

УДК 541.49 : 541.63

## ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ЧЕТЫРЕХКООРДИНАЦИОННЫХ ХЕЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ И ИХ АНАЛОГОВ

*Г. В. Панова, Н. К. Викулова, В. М. Потапов*

Обсужден вопрос о конфигурации хелатного узла и конфигурации металлоциклов в хелатных соединениях переходных металлов с шиффовыми основаниями и их аналогами. Проанализированы различные факторы, влияющие на конфигурацию хелатов, в частности влияние природы центрального атома металла, стерическое и электронное влияние лигандов. Рассмотрены различные типы конформационных изменений сопряженных металлоциклов в бициклических и трициклических хелатах и отмечены факторы, влияющие на эти изменения. Обсужден вопрос о конформации несопряженных металлоциклов в трициклических хелатах.

Библиография — 188 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1234
II. Конфигурация хелатного узла в четырехкоординационных соединениях	1235
III. Конформация хелатов из шиффовых оснований и их аналогов	1245

### I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных вопросов в химии хелатных соединений является изучение их пространственного и электронного строения. Наряду с теоретическим интересом эти данные имеют большое значение и для практического использования хелатов. С геометрическим строением связано распределение энергетических уровней в молекуле, что в свою очередь определяет люминесцентные и флуоресцентные свойства соединений. Стереохимические и электронные факторы во многом определяют реакционную способность и устойчивость хелатных соединений<sup>1-3</sup>, а также возможность использования соответствующих лигандов в качестве аналитических реагентов<sup>4</sup>.

Отмечается<sup>5</sup>, что недооценка структуры реагентов и образующихся хелатов является серьезным недостатком теоретических и практических работ по экстракции хелатных соединений. Стереохимия и электронное строение хелатов определяют также их окислительно-восстановительные свойства<sup>6</sup>, реакционную способность<sup>6</sup>, способность к образованию аддуктов<sup>7-10</sup>, что имеет немаловажное значение в понимании многих каталитических процессов<sup>11</sup> и явлений, происходящих в живых организмах<sup>12</sup>.

Хелаты с бис(окса, аза)-хелатным узлом являются одним из наиболее распространенных и важных классов хелатных соединений. Они представляют собой модельные аналоги некоторых металлоэнзимов и витаминов группы В<sup>13, 14</sup>. Кроме того, эти хелаты проявляют значительную фунгицидную и антимикробную активность<sup>15, 16</sup>. Поэтому в литературе имеется большое число работ, посвященных исследованию хелатов такого типа.

Следует указать, что хелатные соединения на основе шиффовых оснований и енаминокетонов являются удобными объектами для изучения

строения хелатных соединений, так как изменение заместителей в металлоциклах этих хелатов позволяет варьировать пространственное строение молекулы в широких пределах.

Часть стереохимических данных для хелатов из шиффовых оснований и енаминокетонов суммирована в обзорах<sup>17-22</sup>. В связи с этим в данном обзоре основное внимание уделено рассмотрению работ последних лет, причем главной целью обзора является не описание стереохимических особенностей отдельных хелатов, выполненное в работах<sup>18, 21</sup>, а анализ факторов, влияющих на их пространственное строение.

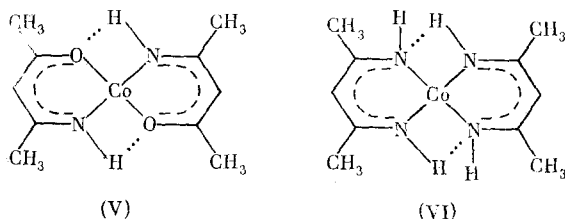
## II. КОНФИГУРАЦИЯ ХЕЛАТНОГО УЗЛА В ЧЕТЫРЕХКООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

### 1. Влияние природы атома металла на конфигурацию хелатного узла

Конфигурация хелатного узла четырехкоординационных хелатных соединений может быть плоско-квадратной (с *цис*- или *транс*-расположением донорных атомов вокруг центрального атома металла), тетраэдрической, искаженной тетраэдрической или искаженной пирамидальной с атомом металла в вершине.

Конфигурация зависит прежде всего от природы атома металла, а также от величины и симметрии поля лигандов. На конфигурацию существенно влияют и стерические препятствия в молекуле, возникающие из-за взаимодействия валентно несвязанных атомов и функциональных групп. При рассмотрении стереохимии хелата в твердом состоянии необходимо также учитывать эффекты кристаллической упаковки.

Целесообразно рассмотреть каждый из этих факторов более подробно, используя литературные данные о конфигурации хелатного узла хелатов из шиффовых оснований и енаминокетонов, суммированные в табл. 1—4. Из данных, приведенных в табл. 1—4, видно, что практически все хелаты  $\text{Co}^{2+}$  независимо от строения лигандов обладают тетраэдрической конфигурацией хелатного узла. Такая конфигурация является наиболее выгодной для хелатных соединений  $\text{Co}^{2+}$ <sup>123</sup>. Исключение составляют бициклические хелаты из моно- и дииминов ацетилацетона<sup>124, 96</sup> и трициклические хелаты, в которых в качестве аминокомпонента в лигандах использованы 1,2-диамины<sup>14, 125-127</sup>. Однако в первом случае структура хелата стабилизирована, по-видимому, за счет образования внутримолекулярных водородных связей (формулы (V) и (VI)):

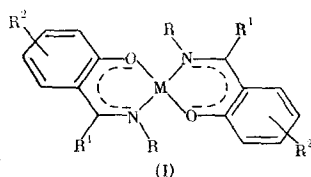


Во втором случае структура жестко зафиксирована из-за малой длины этиленового моста.

Аналогично хелатам  $\text{Co}^{2+}$  практически все хелатные соединения двухвалентных цинка, ртути и бериллия имеют независимо от строения лиганда наиболее энергетически выгодное тетраэдрическое строение хе-

ТАБЛИЦА 1

## Конфигурация хелатного узла в хелатах



М	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R	Конфигурация хелатного узла *		Ссылки
				в твердом состоянии **	в растворах недонорных растворителей	
Cu	H	H	H	пл.-кв.	пл.-кв.	23,24
Cu	H	H	CH <sub>3</sub>	пл.-кв.	пл.-кв.	24,25,26
Cu	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	иск.-тетр. (35,6°)	пл.-кв.	26,27,28
Cu	H	H	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	пл.-кв.	пл.-кв.	29—31
Cu	H	H	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	пл.-кв.	пл.-кв.	28,32,33
Cu	H	H	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	пл.-кв.	пл.-кв.	34
Cu	H	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	иск.-тетр. (59,7°)	иск.-тетр.	28,30,33,35
Cu	H	H	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	иск.-тетр. (53,6°)	иск.-тетр.	30,31,36
Cu	5,6-бензо	H	CH <sub>3</sub>	пл.-кв.	иск.-тетр.	37
Cu	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	пл.-кв.	пл.-кв.	38,39,40
Cu	5-Me, 3-CHO	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	пл.-кв.	—	41
Cu	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	пл.-кв.	пл.-кв.	42,43
Cu	H	CH <sub>3</sub>	H	пл.-кв.	пл.-кв.	44,45
Cu	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	пл.-кв.	—	46
Cu	H	CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	пл.-кв.	—	46
Cu	H	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	пл.-кв.	—	47
Cu	H	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	пл.-кв.	—	46
Cu	H	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>19</sub>	пл.-кв.	—	48
Cu	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	иск.-тетр. (29°)	—	46
Cu	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	иск.-тетр. (26°)	—	49
Cu	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	иск.-тетр. (36°)	—	49
Cu	H	H	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	пл.-кв.	—	50
Ni	H	H	H	пл.-кв.	пл.-кв.	26,51,52
Ni	H	H	CH <sub>3</sub>	пл.-кв.	окт. асс	53,54
Ni	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	пл.-кв.	окт. асс	54,55
Ni	H	H	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	пл.-кв.	окт. асс.	54,56
Ni	H	H	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	пл.-кв.	—	57
Ni	H	H	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	пл.-кв.	пл.-кв.	58
Ni	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	пл.-кв.	—	59
Ni	H	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	иск.-тетр.	р. с. (49%)	60—62
Ni	3-CH <sub>3</sub>	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	пл.-кв.	р. с.	62,63
Ni	3-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	иск.-тетр. (85°)	р. с.	62,63
Ni	H	H	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	р. с. (95%)	64,65
Ni	3-OCH <sub>3</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	—	тетр.	66
Ni	5,6-бензо	H	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	р. с. (57%)	67
Ni	3,4-бензо	H	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	р. с. (75%)	67
Ni	3-OCH <sub>3</sub>	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	иск.-тетр. (79°)	—	68
Co	H	H	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	тетр.	тетр.	69,70
Co	H	H	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	тетр.	64
Co	H	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	тетр.	тетр.	71,72
Co	3-OCH <sub>3</sub>	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	тетр.	—	68
Co	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	тетр.	тетр.	73—75
Co	H	H	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	тетр.	—	76
Zn	H	H	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	тетр.	тетр.	69,77,78
Zn	H	H	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	тетр.	77,79
Zn	H	H	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	тетр.	77,79
Zn	H	H	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	тетр.	77—79
Zn	H	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	тетр.	тетр.	71,79,80
Be	H	H	CH <sub>3</sub>	—	тетр.	81
Be	H	H	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	тетр.	81
Be	H	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	тетр.	81
Pd	H	H	CH <sub>3</sub>	пл.-кв.	пл.-кв.	82,83

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

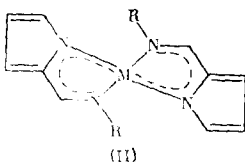
М	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R	Конфигурация хелатного узла *		Ссылки
				в твердом состоянии **	в растворах недонорных растворителей	
Pd	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	пл.-кв.	пл.-кв.	83,84
Pd	H	H	<i>н</i> -C <sub>2</sub> H <sub>9</sub>	пл.-кв.	пл.-кв.	83,85
Pd	H	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	пл.-кв.	пл.-кв.	83,86
Pd	3-CH <sub>3</sub>	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	пл.-кв.	пл.-кв.	87
Pd	3-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	пл.-кв.	—	87
Pd	H	H	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	пл.-кв.	пл.-кв.	83,88
Pd	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	пл.-кв.	пл.-кв.	43

\* Обозначения: пл.-кв. — плоско-квадратная; иск.-тетр. — искаженно-тетраэдрическая, в скобках дан угол поворота двух металлоциклов относительно друг друга; тетр. — тетраэдрическая; р. с. — равновесная смесь плоской и тетраэдрической форм хелатов, в скобках приведено содержание тетраэдрической формы; окт. асс. — октаэдрические ассоциаты.

\*\* По данным рентгеноструктурного анализа.

ТАБЛИЦА 2

Конфигурация хелатного узла в хелатах

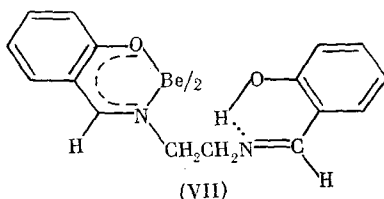


М	R	Конфигурация хелатного узла *		Ссылки
		в твердом состоянии **	в растворе	
Cu	H	пл.-кв.	пл.-кв.	89,90
Cu	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	пл.-кв.	91
Cu	<i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	пл.-кв.	90
Cu	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	пл.-кв.	90
Cu	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	иск.-тетр. (61°)	иск.-тетр.	90,92
Cu	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	пл.-кв.	90
Ni	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	пл.-кв.	93
Ni	<i>н</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	пл.-кв.	93
Ni	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	р. с.	93
Ni	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	р. с.	93
Ni	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	иск.-тетр. (84°)	тетр.	92,93
Co	<i>трет</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	тетр.	тетр.	93,94
Zn	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	тетр.	тетр.	92,93
Zn	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	—	тетр.	93,95
Hg	CH <sub>3</sub>	—	тетр.	95
Hg	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	тетр.	95
Pd	CH <sub>3</sub>	—	пл.-кв.	93,95
Pd	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	пл.-кв.	93,95

\* Обозначения те же, что в табл. 1.

\*\* Данные рентгеноструктурного анализа.

латного узла. Энергия стабилизации тетраэдрических хелатов кристаллическим полем максимальна в случае бериллия. Вследствие этого Be<sup>2+</sup> в отличие от Co<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> не образует трициклического плоского хелата с N,N'-этилен-бис(салицилиденимином), а дает бициклический хелат (VII) с тетраэдрической конфигурацией хелатного узла <sup>81</sup>:

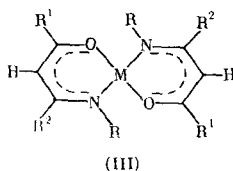


Для хелатов двухвалентных палладия и платины наиболее типичной является плоско-квадратная конфигурация<sup>123</sup>. Склонность этих металлов к образованию плоско-квадратных хелатов настолько велика, что они образуются даже при исключительно неблагоприятных стерических условиях. Так, хелат  $\text{Pd}^{2+}$  из *N*-трет-бутилсалицилиденимина сохраняет плоское строение хелатного узла<sup>68</sup>, несмотря на сильные пространственные взаимодействия трет-бутильной группы с азометиновым атомом водорода и с атомом кислорода соседней молекулы лиганда.

Наряду с рассмотренными выше крайними случаями, существует целый ряд хелатных соединений, для которых разница энергий стабилизации кристаллическим полем в случае плоских и в случае тетраэдриче-

ТАБЛИЦА 3

## Конфигурация хелатного узла в хелатах

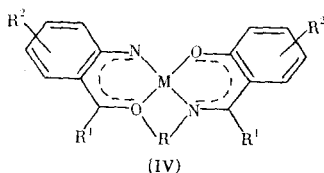


M	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R	Конфигурация хелатного узла в растворах недонорных растворителей *	Ссылки
Co	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	р. с. (76%)	96, 97
Co	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	р. с. (29%)	96, 97
Co	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	тетр.	96
Co	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	тетр.	96
Co	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	тетр.	96
Ni	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	р. с. (3%)	98
Ni	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	р. с. (86%)	98
Ni	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>н</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	р. с. (23%)	98
Ni	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	тетр.	98
Ni	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	р. с. (6%)	98
Cr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	пл.-кв.	99
Cr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	пл.-кв.	99
Fe	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	тетр.	99
Fe	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	тетр.	99
Fe	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	тетр.	99
Cu	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	пл.-кв.	100
Cu	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	иск.-тетр.	99
Cu	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	иск.-тетр.	101
Cu	<i>п</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	иск.-тетр.	101
Cu	<i>п</i> -OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	иск.-тетр.	101
Cu	<i>п</i> -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	иск.-тетр.	101
Pd	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	пл.-кв.	102
Pd	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	пл.-кв.	102

\* Обозначения те же, что в табл. 1.

ТАБЛИЦА 4

## Конфигурация хелатного узла в хелатах



M	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R	Конфигурация хелатного узла в твердом состоянии и растворах *	Ссылки
Mg	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	пл.-кв.	103
Pd	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	пл.-кв.	104
Cd	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	пл.-кв.	104
Co	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	пл.-кв.	14, 105
Ni	5-Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	пл.-кв.	106
Cu	H	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	иск.-тетр. (34, 4°)	107
Zn	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	иск.-тетр.	108
Ni	5-Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	пл.-кв.	106
Co	3-изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	иск.-тетр.	109
Cu	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	иск.-тетр.	110—112
Zn	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	тетр.	106
Be	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	тетр.	106
Co	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4-10</sub>	тетр.	113—115
Co	3-изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>1-7</sub>	тетр.	109
Co	3-трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	(CH <sub>2</sub> )CHCH(CH <sub>3</sub> )	иск.-тетр.	116
Ni	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2-5</sub>	пл.-кв.	111, 117
Cu	H	H		пл.-кв.	118
Cu	H	H		иск.-тетр. (41°)	118, 119
Co	H	H		иск.-тетр. (67°)	120
Co	H	H		пл.-кв.	121
Pd	H	H		пл.-кв.	122

\* Обозначения те же, что в табл. 1.

ских хелатов невелика. К ним прежде всего относятся хелатные соединения Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, стереохимия которых определяется главным образом особенностями пространственного и электронного строения лигандов.

## 2. Влияние строения лигандов на конфигурацию хелатного узла

## а) Стерическое влияние лигандов

Прежде чем перейти к более подробному рассмотрению вопроса о стерическом влиянии лигандов, необходимо кратко остановиться на строении хелатов никеля и меди. Данные рентгеноструктурного анализа, приведенные в табл. 1 и 2, показывают, что хелаты Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> в твердом состоянии обладают в зависимости от строения лигандов плоской или в различной степени искаженной тетраэдрической конфигурацией хелат-

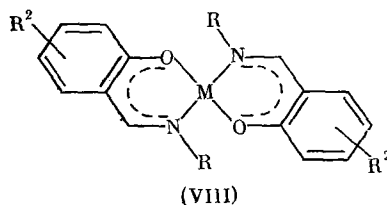
ного узла. Вопрос о строении хелатов этих металлов в растворах более сложен. На основании измерения магнитных и дипольных моментов, спектров ПМР и электронных спектров поглощения авторы работы<sup>21</sup> предположили, что в растворах хелатов  $Ni^{2+}$  из шиффовых оснований и енаминокетонов между плоской и тетраэдрической формами устанавливается равновесие, положение которого зависит от строения лиганда и температуры. В то же время авторы ряда работ<sup>128-130</sup> считают, что существование такого равновесия в растворах хелатов  $Ni^{2+}$  является весьма сомнительным. Однако работы такого рода немногочисленны, и, несмотря на некоторую неоднозначность трактовки ряда экспериментальных фактов, предположение о наличии равновесия плоский квадрат  $\rightleftharpoons$  тетраэдр является общепринятым при рассмотрении конфигурации хелатов  $Ni^{2+}$  в растворах<sup>131</sup>.

Единой точки зрения на строение хелатов  $Cu^{2+}$  в растворах нет. Советские авторы<sup>39, 132-134</sup> на основании измерения дипольных моментов предположили возможность существования в растворах некоторых хелатов  $Cu^{2+}$  равновесия двух форм — плоской и тетраэдрической. Однако это предположение противоречит данным электронных спектров поглощения хелатов  $Cu^{2+}$ , которые в отличие от спектров хелатов  $Ni^{2+}$  практически одинаковы для твердых образцов и для растворов<sup>30, 31, 135, 136</sup> и, кроме того, почти не меняются в зависимости от температуры. Это свидетельствует о существовании в растворах только одной формы хелата, в которой в зависимости от строения лиганда хелатный узел имеет плоскую или искаженно-тетраэдрическую конфигурацию.

Аналогичный вывод сделан и в работе<sup>33</sup>, в которой методом ЭПР изучено строение бициклических хелатов  $Cu^{2+}$  из *N*-*n*-бутил-, *N*-изопропил- и *N*-трет-бутилсалицилидениминов. Авторам удалось однозначно доказать, что как в твердом виде, так и в растворах эти хелаты существуют только в одной форме, причем с увеличением угла поворота между двумя металлоциклами симбатно меняется и значение *g*-фактора. По-видимому, эта точка зрения является более обоснованной, и мы будем придерживаться ее при описании стереохимии хелатов  $Cu^{2+}$  в растворах.

Из рассмотрения данных, приведенных в табл. 1—4, можно сделать вывод, что все хелаты  $Cu^{2+}$  и большинство хелатов никеля, полученных из стерически неактивных лигандов, имеют плоское строение хелатного узла. Введение к атому азота лиганда объемных радикалов, способных стерически взаимодействовать с радикалом у соседнего атома углерода и с атомом кислорода второго лиганда, приводит в случае хелатов  $Cu^{2+}$  к тетраэдрическому искажению хелатного узла, а в случае хелатов  $Ni^{2+}$  — к появлению или существенному увеличению содержания тетраэдрической формы. При этом степень искажения и процентное содержание тетраэдрической формы увеличиваются с возрастанием объема радикала у атома азота.

Следует отметить, что увеличение стерических напряжений в молекуле может происходить не только при изменении заместителя при атоме азота, но и при введении различных заместителей ( $R^2$ ) в кольцо салицилового альдегида (VIII):



Очевидно, наибольшее влияние будут оказывать радикалы, находящиеся в положении 3 ароматического кольца салицилового альдегида. Действительно, японские авторы<sup>138</sup> при изучении хелатов  $\text{Cu}^{2+}$  из шиффовых оснований 3-*трет*-бутил- ( $\text{R}^2 = \text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9$ ) и 3-циклогексил- ( $\text{R}^2 = 3\text{-циклогексил}$ ) салицилового альдегида показали, что хелатный узел в них искажен в большей степени, чем в хелатах шиффовых оснований незамещенного салицилового альдегида. Аналогично, в работе<sup>65</sup> отмечено увеличение содержания тетраэдрической формы для хелата  $\text{Ni}^{2+}$  с *N*-*изо*-пропил-3,4-бензосалицилиденимином ( $\text{R} = \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}^2 = 3,4\text{-бензо-}$ ) до 68% по сравнению с 50%-ным содержанием ее для хелата из *N*-*изо*-пропилсалицилиденимина ( $\text{R} = \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ), что обусловлено стерическим влиянием объемной 3,4-бензогруппы. Тетраэдрическое строение хелата никеля с *N*-*n*-анизил-3-метокси-салицилиденимином ( $\text{R} = n\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = 3\text{-OCH}_3$ )<sup>66</sup> также, по-видимому, является следствием стерических эффектов метокси-группы в положении 3.

#### б) Электронное влияние лигандов

Заместители в кольце салицилового альдегида способны оказывать на конфигурацию хелатного узла не только пространственное, но и электронное влияние, которое нередко противоположно влиянию пространственному. Такое электронное влияние наиболее ярко проявляется в тех случаях, когда стерические требования, обусловленные природой радикала при атоме азота, таковы, что разность энергий стабилизации кристаллическим полем плоской и тетраэдрической форм хелатов минимальна.

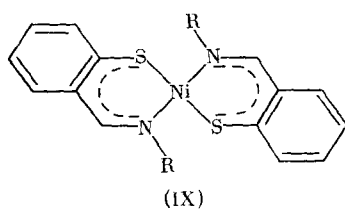
В качестве примера, иллюстрирующего это положение, можно привести данные по стереохимическому исследованию хелатов<sup>30, 31, 61, 64, 65, 139</sup> общей формулы (I), где  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ ;  $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$ , *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ , *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{R}^2 = 3,4\text{-бензо-}$ , *5,6-бензо-},  $3\text{-Cl}$ ,  $5\text{-Cl}$ ,  $3\text{-NO}_2$ ,  $5\text{-NO}_2$ . Показано, что независимо от природы  $\text{R}^2$  все хелаты с  $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$  имеют плоское, а хелаты с  $\text{R} = \text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9$  — тетраэдрическое или искаженно-тетраэдрическое строение хелатного узла. В то же время конфигурация хелатного узла тех хелатов, в которых  $\text{R} = \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$ , существенно зависит от  $\text{R}^2$ . В твердом виде хелаты имеют искаженно тетраэдрическое строение при  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $3,4\text{-бензо-}$  и плоское строение при  $\text{R}^2 = 5,6\text{-бензо-}$ ,  $3\text{-Cl}$ ,  $5\text{-Cl}$ ,  $3\text{-NO}_2$ ,  $5\text{-NO}_2$ . Хелат  $\text{Ni}^{2+}$  с *5,6-бензо*-заместителем и в растворе сохраняет плоское строение, тогда как в растворе аналогичного хелата с  $\text{R}^2 = \text{H}$  содержится 50% тетраэдрической формы. Наличие электронного влияния атомов хлора, которое вызывает как и в случае *5,6-бензо*-заместителя, уплощение хелатного узла, можно проследить в случае хелатов  $\text{Ni}^{2+}$  путем сопоставления значений свободной энергии ( $\Delta F$ ) равновесия плоский квадрат  $\rightleftharpoons$  тетраэдр; при  $120^\circ \Delta F = -0,52$ ;  $0,35$  и  $0,15$  ккал/моль для хелатов с  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $3\text{-Cl}$ ,  $5\text{-Cl}$  соответственно.*

С точки зрения изучения влияния изостерических лигандов на конфигурацию хелатного узла в хелатах  $\text{Ni}^{2+}$  значительный интерес представляет работа<sup>140</sup>, в которой исследованы хелаты из аминопроизводных оксиметиленкамфоры в сопоставлении с аналогичными хелатами из енаминокетонa ацетилацетона (см. структуру (III),  $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ), бензоилацетона (см. (III),  $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ) и шиффовых оснований салицилового альдегида (см. (I)), пиррол-2-альдегида (см. (II)). Авторы<sup>140</sup> делают попытку качественно оценить тенденцию различных изостерических лигандов, обладающих одинаковыми радикалами при атоме азота, к образованию хелатов с тетраэдрической конфигурацией хелатного узла. Из проведенного авторами анализа видно, что эта тенденция максимальна для хелатов из аминопроизводных оксима-

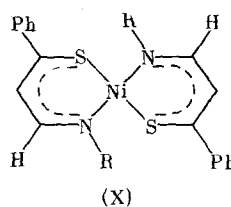


тиленкамфоры и минимальна для хелатов шиффовых оснований пиррол-2-альдегида. Наиболее вероятно, что эти различия являются следствием разной напряженности поля лигандов в этих хелатах. Шиффовы основания пиррол-2-альдегида являются лигандами с большой напряженностью поля и поэтому склонны к образованию хелатов с плоской конфигурацией хелатного узла. Пространственные же особенности строения пятичленного камфарного цикла приводят к тому, что напряженность поля таких лигандов невелика. Это обуславливает их способность давать хелаты с максимальным содержанием тетраэдрической формы.

Необходимо отметить, что напряженность поля лигандов зависит не только от характера заместителей в металлоцикле, но также и от природы донорных атомов. Существование такого влияния наглядно демонстрируют данные по исследованию хелатов  $Ni^{2+}$  (IX), (X) с некоторыми сернистыми аналогами шиффовых оснований и енаминокетонов<sup>98, 141, 142</sup>:



$R = CH_3, C_2H_5, \text{изо} - C_3H_7,$   
 $\text{втор} - C_4H_9, \text{трет} - C_4H_9$



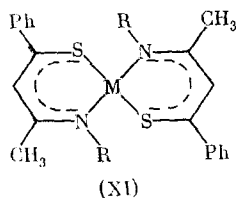
$R = (C_2H_5)_2CH, \text{изо} - C_4H_9,$   
 $\text{изо} - C_3H_7, C_6H_5$

В работе<sup>141</sup> показано, что почти все хелаты из N-алкил-о-меркаптобензилдениминов имеют плоско-квадратное строение хелатного узла. Исключение составляет лишь хелат с  $R = \text{трет} - C_4H_9$ , в котором сильное стерическое влияние трет-бутильной группы превалирует над электронным влиянием атома серы.

Вывод об уплощении хелатного узла при введении атома серы вместо атома кислорода можно также сделать из сопоставления относительного содержания тетраэдрической формы в растворах хелатов енаминокетонов и енаминотионов; оно, как показано в работе<sup>98</sup>, для хелатов енаминотионов почти в два раза меньше, чем для хелатов енаминокетонов.

### 3. Конкурирующее влияние природы металла и лиганда на конфигурацию хелатов

При рассмотрении влияния различных факторов на конфигурацию хелатного узла необходимо учитывать, что во многих случаях один из этих факторов является доминирующим, а остальные сказываются лишь на фоне этого основного влияния. Так, например, электронного влияния атома серы в хелатах  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  с енаминотионами недоста-



$M = Zn, Cd;$

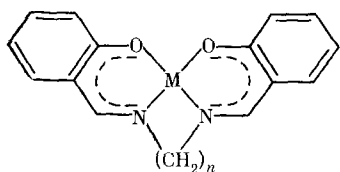
$R = \text{изо} - C_3H_7, C_6H_5 - CH_2,$   
 $C_6H_5 - CH(CH_3)$

точно, чтобы компенсировать тенденцию этих металлов к образованию тетраэдрических хелатов, и по данным<sup>143</sup> соединения (XI) имеют тетраэдрическое строение. Абсолютная конфигурация хелатного узла в них может быть  $\Delta$  и  $\Lambda$ ; из-за отсутствия факторов, стабилизирующих ту или иную абсолютную конфигурацию, для этих хелатов, согласно данным спектров ПМР, наблюдается быстрая инверсия  $\Delta \rightleftharpoons \Lambda$ , которая протекает через образование промежуточного плоского хелата. Показано, что инверсия  $\Delta \rightleftharpoons \Lambda$  для хелатов из енаминотионов протекает гораздо быстрее, чем для аналогичных хелатов из енаминокетонов. Эта разница, по мнению авторов<sup>143</sup>, и является следствием «уплощающего влияния» атома серы, которое было рассмотрено выше.

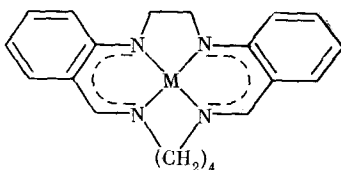
В качестве другого примера можно привести полученные в<sup>144</sup> данные о стереохимии хелатов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  с (—)-N, N-пропилен-бис(салицилиденимином). Обусловленные природой лиганда пространственные требования таковы, что хелатный узел в этих соединениях должен быть плоским. Однако эта конфигурация хелатного узла реализуется лишь в хелате  $\text{Ni}^{2+}$ , тогда как в хелате  $\text{Zn}^{2+}$  хелатный узел имеет не плоское строение из-за стремления этого иона металла к образованию тетраэдрической конфигурации.

Как правило, заранее бывает трудно сказать, какой из факторов будет преобладающим и, следовательно, какую структуру будет иметь образующийся хелат. Исключение составляют лишь случаи, когда факторы действуют в одном направлении, как это имеет место, например, в хелатах  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , в которых в качестве аминокомпонента лиганда использованы объемистые разветвленные амины. Тетраэдрическое строение этих хелатов обусловлено как пространственными особенностями лигандов, так и энергетическими требованиями иона металла. Если же параллельности в действии различных факторов нет, то строение хелатного узла будет определяться конкуренцией между обоими факторами. Так, сопоставление данных о пространственном строении хелатов  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , полученных из лигандов, содержащих в качестве аминокомпонента *изо*-пропиламин<sup>86, 35, 60</sup>, показывает, что склонность иона палладия к образованию плоских комплексов превалирует над пространственными требованиями лигандов, и хелат имеет плоско-квадратное строение. В то же время в хелатах  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  стерическое влияние лиганда преобладает над стремлением ионов этих металлов к образованию плоских хелатов; в результате соединения имеют искаженно-тетраэдрическую конфигурацию хелатного узла.

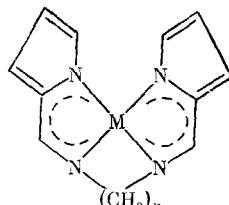
Другим примером могут служить данные о трициклических хелатных соединениях, приведенные в работах<sup>145–153</sup>, в которых исследованы хелаты (XII) — (XVI) (см. также данные табл. 4):



(XII)

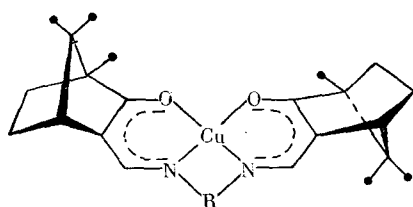
 $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}; n = 2-4$ 

(XIII)

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

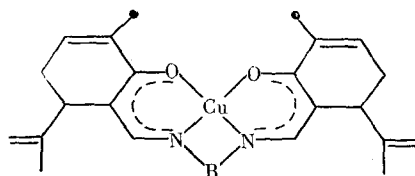
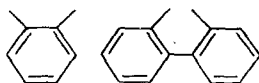
(XIV)

 $M = \text{Cu}, \text{Ni}; n = 2-5$



(XV)

$R = (CH_2)_n$ , где  $n = 2-6, 8$ ;



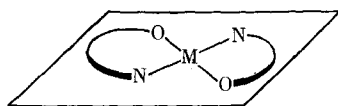
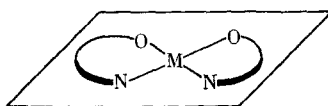
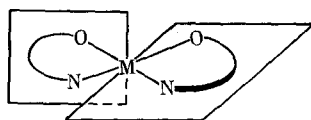
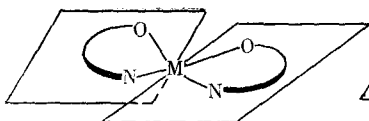
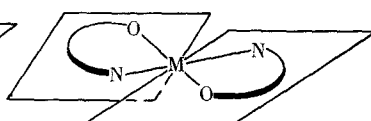
(XVI)



$R = (CH_2)_n$ , где  $n = 2-6, 8, 10$ ;

Рассмотрение геометрических моделей этих хелатов показывает, что удлинение полиметиленового моста должно вызывать искажение плоской конфигурации хелатного узла за счет уменьшения взаимодействия валентно несвязанных атомов в искаженных структурах. Однако это искажение легко и полностью реализуется лишь в хелатах  $Co^{2+}$  и совсем не проявляется в хелатах  $Ni^{2+}$ .

Наиболее интересно строение трициклических хелатов  $Cu^{2+}$ . При повороте плоскостей металлоциклов относительно друг друга на угол  $\varphi$  могут реализоваться различные структуры:

транс-плоская;  $\varphi = 180^\circ$ цис-плоская;  $\varphi = 0^\circ$ тетраэдрическая;  $\varphi = 90^\circ$ цис-искаженная;  $0 < \varphi < 90^\circ$ транс-искаженная;  $90^\circ < \varphi < 180^\circ$ 

В работах<sup>150-153</sup> методами ЭПР и спектрополяриметрии исследованы трициклические хелаты  $Cu^{2+}$ , полученные из енаминокетонов окси-

метиленкамфоры и оксиметиленкарбона; показано, что хелаты, содержащие полиметиленовый мост с  $n=2$ , имеют плоское *цис*-строение, а хелаты с  $n=8, 10$  — *транс*-строение с плоскостным расположением хелатного узла. *транс*-Плоская конфигурация последних является, по-видимому, следствием достаточно большой длины окта- и декаметиленовых мостов, которая позволяет молекуле хелата принять энергетически наиболее выгодную *транс*-плоскую конфигурацию. Хелаты с  $n=3$  из-за большей длины триметиленового моста по сравнению с этиленовым имеют несколько искаженное по сравнению с плоским строение хелатного узла.

Характер спектров ЭПР хелатов с  $n=4-6$  в твердом виде позволяет заключить, что эти хелаты являются индивидуальными соединениями и существуют в одной форме, для которой характерны искажения хелатного узла, обеспечивающие более плотную упаковку. В то же время вид спектров ЭПР этих хелатов в низкотемпературных толуольных стеклах позволил авторам<sup>150-152</sup> сделать вывод о существовании в растворах каждого из этих хелатов трех изомерных комплексов ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), обладающих различной стереохимией хелатного узла и отличающихся друг от друга углом поворота ( $\varphi$ ) плоскостей двух металлоциклов.

Отсутствие в настоящее время точной зависимости *g*-фактора от угла поворота  $\varphi$  не позволило авторам этих работ оценить значение  $\varphi$  для каждого изомера. Однако сравнение параметров спектров ЭПР этих хелатов и родственных соединений с известными стереохимическим строением позволило сделать вывод, что все  $\gamma$ -изомеры имеют *транс*-строение, причем хелатный узел  $\gamma$ -изомеров хелатов с тетраметиленовым мостом ( $n=4$ ) является в большей степени искаженно-тетраэдрическим. С другой стороны  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры имеют искаженно-тетраэдрическую конфигурацию координационной сферы с *цис*-расположением донорных атомов. Степень искажения хелатного узла в  $\beta$ -изомерах значительно больше, чем в  $\alpha$ -изомерах. Отмечено, что в  $\beta$ -изомерах, так же как и в  $\gamma$ -изомерах, степень искажения хелатного узла уменьшается при увеличении длины полиметиленового моста. Авторы<sup>150-152</sup> указывают, что соотношение поворотных изомеров, возникшее в первый момент времени после растворения, не остается постоянным, а меняется во времени, так что постепенно наблюдается увеличение концентрации  $\alpha$ -изомера, обладающего наименее искаженным по сравнению с плоским *цис*-строением хелатного узла.

Суммируя сказанное выше, можно сделать следующие выводы. Для изостерических лигандов склонность к искажению плоской конфигурации хелатного узла возрастает при изменении металла-хелатообразователя в ряду:  $\text{Pd} < \text{Cr} < \text{Cu} \approx \text{Ni} < \text{Co} < \text{Fe} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Be}$ . В этой же последовательности меняется тенденция иона металла к образованию хелатов с тетраэдрической конфигурацией, если лиганд способствует образованию последней. Хелатный узел в соединениях одного и того же металла с изостерическими лигандами будет «уплощен» тем больше, чем больше напряженность поля лигандов в этом хелате.

### III. КОНФОРМАЦИЯ ХЕЛАТОВ ИЗ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ И ИХ АНАЛОГОВ

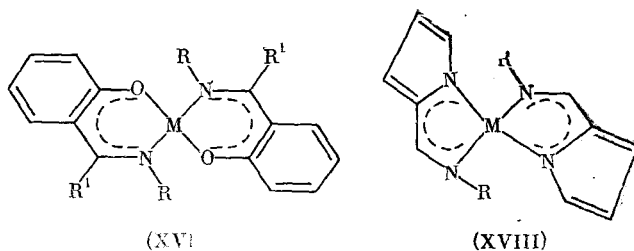
В литературе имеется сравнительно небольшое число работ, посвященных анализу конформаций хелатов, хотя эта проблема представляет не меньший интерес, чем вопрос о конфигурации хелатного узла.

По-видимому, это обусловлено сложностью исследования строения молекул хелатов, так как подавляющее большинство физико-химических методов, используемых при изучении хелатных соединений, не

способно регистрировать конформационные изменения. Наиболее точным методом для определения конформации металлоциклов в твердом состоянии является рентгеноструктурный анализ. Для изучения конформационного строения хелатов в растворе используются методы ПМР и спектрополяриметрии.

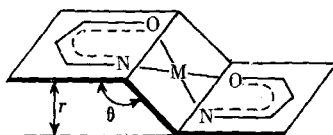
### 1. Конформация сопряженных металлоциклов

Данные по рентгеноструктурному исследованию четырехкоординатных хелатов показывают, что плоские молекулы с полностью копланарным расположением всех атомов для них нехарактерны. В качестве примера <sup>54, 89</sup> плоских хелатов могут быть приведены лишь соединения (XVII) ( $M=Ni$ ,  $R=R^1=H$ ) и (XVIII) ( $M=Cu$ ,  $R=H$ ):



В них отклонения всех атомов от плоскости незначительны.

Гораздо чаще встречаются хелаты, в которых общая копланарность молекулы нарушена за счет перегиба сопряженных металлоциклов по линии  $O \dots N$ , так что молекула в целом имеет вид ступени:



В табл. 5 суммированы литературные данные о величинах ступенчатого искажения металлоциклов в хелатных соединениях некоторых металлов с шиффовыми основаниями.

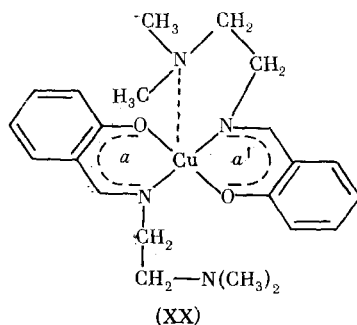
Причиной возникновения ступенчатого искажения в хелатах, полученных на основе шиффовых оснований, является стерическое взаимодействие заместителей в металлоцикле, расстояние между которыми существенно меньше <sup>46</sup>, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов. Ступенчатое искажение приводит к нарушению копланарности системы и, как следствие этого, к уменьшению степени делокализации электронной плотности в квазиароматическом металлоцикле, что энергетически невыгодно. Однако последнее компенсируется тем, что ступенчатое искажение по линии  $O \dots N$  во всех случаях увеличивает расстояние между валентно несвязанными атомами и приводит к уменьшению стерических напряжений в молекуле, а также к снижению ее общей энергии.

В связи с этим следует ожидать, что величина ступенчатого искажения будет зависеть от объемов заместителей  $R$  и  $R^1$  в металлоцикле и от связанных с ними стерических напряжений внутри молекулы. И действительно, из данных табл. 5 легко видеть, что значение  $r$  для хелатов шиффовых оснований на основе *o*-оксиацетофенона ( $R^1=CH_3$ ) существ-

венно больше значений  $r$  для аналогичных хелатов из шиффовых оснований на основе салицилового альдегида ( $R^1=H$ ). Введение метильного заместителя к атому углерода азометиновой группы в первом случае существенно повышает стерические напряжения внутри молекулы, что и приводит к увеличению ступенчатого искажения металлоциклов.

Следует отметить, что простых соотношений между объемом радикала  $R$  и величиной  $r$  пока не найдено. Это, по-видимому, связано с тем, что изменение  $R$  приводит к изменению не только взаимного расположения металлоциклов, но и к изменению конфигурации хелатного узла и длины связей  $C-N$ .

Стерические напряжения в молекуле хелата и связанное с ними ступенчатое искажение металлоциклов могут быть вызваны не только взаимодействием пространственно сближенных атомов и групп, но и некоторыми другими особенностями строения лигандов. В качестве примера можно привести рентгеноструктурные данные<sup>156</sup> для хелата (XX):

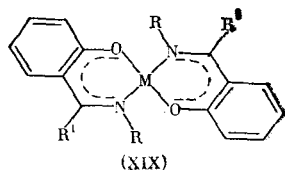


В этом хелате одна молекула шиффова основания является тридентатным, а вторая — бидентатным лигандом. Координация лиганда через три донорных атома увеличивает напряжение в этой половине молекулы. Это приводит к неравноценности конформаций металлоциклов  $a$  и  $a'$ , так что металлоцикл  $a$  оказывается практически плоским, а для металлоцикла  $a'$  величина  $r=0,13$  Å.

Аналогичная неравноценность конформаций двух металлоциклов найдена в хелате  $Zn^{2+}$  с *N*-*o*-анизилсалицилиденимином<sup>157</sup>, имеющим *цис*-октаэдрическую структуру за счет координации атома цинка с атомами кислорода метокси-групп. В этом хелате один металлоцикл плоский, а для второго  $\theta=31,5^\circ$ . Авторы<sup>157</sup> считают, что такая неравноценность металлоциклов обусловлена различием углов поворота анизидиновых колец относительно обоих сопряженных металлоциклов.

Снятие стерических напряжений в молекуле может происходить не только за счет образования ступенчатой конформации металлоциклов, но и в результате искажения плоской конфигурации хелатного узла, приводящей к образованию хелатов с тетраэдрической или искаженно-тетраэдрической конфигурациями. Выбор того или иного пути снятия напряжений в молекуле обусловлен прежде всего тенденцией данного атома металла образовывать энергетически наиболее устойчивые конфигурации. Поскольку для четырехкоординационных хелатов  $Co^{2+}$ , как уже указывалось, наиболее устойчивой является тетраэдрическая конфигурация, то снятие стерических напряжений в молекуле хелатов  $Co^{2+}$  происходит в большинстве случаев за счет образования соединений, имеющих тетраэдрическую конфигурацию хелатного узла и практически плоские металлоциклы<sup>65, 71, 73</sup>.

ТАБЛИЦА 5

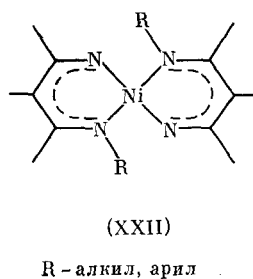
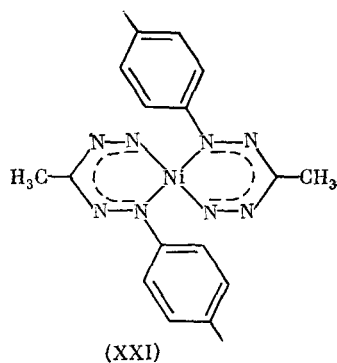


Данные о конформационном строении хелатов

М	R <sup>1</sup>	R	r, Å	Ссылки
Cu	H	H	0,29	23
Cu	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,24	27
Cu	H	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0,32	29
Cu	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0,34	35
Cu	H	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,74	32
Cu	H	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,67	36
Cu	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,89	38
Cu	H	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,90	50
Cu	H	ОН	0,13	154
Cu	CH <sub>3</sub>	H	0,48	44
Cu	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1,91	46
Cu	CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2,24	155
Cu	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2,66	46
Cu	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	2,34	48
Cu	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	1,68	46
Cu	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	1,22	46
Ni	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,78	55
Ni	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	0,65	57
Pd	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0,42	86
Pd	H	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1,72	89

В то же время для всех стерически затрудненных хелатов тех ионов металлов, для которых не может реализоваться тетраэдрическая конфигурация, реализуется ступенчатая структура; она уменьшает, как уже указывалось, стерические напряжения внутри молекулы. Так, в хелате Pd<sup>2+</sup> из *N*-трет-бутилсалицилиденимина<sup>88</sup> хелатный узел остается плоским, а металлоциклы сильно отклонены от плоскости, причем угол перегиба  $\theta = 36^\circ$ .

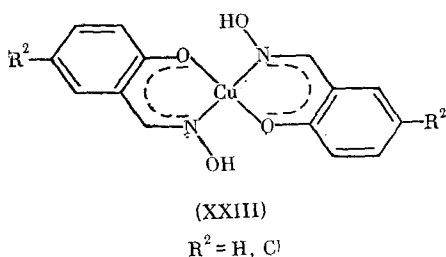
Гораздо сложнее обстоит дело в случае хелатов металлов, у ионов которых плоская и тетраэдрическая конфигурации энергетически не сильно отличаются друг от друга. В качестве примера могут служить хелаты Ni<sup>2+</sup> (XXI) и (XXII).



Так, диамагнитный хелат (XXI) имеет плоский хелатный узел и сильно ступенчато-искаженный металлоцикл ( $\theta=37^\circ$ ,  $r=1,6 \text{ \AA}$ )<sup>158</sup>, а в парамагнитных хелатах (XXII) стерические напряжения снимаются в основном за счет искажения плоской геометрии хелатного узла<sup>159</sup>.

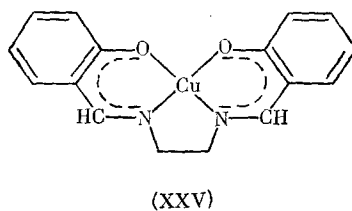
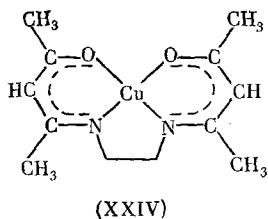
Рассмотрение литературного материала показывает, что величина ступенчатого искажения металлоциклов зависит не только от стерических факторов, но также и от электронных особенностей строения лиганда. Ранее (см. стр. 1242) обсуждался вопрос о влиянии напряженности поля лигандов на конформацию хелатного узла. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что напряженность поля лигандов, по-видимому, влияет и на конформационное строение металлоциклов. Так, сопоставление рентгеноструктурных данных для хелатов  $\text{Cu}^{2+}$  из *N*-трет-бутилсалицилиденимина<sup>36</sup> (см. (XVII),  $M=\text{Cu}$ ,  $R=\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $R^1=\text{H}$ ) и *N*-трет-бутилпирролиденимина<sup>92</sup> (см. (XVIII),  $M=\text{Cu}$ ,  $R=\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9$ ) показывает, что хелат (XVIII) в отличие от (XVII) имеет практически плоский металлоцикл. Это, по-видимому, связано с увеличением напряженности поля лигандов при замене донорного атома кислорода в (XVII) на донорный атом азота в (XVIII).

Влияние напряженности поля лигандов на величину ступенчатого искажения металлоцикла также подтверждается при сопоставлении рентгеноструктурных данных для медных хелатов из оксимов салицилового альдегида и 5-хлорсалицилового альдегида<sup>154, 160</sup> (XXIII):



Введение атома хлора в кольцо салицилового альдегида вызывает ослабление напряженности поля лигандов, что в свою очередь приводит к значительному увеличению искажения металлоциклов в этом хелате: значение  $r$  для хелата, полученного на основе оксима салицилового альдегида, равно  $0,13 \text{ \AA}$ , а для хелата из оксима 5-хлорсалицилового альдегида —  $0,76 \text{ \AA}$ .

Интересные данные о влиянии напряженности поля лигандов на общую планарность молекулы приведены в работах<sup>161–163</sup>, где исследована структура внешнесферных аддуктов *N, N'*-этилен-бис(ацетилацетониминат)меди(2+) (XXIV) и *N, N'*-этилен-бис(салицилидениминат)меди(2+) (XXV):



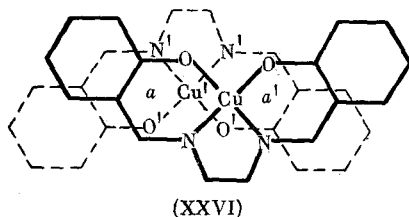
Аддукты имели состав (XXIV)  $\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , (XXIV)  $\cdot [\text{CH}_3\text{NH}_3]^+ (\text{ClO}_4)^-$ , (XXV)  $\cdot \text{CHCl}_3$ , (XXV)  $\cdot n\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ . Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CHCl}_3$  и



*n*-нитрофенола, а также  $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$  образуют водородные связи с атомом кислорода металлоцикла. Это приводит к увеличению обратного  $\pi$ -связывания атома кислорода с  $d_{\pi}$ -орбиталями атома  $\text{Cu}^{2+}$ , т. е. к увеличению напряженности поля лигандов в хелатах. В связи с тем, что способность образовывать водородные связи у  $\text{H}_2\text{O}$  меньше, чем у метиламмония, и у хлороформа меньше, чем у *n*-нитрофенола, напряженность поля лигандов будет постепенно возрастать при переходе от (XXIV) к его полугидрату, и затем к метиламмониевому аддукту, а также при переходе от очень слабого аддукта (XXV) с  $\text{CHCl}_3$  к аддукту с *n*- $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ . Рассмотрение рентгеноструктурных данных для этих хелатов показывает, что степень искажения металлоциклов в них уменьшается в этом же ряду. Так, если в хелате (XXIV) угол перегиба металлоцикла  $\theta = 15,5^\circ$ <sup>161</sup>, то в его полугидрате — только  $3,5^\circ$ <sup>162</sup>, а в метиламмониевом аддукте (XXIV) металлоциклы совершенно плоские<sup>163</sup>. Аналогично в аддуктах (XXV) с хлороформом и *n*-нитрофенолом величины ступенчатого искажения  $r$  металлоциклов  $r = 0,55$  и  $0,2$  А соответственно. Авторы<sup>161–165</sup> исходя из этих данных заключили, что планарность молекулы может даже служить тестом для оценки напряженности поля лигандов в хелате; чем больше общая планарность молекулы, тем больше напряженность поля лиганда в нем.

Кроме того следует отметить, что иногда ступенчатое искажение металлоциклов не является следствием строения лиганда, а возникает в результате специфических межмолекулярных взаимодействий или эффектов кристаллической решетки. Так, ступенчатая конформация металлоциклов найдена в хелатах  $\text{Cu}^{2+}$  с ацетилацетоном<sup>166</sup>, бензоилацетоном<sup>167</sup>, салициловым альдегидом<sup>168, 169</sup>, в которых стерические взаимодействия между двумя металлоциклами и заместителями в металлоциклах отсутствуют.

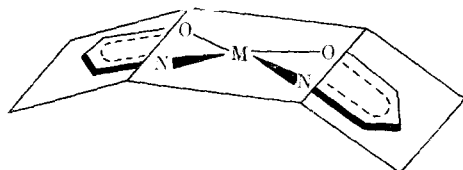
Межмолекулярными взаимодействиями, по мнению авторов<sup>165</sup>, обусловлено и неодинаковое конформационное строение двух металлоциклов в хелате (XXVI):



Угол перегиба металлоцикла  $a$  почти в два раза больше угла перегиба металлоцикла  $a'$ . Бóльшее «уплощение» металлоцикла по сравнению с  $a$  и является следствием межмолекулярного взаимодействия атома кислорода металлоцикла  $a$  с атомом меди второй молекулы хелата.

В качестве другого примера можно привести рентгеноструктурные данные<sup>170</sup> для медного хелата из шиффова основания салицилового альдегида и моноэтаноламина (см. структуру (XVII),  $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ). В кристаллической ячейке этого хелата содержатся две независимые молекулы, причем угол перегиба металлоциклов в одной молекуле почти в два раза больше угла перегиба в другой. Авторы<sup>170</sup> считают, что наблюдаемые различия в конформационном строении металлоциклов этих двух молекул обусловлены эффектами их кристаллической упаковки.

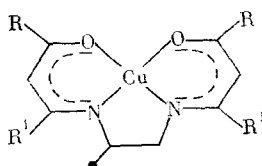
В приведенных выше работах рассмотрены системы, в которых искажение металлоциклов приводит к образованию ступенчатой структуры молекулы, т. е. два металлоцикла изогнуты в противоположных направлениях относительно плоскости хелатного узла  $\text{CuO}_2\text{N}_2$ . В последнее время появились работы, в которых показано, что хелаты из шиффовых оснований могут иметь не только ступенчатую, но и «зонтиковую» структуру:



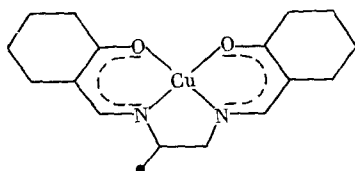
В такой структуре оба металлоцикла изогнуты в одном направлении относительно центральной плоскости хелатного узла. Такая «зонтиковая» структура найдена, в частности, в моногидрате *N, N'*-этилен-бис(ацетилацетониминато)меди (XXIV)  $\cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>171</sup>, в котором атом меди координирован с атомом кислорода молекулы воды ( $\theta = 11,8^\circ$ ), в хлориде *N, N'*-этилен-бис(салицилидениминато)железа(3+)<sup>172</sup>, в хелате меди(2+) из шиффова основания *o*-аминобензальдегида и 1,2-пропилендиамин<sup>173</sup> ( $\theta = 5^\circ$ ), в димере *N, N'*-этилен-бис(тиосалицилидениминато)кобальта(2+) ( $\theta = 21,4^\circ$ )<sup>174</sup>, в *N, N'*-*o*-фенилен-бис(салицилидениминате)палладия(2+)<sup>122</sup>. Однако следует указать, что причины возникновения в этих случаях «зонтиковой», а не ступенчатой структуры молекулы хелата пока не ясны.

Необходимо отметить, что проблема изучения конформаций сопряженных металлоциклов является довольно сложной, так как описание конформационного строения зависит от способа выбора средней плоскости. В работах Порай-Кошица и сотр.<sup>175</sup>, посвященных проблеме изучения конформаций металлоциклов в некоторых бис(салицилидениминатах)меди(2+) и никеля(2+), отмечается, что металлоциклы лабильны, но число возможных путей их искажения ограничено. Кроме случаев плоского расположения всех атомов металлоцикла и перегиба металлоцикла по линии  $\text{O} \dots \text{N}$  авторы<sup>175</sup> рассматривают также случаи, когда из плоскости металлоцикла выведены атомы металла и азота, а также случай, когда атомы металла и кислорода отклоняются от средней плоскости в одном направлении, а атом азота и связанный с ним атом углерода — в противоположном.

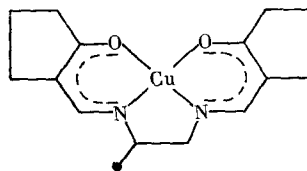
Необходимо еще раз подчеркнуть, что все рассмотренные до сих пор данные об особенностях строения сопряженных металлоциклов были получены методом рентгеноструктурного анализа и справедливы для описания конформаций твердых хелатов. В работах<sup>176, 177</sup> сделана попытка оценить конформацию сопряженных металлоциклов в растворах. Авторы этих работ выполнили спектрополяриметрическое исследование хелатов (XXVII—XXXIV):



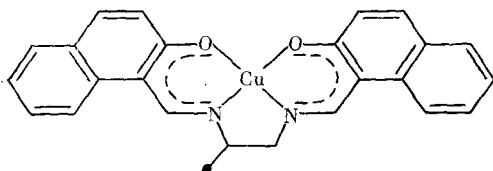
(XXVII)



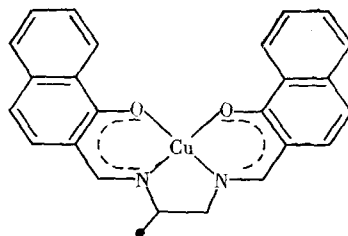
(XXVIII)



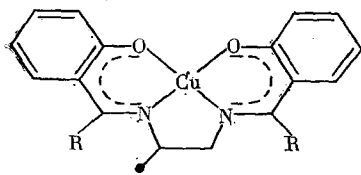
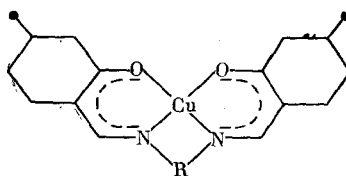
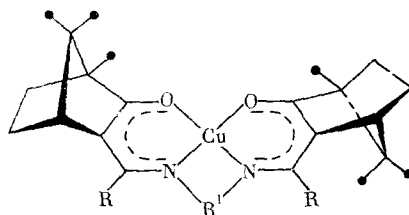

(XXIX)




(XXX)



(XXXI)

(XXXII), R = H, CH<sub>3</sub>(XXXIII), R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 

(XXXIV)

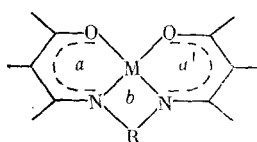
R = H, R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R = CH<sub>3</sub>, R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

При этом в спектрах кругового дихроизма (КД) отмечено изменение знака эффекта Коттона полосы  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -перехода и гипсохромное смещение полосы внутрелигандного  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода при замене атома водорода в азометиновой группе на метильную группу и при переходе от хелатов из этилендиамина к хелатам из *o*-фенилендиамина. Подробный анализ спектров КД позволил сделать вывод, что наблюдаемое обращение знака эффекта Коттона не связано ни с изменением конформации центрального несопряженного металлоцикла, ни с изменением конфигурации хелатного узла, а обусловлено изменением конформации сопряженных металлоциклов при изменении заместителей у атомов азота и углерода азометиновой группы, способных пространственно

взаимодействовать друг с другом. Авторы<sup>176, 177</sup> подчеркивают, что если изменение заместителей не влияет на стерические напряжения в молекуле хелата (как это имеет место при изменениях R), то конформация сопряженных металлоциклов остается постоянной.

## 2. Конформация несопряженных металлоциклов

Наряду с уже рассмотренными хелатными соединениями с сопряженными металлоциклами существует большое число хелатов, имеющих также и несопряженные металлоциклы. К ним прежде всего относятся трициклические хелатные соединения типа (XXXV) из тетраден-татных шиффовых оснований, в которых несопряженный полиметиле-новый цикл *b* сконденсирован с двумя сопряженными:



(XXXV)

$$R = (CH_2)_n, n = 2 - 12$$

Среди хелатов этого типа наиболее хорошо изучены соединения с  $n=2$ , т. е. полученные на основе 1,2-диаминов. Так, в уже упоминавшихся работах<sup>161-165, 171, 173</sup> наряду со строением сопряженных металлоциклов подробно изучена конформация этилен- и пропилендиаминовых колец в N, N'-этилен-бис(ацетилацетониминате) меди(2+) (XXIV), N, N'-этилен-бис(салицилидениминате) меди(2+) (XXV) и в их аддуктах, а также в хелате меди(2+) из N, N'-пропилен-бис(о-аминобензилиденимина). Результаты рентгеноструктурных исследований конформаций несопряженных металлоциклов в этих хелатах приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

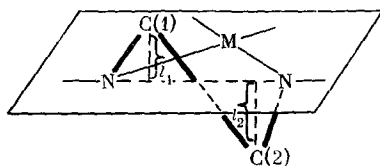
Расстояние  $l_1$  и  $l_2$  атомов углерода C(1) и C(2) этиленового моста от плоскости хелатного узла  $CuO_2N_2$

Соединение	$l_1, \text{\AA}$	$l_2, \text{\AA}$	Ссылки
(XXIV)	0,44	-0,12	161
(XXIV) · 1/2H <sub>2</sub> O	0,18	-0,11	162
(XXIV) [CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	0,05	0,05	163
(XXIV) · H <sub>2</sub> O	-0,11	-0,15	171
(XXV)	0,49	-0,24	178
(XXV) · CHCl <sub>3</sub>	0,44	-0,12	164
(XXV) · <i>n</i> -HO—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —NO <sub>2</sub>	0,28	-0,20	165
(XXXVI) *	0,16	-0,14	173
(XXXVII) **	0,44	-0,22	172

\* N, N'-Пропилен-бис(о-аминобензилидениминат) медь (2+).

\*\* Хлорид N, N'-Этилен-бис(салицилидениминат) железа (3+).

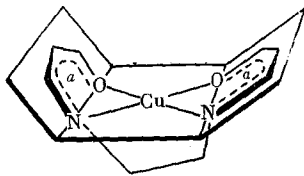
Из данных табл. 6 можно сделать вывод, что наиболее устойчивой конформацией пятичленного несопряженного металлоцикла является скошенная конформация:



Сопоставление данных табл. 6 со значениями угла перегиба сопряженных металлоциклов для этих же соединений показывает, что конформация несопряженного металлоцикла существенно зависит от строения сконденсированных с ним сопряженных металлоциклов. Можно сделать вывод, что, во-первых, ступенчатое строение молекулы хелата в целом благоприятствует образованию хелата со скошенной конформацией этилендиаминового кольца, и, во-вторых, что величина ступенчатого искажения определяет в основном расстояние атомов углерода C(1) и C(2) этиленового моста от плоскости  $\text{CuO}_2\text{N}_2$ .

Из данных табл. 6 видно, что атомы углерода C(1) и C(2) диаминного моста, как правило, не образуют идеально скошенной конформации, а расположены несимметрично относительно плоскости хелатного узла  $\text{CuO}_2\text{N}_2$ . Такое несимметричное расположение является следствием неравноценности углов перегиба двух сопряженных металлоциклов. При сопоставлении расстояния ( $l_1$  и  $l_2$ ) атомов C(1) и C(2) диаминного моста с величинами ступенчатого искажения сопряженных металлоциклов авторы сделали вывод, что отклонение углеродных атомов моста от плоскости хелатного узла  $\text{CuO}_2\text{N}_2$  уменьшается с уменьшением угла перегиба сопряженных металлоциклов. Так, для хелатов (XXIV), (XXIV)  $\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , (XXIV)  $\cdot [\text{CH}_3\text{NH}_3]^+[\text{ClO}_4]^-$ , углы перегиба металлоциклов  $\alpha$  в которых составляют соответственно 13,5; 3,5 и 0°, значения  $l_1$  равны соответственно 0,44; 0,18 и 0,05 Å. Среди этих соединений наибольший интерес представляет хелат (XXIV)  $\cdot [\text{CH}_3\text{NH}_3]^+[\text{ClO}_4]^-$ , в котором полная копланарность сопряженных металлоциклов приводит к образованию пространственно невыгодной полностью заслоненной конформации этиленового моста.

Частично заслоненная *цис*-конформация (при которой оба атома углерода моста находятся по одну сторону от плоскости  $\text{CuO}_2\text{N}_2$ ) этиленового моста найдена в хелатах (XXIV)  $\cdot \text{H}_2\text{O}$  и N, N'-этилен-бис(трифторацетилацетониминате) никеля(2+) <sup>179</sup> с зонтиковым строением молекулы:

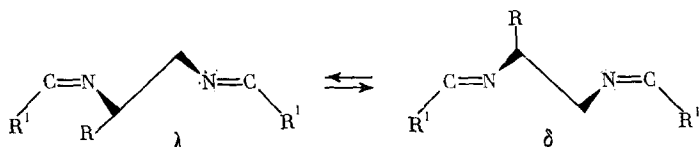


Такая нехарактерная (*цис*-заслоненная) конформация этиленового моста обусловлена тем, что в этом случае стерическое взаимодействие атомов углерода моста с металлоциклами «а» меньше, чем в случае скошенной конформации.

В то же время в хелатах N, N'-пропилен-бис(о-аминобензильден-иминат) медь(2+) (XXXVI) и в хлориде N, N'-этилен-бис(салицильден-иминат) железа(3+) (XXXVII), обладающих, как и предыдущие соединения, зонтиковой структурой, этиленовый мост имеет скошенную конформацию. Скошенная конформация несопряженного металлоцикла в

этих хелатах определяется главным образом не характером перегиба металлоциклов, а конфигурацией хелатного узла, который в этих соединениях имеет искаженное тетраэдрическое строение с углом поворота двух металлоциклов относительно друг друга соответственно 9 и 19°.

Необходимо указать, что при скошенной конформации этиленовый мост может иметь  $\lambda$ - и  $\delta$ -конформации, являющиеся зеркальными изомерами:

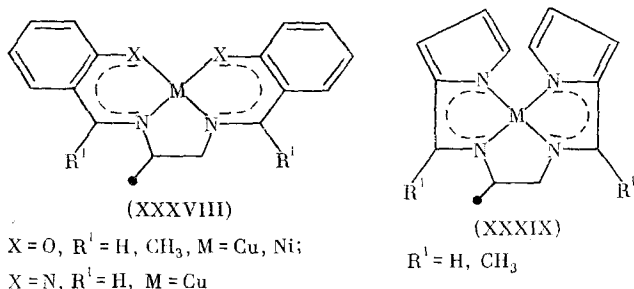


Если заместитель  $R=H$ , то  $\lambda$ - и  $\delta$ -конформации металлоциклов эквивалентны. В случае же замещенных этилендиаминов (например, в хелатах на основе 1,2-пропилендиаминна,  $R=CH_3$ ), стерические взаимодействия радикалов  $R$  и  $R'$  должны приводить к неравноценности  $\lambda$ - и  $\delta$ -конформаций, так что преимущественно будет реализоваться только одна из них.

Из N, N'-пропилен-бис(о-аминобензилиденимина) <sup>178</sup> и N, N'-пропилен-бис(салицилиденимина) <sup>180</sup> показывают, что пропиленовый мост в них

И действительно, рентгеноструктурные данные для хелатов  $Cu^{2+}$  имеет  $\delta$ -конформацию с аксиальной метильной группой. При аксиальном расположении метильной группы 1,3-взаимодействие  $R$  и  $R'$  выражено гораздо меньше, чем при экваториальном.

Аналогичный вывод о  $\delta$ -конформации пропиленового кольца в растворе сделан в <sup>181, 182</sup> при спектрополяризметрическом исследовании хелатов (XXXVIII):



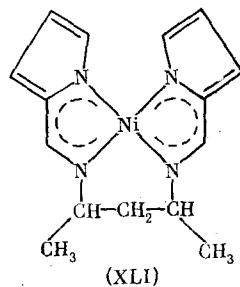
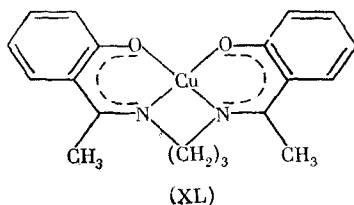
К такому же выводу пришли авторы <sup>183, 184</sup> при исследовании аналогичных хелатов  $TiO^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , а также авторы работы <sup>176</sup>, в которой изучены конформационные особенности хелатов (XXVII) (см. структуру на стр. 1251,  $R=CH_3, C_6H_5, R^1=H, CH_3$ ).

Показано также <sup>185</sup>, что хелаты (XXXIX) с  $R^1=H$  обладают  $\lambda$ -конформацией пропиленового кольца. Авторы объяснили это ослаблением 1,3-экваториальных взаимодействий между группой  $CH_3$  и азотиновым атомом водорода в хелатах (XXXIX) из шиффовых оснований пиррол-2-альдегида по сравнению с хелатами (XXXVIII) из шиффовых оснований салицилового альдегида. Такое ослабление вызвано меньшими размерами пятичленного металлоцикла в первом случае по сравнению с шестичленным во втором. Однако в хелатах (XXXIX) из 2-ацетилпиррола ( $R^1=CH_3$ ) стерические напряжения в молекуле, вызван-

ные взаимодействием двух групп  $\text{CH}_3$ , уже достаточно велики и центральный металлоцикл имеет  $\delta$ -конформацию.

1,2-Диаксиальная конформация пятичленного металлоцикла найдена также при исследовании хелата  $\text{Co}^{2+}$  из шиффова основания салицилового альдегида и 1,2-диаминобутана<sup>186</sup>.

Данные о конформации центральных несопряженных металлоциклов с числом углеродных атомов больше двух крайне ограничены. Показано<sup>187</sup>, что центральный металлоцикл, в хелате (XL), образованный триметиленовым мостом, имеет конформацию скрученной ванны, а в работе<sup>188</sup> установлено, что аналогичный металлоцикл в хелате (XLI) обладает конформацией полукресла с обеими  $\text{CH}_3$ -группами в экваториальных позициях.



В работе<sup>149</sup> выполнено рентгенографическое исследование хелатов (XIII) (см. структуру на стр. 1243) и установлено, что тетраметиленовый мост имеет конформацию полуванны. Авторы<sup>149</sup> предполагают, что конформация центральных металлоциклов хелатов, в которых в качестве аминокомпоненты использованы полиметилендиамин, будет, по-видимому, определяться конфигурацией хелатного узла. Центральные металлоциклы хелатов с плоским или слабо искаженным от плоскости хелатным узлом должны иметь конформацию ванны, а в хелатах с тетраэдрическим или близким к нему узлом — конформацию кресла. Однако данные, подтверждающие это предположение, в литературе пока отсутствуют.

\* \* \*

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что конформация металлоциклов, так же как и конфигурация хелатного узла, зависит от природы центрального атома металла, от пространственного и электронного строения лигандов, а также от характера межмолекулярных взаимодействий. Получение полной информации о стереохимии хелатных соединений возможно при использовании совокупности различных физико-химических методов, позволяющих охарактеризовать строение хелатов не только в твердом виде, но и в растворах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Nakamura, Kagaku no ryoiki, J. Japan Chem., 30, 665 (1976); РЖХим., 1977, 4В173, 4В174.
2. В. А. Коган, Н. И. Дорохова, О. А. Осипов, Ж. неорганической химии, 16, 179 (1971).
3. Н. И. Дорохова, В. А. Коган, О. А. Осипов, Ж. физ. химии, 45, 962 (1971).
4. Д. Перрин, Органические аналитические реагенты, «Мир», М., 1967.
5. Ю. А. Золотов, И. П. Алимарин, ДАН СССР, 136, 6 (1961).
6. K. J. Wainwright, H. Voss, H. Elias, Chem. Ber., 110, 792 (1977).
7. T. S. Kannan, A. Chakravorty, Indian J. Chem., 9, 1153 (1970).
8. P. S. Zacharias, A. Chakravorty, Там же, 10, 1148 (1971).
9. J. C. Lockhart, W. J. Mossop, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 19.

10. M. R. Paris, D. Aymes, Bull. soc. chim. France, 1976, 1431.
11. Г. А. Чухаджан, Е. Л. Саркисян, Т. С. Элбакян, Координац. химия, 2, 965 (1976).
12. B. L. Valle, R. J. P. Williams, Proc. Nat. Acad. Sci., 59, 498 (1968).
13. H. Sigel, D. B. McCormicu, Acc. Chem. Repts, 3, 201 (1970).
14. A. Bigotto, G. Costa, G. Mestroni, G. Pellizer, A. Puxeddu, E. Relsenhofer, L. Stefani, G. Tauzher, Inorg. Chem. Acta Rev., 4, 41 (1970).
15. А. П. Терентьев, Е. А. Викторова, Б. М. Есельсон, А. Н. Кост, В. В. Ершов, Ж. общ. химии, 30, 2422 (1960).
16. М. Д. Аптекар, Е. П. Троплина, И. А. Савич, Тезисы докл. XI Всесоюзн. совещ. по химии комплексных соединений, Алма-Ата, 1973, стр. 202.
17. S. Yamada, Coord. Chem. Rev., 1, 415 (1966).
18. R. H. Holm, Progress in Inorganic Chemistry, 7, 83 (1966).
19. E. K. Barefield, D. H. Busch, S. N. Nelson, Quart. Rev., 22, 455 (1968).
20. L. Sacconi, Transition Metal Chemistry, 4, 199 (1968).
21. R. H. Holm, M. J. O'Connor, Progress in Inorganic Chemistry, 14, 241 (1971).
22. S. Yamada, Kagaku Chemistry, 30, 477 (1975).
23. E. N. Baker, D. Hall, T. N. Waters, J. Chem. Soc., A, 1966, 680.
24. D. Kivelson, R. Neiman, J. Chem. Phys., 35, 149 (1961).
25. E. C. Lingafelter, G. L. Simmons, Acta Cryst., 14, 1222 (1961).
26. K. R. Kumar, R. K. Bhattacharya, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 2872 (1976).
27. C. Panattoni, G. Bombieri, R. Graziani, Acta Cryst., B23, 537 (1967).
28. S. Yamada, H. Nishikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 755 (1963).
29. G. Bombieri, C. Panattoni, E. Forsellini, R. Graziani, Acta Cryst., B25, 1208 (1969).
30. L. Sacconi, M. Ciampolini, J. Chem. Soc., 1964, 276.
31. L. Sacconi, M. Ciampolini, G. P. Speroni, J. Am. Chem. Soc., 87, 3102 (1965).
32. D. Hall, R. H. Sumner, T. N. Waters, J. Chem. Soc., A, 1969, 420.
33. Г. М. Ларин, В. А. Колосов, Г. В. Панова, Н. К. Видулова, Ж. неорг. химии, 18, 2868 (1973).
34. E. Frasson, C. Panattoni, L. Sacconi, Ric. Sci. (IIA), 32, 649 (1962).
35. P. L. Orioli, L. Sacconi, J. Am. Chem. Soc., 88, 277 (1966).
36. T. P. Cheeseman, D. Hall, T. N. Waters, J. Chem. Soc., A, 1966, 685.
37. G. R. Clark, J. M. Waters, T. N. Waters, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 2455 (1975).
38. L. Wei, R. M. Stogsdill, E. C. Lingafelter, Acta Cryst., 17, 1058 (1964).
39. В. А. Коган, О. А. Осипов, В. И. Минкин, М. И. Горелов, ДАН СССР, 153, 594 (1963).
40. M. N. Patel, R. P. Patel, J. Indian Chem. Soc., 52, 1046 (1975).
41. А. Н. Шнулин, Ю. Т. Стручков, Ж. С. Мамедов, Ж. структ. химии, 17, 866 (1976).
42. I. Kinya, O. Isao, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1040 (1970).
43. S. N. Podar, K. Dey, J. Indian Chem. Soc., 47, 743 (1970).
44. C. Marongiu, E. C. Lingafelter, Acta Cryst., B27, 1195 (1971).
45. A. H. Maki, B. R. McCarvey, J. Chem. Phys., 29, 35 (1958).
46. R. M. Kirschner, G. D. Andreotti, D. Barnhart, F. D. Tomas, D. Welsh, E. C. Lingafelter, Inorg. Chim. Acta, 7, 17 (1973).
47. P. C. Jain, V. K. Syal, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1908.
48. P. C. Jain, J. M. Bindlish, R. P. Kashyal, Там же, 1976, 2129.
49. З. А. Старикова, М. А. Порай-Кошиц, П. М. Зоркий, ДАН СССР, 171, 155 (1966).
50. J. M. Bindlish, S. C. Bhatia, P. C. Jain, Acta Cryst., B32, 2848 (1976).
51. J. M. Stewart, E. C. Lingafelter, Там же, 12, 842 (1959).
52. N. C. Clark, A. L. Ogell, J. Chem. Soc., 1956, 520.
53. M. R. Fox, E. C. Lingafelter, Acta Cryst., 22, 943 (1967).
54. S. Yamada, E. Ohno, Y. Kuge, A. Tekeuchi, K. Yamanouchi, R. Iwasaki, Coord. Chem. Rev., 3, 247 (1968).
55. Л. М. Школьников, А. Н. Князева, В. А. Вобликова, Ж. структ. химии, 8, 94 (1967).
56. E. F. Frasson, C. Panattoni, L. Sacconi, Gazz. Chem. Ital., 92, 1470 (1962).
57. R. Graziani, E. Forsellini, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 8, 775 (1972).
58. J. Császár, J. Barta, Acta chim. Acad. sci. hung., 71, 269 (1972).
59. J. Balog, J. Császár, Там же, 86, 365 (1975).
60. M. R. Fox, P. L. Orioli, E. C. Lingafelter, L. Sacconi, Acta Cryst., 17, 1159 (1964).
61. R. H. Holm, A. Chakravorty, G. O. Dudek, J. Am. Chem. Soc., 86, 379 (1964).
62. R. H. Holm, K. Swaminathan, Inorg. Chem., 2, 181 (1963).
63. R. L. Braun, E. C. Lingafelter, Acta Cryst., 21, 546 (1966).
64. L. Sacconi, P. Paoletti, M. Ciampolini, J. Am. Chem. Soc., 85, 411 (1963).
65. L. Sacconi, M. Ciampolini, N. Nardi, Там же, 86, 819 (1964).
66. В. И. Минкин, О. А. Осипов, Д. Ш. Верховода, Ж. неорг. химии, 11, 2829 (1966).
67. P. Salvadori, C. Rosini, K. Bertucci, L. Lardini, Gazz. Chim. Ital., 105, 625 (1975).
68. T. Ashida, S. Iwata, T. Yamane, M. Kakuoto, S. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 3502 (1976).
69. L. Sacconi, P. L. Orioli, P. Paoletti, M. Ciampolini, Proc. Chem. Soc., 1962, 256.



70. H. Nishikawa, S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 8 (1964).
71. L. Sacconi, P. L. Orioli, *Ric. Sci. Rend.*, **32**, 645 (1962).
72. H. Nishikawa, S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1154 (1964).
73. E. Frasson, C. Panattoni, *Z. Krist.*, **116**, 154 (1961).
74. H. Nishikawa, S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1506 (1965).
75. J. Balog, J. Csaszar, *Acta chim. Acad. Sci. hung.*, **86**, 365 (1975).
76. А. Н. Князева, Л. М. Школьников, *Ж. структ. химии*, **14**, 365 (1973).
77. R. G. Challes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 145 (1959).
78. П. М. Зоркий, Е. Ф. Корытный, Г. Н. Тищенко, *Ж. структ. химии*, **2**, 609 (1961).
79. G. E. Batley, D. P. Graddon, *Austral. J. Chem.*, **20**, 877 (1967).
80. T. Ohno, S. Kato, S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 6 (1977).
81. G. E. Batley, D. P. Graddon, *Austral. J. Chem.*, **21**, 1540 (1968).
82. K. Pachler, M. V. Stackelberg, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **305**, 286 (1960).
83. L. Sacconi, M. Ciampolini, F. Maggto, G. Delre, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 815 (1960).
84. E. Frasson, C. Panattoni, L. Sacconi, *Acta Cryst.*, **17**, 85 (1964).
85. E. Frasson, C. Panattoni, L. Sacconi, Там же, **17**, 477 (1964).
86. P. C. Jain, E. C. Lingafelter, Там же, **23**, 127 (1967).
87. R. L. Braun, E. C. Lingafelter, Там же, **22**, 787 (1967).
88. V. W. Day, M. D. Glich, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4803 (1968).
89. R. Temari, R. S. Srivastava, *Acta Cryst.*, **B27**, 1644 (1971).
90. T. Tanaka, O. Yamauchi, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **10**, 435 (1962).
91. A. Chakravorty, T. S. Kannan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1691 (1967).
92. Wei Chin Hsuan, *Inorg. Chem.*, **11**, 2315 (1972).
93. R. H. Holm, A. Chakravorty, L. J. Theriot, Там же, **5**, 625 (1966).
94. Wei Chin Hsuan, Там же, **11**, 1100 (1972).
95. R. Yeh, R. H. Barker, Там же, **6**, 1100 (1972).
96. G. W. Everett, Jr., R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5266 (1965).
97. G. W. Everett, Jr., R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **7**, 6776 (1968).
98. D. H. Gerlach, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3457 (1969).
99. D. H. Gerlach, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **9**, 588 (1970).
100. T. M. Ilsen, G. F. Martin, T. Moeller, Там же, **2**, 587 (1963).
101. В. М. Потапов, Г. В. Панова, Н. К. Викулова, Т. И. Лебедева, *Координац. химия*, **1**, 1208 (1975).
102. E. Yoshida, S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 2179 (1965).
103. P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe, T. Tsumaki, *Ann.*, **503**, 84 (1933).
104. Л. М. Школьников, Е. А. Шугам, Л. Т. Макаревич, *Ж. структ. химии*, **4**, 927 (1963).
105. M. Calligaris, D. Minichelli, G. Nardi, L. Randaccio, *J. Chem. Soc.*, **A**, 1970, 2411.
106. G. M. Mockler, G. W. Chaffey, E. Sinn, H. Wong, *Inorg. Chem.*, **11**, 1308 (1972).
107. J. Kiyoto, O. Isao, N. Akitsugu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2347 (1971).
108. G. E. Batley, D. P. Graddon, *Austral. J. Chem.*, **20**, 885 (1967).
109. M. Hariharan, F. L. Urbach, *Inorg. Chem.*, **10**, 2667 (1971).
110. G. E. Batley, D. P. Graddon, *Austral. J. Chem.*, **21**, 1477 (1968).
111. R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5632 (1960).
112. E. Sinn, C. M. Harris, *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 391 (1969).
113. J. Manassen, *Inorg. Chem.*, **9**, 966 (1970).
114. H. Weigold, B. O. West, *J. Chem. Soc.*, **A**, 1967, 1310.
115. M. Hariharan, F. L. Urbach, *Inorg. Chem.*, **8**, 556 (1969).
116. R. S. Gall, J. F. Rogers, W. P. Schaeter, G. G. Christoph, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5135 (1976).
117. W. C. Hoyt, G. W. Everett, Jr., *Inorg. Chem.*, **8**, 2013 (1969).
118. Г. М. Ларин, В. А. Колосов, Н. К. Викулова, Г. В. Панова, *Ж. неорг. химии*, **19**, 1873 (1974).
119. T. P. Cheeseman, D. Hall, T. N. Waters, *J. Chem. Soc.*, **A**, 1966, 1396.
120. P. N. Breciani, M. Calligaris, P. Delise, M. Randaccio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976, 2478.
121. B. Behera, A. Chakravorty, *Indian J. Chem.*, **8**, 2012 (1969).
122. G. D. Fallon, B. M. Gatehouse, *Acta Cryst.*, **B32**, 2591 (1976).
123. Ф. Коттон, *Дж. Уилкинсон*, Современная неорганическая химия, ч. III, «Мир», М., 1969.
124. S. G. McGeachin, *Canad. J. Chem.*, **46**, 1903 (1968).
125. K. S. Patel, J. C. Bailar, Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1399 (1971).
126. B. M. Higson, E. D. McKenzie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 269.
127. T. Nowlin, S. Subramanian, *Chem. Letters*, 1973, 57.
128. C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 538 (1959).
129. H. C. Clark, R. J. O'Brien, *Canad. J. Chem.*, **39**, 1030 (1961).
130. R. H. Holm, T. M. McKinney, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5506 (1960).
131. E. Uhlig, *Coord. Chem. Rev.*, **10**, 227 (1973).
132. В. П. Курбатов, О. А. Осипов, К. Н. Коноваленко, *Ж. неорг. химии*, **13**, 442 (1968).

133. В. А. Коган, О. А. Осипов, С. Н. Щербак, Т. А. Ищенко, Ж. общ. химии, 58, 1607 (1968).
134. О. А. Осипов, А. Д. Гарновский, В. И. Минкин, Ж. структ. химии, 8, 913 (1967).
135. S. Yamada, A. Takiushi, K. Yamanauchi, K. Iwasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 131 (1969).
136. T. P. Cheeseman, D. Hall, T. N. Waters, J. Chem. Soc., A, 1966, 694.
137. T. S. Kannan, B. Beneka, A. Chakravorty, Indian J. Chem., 10, 215 (1972).
138. I. Takahiko, I. Takako, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1261 (1970).
139. A. Chakravorty, R. H. Holm, Inorg. Chem., 3, 1010 (1964).
140. C. R. Powers, G. W. Everett, Jr., J. Am. Chem. Soc., 91, 3468 (1969).
141. I. Bertini, L. Sacconi, G. P. Speroni, Inorg. Chem., 11, 1323 (1972).
142. П. П. Олехнович, В. П. Курбагов, О. А. Осипов, Л. С. Минкина, В. И. Минкин, Ж. общ. химии, 38, 2593 (1968).
143. S. S. Eaton, R. H. Holm, Inorg. Chem., 10, 1446 (1971).
144. B. Bosnich, J. Am. Chem. Soc., 90, 627 (1968).
145. R. E. Clarke, J. H. Weber, J. Inorg. Chem. Nucl. Chem., 30, 1837 (1968).
146. J. H. Weber, Inorg. Chem., 6, 258 (1967).
147. M. Green, P. A. Tasker, Inorg. Chim. Acta, 5, 65 (1971).
148. M. Green, P. A. Tasker, J. Chem. Soc., A, 1970, 2531.
149. D. Losman, L. M. Engelhardt, M. Green, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 9, 791 (1973).
150. Г. М. Ларин, В. А. Колосов, Г. В. Панова, Н. К. Викулова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1881.
151. В. А. Колосов, Г. М. Ларин, Г. В. Панова, Н. К. Викулова, Координац. химия, 1, 1525 (1975).
152. В. М. Потанов, Г. В. Панова, Н. К. Викулова, Ж. общ. химии, 45, 462 (1975).
153. V. M. Potanov, G. V. Panova, N. K. Vikulova, Internat. Conf. on Coordination Chemistry, Moscow, 1973, p. 175.
154. M. A. Jarski, E. C. Lingafelter, Acta Cryst., 17, 1109 (1964).
155. C. A. Ghilardi, E. C. Lingafelter, Там же, B25, 1807 (1969).
156. P. C. Chin, G. J. Palenik, Inorg. Chem., 11, 816 (1972).
157. Л. М. Школьников, А. Е. Ободовская, Е. А. Шугам, Ж. структ. химии, 11, 54 (1970).
158. D. Dale, J. Chem. Soc., A, 1967, 278.
159. J. E. Parks, R. H. Holm, Inorg. Chem., 7, 1408 (1968).
160. P. L. Orioli, E. C. Lingafelter, B. W. Brown, Acta Cryst., 17, 1113 (1964).
161. D. Hall, A. D. Rae, T. N. Waters, J. Chem. Soc., 1963, 5897.
162. G. R. Clark, D. Hall, T. N. Waters, Там же, A, 1968, 223.
163. E. N. Baker, D. Hall, T. N. Waters, Там же, A, 1970, 396.
164. E. N. Baker, D. Hall, T. N. Waters, Там же, A, 1970, 400.
165. E. N. Baker, D. Hall, T. N. Waters, Там же, A, 1970, 406.
166. Е. А. Шугам, Л. М. Школьников, А. Н. Князева, Ж. структ. химии, 9, 222 (1964).
167. I. Robertson, M. R. Truter, J. Chem. Soc., A, 1967, 309.
168. A. J. McKinnon, T. N. Waters, D. Hall, Там же, 1964, 3290.
169. D. Hall, A. J. McKinnon, T. N. Waters, Там же, 1965, 425.
170. I. Kinya, O. Isao, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1040 (1970).
171. G. R. Clark, D. Hall, T. N. Waters, J. Chem. Soc., A, 1969, 823.
172. M. Gerlach, F. E. Malbs, Там же, A, 1967, 1900.
173. D. Hall, T. N. Waters, P. E. Wright, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1508.
174. G. D. Fallon, B. M. Gatehouse, Acta Cryst., B32, 97 (1976).
175. P. M. Zorky, V. S. Psalidas, M. A. Porai-Koshits, Proc. XV Internat. Conf. on Coordination Chemistry, Moscow, 1973, p. 72.
176. Г. В. Панова, Н. К. Викулова, В. М. Потанов, Т. И. Лебедева, Координац. химия, 1, 1066 (1975).
177. Н. К. Викулова, Канд. дисс., МГУ, 1974.
178. F. J. Liewell, T. N. Waters, J. Chem. Soc., 1960, 2639.
179. R. P. Scaringe, D. J. Hadgson, Inorg. Chem., 15, 1193 (1976).
180. F. J. Liewellyn, T. N. Waters, J. Chem. Soc., 1960, 2644.
181. R. S. Downing, F. L. Urbach, J. Am. Chem. Soc., 90, 5344 (1968).
182. R. S. Downing, F. L. Urbach, Там же, 91, 5977 (1969).
183. M. Gollotti, A. Pasini, Inorg. Chim. Acta, 15, 129 (1975).
184. A. Pasini, M. Gullotti, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 11, 705 (1975).
185. R. S. Downing, F. L. Urbach, J. Am. Chem. Soc., 92, 5861 (1970).
186. M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 419.
187. I. Kiyoto, O. Isao, N. Akitsugu, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2347 (1971).
188. N. A. Bailey, S. E. Hull, Cryst. Struct. Commun., 5, 447 (1976).