч. = 6.

ТАБЛИЦА 6

Полосы поглощения и спектроскопические параметры низкоспиновых комплексов железа (II) с к. ч. = 6

Соединение	Растворитель	${}^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$	${}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$	${}^1B_{2g}, {}^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$	Параметры (в см^{-1})			Ссылки
					Dq^{xy}	Dq^z	Dt	
$[\text{Fe}(\text{Me}_6[14]\text{анN}_4)(\text{CN})_2]$	CHCl_3	20,2 (38)	16,1 (5)	26,4 (65)пл	1940	2760	—469	10
$[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{py}[14]\text{анN}_4)(\text{NCS})_2]$	тврд.	15,6	20,4	—	2370	1410	549	71
$[\text{Fe}(\text{Me}_6[14]\text{анN}_4)\text{Cl}_2]$	ДМФА	16,6 (77)	18,9 (88)	—	2220	1760	263	77
$[\text{Fe}([13]\text{анN}_4)(\text{CN})_2]$	CH_3OH	23,0 (78)	18,8 (65)	27,9 (71)	2210	3050	—480	78
$[\text{Fe}([14]\text{анN}_4)(\text{CN})_2]$	CH_3OH	21,1 (49)	17,0 (51)	27,3 (110)	2030	2850	—469	78
$[\text{Fe}([15]\text{анN}_4)(\text{CN})_2]$	CH_3OH	19,6 (27)	15,1 (62)	24,7 (64)	1840	2740	—514	78
$[\text{Fe}(\text{Me}_6[14]\text{тетраенN}_4)(\text{NCS})_2]$	тврд.	16,8	21,7	25,0	2500	1520	560	73,74
$[\text{Fe}(\text{Me}_6[14]\text{тетраенN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$	CH_3CN	15,4 (93)	21,3пл	26,3 (400)	2460	1280	674	74
$[\text{Fe}(\text{Me}_4[14] 4, 7, 11, 14\text{тетраенN}_4)(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$	CH_3NO_2	12,1 (528)	19,3 (560)	—	2260	830	817	79
$[\text{Fe}(\text{Me}_2[16]\text{тетраенN}_4)(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$	CH_3NO_2	13,5 (20)	19,0 (133)	—	2230	1130	629	79
$[\text{Fe}(\text{Me}_2[15]\text{тетраенN}_4)(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$	CH_3NO_2	13,2 (23)	19,6 (320)	—	2290	1110	731	79
$[\text{Fe}(\text{Me}_2[14]\text{тетраенN}_4)(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$	CH_3NO_2	12,4 (580)	20,2 (493)	—	2350	780	903	82
$[\text{Fe}(\text{Me}_2[14]\text{тетраенN}_4)(\text{NCS})_2]$	ТГФ	15,9 (235)	20,2пл	—	2350	1490	491	82
$[\text{Fe}(\text{Me}_2[14]\text{тетраенN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$	CH_3CN	13,7 (46)	21,3 (105)	—	2460	940	868	82

Примечания: здесь и далее пл — плечо.

1. Высокоспиновые комплексы кобальта(II)

Спектры высокоспиновых комплексов кобальта показывают, что ион металла находится в псевдооктаэдрическом окружении^{84, 85}. Спектры характеризуются наличием трех полос поглощения в видимой области при 8000, 16 000 и 19 000 см^{-1} , отвечающих спин-разрешенным переходам ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$, ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$, ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}$ соответственно. Большинство комплексов такого типа образованы макроциклическими лигандами, имеющими в качестве донорных атомы азота и кислорода. В этих комплексах макроциклы имеют искаженную конформацию, а монодентатные лиганды занимают *цис*-положения в октаэдре.

Соединения кобальта с лигандом $\text{N}-(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4[12]\text{анN}_4$ представляют собой высокоспиновые комплексы с тригонально-бипирамидальной координацией⁸⁴. Такая структура комплексов определяется строением макроциклического лиганда, который представляет собой 12-членное кольцо и содержит четыре третичных атома азота с объемными заместителями. В спектрах поглощения этих соединений обнаружен ряд полос, отнесение которых не проводилось.

Магнитные моменты как псевдооктаэдрических, так и тригонально-бипирамидальных комплексов кобальта(II) имеют значения порядка 4,5—5,0 μ_B , что соответствует наличию трех неспаренных электронов.

2. Низкоспиновые комплексы кобальта(II)

Среди низкоспиновых комплексов двухвалентного кобальта обнаружены квадратно-плоскостные, квадратно-пирамидальные и тригонально-бипирамидальные соединения.

Квадратно-плоскостная структура комплексов кобальта(II) реализуется в силу особенностей строения макроциклических лигандов. В спектрах этих соединений наблюдается ряд полос спин-разрешенных переходов. Эти полосы поглощения приведены в табл. 7.

Поскольку энергия перехода ${}^2A_{2g} \leftarrow {}^2A_{1g}$ зависит от Dq^{xy} , то по ней можно судить об относительной силе поля макроциклических лигандов. Как следует из табл. 7, значение Dq^{xy} увеличивается в ряду $\text{Me}_6[14]\text{ан} \cdot \text{N}_4 < \text{Me}_2[14]4,7\text{диенN}_4 < \text{Me}_8[14]\text{диенN}_4 < \text{Me}_6[14]\text{диенN}_4 < \text{Me}_6[14] \cdot \text{тетраенN}_4$.

В случае квадратно-пирамидальных комплексов энергия ${}^2E \leftarrow {}^2A_1$ -перехода связана с Dq^z . По убыванию энергии этой полосы аксиальные лиганды можно расположить в ряд $\text{H}_2\text{O} \approx \text{CH}_3\text{CN} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, который соответствует спектрохимическому.

ТАБЛИЦА 7

Магнитные моменты и полосы поглощения низкоспиновых комплексов кобальта (II)

Соединение	$\mu_{\text{эф}}, \mu_B$	Растворитель	${}^2E \leftarrow {}^2A_1$	${}^2A_2, {}^2B_2 \leftarrow {}^2A_1$	Другие полосы	Ссылки
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{анN}_4)](\text{ClO}_4)_2$	—	ДМФА	5,6 (6)	20,7 (70)	—	77,86
$[\text{Co}(\text{Me}_2[14]4,7\text{диенN}_4)](\text{PF}_6)_2$	2,05	тверд.	7,0	21,7	—	57
$[\text{Co}(\text{Me}_8[14]\text{диенN}_4)](\text{ClO}_4)_2$	—	ДМФА	6,2 (20)	21,8 (100)	28,7 (2500)	77
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{диенN}_4)](\text{ClO}_4)_2$	—	ДМФА	6,3 (44)	22,4 (130)	29,8 (2500)	77
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{тетраенN}_4)](\text{ClO}_4)_2$	2,12	CH_3NO_2	7,1 (39)	23,8 (257)	28,2 (1840)	87
$[\text{Co}(\text{Me}_2[14]5,7\text{диенN}_4)]\text{I}$	1,94	тверд.	5,8	22,7	30,3	57
$[\text{Co}(\text{Me}_2[14]4,7\text{диенN}_4)]\text{I}$	1,88	тверд.	5,8	20,8	28,6	57
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{тетраенN}_4)\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$	2,09	H_2O	7,9 (37)	23,8 (205)	28,6 (2850)	87
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{тетраенN}_4)\text{CH}_3\text{CN}](\text{ClO}_4)_2$	1,97	CH_3CN	7,8 (76)	24,4 (258)	29,6 (2820)	87
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{тетраенN}_4)\text{Cl}]\text{ClO}_4$	2,13	CH_3CN	7,1 (30)	22,2 (1265)	28,5 пл	87
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{тетраенN}_4)\text{Br}]\text{ClO}_4$	2,02	CH_3CN	6,8 (11)	19,6 пл	31,3 пл	87

Сравнение двух комплексов кобальта с лигандами одинаковой структуры — нейтральным и моноанионным показало, что заряженный лиганд имеет более высокое значение Dq^{xy} (на 190 см^{-1}), чем нейтральный.

Почти во всех спектрах обнаруживается полоса поглощения при $30\,000\text{ см}^{-1}$. Она связана с переносом заряда с металла на π -антисвязывающую орбиталь иминной группы⁸².

По данным работы⁸⁸, комплексы кобальта(II) с $\text{Me}_2\text{py}[14]$ диен N_4 являются низкоспиновыми с тригонально-бипирамидальной координацией, но детального исследования спектров поглощения не проводилось.

3. Псевдооктаэдрические комплексы кобальта(III)

Все комплексы кобальта(III) по их спектральным свойствам можно разделить на две большие группы: псевдооктаэдрические и тетрагональные. Псевдооктаэдрические комплексы в свою очередь можно разделить на соединения, содержащие дополнительные лиганды, которые занимают два *цис*-положения в октаэдре — при этом макроциклический лиганд принимает изогнутую конформацию, и тетрагональные соединения (с *транс*-расположенными аксиальными лигандами), в которых не наблюдается расщепления «октаэдрических» полос поглощения.

Поскольку ионы железа(II) и кобальта(III) имеют одинаковую электронную конфигурацию (d^6), то диаграммы термов в октаэдрических и тетрагональных полях для них аналогичны (рис. 3а). Энергии переходов для случая псевдооктаэдрической координации следующие⁸⁰.

$$\nu_1 = E(^1T_{1g} \leftarrow ^1A_{1g}) = 10 Dq - C,$$

$$\nu_2 = E(^1T_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}) = 10 Dq - C + 16 B,$$

где C и B — параметры Рака.

Приняв $C = 4B$, можно рассчитать параметры поля лигандов:

$$Dq = (3\nu_1 + \nu_2)/40 \quad B = (\nu_2 - \nu_1)/16$$

Спектральные параметры некоторых псевдооктаэдрических комплексов приведены в табл. 8. Из нее следует, что все макроциклические лиганды можно расположить в следующий ряд в порядке убывания величины Dq при фиксированном бидентатном лиганде: $\text{Me}_6[14]$ диен $\text{N}_4 > > 6, 7, 12, 13 \text{ Me}_4[14]$ диен $\text{N}_4 > \text{Me}_3\text{py}[14]$ ан $\text{N}_4 > [12]$ ан $\text{N}_4 > \text{Me}_6[14]$ ан $\text{N}_4 > > 5, 7, 7, 12, 12, 14 \text{ Me}_6[14]$ ан N_4 .

При сравнении величин Dq оксалатных и карбонатных комплексов видно, что $Dq[\text{CoLC}_2\text{O}_4]^+ > Dq[\text{CoLCO}_3]^+$. Разность между ними увеличивается в ряду лигандов $\text{Me}_2\text{py}[14]$ ан $\text{N}_4 < \text{Me}_6[14]$ ан $\text{N}_4 < [12]$ ан N_4 . В этом же ряду увеличивается и гибкость макроцикла: пиридиновое кольцо в $\text{Me}_2\text{py}[14]$ ан N_4 более жестко фиксирует два этиленовых мостика по сравнению с шестью метильными группами в $\text{Me}_6[14]$ ан и $[12]$ ан N_4 , не содержащим заместителей в макрокольце.

Спектры комплексов кобальта(III) с *цис*-расположенными монодентатными лигандами^{91, 94, 98} очень похожи на спектры соединений, обсуждавшихся выше.

Аминные комплексы кобальта(III) с точки зрения спектроскопии ведут себя как октаэдрические соединения (табл. 8). По мнению МакКлюра⁹⁹, расщепление термов $^1T_{1g}$ и $^1T_{2g}$ в поле симметрии D_{4h} возникает из-за различия в σ - и π -антисвязывающих свойствах экваториальных и аксиальных донорных атомов. В случае аминных комплексов это различие слишком мало, чтобы вызвать расщепление вырожденных термов.

Значение Dq в псевдооктаэдрических комплексах определяется, наряду с донорными свойствами всех шести координационно связанных с

ТАБЛИЦА 8

Полосы поглощения и спектроскопические параметры некоторых псевдооктаэдрических комплексов кобальта(III)

Соединение	Растворитель	${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$	${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$	Параметры (в см^{-1})			Ссылки
				Dq	B	β	
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{анN}_4)\text{C}_2\text{O}_4]\text{ClO}_4$	тв.р.	18,4	25,5	2018	444	0,42	89
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{анN}_4)\text{CO}_3]\text{ClO}_4$	тв.р.	18,2	25,4	2000	450	0,42	89
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{анN}_4)\text{асас}](\text{ClO}_4)_2$	тв.р.	18,5	26,9	2060	525	0,49	89
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{анN}_4)\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$	тв.р.	17,1	26,3	1940	575	0,54	89
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{анN}_4)\text{en}]\text{Cl}_3$	тв.р.	18,0	25,8	1995	488	0,46	89
$[\text{Co}(5, 7, 7, 12, 14 \text{ Me}_6[14]\text{анN}_4) \times \text{C}_2\text{O}_4]\text{ClO}_4$	тв.р.	17,9	26,6	2008	544	0,51	90
$[\text{Co}(\text{Me}_3\text{py}[14]\text{анN}_4)\text{C}_2\text{O}_4]\text{ClO}_4$	CH_3OH	19,5 (271)	26,7 (329)	2130	450	0,42	91
$[\text{Co}(\text{Me}_3\text{py}[14]\text{анN}_4)\text{CO}_3]\text{ClO}_4$	H_2O	19,3 (292)	27,0 (339)	2123	481	0,45	91
$[\text{Co}(\text{Me}_3\text{py}[14]\text{анN}_4)\text{асас}](\text{ClO}_4)_2$	H_2O	19,7 (301)	26,4 (280)	2138	419	0,39	91
$[\text{Co}(\text{Me}_3\text{py}[14]\text{анN}_4)\text{en}](\text{ClO}_4)_3$	H_2O	20,7 (250)	29,0 (256)	2248	519	0,49	91
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{диенN}_4)\text{CO}_3]\text{ClO}_4$	H_2O	20,0 (121)	28,6 (135)	2215	538	0,50	92
$[\text{Co}(6, 7, 13, 14 \text{ Me}_6[14]\text{диенN}_4)\text{CO}_3]\text{ClO}_4$	CH_3CN	19,8 (126)	26,0 (176)	2135	388	0,36	93
$[\text{Co}(\{12\}\text{анN}_4)\text{C}_2\text{O}_4]\text{ClO}_4$	H_2O	19,2 (245)	27,4 (205)	2120	513	0,48	94
$[\text{Co}(\{12\}\text{анN}_4)\text{CO}_3]\text{ClO}_4$	H_2O	18,8 (280)	27,2 (210)	2090	525	0,49	94
$[\text{Co}(6, 7, 13, 14 \text{ Me}_6[14]\text{диенN}_4)(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_3$	H_2O	22,4 (75)	30,0 (118)	2430	475	0,45	93
$[\text{Co}(\{14\}\text{анN}_4)(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2$	H_2O	21,7 (60)	29,0 (70)	2353	456	0,43	95
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{анN}_4)(\text{NH}_3)_2](\text{ClO}_4)_3$	H_2O	20,6 (75)	28,1 пл	2248	469	0,44	96
$[\text{Co}(\text{Me}_3[14] 1,3 \text{ диенN}_4)(\text{NH}_3)_2](\text{ClO}_4)_3$	H_2O	22,0 (80)	29,0 (700)	2375	438	0,41	96
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{диенN}_4)(\text{NH}_3)_2](\text{ClO}_4)_3$	H_2O	22,0 (66)	29,6 (80)	2390	475	0,45	96
$[\text{Co}(\text{Me}_3[14]\text{тетраенN}_4)(\text{NH}_3)_2](\text{ClO}_4)_3$	H_2O	23,1 (120)	28,6 пл	2448	344	0,32	96
$[\text{Co}(5, 7, 12, 14 \text{ Me}_6[14]\text{диенN}_4) \times (\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2\text{ClO}_4$	H_2O	21,8 (74)	29,4 (92)	2370	475	0,45	97

Примечание: β — нефелоксетический коэффициент.

кобальтом атомов, также и жесткостью лиганда. Чем более гибок макроциклический лиганд, тем меньше напряжение, возникающее при его координации к иону кобальта, и тем больше перекрытие d -орбиталей последнего с орбиталями донорных атомов лиганда.

На величину Dq влияют также различные другие параметры: количество заместителей в макрокольце, количество двойных связей и их относительное расположение. Особенно хорошо влияние последнего видно при сравнении нефелоксетических коэффициентов β . По увеличению этого параметра донорные атомы азота можно расположить в следующий ряд: $4N(\alpha\text{-дним}) < 2N(\alpha\text{-дним}) + 2N(\text{ам}) < 2N(\text{им}) + 2N(\text{ам}) < 4N(\text{ам})$. Этот ряд отражает уменьшение степени ковалентности связи металл — азот.

4. Тетрагональные комплексы кобальта(III)

С точки зрения состава комплексы такого типа можно разделить на три большие группы. К первой группе относятся соединения, образованные макроциклическим лигандом и двумя одинаковыми аксиальными лигандами. В составе комплексов второй группы входят два разных аксиальных лиганда, а комплексы третьей группы характеризуются наличием аксиальной σ -связи кобальт — углерод, причем второй аксиальный лиганд может быть как анионом (Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , CN^-), так и нейтральной молекулой (PPh_3 , py , CH_3CN , H_2O).

В спектрах всех этих соединений наблюдается расщепление полосы ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ -перехода. В некоторых случаях расщепляется и более высокоэнергетическая «октаэдрическая» полоса. Это дает возможность рассчитывать параметры Dq^{xy} , Dq^z и Dt способом, приведенным при обсуждении

ТАБЛИЦА 9

Полосы поглощения некоторых тетрагональных комплексов кобальта(III) типа
[CoLX₂]ⁿ⁺

L	X	Раствори- тель	¹ E _g ← ¹ A _{1g}	¹ A _{2g} ← ¹ A _{1g}	¹ T _{2g} ← ¹ A _{1g}	Ссылки
Me ₆ [14]диенN ₄	H ₂ O	H ₂ O	17,3 (24)	24,2 пл	—	100
Me ₆ [14]диенN ₄	Cl ⁻	CH ₃ OH	16,0 (46)	22,4 пл	—	100
Me ₆ [14]диенN ₄	Br ⁻	CH ₃ OH	15,0 (65)	23,0 пл	31,6 пл	100
Me ₆ [14]диенN ₄	CH ₃ CN	CH ₃ CN	20,6 (47)	24,0 (72)	27,2 (31)	101
Me ₆ [14]тетраенN ₄	Cl ⁻	CH ₃ CN	16,7 (52)	—	—	73,87
Me ₆ [14]тетраенN ₄	Br ⁻	CH ₃ CN	15,8 (87)	25,6 (3470)	—	73,87
Me ₆ [14]тетраенN ₄	H ₂ O	тврд.	17,4	24,0	—	102,103
Me ₆ [14]тетраенN ₄	Cl ⁻	CH ₃ CN	17,4 (46)	23,3 (144)	—	104
Me ₆ [14]тетраенN ₄	CH ₃ CN	CH ₃ CN	20,8 (82)	25,5 (137)	30,4 (294)	101
Me ₆ [14]тетраенN ₄	Br ⁻	тврд.	16,7	22,2	—	102
Me ₆ [14]1,3диенN ₄	H ₂ O	H ₂ O	18,2 (35)	23,6 пл	—	102
Me ₆ [14]1,3диенN ₄	Cl ⁻	тврд.	16,2	23,5	—	104
Me ₆ [14]1,3диенN ₄	NCS ⁻	H ₂ O	19,2 (435)	21,9 (155)	—	105
Me ₆ [14]1,3диенN ₄	Br ⁻	тврд.	16,4	23,0	—	102
Me ₆ [14]1,3диенN ₄	CH ₃ CN	CH ₃ CN	20,6 (106)	24,1 (94)	28,1 (80)	101
[14]анN ₄	H ₂ O	H ₂ O	17,5 (67)	23,3 (84)	—	95,106
[14]анN ₄	OH ⁻	H ₂ O	18,9 (97)	21,3 (105)	—	95,106
[14]анN ₄	Cl ⁻	H ₂ O	15,7 (32)	22,7 (142)	—	107
2,3Me ₂ [14]анN ₄	Cl ⁻	CH ₃ OH	16,0 (112)	22,0 (112)	26,2 (135)	104
2,3Me ₂ [14]анN ₄	CH ₃ CN	CH ₃ CN	21,1 (129)	23,3 (41)	26,7 (102)	101
Me ₂ py[14]анN ₄	H ₂ O	H ₂ O	17,9 (29)	22,1 (245)	—	91
Me ₂ py[14]анN ₄	CN ⁻	H ₂ O	25,0 (84)	21,5 (151)	32,7 (315)	91
Me ₂ py[14]анN ₄	Cl ⁻	CH ₃ OH	16,2 (44)	21,2 (181)	25,9 (148)	91
Me ₂ py[14]анN ₄	NCS ⁻	H ₂ O	19,3 (393)	21,0 (364)	—	91
Me ₂ py[14]анN ₄	Br ⁻	CH ₃ OH	15,2 (60)	20,8 (183)	—	91
Me ₂ py[14]анN ₄	OH ⁻	H ₂ O	17,0 (29)	20,1 (152)	—	91
Me ₂ py[14]анN ₄	CH ₃ CN	CH ₃ CN	21,8 (331)	—	27,3 (266)	101
Bz ₄ [16]тетраенN ₄	Cl ⁻	тврд.	15,6	20,2	26,3; 28,2	108
Bz ₄ [16]тетраенN ₄	NCS ⁻	тврд.	16,6	19,7	29,0	108
Bz ₄ [16]тетраенN ₄	Br ⁻	тврд.	14,4	20,0	27,0	108
Bz ₄ [16]тетраенN ₄	N ₃ ⁻	тврд.	15,6	18,5	26,3	108
Me ₆ [14]анN ₄	H ₂ O	тврд.	16,6	21,6	27,5	107
Me ₆ [14]анN ₄	CN ⁻	тврд.	23,2	20,9	28,7	107
Me ₆ [14]анN ₄	Cl ⁻	H ₂ O	15,6 (31)	20,7 (35)	24,6 (50)	100
Me ₆ [14]анN ₄	NCS ⁻	тврд.	18,7	20,0	24,0; 26,7	107
Me ₆ [14]анN ₄	Br ⁻	H ₂ O	14,7 (45)	20,0 пл	25,1; 28,0	107
Me ₆ [14]анN ₄	OH ⁻	тврд.	16,6	18,9	24,9; 26,6	109
Me ₆ [14]анN ₄	CH ₃ CN	CH ₃ CN	20,3 (64)	22,2 (74)	25,8 (66)	101

комплексов железа(II)⁸¹. Параметр Рака С для случая иона Co(III) принят равным 3800 см⁻¹.

В табл. 9 приведены данные по спектрам поглощения комплексов первой группы, а спектроскопические параметры этих соединений приведены ниже (в табл. 13 и 14). Тетрагональные комплексы кобальта такого типа представляют собой идеальные объекты для изучения влияния различных факторов, в особенности строения макроциклических лигандов, на величины спектроскопических параметров. Бушем и сотр.¹⁰¹ изучена зависимость величины Dq^{xy} от степени неопределенности макроциклического лиганда на примере бис(ацетонитрильных) комплексов с 14-членными лигандами. Из их данных следует, что Dq^{xy} увеличивается с увеличением количества двойных связей в макроцикле, что подтверждает предположение о том, что аминный азот худший донор, чем иминный. Объяснением этому может служить сильное π-электронное взаимодействие

между ионом металла и донорным атомом азота: регибридизация неподеленной пары электронов азота, сопровождающая переход амина в имин, должна существенно влиять на величину Dq^{xy} . Тот факт, что величина этого параметра практически одинакова для сопряженного и несопряженного тетраиминов (ср., например, комплексы с $\text{Me}_4[14]$ тетраен N_4 и $\text{Me}_6[14]$ тетраен N_4 или дииминов ($\text{Me}_2[14]$ 1,3 диен N_4 и $\text{Me}_6[14]$ диен N_4) показывает, что обратная π -связь не является главным источником повышения Dq^{xy} при замене амина на имин. По всей видимости, это повышение вызвано изменениями характера σ -связи металл—азот. Определенный вклад в увеличение Dq^{xy} иминных лигандов по сравнению с аминными вносит также уменьшение размера кольца за счет большого количества двойных связей. Очевидно, усиление связи металл—азот из-за π -электронного взаимодействия и уменьшение размера макрокольца приводят к тому, что расстояние $\text{Co}-\text{N}_{\text{им}}$ короче расстояния $\text{Co}-\text{N}_{\text{ам}}$ (см. гл. II).

Значение Dq^{xy} макроциклических лигандов, независимо от природы аксиальных лигандов, уменьшается в следующем ряду в зависимости от природы донорных атомов азота: $4\text{N}(\alpha\text{-дииминные}) \geq 4\text{N}(\text{изолированные иминные}) > 2\text{N}(\alpha\text{-дииминные}) + 2\text{N}(\text{аминные}) \approx \text{транс-}2\text{N}(\text{иминные, 6-членное кольцо}) + 2\text{N}(\text{аминные}) > \text{транс-}2\text{N}(\text{иминные, 5-членное кольцо}) + 2\text{N}(\text{аминные}) \approx \text{цис-}2\text{N}(\text{иминные, 6-членное кольцо}) + 2\text{N}(\text{аминные}) \approx \text{N}(\text{иминные}) + 3\text{N}(\text{аминные}) > 4\text{N}(\text{аминные})$. По всей видимости, этот порядок донорных атомов характерен для всех переходных металлов. Ранее отмечалось увеличение Dq^{xy} в ряду ан < диен < тетраен для тетрагональных комплексов железа(II), и тот же порядок характерен для комплексов никеля(II) (см. ниже).

Несколько обособленно в этом ряду макроциклических лигандов расположены $\text{Me}_2\text{py}[14]$ диен N_4 и $\text{Me}_2\text{py}[14]$ ан N_4 . Для $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{py}[14])\text{диен} \cdot \text{N}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$ величина Dq^{xy} больше, чем для аналогичного комплекса с $\text{Me}_4[14]$ тетраен N_4 . Этот эффект нельзя объяснить исключительно донорными свойствами атома азота пиридина, поскольку комплексы с $\text{Me}_2\text{py}[14]$ ан N_4 по величине Dq^{xy} в случае кобальта(III) близки к комплексам с $2,3\text{Me}_2[14]$ ан N_4 , а для никеля(II) похожи на комплексы предельных 14-членных лигандов. В этом случае значительное повышение Dq^{xy} в комплексах лиганда $\text{Me}_2\text{py}[14]$ диен N_4 можно объяснить наличием сопряжения между пиридиновым кольцом и α -дииминными группами макроцикла, что, вероятно, значительно увеличивает силу поля этого лиганда.

Исследование влияния размера макроциклического кольца на спектральные свойства комплексов кобальта(III) типа $[\text{Co}(\text{X})\text{ан}\text{N}_4]\text{Cl}_2\text{ClO}_4$, где $\text{X}=13, 14, 15$ и 16 , показало¹¹⁰, что величина Dq^{xy} увеличивается с уменьшением размера макрокольца. Авторами данной работы была рассчитана энергия напряжения, возникающая при координации иона металла к макроциклическому лиганду. Интересно отметить, что величины Dq^{xy} не коррелируют со значением энергии напряжения: Dq^{xy} увеличивается в ряду $[16] < [15] < [14] < [13]$, в то время как порядок уменьшения энергии напряжения имеет вид $[16] > [15] > [14] < [13]$. Из этого следует два важных вывода: а) величина Dq^{xy} в большей степени связана с соотношением между размерами иона металла и полости макроцикла, чем с общей энергией напряжения лиганда, вызванной координацией; и б) наиболее подходящим по размеру для иона Co(III) является 14-членный макроцикл.

Спектры поглощения кобальтовых комплексов с двумя различными аксиальными лигандами^{90, 91, 95, 105, 107, 108, 111} похожи на спектры обсуждавшихся выше соединений.

ТАБЛИЦА 10

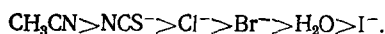
Полосы поглощения и спектральные параметры комплексов кобальта
типа $[\text{CoLRX}]^{n+}$

R	X	Раствори- тель	${}^1E_g \leftarrow {}^1A_g$	${}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$	Параметры (в см^{-1})				Ссылки
					Dq^{xy}	Dt	$Dq^z(X+R)$	$Dq^z(R)$	
L=Me ₄ [14] тетраен N ₄									
CH ₃ ⁻	CH ₃ CN	CH ₃ OH	20,5 (2000)	23,8 (1450)	2760	377	2100	2020	112
CH ₃ ⁻	H ₂ O	H ₂ O	20,6 (2200)	23,8 (1400)	2760	366	2120	2780	103
CH ₃ ⁻	NCS ⁻	H ₂ O	20,6 (1570)	23,8 (1620)	2760	366	2120	2240	103
CH ₃ ⁻	Cl ⁻	(CH ₃) ₂ CO	20,0 (2300)	24,2 (4600)	2800	480	1960	2570	112
CH ₃ ⁻	Br ⁻	(CH ₃) ₂ CO	20,3 (2900)	24,8пл	2860	514	1960	2740	112
CH ₃ ⁻	I ⁻	(CH ₃) ₂ CO	20,0 (4300)	25,0 (8500)	2880	571	1880	2860	112
CH ₂ C ₆ H ₅ ⁻	Cl ⁻	(CH ₃) ₂ CO	19,9 (1700)	24,1 (4500)	2790	480	1950	2550	112
CH ₂ C ₆ H ₅ ⁻	Br ⁻	(CH ₃) ₂ CO	19,6 (1600)	24,4 (4500)	2820	549	1860	2540	112
CH ₂ C ₆ H ₅ ⁻	I ⁻	(CH ₃) ₂ CO	20,2 (2400)	23,8 (6000)	2760	411	2040	3180	112
CH ₂ C ₆ H ₅ ⁻	CH ₂ CN	CH ₃ OH	19,3 (2600)	23,7 (6000)	2750	503	1870	1560	112
L=Me ₂ py [14] диен N ₄									
CH ₃ ⁻	—	CH ₃ OH	16,1 (525) $\frac{1}{2}$	20,6 (1200)	2440	514	1540	3080	113
CH ₃ ⁻	Br ⁻	CH ₃ OH	20,4 (1050)	21,4пл	2520	114	2350	3400	113
CH ₃ ⁻	H ₂ O	CH ₃ OH	20,6 (980)	21,8пл	2560	137	2330	2940	113
C ₂ H ₅ ⁻	—	CH ₃ OH	15,7	20,5	2430	549	1470	2940	113

Интересный класс координационных соединений представляют собой комплексы с аксиальной σ -связью кобальт — углерод. Эти соединения моделируют витамин B₁₂, их спектры типичны для тетрагональных комплексов кобальта и приведены в табл. 10 вместе с некоторыми рассчитанными параметрами. Большие коэффициенты экстинкции полос поглощения этих соединений объясняются высокой степенью ковалентности связи в них. Параметры $Dq^z(R)$ были рассчитаны из спектров по правилу аддитивности $Dq^z(X+R) = 1/2[Dq^z(X) + Dq^z(R)]$ при условии, что величины Dq^z для CH₃CN, NCS⁻, H₂O, Cl⁻, Br⁻ и I⁻ равны 2180, 2000, 1720, 1460, 1300 и 1000 см^{-1} соответственно.

По сравнению с истинно тетрагональными комплексами (т. е. комплексами с одинаковыми аксиальными лигандами), в этих соединениях добавляется еще один фактор, определяющий значение $Dq^z(R)$. Наряду с влиянием макроциклического лиганда на величине $Dq^z(R)$ сказывается также и природа *транс*-аксиального лиганда. Максимальные значения Dq^z получены для соединений, в которых второй аксиальный лиганд отсутствует. При наличии любого *транс*-аксиального лиганда значение $Dq^z(R)$ меньше максимальной величины. Поэтому величину этого параметра можно использовать для характеристики *транс*-влияния лигандов в макроциклических комплексах.

В соединениях одного и того же макроциклического лиганда ряд *транс*-влияния аксиальных лигандов по отношению к алкильной группе следующий (например, для комплексов Me₄[14]тетраен N₄):



Некоторые комплексы не показывают расщепления низкоэнергетической полосы, поэтому их можно рассматривать как псевдооктаэдрические. Величины β в этих соединениях равны 0,31—0,39, что подтверждает высокую ковалентность связи в этих комплексах.

V. СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II)

Среди комплексов никеля с макроциклическими лигандами обнаружены как высокоспиновые, так и низкоспиновые соединения. Все низкоспиновые комплексы имеют квадратно-плоскостную структуру. Координационное число в высокоспиновых комплексах равно 5 или 6. Пятикоординированные соединения с точки зрения симметрии хромофора можно отнести к квадратно-пирамидальным (C_{4v}) или тригонально-бипирамидальным (D_{3h}) комплексам, а комплексы с к. ч. = 6 являются псевдооктаэдрическими (O_h) или тетрагонально-бипирамидальными (D_{4h}).

1. Низкоспиновые комплексы

В комплексах никеля(II) (конфигурация d^8) в зависимости от относительной силы поля аксиальных и экваториальных лигандов основным состоянием может быть как $^3B_{1g}$ (тетрагональные высокоспиновые комплексы), так и $^1A_{1g}$ (квадратно-плоскостные низкоспиновые комплексы). Для классических случаев фталоцианина и порфирина¹¹⁴ аксиальные лиганды не в состоянии конкурировать с сильным полем, создаваемым макроциклом, и триплетное основное состояние для иона Ni(II) не реализуется. Синтетические макроциклические лиганды имеют величину Dq^{xy} меньше, чем у порфиринов, но достаточно большую, чтобы образовывать в основном низкоспиновые комплексы.

В комплексах никеля такого типа в принципе возможны три спин-разрешенных перехода⁸⁰. Все обнаруженные низкоспиновые комплексы никеля имеют полосу поглощения в области 18 500—24 000 $см^{-1}$ с интенсивностью 20—500 л/см·моль, которую большинство авторов относят к переходу $^1A_{2g} \leftarrow ^1A_{1g} (b_{1g} \leftarrow b_{2g})$ ^{92, 93, 97, 115-118}. В ряде случаев обнаружена также и полоса второго $d-d$ -перехода в области 25 000—28 000 $см^{-1}$ ¹¹⁵⁻¹¹⁸. Следует, однако, отметить, что, если отнесение первой полосы правильно, то ее энергия должна отвечать величине 10 Dq^{xy} . Между тем было найдено, что положение этой полосы сильно зависит от многих факторов — некоординированного аниона, конформации лиганда, растворителя, условий снятия спектров и т. п.

2. Высокоспиновые комплексы

Как уже отмечалось, обнаружены квадратно-пирамидальные и тригонально-бипирамидальные высокоспиновые комплексы никеля(II) с к. ч. = 5. Спектры поглощения соединений первого типа характеризуются наличием четырех (редко пяти) полос поглощения низкой интенсивности^{119, 124, 125}, вызванных переходами между расщепленными «октаэдрическими» уровнями в поле симметрии C_{4v} ⁸⁰. Магнитные моменты этих комплексов лежат в пределах 2,80—3,20 μ_B .

Тригонально-бипирамидальные комплексы никеля получены только с алкилированными макроциклическими лигандами N-($CH_2C_6H_5$)₄[12]·анN₄¹²⁶ и N-Me₄[14]анN₄^{120, 127}. Спектры этих комплексов имеют по крайней мере пять полос $d-d$ -переходов в области 6000—25 000 $см^{-1}$, но отнесения этих полос поглощения не проводилось.

Комплексы никеля(II) с к. ч. = 6 можно, как и в случае комплексов кобальта(III), разделить на две большие группы: псевдооктаэдрические и тетрагональные. Диаграммы термов для этих типов комплексов приведены на рис. 3б. В одноэлектронном приближении энергии переходов в поле октаэдрической симметрии равны:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= E(^3T_{2g} \leftarrow ^3A_{2g}) = 10 Dq, \\ \nu_2 &= E(^3T_{1g} \leftarrow ^3A_{2g}) = 18 Dq, \\ \nu_3 &= E(^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3A_{2g}) = 12 Dq + 15 B. \end{aligned}$$

Получено и охарактеризовано большое количество псевдооктаэдрических комплексов никеля(II) с макроциклическими лигандами^{121–126, 156–164}. В спектрах этих соединений обнаружено наличие двух или трех полос $d-d$ -переходов в области 10 000–12 000 (ν_1), 17 000–19 000 (ν_2) и 27 000–29 000 см^{-1} (ν_3) с низкими коэффициентами экстинкции (10–40 л/см·моль). Величины Dq для этого типа соединений лежат в пределах 1000–1200 см^{-1} и не зависят от макроциклического лиганда; они типичны для аминных комплексов никеля(II). Это же относится и к параметрам β .

Среди комплексов одного и того же макроциклического лиганда с различными бидентатными лигандами самая высокая величина Dq и самое низкое значение $\mu_{\text{эф}}$ наблюдается у оксалатных комплексов¹²¹, которые представляют собой биядерные соединения. Их магнитный момент понижается благодаря обменно-взаимодействию Ni—Ni через мостиковую $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -группу.

Выделен также ряд шестикоординированных комплексов, содержащих *цис*- и *транс*-монодентатные лиганды^{122, 123, 157, 161–163}. Следует отметить, что макроциклические лиганды, содержащие в качестве донорных атомов атомы азота и серы, по-видимому, имеют низкую величину Dq^{xy} , так как их комплексы с *транс*-расположенными лигандами Br^- и I^- не показывают расщепления низкоэнергетической полосы^{161, 162}.

При тетрагональном искажении комплексов происходит расщепление вырожденных термов (рис. 3б), что дает возможность рассчитать параметры тетрагонального поля по следующим формулам:

$$\begin{aligned} Dq^{xy} &= 1/10 E(^3B_{2g} \leftarrow ^3B_{1g}), \\ Dt &= {}^{4/35} [E(^3B_{2g} \leftarrow ^3B_{1g}) - E(^3E_g^a \leftarrow ^3B_{1g})], \\ Dq^z &= {}^{1/10} [2E(^3E_g^a \leftarrow ^3B_{1g}) - E(^3B_{2g} \leftarrow ^3B_{1g})]. \end{aligned}$$

Полосы поглощения тетрагональных комплексов этого типа приведены в табл. 11 (параметры, полученные из этих спектров, собраны в табл. 15). Ряд тетрагональных комплексов, не приведенных в табл. 11, получен и для других макроциклических лигандов^{119, 122, 123, 127–130, 161, 165, 166}.

Как и в случае комплексов кобальта(III), лиганд $\text{Me}_2\text{py}[14]\text{диенN}_4$ дает самое высокое значение Dq^{xy} (1866 см^{-1})¹⁶⁷ из всех исследованных лигандов.

Величина Dq^{xy} зависит от размера макроцикла: $[14]\text{анN}_4$ (1460 см^{-1}) $>$ $[15]\text{анN}_4$ (1240 см^{-1}) $>$ $[16]\text{анN}_4$ (1100 см^{-1}) (взяты средние величины Dq^{xy} , см. табл. 15). По данным работы¹⁶⁷, значение величины Dq^{xy} при «идеальном» расстоянии Ni—N равно 1213 см^{-1} . Самое близкое к этому значение Dq^{xy} имеет лиганд $[15]\text{анN}_4$ (см. табл. 15). Это подтверждает высказанное ранее предположение¹¹, что оптимальным для высокоспинового иона Ni(II) будет 15-членный макроцикл.

Как уже отмечалось, введение иминных донорных групп вместо аминных также приводит к увеличению Dq^{xy} . Предложены¹⁶⁷ инкременты для

ТАБЛИЦА 11

Полосы поглощения некоторых тетрагональных комплексов никеля(II)
типа $[\text{NiLX}_2]$ (в твердом состоянии)

L	X	${}^3E_g^a \leftarrow {}^3B_{1g}$	${}^3B_{2g} \leftarrow {}^3B_{1g}$	${}^3A_{2g}^a, {}^3E_g^b \leftarrow {}^3B_{1g}$	${}^3A_{2g}^b, {}^3E_g^g \leftarrow {}^3B_{1g}$	Ссылки
Me_2Ph_2 [14] диен N_4	NO_3^-	9,4	15,6	20,1	—	125
Me_2Ph_2 [14] диен N_4	Cl^-	9,3	15,4	19,8	—	125
Me_2Ph_2 [14] диен N_4	CH_3COO^-	10,1	15,1	19,9	—	125
Me_2Ph_2 [14] диен N_4	NCS^-	10,5	14,7	19,8	—	125
Me_6 [14] ан N_4	CH_3COO^-	9,8	14,3	18,4	27,4	158
Me_6 [14] ан N_4	Br^-	7,4	15,0	12,9; 19,0	26,2; 28,3	167
Me_6 [14] ан N_4	Cl^-	8,4	14,7	15,1; 19,0	26,7; 28,7	167
Me_6 [14] ан N_4	N_3^-	9,4	14,1	15,6; 19,5	29,8	167
Me_6 [14] ан N_4	NCS^-	11,0	14,0	17,3; 20,0	29,8; 30,5	167
Bz_4 [16] тетраен N_4	N_3^-	10,0	14,7	17,0; 20,0	—	167
Bz_4 [16] тетраен N_4	NCS^-	10,9	14,7	17,4; 20,0	—	167
[14] ан N_4	Br^-	7,9	14,9	13,7; 19,3	27,1; 29,3	167
[14] ан N_4	Cl^-	8,6	14,8	15,2; 19,4	27,3; 29,2	167
[14] ан N_4	N_3^-	10,1	14,5	16,3; 19,8	—	167
[14] ан N_4	NCS^-	11,1	14,2	17,8; 20,2	—	167
2,3 Me_2 [14] ан N_4	Br^-	7,8	14,9	13,7; 19,3	27,0; 29,2	167
2,3 Me_2 [14] ан N_4	Cl^-	8,4	14,7	14,9; 19,2	27,1; 29,0	167
2,3 Me_2 [14] ан N_4	N_3^-	10,1	14,3	16,6; 19,6	—	167
2,3 Me_2 [14] ан N_4	NCS^-	11,2	14,1	18,0; 20,2	—	167
[15] ан N_4	Br^-	8,1	12,8	13,9; 17,5	25,5; 27,1	167
[15] ан N_4	Cl^-	8,7	12,4	14,4; 17,6	26,1; 27,3	167
[15] ан N_4	N_3^-	9,7	12,3	15,5; 17,8	27,5	167
[15] ан N_4	NCS^-	10,3	12,0	15,8; 18,4	28,5	167
[16] ан N_4	Br^-	7,3	11,3	13,1; 15,6	25,6	167
[16] ан N_4	Cl^-	7,8	11,2	13,5; 15,8	25,6	167
[16] ан N_4	N_3^-	9,0	10,9	14,7; 16,5	26,8	167
[16] ан N_4	NCS^-	9,6	10,7	15,4; 16,8	27,1	167
Bz_4 [16] ан N_4	NCS^-	10,1	11,3	15,8; 17,4	28,0	167
Bz_4 [16] ан N_4	Br^-	9,4	11,4	16,4	—	168
Bz_4 [16] ан N_4	Cl^-	9,6	11,3	15,8	—	168

Примечание: обозначение термов см. рис. 36.

расчета величин Dq^{xy} , исходя из какой-то определенной величины этого параметра (в данном случае из $Dq^{xy}([15]\text{ан}\text{N}_4)$, как наиболее подходящего для высокоспинового иона никеля(II)). Эти инкременты равны $+210 \text{ см}^{-1}$ при замене 15-членного на 14-членное кольцо, -130 см^{-1} при переходе от 15-членного к 16-членному кольцу; замена аминной группы на иминную вызывает увеличение Dq^{xy} на 75 см^{-1} для первой и второй аминных групп, замена третьего и четвертого аминного азота на иминный увеличивает Dq^{xy} на 155 см^{-1} . Последнее вызвано более резким уменьшением размера макроцикла при введении третьей и четвертой иминных групп по сравнению с введением первой и(или) второй.

Влияние аксиальных лигандов на значение величин параметров Dq^{xy} рассмотрено ниже (см. гл. VII).

VI. СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ ДРУГИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Из комплексов других переходных металлов наиболее полно исследованы комплексы меди(II). К сожалению, спектры этих соединений характеризуются небольшим количеством широких полос поглощения, что значительно уменьшает возможность получить информацию о них.

ТАБЛИЦА 12

Полосы поглощения и магнитные моменты тетрагональных комплексов переходных металлов

Соединение	$\mu_{\text{эф.}}$ μ_B	Растворитель	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Ссылки
$[V(Me_6[14] \text{ ан } N_4)Cl_2]$	3,71	тверд.	12,5	17,0пл	22,0	24,5	182
$[V(Me_6[14] \text{ ан } N_4)Br_2]$	3,86	тверд.	10,3	16,0	21,0	23,8	182
$[V(Me_6[14] \text{ ан } N_4)I_2]$	3,74	твсрд.	8,5	15,5пл	20,0	24,4	182
$[V(5,12Me_2[14] \text{ ан } N_4)Cl_2]$	3,73	тверд.	12,9	—	19,2пл	23,8пл	182
$[Cr([14] \text{ ан } N_4)Cl_2]Cl$	—	H_2O	17,5 (20)	24,6 (35)	—	27,4 (41)	183
$[Cr([14] \text{ ан } N_4)(H_2O)_2](ClO_4)_3$	—	H_2O	19,6 (24)	24,7 (39)	25,6 (38)	28,6 (38)	183
$[Cr(Me_6[14] \text{ ан } N_4)Cl_2]$	4,80	тверд.	14,7пл	19,4	—	—	184
$[Cr(Me_6[14] \text{ ан } N_4)Br_2]$	4,82	тверд.	15,0пл	20,4	—	—	184
$[Cr(5,12Me_2[14] \text{ ан } N_4)Cl_2]$	4,87	тверд.	14,3	19,7	—	—	184
$[Cr(5,12Me_2[14] \text{ ан } N_4)Br_2]$	4,90	тверд.	15,4	19,6	—	—	184
$[Mn(Me_6[14] \text{ ан } N_4)Cl_2]PF_6$	4,90	CH_3CN	10,9 (9)	24,1пл	26,5пл	—	135, 185
$[Mn(Me_6[14] \text{ ан } N_4)Br_2]PF_6$	4,90	CH_3CN	11,7 (17)	23,2пл	27,0пл	—	135, 185

Примечания: для d^3 -конфигурации (V^{2+} и Cr^{3+}) отнесение следующее: ν_1 — переход ${}^4E_g \leftarrow {}^4B_{1g}$; ν_2 — переход ${}^4B_{2g} \leftarrow {}^4B_{1g}$; ν_3 и ν_4 — переходы на компоненты расщепленного ${}^4T_{1g}$ — терма (A_{2g} и 4E_g); для d^4 -конфигурации (Cr^{2+} и Mn^{3+}) отнесение таково: ν_1 — переход ${}^3A_{1g} \leftarrow {}^3B_{1g}$; ν_2 — переход ${}^3B_{2g} \leftarrow {}^3B_{1g}$; ν_3 — переход ${}^3E_g \leftarrow {}^3B_{1g}$.

Спектры поглощения большинства исследованных соединений содержат одну широкую полосу в области $16\,000\text{--}20\,000\text{ см}^{-1}$ с коэффициентом экстинкции $50\text{--}200\text{ л/см}\cdot\text{моль}$ ^{92, 93, 97, 125, 130–133, 169–176}. Прямой корреляции между силой поля макроциклического лиганда и положением этой полосы, по-видимому, не существует, хотя в¹⁷⁷ обнаружена интересная зависимость между положением этой полосы поглощения и теплотой образования аминных комплексов меди.

В ряде случаев в спектрах наблюдалось две^{120, 134, 135, 178} или даже три¹⁴⁰ полосы поглощения, но имеющих данных слишком мало, чтобы сделать корректное отнесение этих полос.

Для некоторых пятикоординированных соединений меди предложена квадратно-пирамидальная^{171, 179–181} или тригонально-бипирамидальная¹⁵⁵ структуры, причем последняя подтверждена рентгеноструктурным анализом⁶⁹, но отнесение полос поглощения в этих работах не проводилось.

Данные по спектрам поглощения соединений других переходных металлов приведены в табл. 12. Следует отметить, что энергии переходов ${}^4B_{2g} \leftarrow {}^4B_{1g}$ (для конфигурации d^3) и ${}^5B_{2g} \leftarrow {}^5B_{1g}$ (для конфигурации d^4) соответствуют величинам $10Dq^{xy}$, что дает возможность проследить изменение этого параметра вдоль ряда переходных металлов. Для соединений типа $[M(Me_6[14] \text{ ан } N_4)Cl_2]^{n+}$ величины Dq^{xy} следующие: 1700 см^{-1} (V^{2+}), 1460 см^{-1} (Cr^{3+}), 1940 см^{-1} (Cr^{2+}), $\sim 2410\text{ см}^{-1}$ (Mn^{3+}), 2220 см^{-1} (Fe^{2+}), 2450 см^{-1} (Co^{3+}) и 1470 см^{-1} (Ni^{2+}). Из этого ряда следует, что для трехзарядных катионов величина Dq^{xy} больше, чем для двухзарядных, и в пределах ошибки эксперимента постоянна ($\sim 2450\text{ см}^{-1}$), в то время как для M^{2+} она сильно увеличивается в ряду $Ni < V < Cr < Fe$.

Интересно отметить, что в макроциклических комплексах родия(III) в отличие от комплексов кобальта(III) не наблюдается расщепления октаэдрических полос даже для тех соединений, в которых доказано транс-расположение аксиальных лигандов^{130, 186–188}.

Кроме тетрагональных, получены также тригонально-бипирамидальные комплексы ванадия(II)¹⁸² и псевдооктаэдрические комплексы хрома(III)¹⁸³ и рутения(III)¹⁸⁹.

VII. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ В МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

При рассмотрении тетрагональных комплексов железа(II), кобальта(III) и никеля(II) показано, что величина Dq^{xy} для макроциклических лигандов изменяется в зависимости от природы аксиальных лигандов, и наоборот, величина Dq^z для определенного аксиального лиганда сильно зависит от природы координированного макроцикла. Подобные факты обнаружены и для природных макроциклических комплексов¹⁹⁰. Это явление отражает взаимное влияние лигандов и, поскольку аксиальный лиганд находится в *цис*-положении к макроциклическому, представляет собой проявление *цис*-влияния в комплексах такого типа.

Как показано для комплексов кобальта(III)⁸³ и никеля(II)¹⁶⁷, зависимость величин Dq^{xy} и Dq^z от природы лигандов и их взаимного влияния можно передать простыми линейными уравнениями

$$Dq^{xy} = \text{const} + \delta_L - \delta_Z \text{ (для } Dq^{xy} \text{ в комплексах кобальта);} \quad (1)$$

$$Dq^z = \text{const} + \sigma_Z - \sigma_L \text{ (для } Dq^z \text{ в комплексах кобальта);} \quad (2)$$

$$Dq^{xy} = \text{const} + \Delta_L - \Delta_Z \text{ (для } Dq^{xy} \text{ в комплексах никеля)*,} \quad (3)$$

где δ_L , σ_Z и Δ_L — инкременты, учитывающие природу лиганда, значение Dq которого определяется уравнением, а δ_Z , σ_L и Δ_Z — инкременты, учитывающие природу лиганда, расположенного в *цис*-положении к лиганду, параметр которого рассчитывается по уравнению.

Спектральные параметры макроциклических комплексов, рассчитанные по данным табл. 9 и 11, а также инкременты в уравнениях (1), (2) и (3) приведены в табл. 13, 14 и 15. Значения постоянных в этих уравнениях выбраны на основании наиболее надежных данных и представляют собой: $Dq^{xy} = 2450 \text{ см}^{-1}$ для $[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{анN}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ в уравнении (1); $Dq^z = 1500 \text{ см}^{-1}$ для $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{py}[14]\text{анN}_4)\text{Cl}_2]^+$ в уравнении (2) и $Dq^{xy} = 1399 \text{ см}^{-1}$ для $[\text{Ni}(\text{Me}_6[14]\text{анN}_4)(\text{NCS})_2]$ в уравнении (3). Графические зависимости $Dq_{\text{эксп}}$ от $Dq_{\text{расч}}$ приведены на рис. 4. Все прямые имеют тангенс угла наклона, равный 1, и коэффициенты корреляции 0,975; 0,994 и 0,997 для уравнений (1), (2) и (3) соответственно.

Величины инкрементов σ_L и Δ_L определяются строением макроциклических лигандов и донорными свойствами их атомов азота, природа которых уже обсуждалась при рассмотрении тетрагональных комплексов

ТАБЛИЦА 13

Значения параметров Dq^{xy} и инкрементов в уравнении (1) для комплексов кобальта (III) типа $[\text{CoLX}_2]^{n+}$ (в см^{-1})

L	X								δ_L
	CH_3CN	H_2O	CN^-	Cl^-	NCS^-	Br^-	N_3^-	Oit^-	
$\text{Me}_6[14]$ диен N_4	2780	2800пл	—	2620пл	—	2680пл	—	—	270
$\text{Me}_4[14]$ тетраен N_4	2930	2780	—	2710	—	2600	—	—	240
$\text{Me}_2[14]$ 1,3 диен N_4	2790	2740пл	—	2730	2570	2510	—	—	210
$[14]$ ан N_4	—	2710	—	2650	2600	2510	—	2490пл	180
2,3 $\text{Me}_2[14]$ ан N_4	2710	—	—	2580	—	—	—	—	120
$\text{Me}_2\text{py}[14]$ ан N_4	—	2590	2530	2500	2480	2460	—	2390	70
$\text{Bz}_4[16]$ тетраен N_4	—	—	—	2460	2350	2380	2230	—	0
$\text{Me}_6[14]$ ан N_4	2600	2540	2470	2450	2380	2380пл	—	2270	0
δ_Z	—80	0	80	90	140	170	250	270	—

Примечание: пл — рассчитано по плечу.

* Это уравнение в работе¹⁶⁷ не приводится, но вытекает из полученных результатов.

кобальта (III) и никеля (II). Величины σ_z отражают спектральные свойства аксиальных лигандов и увеличиваются симбатно спектрохимическому ряду для этих лигандов $\text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{OH}^- < \text{N}_3^- < \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CN} < \text{CN}^-$ в случае иона кобальта (III). *цис*-Влияние аксиальных лигандов выражается параметрами δ_z и Δ_z и для случая кобальта лиганды по величине параметра δ_z можно расположить в следующий ряд: $\text{CH}_3\text{CN} < \text{H}_2\text{O} < \text{CN}^- \leq \text{Cl}^- < \text{NCS}^- < \text{Br}^- < \text{N}_3^- < \text{OH}^-$.

Влияние аксиальных лигандов на величину Dq^{xy} можно объяснить следующим образом. Часть электронной плотности орбитали d_{z^2} , связанной главным образом с аксиальными лигандами, расположена в экваториальной плоскости XY, и взаимное влияние лигандов может передаваться посредством этой орбитали, поскольку наибольшее перекрывание атомных орбиталей металла с орбиталями донорных атомов азота происходит в плоскости XY. Влияние макроциклического лиганда на величину Dq^z , выражаемое в параметре σ_L , кроме указанной выше причины, может объясняться стерическими взаимодействиями между алкильными или бензильными заместителями в макрокольце и аксиальными лигандами. Это взаимодействие обнаружено в спектрах ПМР ряда макроциклических комплексов¹⁹¹ и также охарактеризовано как *цис*-влияние.

Имеющихся данных пока недостаточно, чтобы построить зависимость, подобную уравнению (2), для Dq^z никелевых комплексов. Правда, на

ТАБЛИЦА 14

Значения параметров Dq^z и инкрементов в уравнении (2) для комплексов кобальта (III) типа $[\text{CoLX}_2]^{n+}$ (в см^{-1})

X	L						σ_z
	Me_2py [14] ан N_4	Me_4 [14] ан N_4	$2,3\text{Me}_2$ [14] ан N_4	Me_4 [14] тетраен N_4	Me_6 [14] диен N_4	Me_2 [14], 1,3 диен N_4	
CN^-	3230	2930	—	—	2910*	—	1680
CH_3CN	—	2220	2270	1990	2100	2090	780
NCS^-	2140	2120	—	—	1990*	2030	550
N_3^-	2060*	—	—	—	1840*	—	520
OH^-	1770	1750	—	—	—	—	300
H_2O	1630	1540	—	1460	1500пл	1580*	130
Cl^-	1590	1430	1380	1350	1340пл	1270	0
Br^-	1340	1320	1270	1180	1120*	1160	-130
σ_L	0	50	100	160	160	220	—

Примечания: пл — рассчитано по плечу; * — рассчитано по значению Dq^{xy} из уравнения (1).

ТАБЛИЦА 15

Значения параметров Dq^{xy} и инкрементов в уравнении (3) для комплексов никеля типа: $[\text{NiLX}_2]$ (в см^{-1})

L	X					Δ_L
	Br^-	Cl^-	CH_3COO^-	N_3^-	NCS^-	
Me_2Ph_2 [14] диен N_4	—	1540	1510	—	1470	74
Bz_4 [16] тетраен N_4	—	—	—	1473	1465	63
[14] ан N_4	1487	1480	—	1445	1418	24
$2,3\text{Me}_2$ [14] ан N_4	1487	1471	—	1426	1414	16
Me_6 [14] ан N_4	1492	1469	1430	1413	1399	0
[15] ан N_4	1283	1242	—	1227	1202	-205
Bz_4 [16] ан N_4	1140	1130	—	—	1115	-325
[16] ан N_4	1128	1116	—	1087	1074	-342
Δ_z	-66	-59	-36	-17	0	—

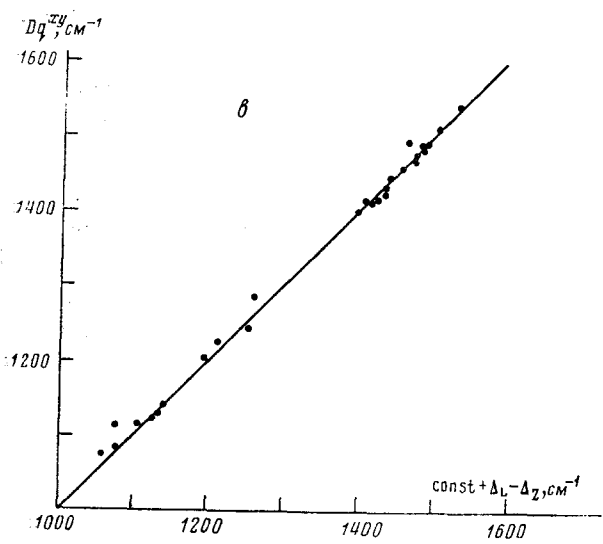
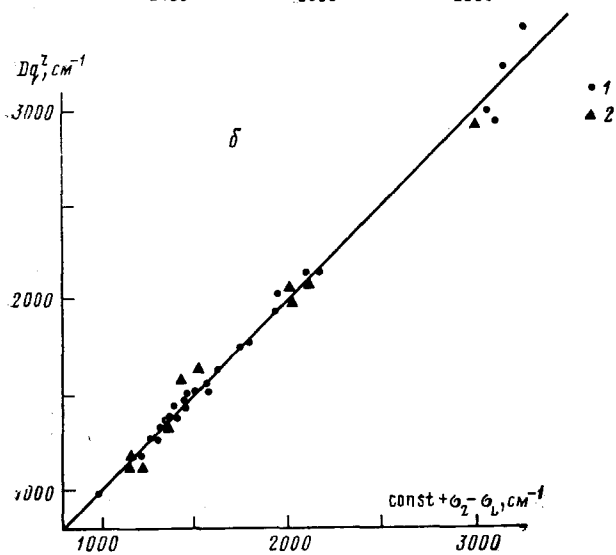
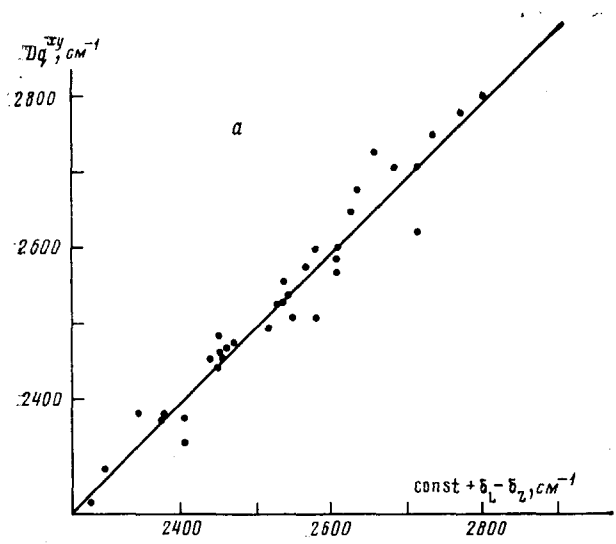


Рис. 4. Корреляция $Dq_{\text{расч}}$ и $Dq_{\text{эксп}}$: а—для величин Dq^{xy} в комплексах кобальта(III); б — для величин Dq^z в комплексах кобальта(III) (1 — экспериментальные точки, 2 — точки, полученные при помощи $Dq^{xy}_{\text{расч}}$); в — для величин Dq^{xy} в комплексах никеля(II)

ограниченном числе лигандов (Cl^- , Br^- , N_3^- , NCS^-) показано ¹⁶⁷, что определенная зависимость между параметрами Dq^{xy} и Dq^z существует, причем восприимчивость аксиальных лигандов к изменениям Dq^{xy} увеличивается в ряду $\text{Br}^- (-0,54) = \text{Cl}^- (-0,54) < \text{N}_3^- (-0,39) < \text{NCS}^- (-0,33)$ (в скобках приведены тангенсы угла наклона прямых, отражающих зависимость Dq^z от Dq^{xy}).

Из сказанного выше следует, что величины Dq^{xy} и Dq^z не являются постоянными и изменяются в зависимости от свойств *цис*-расположенных лигандов. В случае наличия в макроциклическом комплексе различных аксиальных лигандов картина усложняется еще больше, поскольку при расчетах величин параметров Dq^{xy} и Dq^z необходимо учитывать взаимное влияние *транс*-лигандов так же, как и влияние двух различных аксиальных лигандов на макроциклический.

Из табл. 12 следует, что положение полосы поглощения, связанной с величиной Dq^{xy} , зависит от природы аксиальных лигандов в случае комплексов ванадия(II), хрома(II) и (III), марганца(III). По всей видимости, это явление носит общий для всех переходных металлов характер.

Как показано в настоящем обзоре, макроциклические лиганды представляют собой интересный класс соединений, образующих комплексы с ионами металлов. Широкое разнообразие структур этих комплексов определяется как строением макроциклических лигандов и свойствами их донорных атомов, так и особенностями электронной структуры ионов металлов.

По-видимому, как и в случае комплексов щелочных и щелочноземельных металлов с макроциклическими полиэфирами ⁸, относительные размеры полости макроциклического лиганда и иона переходного металла играют важную роль в определении различных свойств (кинетических, термодинамических, спектроскопических, электрохимических и т. п.) образуемых ими комплексов. Если размер макроцикла недостаточен, чтобы лиганд координировался к металлу в плоскостной конформации, то образуются комплексы различной структуры с изогнутым макроциклическим лигандом. Подобного типа комплексы образуются и в том случае, когда при достаточном размере полости макроцикл содержит в своем кольце объемные заместители (особенно при атомах азота), или тогда, когда в координации принимает участие дополнительный бидентатный лиганд.

Комплексы с макроциклическими лигандами, занимающими экваториальную плоскость в координационной сфере металла, представляют собой соединения с сильным тетрагональным искажением, что дает уникальную возможность для исследования влияния различных факторов на спектроскопические параметры комплексов. Показано, что величины получаемых параметров отражают взаимное влияние лигандов в этих комплексах.

Со спектроскопической точки зрения макроциклические соединения, как правило, являются одними из наиболее сильных лигандов, для которых определены величины Dq и уступают по силе поля только лигандам типа цианид-ионов или нитрогрупп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Д. Березин, Координационные соединения порфиринов и фталоцианина, «Наука», М., 1978.
2. Р. В. Вудворд, Успехи химии, 43, 727 (1974).
3. П. Хембрайт, Там же, 46, 1207 (1977).
4. Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, «Наука и техника», Минск, 1968.
5. Д. Буш, Успехи химии, 38, 822 (1969).
6. М. W. Witman, J. H. Weber, Inorg. Chim. Acta, 23, 263 (1977).

7. D. H. Busch, in *Coordination Chemistry*, v. 2, ed. A. Martell. ACS Monograph 174, Washington, 1978, p. 260.
8. J. J. Christensen, D. J. Eatough, R. M. Izatt, *Chem. Rev.*, **74**, 351 (1974).
9. V. L. Goedken, P. H. Merrel, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3397 (1972).
10. J. C. Dabrowiak, P. H. Merrel, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **11**, 1799 (1972).
11. L. Y. Martin, L. J. DeHayes, L. J. Zompa, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4046 (1974).
12. M. F. Richardson, R. E. Sievers, Там же, **94**, 4134 (1972).
13. M. D. Glick, D. P. Gavel, L. L. Diaddario, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.*, **15**, 1190 (1976).
14. T. E. Jones, L. L. Zimmer, L. L. Diaddario, D. B. Rorabacher, L. A. Ochrymovicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7163 (1975).
15. E. N. Maslen, L. M. Engelhardt, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 1799.
16. Y. Itaka, M. Shina, E. Kimura, *Inorg. Chem.*, **13**, 3886 (1974).
17. J. M. Waters, K. R. Whittle, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 155 (1972).
18. J. Kraewski, Z. Urbanczyk-Lipkowska, P. Glzinski, *Bull. Acad. Sci. Pol., Ser. Sci. Chim.*, **25**, 853 (1977).
19. J. Kraewski, Z. Urbanczyk-Lipkowska, P. Gluzinski, Там же, **25**, 939 (1977).
20. N. F. Curtis, D. A. Swann, T. N. Waters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 1963.
21. R. Dewar, E. Fleischer, *Nature*, **222**, 372 (1969).
22. A. I. Gusiev, J. W. Kraewski, Z. Urbanczyk, *Bull. Acad. Sci. Pol., Ser. Sci. Chim.*, **22**, 385 (1974).
23. J. Kraewski, Z. Urbanczyk-Lipkowska, P. Glzinski, Там же, **22**, 955 (1974).
24. J. Kraewski, Z. Urbanczyk-Lipkowska, P. Gluzinski, *Roczniki Chemii*, **51**, 2385 (1977).
25. B. T. Kilbourn, R. R. Ryan, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc., A*, **1969**, 2407.
26. M. F. Bayley, I. E. Maxwell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 938.
27. F. Hanic, D. Mikloes, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **2**, 107 (1972).
28. D. A. Swann, T. N. Waters, N. F. Curtis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1115.
29. P. B. Donaldson, P. A. Tasker, N. W. Alcock, Там же, **1976**, 2262.
30. P. B. Donaldson, P. Haria, P. A. Tasker, Там же, **1976**, 2382.
31. I. E. Maxwell, M. F. Bayley, Там же, **1972**, 935.
32. M. C. Weiss, G. Gordon, V. L. Goedken, *Inorg. Chem.*, **16**, 305 (1977).
33. F. Hanic, M. Handlovič, O. Lindgren, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **37**, 2119 (1972).
34. V. L. Goedken, S. M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5773 (1973).
35. P. D. Davis, L. K. White, R. L. Beleford, *Inorg. Chem.*, **14**, 1753 (1975).
36. S. W. Hawkinson, E. B. Fleischer, Там же, **8**, 2402 (1969).
37. M. Seno, S. Tuchiya, S. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3014 (1977).
38. E. B. Fleischer, Там же, **85**, 1353 (1963).
39. F. Cariati, G. Mattongo, F. Morazzoni, A. Sgamellotti, *Proc. XIII Int. Conf. on Coordination Chemistry*, Sao Paulo, Brazil, 1977, p. 143.
40. G. A. Gunningham, R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7183 (1973).
41. B. Bosnich, R. Mason, P. J. Pauling, G. B. Robertson, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1965**, 97.
42. N. F. Curtis, D. A. Swann, T. N. Waters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 1408.
43. P. O. Whimp, M. F. Bayley, N. F. Curtis, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 1956.
44. M. J. D'Aniello, M. F. Mocella, F. Wagner, E. K. Barefield, T. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 192 (1975).
45. R. A. Lalancette, D. J. Maechia, W. F. Furrey, *Inorg. Chem.*, **15**, 584 (1976).
46. D. L. Johnston, W. Dew Horrocks, Jr., Там же, **10**, 687 (1971).
47. F. Wagner, M. T. Mocella, M. J. D'Aniello, A. H. J. Wang, E. K. Barefield, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2625 (1974).
48. J. F. Myers, H. L. Kennard, *Chem. Commun.*, **1972**, 77.
49. S. M. Peng, J. A. Ibers, M. Millar, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8037 (1976).
50. J. H. Loehlin, E. B. Fleischer, *Acta Crystallogr.*, **B32**, 3063 (1976).
51. T. F. Lai, C. K. Poon, *Inorg. Chem.*, **15**, 1562 (1976).
52. R. G. Geue, M. R. Snow, J. Springborg, A. J. Hertl, A. M. Sargeson, D. Taylor, *Chem. Commun.*, **1976**, 285.
53. J. E. Endicott, D. Halko, Th. S. Roche, M. D. Glick, W. Butler, *Proc. XVI Int. Conf. on Coordination Chemistry*, Dublin, 1974, p. 3, 43.
54. R. J. Restivo, J. Horney, G. Ferguson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 514.
55. M. D. Glick, J. M. Kuczaj, J. F. Endicott, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5097 (1973).
56. P. R. Ireland, W. T. Robinson, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 663.
57. G. W. Roberts, S. C. Cummings, J. A. Cunningham, *Inorg. Chem.*, **15**, 2503 (1976).
58. M. D. Glick, W. G. Schmonsees, J. F. Endicott, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5661 (1974).
59. M. C. Weiss, B. Bursten, S. M. Peng, V. L. Goedken, Там же, **98**, 8021 (1976).
60. J. F. Endicott, J. Lillie, J. M. Kuczaj, B. S. Ramaswamy, W. C. Schmonsees, M. G. Simic, M. D. Glick, D. P. Rillema, Там же, **99**, 429 (1977).

61. V. L. Goedken, S. M. Peng, Chem. Commun., 1974, 914.
62. V. L. Goedken, J. P. Pluth, S. M. Peng, B. Bursten, J. Am. Chem. Soc., 98, 8014 (1976).
63. V. L. Goedken, J. Molin-Case, Y. Whang, Chem. Commun., 1973, 337.
64. V. L. Goedken, и др. J. Am. Chem. Soc., 96, 7693 (1974).
65. R. G. Little, J. A. Ibers, J. E. Baldwin, Там же, 97, 7049 (1975).
66. V. L. Goedken, J. Molin-Case, G. G. Christoph, Inorg. Chem., 12, 2894 (1973).
67. V. L. Goedken, S. M. Peng, Y. Park, J. Am. Chem. Soc., 96, 284 (1974).
68. R. Jungst, G. Stucky, Inorg. Chem., 13, 2404 (1974).
69. R. A. Bauer, W. R. Robinson, D. W. Margerum, Chem. Commun., 1973, 289.
70. D. Wester, R. C. Edwards, D. H. Busch, Inorg. Chem., 16, 1055 (1977).
71. D. P. Riley, P. H. Merrel, J. A. Stone, D. H. Busch, Там же, 14, 490 (1975).
72. P. K. Chan, C. K. Poon, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 858.
73. V. L. Goedken, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 94, 7355 (1972).
74. J. C. Dabrowiak, D. H. Busch, Inorg. Chem., 14, 1881 (1975).
75. D. C. Olson, J. Vasilevskis, Там же, 11, 980 (1972).
76. P. H. Merrel, V. L. Goedken, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 92, 7590 (1970).
77. D. P. Rillema, J. F. Endicott, E. Papaconstantinou, Inorg. Chem., 10, 1739 (1971).
78. D. D. Watkins, D. P. Riley, J. A. Stone, D. H. Busch, Там же, 15, 387 (1976).
79. D. P. Riley, J. A. Stone, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 99, 767 (1977).
80. A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam — London — N. Y., 1968.
81. R. A. D. Wentworth, T. S. Piper, Inorg. Chem., 4, 709 (1965).
82. D. P. Riley, J. A. Stone, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 98, 1752 (1976).
83. К. Б. Яцимирский, Я. Д. Лампека, Теор. и эксперим. химия, 13, 786 (1977).
84. C. M. Sarther, E. L. Blinn, Inorg. Chem., 15, 3083 (1976).
85. L. G. Armstrong, и др. Там же, 16, 1665 (1977).
86. J. Vasilevskis, D. C. Olson, Там же, 10, 1228 (1971).
87. A. M. Tait, D. H. Busch, Там же, 15, 197 (1976).
88. K. M. Long, D. H. Busch, Там же, 9, 505 (1970).
89. P. O. Whimp, N. F. Curtis, J. Chem. Soc., A, 1966, 1827.
90. P. O. Whimp, N. F. Curtis, Там же, 1968, 188.
91. E. Ochiai, D. H. Busch, Inorg. Chem., 8, 1474 (1969).
92. N. Sadasivan, J. F. Endicott, J. Am. Chem. Soc., 88, 5468 (1966).
93. R. W. Hay, D. P. Piplani, B. Jeragh, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 1951.
94. J. P. Collman, P. W. Schneider, Inorg. Chem., 5, 1380 (1966).
95. B. Bosnich, C. K. Poon, M. L. Tobe, Там же, 4, 1102 (1965).
96. D. P. Rillema, J. F. Endicott, Там же, 11, 2361 (1972).
97. R. W. Hay, B. Jeragh, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 1261.
98. C. K. Poon, M. L. Tobe, J. Chem. Soc., A, 1968, 1549.
99. D. S. McClure, in Advances in the Chemistry of Coordination Compounds ed. S. Kirschner, The Macmillan Co., N. Y., 1961, p. 498.
100. J. A. Kernohan, J. F. Endicott, Inorg. Chem., 9, 1504 (1970).
101. A. M. Tait, F. V. Lovecchio, D. H. Busch, Там же, 16, 2206 (1977).
102. D. P. Rillema, J. F. Endicott, J. R. Barber, J. Am. Chem. Soc., 95, 6987 (1973).
103. T. S. Roche, J. F. Endicott, Inorg. Chem., 13, 1575 (1974).
104. S. C. Jackels, K. Farmer, E. K. Barefield, N. J. Rose, D. H. Busch, Там же, 11, 2893 (1972).
105. C. K. Poon, C. L. Wong, Там же, 15, 1573 (1976).
106. T. P. Dasgupta, G. M. Harris, J. Am. Chem. Soc., 99, 2490 (1977).
107. P. O. Whimp, N. F. Curtis, J. Chem. Soc., A, 1966, 867.
108. S. C. Cummings, D. H. Busch, Inorg. Chem., 10, 1220 (1971).
109. N. Sadasivan, J. A. Kernohan, J. F. Endicott, Там же, 6, 770 (1967).
110. Y. Hung, L. Y. Martin, S. C. Jackels, A. M. Tait, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 99, 4029 (1977).
111. C. K. Poon, C. L. Wong, P. W. Mak, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 1931.
112. K. Farmer, D. H. Busch, Inorg. Chem., 11, 2901 (1972).
113. E. Ochiai, и др. J. Am. Chem. Soc., 91, 3201 (1969).
114. J. H. Weber, D. H. Busch, Inorg. Chem., 4, 472 (1965).
115. V. L. Goedken, D. H. Busch, Там же, 10, 2679 (1971).
116. E. K. Barefield, F. V. Lovecchio, N. E. Tokel, E. Ochiai, D. H. Busch, 11, 283 (1972).
117. C. M. Kerwin, G. A. Melson, Там же, 12, 2410 (1973).
118. W. Rosen, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 91, 4694 (1969).
119. F. L. Urbach, D. H. Busch, Inorg. Chem., 12, 408 (1973).
120. R. Bustorf, T. A. Kaden, Helv. Chim. Acta, 57, 1035 (1974).
121. N. F. Curtis, G. A. Reader, J. Chem. Soc., A, 1971, 1771.
122. M. S. Holtman, S. C. Cummings, Inorg. Chem., 15, 660 (1976).
123. J. F. Myers, N. J. Rose, Там же, 12, 1238 (1973).
124. L. G. Warner, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 91, 4092 (1969).

125. D. F. Cook, N. F. Curtis, R. W. Hay, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1160.
126. N. F. Curtis, T. N. Milestone, Austral. J. Chem., 28, 275 (1975).
127. N. F. Curtis, J. Chem. Soc., A, 1971, 2834.
128. L. G. Warner, N. J. Rose, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 90, 6938 (1968).
129. F. Wagner, E. K. Barefield, Inorg. Chem., 15, 408 (1976).
130. R. W. Hay, D. P. Piplani, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 1956.
131. N. F. Curtis, J. Chem. Soc., 1964, 2644.
132. J. M. Palmer, E. Papaconstantinou, J. F. Endicott, Inorg. Chem., 8, 1516 (1969).
133. N. F. Curtis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 347.
134. J. G. Martin, S. C. Cummings, Inorg. Chem., 12, 1477 (1973).
135. P. S. Bryan, J. C. Dabrowiak, Там же, 14, 299 (1975).
136. D. A. House, N. F. Curtis, J. Am. Chem. Soc., 86, 1331 (1964).
137. G. A. Melson, D. H. Busch, Там же, 86, 4834 (1964).
138. L. T. Taylor, F. L. Urbach, D. H. Busch, Там же, 91, 1072 (1970).
139. S. C. Cummings, R. E. Sievers, Там же, 92, 215 (1970).
140. T. J. Truex, R. H. Holm, Там же, 94, 4529 (1972).
141. B. Bosnich, M. L. Tobe, G. A. Webb, Inorg. Chem., 4, 1109 (1965).
142. J. L. Karn, D. H. Busch, Там же, 8, 1149 (1969).
143. S. C. Cummings, R. E. Sievers, Там же, 9, 1131 (1970).
144. E. K. Barefield, D. H. Busch, Там же, 10, 108 (1971).
145. L. Rusnak, R. B. Jordan, Там же, 10, 2199 (1971).
146. N. F. Curtis, Y. M. Curtis, H. K. J. Powell, J. Chem. Soc., A, 1966, 1015.
147. N. F. Curtis, Y. M. Curtis, Там же, A, 1966, 1653.
148. J. Riker-Nappier, D. W. Meek, Chem. Commun., 1974, 442.
149. T. L. Lotz, T. A. Kaden, Там же, 1977, 15.
150. E. G. Jäger, Z. Chem., 4, 437 (1964).
151. E. G. Jäger, Там же, 8, 30 (1968).
152. H. Kobayashi, B. Korybut-Daszkiewicz, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2485 (1972).
153. P. A. Koliński, и др. Bull. Acad. Sci. Pol., Ser. Sci. Chim., 17, 13 (1969).
154. N. F. Curtis, J. Chem. Soc., 1965, 924.
155. Y. M. Curtis, N. F. Curtis, Austral. J. Chem., 19, 609 (1966).
156. G. A. Kalligeros, E. L. Blinn, Inorg. Chem., 11, 1145 (1972).
157. M. J. D'Aniello, E. K. Barefield, J. Am. Chem. Soc., 98, 1610 (1976).
158. N. F. Curtis, J. Chem. Soc., A, 1968, 1579.
159. N. F. Curtis, Там же, A, 1968, 1584.
160. N. F. Curtis, Y. M. Curtis, Inorg. Chem., 4, 804 (1965).
161. R. W. Hay, G. A. Lawrance, U. R. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 924.
162. R. W. Hay, A. L. Galyer, G. A. Lawrance, Там же, 1976, 939.
163. N. F. Curtis, D. A. House, J. Chem. Soc., A, 1967, 537.
164. L. G. Armstrong, L. F. Lindoy, Inorg. Chem., 14, 1322 (1975).
165. G. R. Brubaker, D. H. Busch, Там же, 5, 2114 (1966).
166. M. S. Elder, G. M. Prinz, P. Thornton, D. H. Busch, Там же, 7, 2426 (1968).
167. L. Y. Martin, C. R. Sperati, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 99, 2968 (1977).
168. V. Katović, и др. Inorg. Chem., 11, 479 (1972).
169. M. M. Blight, N. F. Curtis, J. Chem. Soc., 1962, 3016.
170. D. C. Olson, J. Vasilevskis, Inorg. Chem., 10, 463 (1971).
171. B. E. Barefield, F. Wagner, Там же, 12, 2435 (1973).
172. D. A. House, N. F. Curtis, J. Am. Chem. Soc., 86, 223 (1964).
173. B. Jezowska-Trzebiatowska, R. Kolinski, B. Korybut-Daszkiewicz, J. Mrozinski, W. Wojciechowski, Bull. Acad. Sci. Pol., Ser. Sci. Chim., 17, 411 (1969).
174. E. Sledziowska, Там же, 20, 123 (1972).
175. N. F. Curtis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 863.
176. D. A. House, N. F. Curtis, J. Am. Chem. Soc., 84, 3248 (1962).
177. L. Fabrizzi, P. Paoletti, A. B. P. Lever, Inorg. Chem., 15, 1502 (1976).
178. J. G. Martin, R. M. C. Wei, S. C. Cummings, Там же, 11, 475 (1972).
179. V. Katović, L. T. Taylor, D. H. Busch, Там же, 10, 458 (1971).
180. L. F. Lindoy, H. C. Lip, L. F. Power, J. H. Rea, Там же, 15, 1724 (1976).
181. A. R. Amundsen, J. Whelan, B. Bosnich, J. Am. Chem. Soc., 99, 6730 (1977).
182. A. Dey, F. Mani, Inorg. Chim. Acta, 19, L39 (1976).
183. J. Ferguson, M. L. Tobe, Там же, 4, 109 (1970).
184. A. Dey, F. Mani, Inorg. Chem., 15, 2574 (1976).
185. P. S. Bryan, J. C. Dabrowiak, Там же, 14, 296 (1975).
186. E. J. Bounsall, S. R. Koprach, Canad. J. Chem., 48, 1481 (1970).
187. K. Travis, D. H. Busch, Inorg. Chem., 13, 2591 (1974).
188. N. F. Curtis, D. F. Cook, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 691.
189. P. K. Chan, D. A. Isabirye, C. K. Poon, Inorg. Chem., 14, 2579 (1975).
190. X. A. O. Хулл, в сб. Неорганическая биохимия, ред. Г. Эйхгорн, «Мир», М., 1978, стр. 538.
191. E. S. Gore, J. C. Dabrowiak, D. H. Busch, Chem. Commun., 1972, 923.