

УДК 541.571.54+541.632 : 541.49

НЕКОТОРЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ОПТИЧЕСКУЮ
АКТИВНОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙВ. В. Дунина, Е. Г. Рухадзе и А. П. Терентьев

В обзоре рассмотрены работы, посвященные исследованию строения комплексных соединений с помощью анализа спектров циркулярного дихроизма и дисперсии оптического вращения.

Библиография — 124 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1153
II. Эффект хелатирования	1154
III. Конфигурационный, конформационный и вицинальный вклады	1159
IV. Геометрическая изомерия	1168
V. Внешнесферная координация	1169

I. ВВЕДЕНИЕ

За последнее пятилетие в исследованиях в области оптически активных координационных соединений наметилась тенденция к новому, более дифференцированному использованию наблюдаемых спектров циркулярного дихроизма (ЦД) и дисперсии оптического вращения (ДВ) при изучении строения комплексных соединений. В основе этого подхода лежит признание того, что вращательная сила d — d -переходов металла-комплексобразователя зависит, как правило, не от одного, а от целого ряда факторов, связанных с различными особенностями строения молекулы комплексного соединения.

В соответствии с этим в общем случае может быть выделено несколько вкладов в оптическую активность комплекса. Так, конфигурационный вклад обусловлен спиральным, дисимметричным расположением полидентатных лигандов около центрального иона металла; конформационный вклад связан с асимметрией отдельного неплоского хелатного кольца; присутствие в молекуле лиганда асимметрических атомов углерода приводит к появлению вицинального вклада; частным случаем этого последнего эффекта можно считать возникновение при координации с металлом асимметрии донорных атомов лиганда (N^* , S^*).

Доказательство аддитивности отдельных вкладов в оптическую активность комплексных соединений сделало вполне закономерным и обоснованным расчленение общего наблюдаемого эффекта на составляющие

его компоненты и выделение каждого вклада в виде дифференциальной кривой (ДВ или, чаще, ЦД).

Естественно, что для изучения конкретного свойства данного соединения (например, конфигурации асимметрического атома углерода лиганда) соответствующая дифференциальная кривая (кривая видинального эффекта) неизмеримо более полезна, чем общий наблюдаемый спектр. Более того, анализ суммарной кривой дает заведомо ложную информацию во всех случаях, где доминирующий и изучаемый эффекты имеют противоположные по знаку вклады.

В предлагаемом обзоре сделана попытка проанализировать некоторые возможные способы индукции вращательной силы в $d-d$ -переходах комплексов металлов и их относительную эффективность, на основании работ, вышедших за 1964—1969 годы. Отметим, что опубликованные ранее обзоры по оптически активным координационным соединениям обобщают литературу предыдущего периода¹⁻³ или освещают лишь некоторые частные вопросы этой новой перспективной области исследований, например, вопросы современной теории⁴, проблемы стереоселективности⁵, природу эффекта Пфейфера⁶ и др.

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

aa	— анцион аминокислоты
aaH	— аминокислота
gly	— глицин
ala	— аланин
val	— валин
leu	— лейцин
prol	— пролин
ox	— оксалат
mal	— малонат
tartr	— тартрат
am	— диамин
en	— этилендиамин
N-Meen-	— N-метилэтилендиамин
pn	— пропилендиамин
phala	— фенилаланин
o-phen	— фенантролин
ИДА	— иминодиацетат
ЭДДА	— этилендиаминдиацетат
ЭДТА	— этилендиаминтетраацетат
ПДТА	— 1,3-пропилендиаминтетраацетат
ЭДТП	— этилендиаминтетрапропионат
hmc	— оксиметиленкамфора
(sal) ₂ pn	— бис-(салицилал)-пропилендиамин
N-Meala	— N-метилаланин
alada	— N,N-аланиндиацетат
tn	— триметилендиамин
chxn	— транс-1,2-циклогександиамин
tetraen	— тетраэтиленпентамин
penten	— N,N,N',N'-тетраakis-(2-аминоэтил)-этиленди-
sar	амин — саркозин

II. ЭФФЕКТ ХЕЛАТИРОВАНИЯ

Из фундаментальных работ по химии оптически активных органических соединений известно, что асимметрический центр индуцирует вполне измеримую вращательную силу, даже если хромофор отделен от него 2—3 атомами углерода⁷. Однако для комплексных соединений монокцентратных лигандов, таких, как d -2-аминобутан, d - α -метилбутират, не удалось наблюдать ЭК в $d-d$ -переходах хромофора — металла, удаленного от асимметрического центра лишь на 1—2 атома⁸.

В предположении, что в координационных соединениях асимметризирующее влияние затухает с расстоянием быстрее, чем в органических, были исследованы комплексы ртути с асимметрическим атомом углерода, непосредственно связанным с металлом. Однако измерения ЦД не обнаружили полос выше 220 нм для *d*-2-бутилртути-бромиды, -хлорида и -8-оксихинолята⁹. Впрочем, этот объект был выбран несколько неудачно, так как ион Hg²⁺ с заполненной *d*¹⁰-электронной оболочкой не может служить хромофором в *d-d*-области.

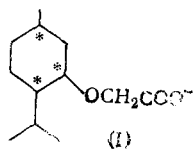
Серия сообщений о комплексных соединениях переходных металлов, содержащих асимметрический донорный атом азота дополнительно к другим видам асимметрии (конфигурационной, конформационной), мало полезна для решения поставленной задачи вследствие трудности выделения вицинального эффекта асимметрического донорного атома азота из суммарной наблюдаемой кривой^{10, 11}.

Вместе с тем хорошо известно, что бидентатные оптически активные лиганды, как правило, индуцируют в *d-d*-переходах эффекты Коттона (ЭК) значительных амплитуд, несмотря на иногда большую удаленность асимметрического центра от данного хромофора, по сравнению с выше рассмотренными случаями монодентатных лигандов. Еще раньше, в 1950 г. наблюдение подобного рода фактов привело Лифшица¹² к предположению, что индуцируемый ЭК *d-d*-переходов в комплексах переходных металлов имеет измеримую величину только в том случае, если асимметрический лиганд является хелатирующим.

Подобная закономерность могла быть весьма полезной для определения способа координации потенциальных полидентатных лигандов в растворе. Это послужило стимулом для ряда последующих работ, результаты которых обнаружили излишнюю категоричность приведенного выше утверждения.

Сравнивая ДВ ионов, [Co(NH₃)₄ *d*-tartr]⁺ и [Co(NH₃)₅ *d*-tartr]²⁺, содержащих би- и монодентатную винную кислоту, Бхатнагар и Киришнер¹³ показали, что формы кривых ДВ подобны в обоих случаях, с той лишь разницей, что комплекс с монодентатным лигандом имеет в 2 раза меньший ЭК в *d-d*-области.

Анализируя противоположные результаты этой и упомянутой выше работы⁸, Киришнер предположил, что причиной увеличения оптической активности может быть увеличение числа асимметрических центров в молекуле оптически активного лиганда. В связи с этим был получен и исследован спектрополяриметрически комплекс Co^{III}, содержащий в качестве монодентатного лиганда *l*-ментоксиацетат-ион (I) с тремя асимметрическими центрами, [Co(NH₃)₅ *l*-menac] (NO₃)₂¹⁴.



Четкий положительный ЭК в области полосы поглощения иона Co^{III} в спектре ЦД имеет меньшую амплитуду по сравнению с соответствующим комплексом монодентатного *d*-тартрата. Этот результат вполне понятен, если учесть, что увеличение числа асимметрических центров сопровождалось в данном случае их значительным удалением от хромофора, и этот последний фактор, по-видимому, доминирует.

Других, более корректно поставленных работ на эту тему не последовало, и вопрос о влиянии числа асимметрических центров на величину

ну индуцируемого ими ЭК остался открытым. Впрочем, можно думать, что увеличение количества центров асимметрии может вызывать скорее взаимное погашение вкладов каждого из них и уменьшение интенсивности суммарного эффекта.

По-видимому, общей является тенденция к уменьшению вращательной силы $d-d$ -переходов при переходе от комплексов бидентатных — к комплексам аналогичных, но монодентатных лигандов. Наиболее четко это продемонстрировала весьма детальная работа японских авторов, исследовавших комплексы двух типов — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{L-aa}]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{L-aaH}]^{3+}$ с би- и монодентатными аминокислотами, соответственно¹⁵. Аномалия в области I адсорбционной полосы иона Co^{III} в ДВ комплексов второго типа настолько слаба по сравнению с их хелатными аналогами, что для них оказались возможными только качественные измерения. Можно предположить несколько причин такого резкого уменьшения амплитуды ЭК при разрыве хелатного кольца. Наиболее существенны из них, по-видимому, следующие¹⁵: во-первых, увеличение расстояния между асимметрическим центром и хромофором от $\text{Co}-\text{N}-\text{C}^*$ для хелатированного лиганда до $\text{Co}-\text{O}-\text{C}-\text{C}^*$ — для монодентатной аминокислоты; во-вторых, увеличение конформационной подвижности лиганда — от жестко фиксированной конформации хелатированной аминокислоты до смеси нескольких конформеров монодентатного лиганда, обусловленной свободным вращением нециклической молекулы.

Так как во всех перечисленных выше случаях ЭК был обнаружен в комплексах с монодентатными лигандами, способными в принципе к хелатированию, окончательное решение вопроса о связи аномалии в видимой области с образованием металлоциклов могло дать только исследование комплексов с истинно монодентатными лигандами. Такая работа была выполнена Босничем¹⁶. Автор выделил плоский квадратный комплекс $\text{Pd}^{\text{II}} - \text{транс-}[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ и окислением хлором превратил его в октаэдрический комплекс $\text{Pd}^{\text{IV}} - \text{транс-}[\text{PdCl}_4\text{L}_2]$, с (—) α -фенилэтиламинном в качестве оптически активного монодентатного лиганда L. Измерение спектров ЦД с очевидностью показало, что $d-d$ -переходы ионов палладия заметно оптически активны в обоих случаях, хотя и здесь амплитуды ЭК значительно меньше, чем те величины, которые обычно наблюдаются для дисимметричных хелатных соединений^{17, 18}.

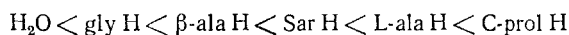
Этот результат позволяет с достаточной степенью уверенности утверждать, что вращательная сила $d-d$ -переходов комплексов металлов в значительной мере определяется удаленным асимметрическим центром монодентатного лиганда, хотя его взаимодействие с хромофором значительно слабее, чем эффекты, наблюдающиеся в хелатных системах. Попытки привлечения для объяснения оптической активности комплексов монодентатных лигандов каких-либо других видов хелатирования — например внешнесферного¹⁹, — выглядят, на наш взгляд, довольно искусственно.

Таким образом, различия между вращательными силами $d-d$ -переходов в хелатах и нехелатного типа комплексах — лишь количественные, а не качественные. Это подтверждается наличием вполне измеримых вицинальных* эффектов практически во всех дифференцированно изученных в настоящее время комплексных соединениях оптически активных лигандов. Основной причиной уменьшения вращательной силы в $d-d$ -области при размыкании металлоцикла является, вероятно, резкое увеличение конформационной подвижности монокоординированного лиганда, сопровождающееся значительным взаимным погашением вкладов

* Впервые понятие вицинального эффекта ввел Шимура²⁰.

различных конформеров. Подобные эффекты в органической химии широко известны²¹⁻²³.

В качестве иллюстрации к этому предположению особенно показательна работа японских авторов²⁴, изучавших зависимость величины винциального эффекта монодентатного лиганда, а именно, *o*-координированной α -аминокислоты, от его конформационной подвижности. Авторами обнаружено существенное увеличение амплитуды ЭК в серии комплексов типа *cis*-[Co(NH₃)₄X(L-alaH)]⁺⁺, где размер лиганда X постепенно увеличивается в последовательности:

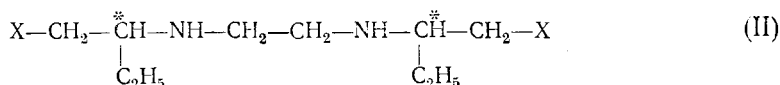


Этот ряд довольно четко коррелирует с ограничением конформационной подвижности оптически активного монодентатного аланина, за счет его пространственного взаимодействия с соседним лигандом X²⁴.

Таким образом, нельзя по-видимому, более считать, что хелатирование является неперенным и обязательным условием появления ЭК в *d-d*-области, так как оно лишь увеличивает вращательную силу этих переходов за счет уменьшения конформационной подвижности монодентатного лиганда.

Этот вывод важен в двух отношениях, практическом и теоретическом. Практически, строгая зависимость величины индуцируемого ЭК от принадлежности асимметрического центра к моно- или полидентатному лиганду позволяет сделать измерения ДВ и ЦД средством изучения особенностей координации потенциальных полидентатных лигандов в комплексах с неустановленной структурой.

В качестве примера можно привести определение типа хелатирования тетрадентатного лиганда — N, N'-*bis*-(2-бутан-1-ол)-этилендиамин (II а, X=OH)²⁵ с Cu^{II} и Ni^{II}.



Автор моделировал бидентатное поведение этого лиганда путем замены гидроксильных групп на атомы хлора (IIб, X=Cl); асимметрические центры в этом случае выведены из хелатных колец и могут давать вклад в оптическую активность в основном за счет стереоспецифического влияния на конформацию центрального этилендиаминового хелатного кольца. Уменьшение амплитуды ЭК более чем на порядок при замене гидроксила на хлор служит убедительным доказательством тетрадентатного поведения исследуемого лиганда (IIа).

Подобный принцип был положен в основу определения способа координации потенциального тридентатного лиганда — цистенна — в зависимости от кислотности среды²⁶.

Прекрасными объектами для демонстрации зависимости оптической вращательной способности комплексного соединения от числа хелатных колец в его структуре, могут служить комплексы Cu^{II} и Ni^{II} с ди- и трипептидами. Изучение ДВ и ЦД ряда последовательных типов комплексных ионов с постепенно повышающейся дентатностью лиганда показало, что вращательная сила *d-d*-переходов растет пропорционально количеству хелатных колец, наиболее высокохелатированная форма обладает максимальной вращательной силой²⁷⁻²⁹.

Такая закономерность имеет, по-видимому, достаточно общий характер и может быть прослежена по хелатным соединениям металлов с ди- и полиаминами. Накопление числа металлоциклов в молекуле комплексного соединения приводит к увеличению оптического вращения незави-

симо от того, принадлежат хелатные кольца к одной или нескольким молекулам лигандов. Так, *бис*-бидентатные комплексы типа $[\text{Me}(\text{am})_2\text{X}_2]^+$ дают вращательные силы в $d-d$ -области в два раза больше, чем соответствующие моно-бидентатные комплексы $[\text{Me}(\text{am})\text{Cl}_4]^{-30}$. В серии комплексных ионов: *цис*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ амплитуда ЭК, измеренная от пика до впадины, увеличивается в ряду: 2200, 7500, 16 000°, в соответствии с наличием 2, 3 и 5 хелатных колец³¹.

Все эти наблюдения довольно четко демонстрируют одну и ту же закономерность, а именно, то, что вращательная сила $d-d$ -переходов хелатных комплексов металлов является функцией числа имеющихся хелатных колец³². Этот вывод имеет несомненную практическую ценность как средство изучения координационных свойств оптически активных лигандов полидентатного типа.

Здесь уместно отметить и некоторые теоретические аспекты соотношения между образованием металлоциклов, с одной стороны, и вращательной силой $d-d$ -переходов металлов, — с другой. Все здание современной теории оптической активности координационных соединений построено на необходимости хелатирования, которое и создает требуемые для появления вращательной силы $d-d$ -переходов дисимметричные отклонения донорных атомов лигандов^{33, 34}, их орбиталей³⁵ или зарядов³⁶ от правильной геометрии. Так как хелатные кольца во всех случаях рассматриваются как механическая основа для создания таких отклонений, безусловный интерес представляет изучение влияния размеров хелатного кольца на величину индуцируемого ЭК. Если теория справедлива, то с увеличением размеров металлоцикла его гибкость возрастает, отклонения донорных атомов от нормальных положений сводятся к минимуму и амплитуда ЭК должна уменьшаться.

Вслед за несколькими работами, где действительно наблюдалось уменьшение амплитуды ЭК при удлинении углеродной цепочки диамина от *en* до *tn* в комплексах типа $[\text{Me}(\text{am})_3]^{3+}$, где $\text{Me} = \text{Co}^{\text{III}}$, Cr^{III} ^{31, 37}, был получен ряд противоречивых результатов³⁸.

Дуглас сравнивал серию комплексов, содержащих тетрадентатный лиганд — ЭДДА — и анионы карбонат, оксалат и малонат, дающие 4-, 5- и 6-членные хелатные кольца, соответственно. Вопреки предсказаниям теории, все три соединения показали практически совпадающие кривые ЦД³⁹. Более того, для пары комплексных ионов, $[\text{Co}(\text{en})\text{ox}_2]^-$ и $[\text{Co}(\text{en})(\text{mal})_2]^-$, вращательная сила во втором случае в два раза больше, чем в первом, вопреки уменьшению искажений при замене оксалата на малонат-ион. В то же время для комплексов $[\text{Co}(\text{gly})(\text{ox})_2]^{2-}$ и $[\text{Co}(\text{gly})(\text{mal})_2]^{2-}$ ситуация противоположна⁴⁰, как и в ряду комплексов типа $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}]^+$, где $\text{X} = \text{CO}_3^{2-}$, *ox* и *mal*³⁹.

Предсказания теории не оправдались и для комплексов полидентатных лигандов типа $[\text{Co}(\text{ЭДТА})]^-$. Уменьшение напряженности в этой системе путем увеличения размеров или разрыва хелатных колец, как диаминового — в $[\text{Co}(1,3\text{-ПДТА})]^-$, и в *цис*- $[\text{Co}(\text{ИДА})_2]^-$ — так и аминокислотных — в $[\text{Co}(\text{ЭДТП})]^-$ — привело не к ожидаемому по теории уменьшению, а к увеличению интенсивности всех полос в спектре ЦД⁴¹.

Результатом этих и некоторых других аналогичных работ^{38, 42} явился следующий вывод: в настоящее время нельзя, по-видимому, более при рассмотрении оптической активности координационных соединений исходить из предположения, что основной ее причиной является отклонение металл-лигандных связей от правильной геометрии, обусловленное пространственными требованиями металлоциклов. Выполненные в последние годы рентгеноструктурные исследования оптически активных

комплексов являются наиболее серьезным подтверждением этого вывода⁴³.

Можно думать, что причиной излишнего преувеличения роли хелатирования в работах теоретического и практического плана была недостаточная чувствительность приборов, использовавшихся ранее. Невозможность измерения ЭК, индуцированного монодентатными лигандами, делала количественные различия между хелатными и нехелатными системами — качественными, что и приводило к возведению эффекта хелатирования в абсолют.

Реальной причиной увеличения амплитуды ЭК при переходе к хелатным соединениям является возникновение, дополнительно к вицинальному эффекту, других вкладов во вращение, связанных со спецификой этих металло-циклических систем. Рассмотрение этих вкладов и является темой следующей главы.

III. КОНФИГУРАЦИОННЫЙ, КОНФОРМАЦИОННЫЙ И ВИЦИНАЛЬНЫЙ ВКЛАДЫ

В октаэдрических комплексах типа $[Me(AA)_3]^{n+}$ или *цис*- $[Me(AA)_2X_2]^{m+}$ оптическая активность является следствием исключительно спирального расположения хелатных колец, образованных бидентатным лигандом AA, если он не оптически активен сам по себе. Этот эффект был назван *конфигурационным*. В качестве наиболее часто используемых примеров можно привести комплексы Co^{III} с этилендиамином: (+)- $[Co(en)_3]^{3+}$ и *цис*- $[Co(en)_2X_2]^{2+}$, хотя, вообще говоря, такие соединения с неплоскими хелатными кольцами содержат, кроме чисто конфигурационного вклада еще и вклад от доминирующей конформации хелатных колец. Гораздо более корректно было бы рассмотрение конфигурационного эффекта на примере комплексов плоских бидентатных лигандов, таких как *о*-фенантролин и α , α' -дипиридил.

Так как комплексы последнего типа давно известны и хорошо изучены⁴⁴, конфигурационный эффект не будет нами рассматриваться более подробно. Отметим только, что так как металл в этих случаях одновременно является и центром асимметрии и хромофором, ЭК в *d—d*-области имеет обычно большие амплитуды.

Асимметрические атомы лиганда также могут быть причиной появления ЭК, амплитуда которого сильно зависит от расстояния между асимметрическим центром и хромофором (ионом металла). Такой эффект получил название *вицинального эффекта*. В наиболее чистом виде он представлен в комплексах с монодентатными оптически активными лигандами, которые были рассмотрены в предыдущей главе. Понятие вицинального эффекта включает вклады как асимметрических атомов углерода лиганда, так и вклады донорных атомов (N^* вторичных аминогрупп, S^* тиоэфирных фрагментов), если они становятся асимметрическими при координации с металлом.

Если при комплексообразовании лиганд образует неплоское хелатное кольцо, дополнительный эффект — *конформационный* — появляется вследствие асимметрии отдельного неплоского металлоцикла. Впрочем, последние два фактора довольно трудно отделимы, так как образование предпочтительного конформера тесно связано с абсолютной конфигурацией лиганда. Часто оба явления рассматриваются совместно под понятием вицинального эффекта⁴⁵, хотя доминирующим является, по-видимому, конформационный эффект.

Более того, Ларсен и Олсен⁸ считают наличие ЭК в *d—d*-области доказательством наличия в комплексе неплоского хелатного кольца с од-

ной доминирующей конформацией, т. е. относят всю оптическую активность за счет конформационного эффекта. Такое пренебрежение вицинальным эффектом нельзя признать правомерным уже потому, что в настоящее время существует достаточно экспериментального материала, подтверждающего наличие сильных ЭК в $d-d$ -области для квадрипланарных комплексов с совершенно плоскими хелатными кольцами. В качестве примеров можно привести исследования ДВ комплексных соединений (+) оксиметиленкамфоры⁴⁶ и (—)- α -фенилэтилдитиокарбаминной кислоты⁴⁷, содержащих плоские шести- и четырехчленные металлоциклы, соответственно.

Рассмотрим более подробно последние два эффекта.

1. Вицинальный вклад

Из всех перечисленных выше эффектов вицинальный является, как правило, наименьшим по величине, как и следовало ожидать из сильной зависимости оптической активности от расстояния между хромофором и асимметрическим центром.

Логично предположить, что наибольший вицинальный эффект может вызвать асимметрия донорного атома лиганда. Органические соединения с асимметрическим атомом азота довольно экзотичны и труднодоступны из-за быстрой инверсии этого центра. Однако при координации вторичной аминогруппы вторичный азот оказывается гораздо более основным, чем в органических четвертичных аммониевых солях. Это дало возможность разделения ряда координационных соединений Co^{III} ⁴⁸⁻⁵¹, Pt^{II} и Pt^{IV} ⁵² с N-замещенными диаминами и аминокислотами на антимеры по N*.

Считается, что оптическая активность комплексов типа *транс*- $[\text{Me}(\text{LL})_2\text{X}_2]^+$ с N-замещенными диаминами и аминокислотами обусловлена исключительно вицинальным эффектом асимметрического донорного атома азота⁴⁸. Это не совсем так, так как при этом не учитывается конформационный вклад лиганда, который в случае диаминов достаточно велик. Разделение конформационного и вицинального вкладов и их дифференцированное рассмотрение тем более важно, что известны случаи, когда отсутствие информации об их относительной роли приводило к неправильным выводам при отнесении конфигурации комплексному иону, как например это произошло с (—) *транс*, *транс*- $[\text{Co}(\text{N-Meen})_2\text{X}_2]^+$ -ионом⁵³.

Подобного рода некорректность допускается обычно и при рассмотрении оптической активности комплексов *транс*-типа с незамещенными по азоту оптически активными диаминами⁵⁴. Однако, это не приводит к большим ошибкам, так как C*-вицинальный вклад существенно меньше конформационного, чего нельзя сказать о N*-вицинальном вкладе.

Если предположить, что ЦД *транс*- $[\text{Co}(s\text{-pn})_2\text{Cl}_2]^+$ может удовлетворительно моделировать вклад δ -конформации координированного N-Meen, то вычитание его спектра ЦД из кривой ЦД (—) *транс*, *транс*- $[\text{Co}(\text{N-Meen})_2\text{Cl}_2]^+$ -иона оставляет в виде результирующей кривой практически чистый вицинальный эффект (R)—N*-асимметрического центра. Полученные таким образом кривые показывают, что N*-вицинальный и конформационный эффекты соизмеримы по величине и имеют противоположные знаки⁵⁵.

Асимметрии донорного атома азота было приписано резкое изменение спектра ЦД при переходе от обычных аминокислот к L-пролину в комплексах типа $[\text{Cu}(\text{L-aa})_2]$ ⁵⁶. При построении молекулярных моделей становится очевидным, что из двух возможных антимерных конфи-

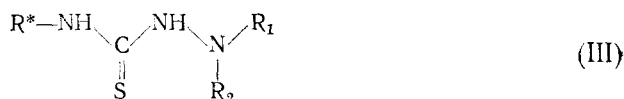
гураций N^* , вследствие пространственных требований этого циклического лиганда, может реализоваться только одна. Это предположение было подтверждено позднее данными рентгеноструктурного анализа ⁵⁷.

Следствием вицинального эффекта асимметрического атома азота координированного L -пролинат-иона является повышенная интенсивность дихроичных полос некоторых других комплексов с его участием, например, $[Co(L-prol)(NH_3)_4]^{2+}$ -иона ⁵⁸. Подобные эффекты наблюдаются в комплексах Cu^{II} с ψ -эфедрином и саркозином ⁵⁹.

Дополнительная асимметрия, связанная с координацией вторичных аминогрупп ⁶⁰ или тиоэфирных фрагментов молекулы ^{61–63} может возникать при комплексообразовании металлов с линейными полидентатными нециклическими лигандами типа tetraen, а также с макроциклическими полидентатными лигандами ⁶⁴.

Вицинальные эффекты более удаленных от хромофора асимметрических центров углеродного скелета лиганда существенно меньше вкладов асимметрических донорных атомов — N^* , S^* — и это вполне понятно с точки зрения вицинального правила Чугаева ⁶⁵. При этом асимметрический α -углеродный атом в таких лигандах, как аминокислоты, проявляет гораздо больший вицинальный эффект, чем β -атом, находящийся в боковой цепи вне хелатного кольца. Хорошей иллюстрацией к этому выводу служит близкое подобие спектров ЦД двух комплексов типа $[Cu(L-aa)_2]$, где $aa = L$ -треонин и L -аллотреонин, две аминокислоты, являющиеся *трео*- и *эритро*-изомерами, соответственно, с одинаковыми конфигурациями α -углеродных центров и противоположными — β -атомами ⁵⁶.

Исходя из сильной зависимости величины вицинального эффекта от положения асимметрического центра в лиганде, Лифшиц в 1950 г. постулировал правило ¹², по которому непременным условием появления аномалии в ДВ внутрикомплексных соединений, является наличие асимметрического углеродного атома внутри хелатного кольца. Чтобы показать излишнюю категоричность такого утверждения, достаточно привести работы Иенсена ⁶⁶, который исследовал комплексные соединения Ni^{II} с рядом оптически активных тиосемикарбазидов общей формулы (III).

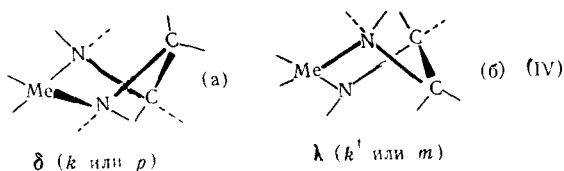


Оптически активный радикал R^* отделен в данном случае от хелатного кольца атомом азота, тем не менее, если асимметрическим является α -углеродный атом в радикале R^* , спектры ЦД демонстрируют довольно большие вращательные силы $d-d$ -переходов. Хотя причины необычайно высокой эффективности асимметризирующего влияния лиганда здесь не совсем понятны ⁶⁷, можно думать, что оптическая активность обусловлена в основном вицинальным вкладом, который заслуживает самого пристального внимания и изучения.

Ввиду той существенной роли, которую играет вицинальный эффект, разложение наблюдаемой кривой ДВ или ЦД на отдельные вклады, безусловно, полезно во всех случаях, так как дает более четкое представление о некоторых тонких особенностях строения молекул комплексных соединений. Кроме того, в отдельных случаях с помощью кривых вицинального эффекта удастся получить более четкое расщепление компонентов $d-d$ -полос, чем при использовании кривых конфигурационного или суммарного эффекта ⁶⁸.

2. Конформационный вклад

Следствием непланарности диаминовых и некоторых других хелатных колец является возможность образования по меньшей мере двух конформеров для ионов типа $D-[Co(am)_3]^{3+}$ 69, 70. В наиболее стабильном из них, обозначаемом со времен Бейлара как $Dkkk$ или lel , все С—С-связи углеродного скелета диаминов параллельны (parallel) оси S_3 комплекса, метильная группа (в l -рп, например) находится в экваториальном положении. В менее устойчивом изомере $Dk'k'k'$ или ob , С—С-связи скошены (oblique). В последнее время чаще употребляются, в соответствии с k и k' -обозначениями зеркальных изомеров (IVa, б) δ и λ , а также p - и m -символы 71.



Однако ситуация, по-видимому, не так проста, как показал выполненный недавно 72 теоретический расчет энергий конформаций для ep , rp и $N-Meep$. Для ep оказались возможными, кроме двух, δ и λ , признаваемых современной конформационной теорией, ряд энергетически эквивалентных симметричных и несимметричных конформаций с минимумом энергии. Введение метильной группы к углероду (в rp) или азоту (в $N-Meep$) сильно ограничивает число возможных конформаций благодаря их сильному пространственному взаимодействию.

Существование двух основных конформеров блестяще подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа ряда оптически активных координационных соединений 43. Интересно отметить, что не только в твердом состоянии, но и в растворе, даже при комнатной температуре, преобладающей конформацией (—) пропилендиаминового хелатного кольца остается λ -*гош*-форма. Это было показано при изучении спектров ЯМР некоторых *бис*-комплексов Pt^{II} , Pd^{II} и Co^{III} 73.

Из анализа литературных данных можно, по-видимому, сделать вывод, что величина конформационного эффекта лиганда в хелатном кольце зависит в основном от степени искажения, отклонения от планарности последнего. Так, например, в ряду *трис*-комплексов Co^{III} с диаминами увеличение интенсивности ЦД-полос в ряду лигандов: $ep < rp < <shxp$ соответствует порядку увеличения искажений хелатного кольца под действием заместителей 74. Отметим, что в этом же ряду увеличиваются и пространственные требования лигандов, ограничивающие число возможных конформеров за счет резкого увеличения разницы их энергий. Уменьшение конформационной подвижности приводит к меньшему взаимному погашению вкладов отдельных конформаций и как результат — к увеличению интенсивности полос в спектре ЦД.

Конформационный эффект, вместе с вицинальным, который трудно отделим от него, составляет основу оптической активности *транс-бис*-комплексов, таких, например, как *транс*- $[Rh(R-pn)_2Cl_2]Cl$ и $Na[Rh \cdot (R-pn)Cl_4] \cdot H_2O$ 75. ЭК в первом комплексе в два раза больше, чем во втором, пропорционально числу хелатных колец в молекуле.

Интересную систему для изучения конформационных эффектов представляют основания Шиффа, полученные взаимодействием оптически активных диаминов с ароматическими *o*-оксиальдегидами и кетонами.

При исследовании ДВ и ЦД комплексных соединений Cu^{II} и Ni^{II} с тетрадентатными основаниями Шиффа, общего типа $[\text{Me}(\text{Sal})_2(-)\text{rp}]$, было обнаружено, что введение метильной группы к азометиновому углероду приводит к обращению знаков дихроичных полос в области $d-d$ -переходов и существенному увеличению их интенсивности⁷⁶. Анализ молекулярных моделей показал, что если в комплексах лигандов на основе альдегидов предпочтительна δ -конформация центрального диаминового хелатного кольца, с псевдо-экваториальным положением метильной группы $(-)\text{rp}$, то в случае *o*-оксиацетофенона предпочтительной становится λ (метил-аксиальная) конформация, вследствие пространственного взаимодействия двух метильных групп. Обращение знака ЭК отражает смещение равновесия конформаций $\delta \rightleftharpoons \lambda$ в сторону λ . Важно отметить, что абсолютная конфигурация диамина не играет роли, то есть конформационный эффект сильно доминирует над вицинальным⁷⁶.

Еще один пример преобладающей роли конформационного эффекта по сравнению с вицинальным — комплексные соединения металлов с основаниями Шиффа, полученными из $(-)\text{chxp}$ и $(-)\text{rp}$. Спектры ЦД двух рядов комплексов энантиомерны, хотя конфигурации диаминов одинаковы, RR и R, соответственно, и, следовательно, одинаковы по знаку их вицинальные вклады. Причина инверсии знака ЭК — в закреплении δ -конформации в случае циклического диамина и смещении равновесия $\delta \rightleftharpoons \lambda$ в сторону λ -конформации за счет пространственных взаимодействий CH_3 -группы $(-)\text{rp}$ с радикалом R у азометинового углерода — во втором случае. Смещение равновесия тем больше, чем объемистее заместитель в $\text{R} \searrow \text{C}=\text{N}$ -группе. Уменьшение таких пространственных

взаимодействий в системе с пятичленными хелатными кольцами, образуемыми основаниями Шиффа с пиррол-2-карбоксальдегидом, приводит к полному подобию спектров ЦД комплексов на основе обоих диаминов, $(-)\text{rp}$ и $(-)\text{chxp}$ ⁷⁷.

Хелатные кольца, образуемые аминокислотами, долгое время считались практически плоскими. Однако рентгеноструктурный анализ позволил обнаружить некоторое, хотя и не слишком большое, отклонение их от планарности, например, в случае $[\text{Cu}(\text{D-ala})_2]$ ^{78, 98}. Следствием почти планарного характера хелатных колец, образованных аминокислотами, является сильное уменьшение их конформационного вклада^{79, 90}.

При построении моделей Дрейдinга можно видеть, что даже эти незначительные отклонения атомов хелатного кольца от плоскости делают более устойчивой k -конформацию хелатных колец в $[\text{Co}(\text{L-ala})_3]$, в которой $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ цепь образует сегмент левой спирали, а метильные группы становятся квази-экваториальными, что уменьшает их взаимное пространственное отталкивание⁸¹. В k' -конформации объемный заместитель занимает аксиальное положение и устойчивость такого конформера понижена.

Даже в случае сильно уплощенных аминокислотных хелатных колец конформационный вклад сильно доминирует над вицинальным. Особенно удачно это было показано в работах Вельмана^{82, 83}, исследовавшего смешанные комплексы двухвалентной меди с аминокислотами общего состава $\text{Cu} : \text{gly} : \text{L-aa} = 1 : 1 : 1$. Смещая равновесие конформеров $\delta \rightleftharpoons \lambda$ в сторону более стабильного δ (квази-экваториального) конформера — например, введением объемистых заместителей R в аминокислоте, или закрепляя вторую возможную конформацию — λ (квази-аксиальную) — с помощью апикальных* взаимодействий третьей донорной группы с металлом, в тридентатных аминокислотах, таких, как L-гистидин, L-2,4-

* «apical» — вершина.

диаминомасляная кислота, автор демонстрировал обращение знака и изменение величины ЭК в зависимости от конформации хелатного кольца, безотносительно к абсолютной конфигурации лиганда, которая оставалась постоянной.

Таким образом, из существующих в настоящее время литературных данных можно сделать вывод, что из двух рассмотренных эффектов — C^* -вицинального и конформационного — второй, как правило, сильно доминирует как в диаминовых, так и в аминокислотных комплексах; вицинальный эффект донорных атомов (N^* , S^*), по-видимому, сравним с ним по величине.

3. Аддитивность вкладов и их разделение

Все три рассмотренных выше эффекта — конфигурационный, конформационный и вицинальный — существенно аддитивны, и это правило является общим для самых разнообразных оптически активных координационных соединений, включающих различные типы хелатных колец и разные ионы металлов⁸⁰.

Аддитивность вкладов делает вполне закономерным и оправданным разделение суммарной наблюдаемой кривой — ДВ или ЦД — на компоненты, соответствующие отдельным вкладам. Полученные таким образом дифференциальные кривые гораздо полезнее для обсуждения отдельных специфических деталей строения молекулы, чем суммарный спектр, отражающий ряд таких свойств. Так, например, для определения абсолютной конфигурации координированного лиганда единственно полезным является C^* -вицинальный эффект. Использование наблюдаемого спектра, состоящего из конфигурационного, конформационного, C^* -вицинального, а иногда и N^* -вицинального вкладов не приводит к ошибкам до тех пор, пока все вклады имеют одинаковые знаки, и, следовательно, такая методика никогда не гарантирована от ошибок.

При изучении конформационных особенностей лиганда логично исходить из кривых конформационных вкладов, а вывод об общей хиральности комплекса может быть вполне строгим, только если он основан на чисто конфигурационном эффекте.

Для выделения отдельных вкладов из суммарной наблюдаемой кривой используются графические методы, причем проще и удобнее производить операции разделения на спектрах ЦД по сравнению с кривыми ДВ.

Так, например, при суммировании спектров ЦД ионов (+) и (—) $[Co(l-pn)_2en]^{3+}$, конфигурационные эффекты для правой и левой спирали, равные по величине и противоположные по знаку, взаимно гасятся. Результирующая кривая представляет собой вицинальный эффект четырех оптически активных координированных лигандов, а уменьшение ее в четыре раза дает представление о вицинальном эффекте одного *l*-пропилендиаминового хелатного кольца⁷⁰. Последующее вычитание вицинальных эффектов одной, двух или трех *l*-pn-групп из наблюдаемых экспериментально спектров ЦД комплексных ионов (+) $[Co \cdot (l-pn)en_2]^{3+}$, (+) $[Co(l-pn)_2en]^{3+}$ или (+) $[Co(l-pn)_3]^{3+}$ дает в виде результирующей кривые конформационного вклада, которые, как и следовало ожидать, по форме и амплитудам ЭК весьма сходны между собой и напоминают спектр ЦД (+) $[Coen_3]^{3+}$ -иона, оптическая активность которого есть следствие спирального расположения хелатных колец⁷⁰.

Здесь, как и в работах многих других авторов, вицинальный эффект включает в себя, кроме собственно вицинального эффекта асимметри-

ческого углеродного атома диамина, его конформационный эффект. Оба вклада трудно делимы, так как абсолютная конфигурация диамина определяет предпочтительную конформацию образуемого им хелатного кольца.

Подобным образом была показана аддитивность конфигурационного и вицинального вкладов и выполнено их разделение для комплексов типа $[\text{Coen}_2\text{aa}]\text{X}_2$, где в качестве aa использованы *D*- или *L*-ala, *D*- или *L*-leu, *L*-phala⁸⁴. Доказательством аддитивности можно считать хорошее совпадение спектров ЦД комплексных соединений, моделирующих отдельные вклады, с дифференциальными кривыми этих эффектов, полученными графическими методами. Конфигурационный эффект представлен отдельно в разделенных комплексах с оптически неактивными лигандами, например, в $(+)_546\text{-}[\text{Coen}_2\text{gly}]\text{I}_2$, а вицинальный — в рацемических комплексах с оптически активными лигандами, например, в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{L-phala}]\text{I}_2$. Последний вклад может быть выражен также через сумму спектров ЦД $(+)_546\text{-}$ и $(-)_546\text{-}[\text{Coen}_2\text{L-leu}]^{2+}$.

Вычитание спектра ЦД неразделенного комплексного иона, $(\pm)\text{-}[\text{Coen}_2(\text{L-phala})]^{2+}$, из кривых ЦД каждого, $(+)$ - и $(-)$ -изомера, дает кривые, которые являются зеркальными отображениями друг друга и представляют чистые конфигурационные вклады двух спиралей противоположной хиральности. Как и следовало ожидать, эти рассчитанные кривые близко подобны спектрам ЦД $(+)$ - и $(-)$ - $[\text{Coen}_2\text{gly}]^{2+}$ -ионов, которые не содержат вицинального вклада⁸⁴.

Вследствие аддитивности вкладов, спектр ЦД $(-)_546\text{-}\text{Ba}[\text{Coох}_2\text{L-ala}]\text{L-ala}$ хорошо воспроизводится сложением кривых ЦД $(-)_546\text{-}\text{Ba}\text{L-ala}\text{L-ala}$ (только конфигурационный вклад) и неразделенного $\text{Ba}[\text{Coох}_2(\text{L-ala})]\text{L-ala}$ (только вицинальный вклад)⁸⁵.

Для *трис*-аминокислотных комплексов Co^{III} спектры ЦД $(+)$ - и $(-)$ -изомеров также не являются зеркальными отображениями друг друга вследствие влияния дополнительной асимметрии аминокислотного углеродного атома α -аминокислоты, то есть наличие вицинального эффекта. Была показана аддитивность обоих вкладов и выполнено их разделение для комплексов с *D*- и *L*-ala⁸⁶, *L*-leu и *L*-prol⁸⁷.

Конфигурационный и вицинальный вклады аддитивны и в случае смешанных комплексов типа $[\text{Co}(\text{L-aa})(\text{L-aa}')]$ ⁸⁷, хотя значительное увеличение пространственных взаимодействий при наличии объемистых боковых цепей, например, в *L*-val, вызывает некоторые отклонения наблюдаемых кривых от расчетных⁸⁸.

Вицинальные вклады различных оптически активных лигандов в пределах одной молекулы комплексного соединения также аддитивны и независимы, как было показано при изучении серии комплексных ионов общего типа *транс*-(N)- $[\text{Co}(\text{alada})(\text{aa})]$ ⁸⁷.

В системах, не осложненных сильными пространственными взаимодействиями, вицинальные вклады нескольких асимметрических центров в пределах одной молекулы полидентатного лиганда, например олигопептида, также независимы. Показателем их аддитивности может служить прекрасное совпадение наблюдаемой величины $\Delta\epsilon$ одного из *d*—*d*-переходов комплекса Ni^{II} с трипептидом *L*-ala-*L*-ala-*L*-ala ($-2,10$) с суммой значений $\Delta\epsilon$ для комплексов с gly-gly-*L*-ala, gly-*L*-ala-gly и *L*-ala-gly-gly ($\Sigma\Delta\epsilon = -2,08$)⁸⁹.

Общее правило распространяется и на соотношение двух, N^* - и C^* -вицинальных вкладов. Действительно, спектр ЦД $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{N-Me-L-ala}]^{2+}$ довольно удовлетворительно моделируется сложением спектров ЦД ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{L-ala}]^{2+}$ и $(-)_546\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{sar}]^{2+}$, представляющих вицинальные вклады от C^* - и N^* -центров, соответственно. Неболь-

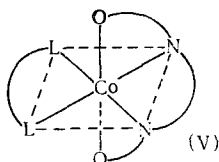
шие отклонения наблюдаемой кривой от рассчитанной теоретически могут быть объяснены близостью этих двух центров и возможностью некоторого их взаимодействия⁹⁰.

Хотя конфигурационный и вицинальный эффекты гораздо труднее разделить по кривым ДВ, вследствие более сложного характера перекрытия индивидуальных S-образных компонент (инверсивных кривых), отвечающих каждой оптической активной полосе поглощения, такая работа была выполнена японскими авторами^{87, 91}. Рассматривая серию комплексов — d -[Coep₂(L-leu)]Cl₂, [Co(NH₃)₄(L-leu)]ClO₄, d -[Coep₂[NH₃]Cl]Br и d -[Coep₃]Br₃·2H₂O, Шимура пришел к выводу, что наибольшие величины молекулярных вращений в первом из них обусловлены тем, что асимметрия около центрального атома металла (то есть конфигурационный эффект) дает более существенный вклад в ДВ в области $d-d$ -полос, чем асимметрический атом углерода координированного лиганда (вицинальный эффект)⁹¹.

Следует отметить, что в этой, как и в большинстве упомянутых ранее работ, конформационный эффект не выделяется в самостоятельный вклад, а рассматривается вместе с вициальным. Тем более ценной в связи с трудностями их разделения кажется работа⁹². Автор использовал в качестве модельных соединений при измерении спектров ЦД три комплексных иона — разделенный *цис**-[Coep(NH₃)₂*Cl₂*]⁺, неразделенный *цис**-[Co(—np)(NH₃)₂*Cl₂*]⁺ и оптически чистый *цис*-[Coep₂·Cl₂]⁺. Оптическая активность каждого из них обусловлена в основном одной причиной — конформационным, вициальным и конфигурационным эффектом, соответственно. Вращательные силы всех трех соединений в одной и той же области $d-d$ -переходов имеют один и тот же порядок величины, хотя вицинальный эффект дает наименьший, а конфигурационный — наибольший вклад⁹².

Выделение вициального вклада из наблюдаемых спектров ЦД или ДВ позволило исследовать влияние межлигандных взаимодействий на величину вициального эффекта, обнаруживаемого одним и тем же лигандом в комплексах различных типов. По существу, эти работы дают косвенную информацию именно о конформационной составляющей общего вициального вклада.

Так, например, был определен вицинальный эффект l -np в комплексах типа *транс*-[Co(LL)ЭДДА]⁺ (V, LL=ep, l -np) и он оказался весьма незначительным по контрасту с довольно большим вициальным эффектом l -np в [Co(l -np)₃]³⁺-ионе⁷⁰. В то же время кривые вициальных эффектов L -ala в комплексах типа (V) (LL= L -ala) и [Co(L -ala)₃], имеют одинаковую форму и мало отличаются по величинам ЭК. Такие различия в поведении двух лигандов — l -np и L -ala — при перемещении их из одного типа комплексов в другой объясняются тем, что в случае l -np окружение меняется существенно от почти планарных аминокислотных — к искаженным диаминовым хелатным кольцам, а во втором случае остается практически неизменным⁴⁵.



Подобного рода межлигандные взаимодействия, по-видимому, существенно зависят от стереохимических особенностей окружения β -углеродных атомов аминокислот⁵⁸.

Таким образом, для оптической активности $d-d$ -переходов координационных соединений аддитивность трех основных вкладов, конфигурационного, конформационного и вицинального, можно считать общим правилом. При этом по степени их влияния на интенсивность ЭК в этой области отдельные вклады могут быть качественно расположены в следующий ряд: конфигурационный $>$ конформационный $\sim N^*$ -вицинальный $>$ S^* -вицинальный, что, вообще говоря, еще раз подчеркивает справедливость и универсальность вицинального правила Чугаева.

Ситуация несколько осложняется при рассмотрении оптической активности переходов с переносом заряда (ППЗ). Хотя отдельные вклады во вращательную силу этих переходов аддитивны и в этом случае, данные об относительной роли каждого из них противоречивы.

Известно⁹³, что ЦД *трис*-диаминовых комплексов Co^{III} в видимой области ($d-d$ -переходы) отражает преимущественно стереохимию расположения хелатных колец около иона металла (конфигурационный эффект). Результаты ряда исследований позволили предположить, что знак и амплитуда ЭК, связанного с ППЗ в УФ-области, складывается аддитивно из конформационного и конфигурационного вкладов, причем первый сильно доминирует^{39, 71, 94}. Вывод о преобладающей роли конформационного эффекта явился следствием того, что знак дихроичных полос в области ППЗ во многих случаях определяется исключительно хиральностью диаминовой цепи, безотносительно к абсолютной конфигурации хелатных колец около иона металла⁹⁵. Наличие обоих вкладов, конформационного и конфигурационного, предполагалось при рассмотрении оптической активности *трис*-диаминовых комплексов Pt^{IV} в области ППЗ⁹⁶.

Совершенно противоположный вывод был сделан японскими авторами⁹⁷. На основании противоположных знаков ЦД в ППЗ (~ 215 нм) для (+) и (-) $[Co(en)_3]^{3+}$ -ионов с противоположными конфигурациями предполагается, что при более коротких длинах волн сильно доминирует конфигурационный эффект, тогда как в длинноволновой области преобладает вицинальный эффект.

Хотя для окончательного решения вопроса фактического материала явно недостаточно, нам кажутся более резонными выводы первой группы исследователей. Действительно, опираясь на вицинальное правило Чугаева, можно сказать, что асимметрия металла должна определять оптическую активность внутренних переходов металла ($d-d$) в большей степени, чем переходов типа металл — лиганд (ППЗ). И наоборот, для этих последних переходов более существенную роль должна играть хиральность отдельного хелатного кольца лиганда.

Разделение экспериментально наблюдаемых кривых ДВ и ЦД на дифференциальные кривые, соответствующие отдельным вкладам во вращение имеет несомненную практическую ценность, так как позволяет более корректно пользоваться теми возможностями, которые представляет спектрополяриметрия.

Так, например, общеизвестен метод определения абсолютной конфигурации хелатных комплексов металлов на основании сравнения их кривых ДВ или ЦД со спектрами комплексов, абсолютная конфигурация которых установлена рентгенографически. Совершенно очевидно, что поскольку конфигурация центрального атома металла отражается только в конфигурационном вкладе, для избежания ошибок необходимо из суммарной кривой вычесть вицинальные эффекты оптически активных лигандов.

С другой стороны, вицинальные кривые, полученные вычитанием из экспериментальной кривой конфигурационного вклада, тесно связаны

с абсолютной конфигурацией оптически активного лиганда и могут служить средством ее определения. Так, кривые вицинального эффекта для *l*-рп и *L*-ala имеют совершенно одинаковую общую форму, но являются зеркальным отображением друг друга, из чего был сделан вывод о противоположных абсолютных конфигурациях этих молекул⁴⁵.

IV. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

Еще одним фактором, влияющим на оптическую активность координационных соединений, является геометрическая изомерия. Выявление некоторых закономерностей в этой области полезно не только само по себе, но и как средство обнаружения и характеристики подобных явлений в новых системах.

Геометрическая изомерия в комплексных соединениях бидентатных лигандов возникает тогда, когда эти последние принадлежат к несимметричному типу АВ. Возможность существования двух *цис*- и *транс*-изомеров появляется уже для *бис*-аминокислотных комплексов, однако она редко принимается во внимание вследствие существенно большей стабильности *транс*-изомера. Тем более интересно то, что недавно был выделен в твердом состоянии *цис*-[Cu(*D*-ala)₂] и выполнен его рентгеноструктурный анализ⁹⁸.

Эта работа дала возможность путем сравнения спектров ЦД кристаллов и растворов комплексов подобного типа с другими аминокислотами показать, что доминирующим изомером в растворе все же остается *транс*-изомер⁹⁹.

В случае амидов аминокислот такая геометрическая стереоспецифичность оказалась не столь строгой, и для комплексов этих лигандов с Ni^{II} и Pd^{II} удалось выделить оба изомера: *цис*- и *транс*. Отнесение каждому изомеру его строения было выполнено на основе изучения влияния растворителей на величину, знак и положение определенных компонент спектра ЦД¹⁰⁰.

Для *трис*-аминокислотных комплексов Co^{III}, Rh^{III} и других металлов возможность существования двух геометрических изомеров, меридионального (*mer*, 1,2,6-) и фацеального (*fac*, 1,2,3-), широко известна. Все возможные геометрические и оптические изомеры были выделены, например, для комплекса с аланином, [Co(*L*-ala)₃]¹⁰¹.

Различия в спектрополяриметрическом поведении геометрических изомеров обусловлено принадлежностью их к разным типам симметрии, следствием чего является различный характер расщепления полос, свойственных *o_h*-симметрии, в каждом случае. Так например, ¹A_{1g} → ¹T_{1g} переход в β-изомерах расщепляется на два компонента, A₂ и E, а в менее симметричных α-изомерах — на три компонента, A₂, B₁ и B₂-симметрии. В соответствии с этим фиолетовый α-изомер комплекса [Co(*L*-ala)₃] дает три экстремума в спектре ЦД в области T₁-полосы, а красный β-изомер — два дихроичных компонента противоположных знаков в той же области⁸¹. Отнесение строения α- и β-изомерам подтверждено исследованием спектров ЯМР⁶⁷.

Каждый из геометрических изомеров существует в виде двух оптических изомеров, характеризующихся противоположной спиральностью расположения хелатных колец около иона металла¹⁰². Таким образом, общее число изомеров *трис*-аминокислотных комплексов увеличивается до четырех, хотя в случае пространственных затруднений оно может быть резко уменьшено. Так, при координации *L*-пролинат-иона образуется только один, а именно, *fac*-*L*-изомер, строение которого установлено совместным применением электронных спектров, ДВ и ЦД. Подоб-

ная геометрическая и оптическая селективность обнаружена и в случае *L*-оксипролина¹⁰³.

Для тридентатных аминокислот количество теоретически возможных геометрических изомеров увеличивается до трех, каждый из которых реализуется в двух энантиомерах противоположной спиральности расположения хелатных колец около атома металла. Однако и здесь пространственные затруднения уменьшают общее число геометрических и оптических изомеров до трех — в случае *D*- и *L*-аспарагиновой кислоты¹⁰⁴.

Такой тридентатный лиганд, как 2,3-диаминопропионовая кислота, при координации с Co^{I} в *бис*-комплекс теоретически может дать 5 геометрических изомеров, три из которых возможны только при одинаковой абсолютной конфигурации двух лигандов в молекуле комплексного соединения. Действительно, удалось выделить все 5 изомеров для *DL*-кислоты и по три изомера для каждого оптически активного лиганда, *D*- и *L*-¹⁰⁵.

До сих пор геометрическая изомерия игнорировалась при рассмотрении *бис*- и *трис*-комплексов оксиметиленкамфоры, хотя молекула хелатированного лиганда не имеет оси симметрии второго порядка и принадлежит к типу АВ-лигандов. Наиболее стабильным в этом случае оказался 1,2,3-изомер, строение которого подтверждено измерением спектров ЯМР¹⁰⁶.

Особенно интересными объектами для исследования геометрической изомерии являются комплексы мультидентатных лигандов полиаминового типа^{107, 108}, химия которых интенсивно развивается в последние годы. Введение заместителей в различные фрагменты молекулы позволяет в значительной мере контролировать топологию координированного лиганда, а существенные различия в спектрах ЦД и ДВ различных геометрических изомеров делают эти методы, вместе со спектроскопией ЯМР, особенно ценными для отнесения отдельным изомерам их строения.

Однако за последнее время число публикаций на эту тему настолько возросло, что стереохимия комплексов мультидентатных лигандов может составить предмет специального обзора.

V. ВНЕШНЕСФЕРНАЯ КООРДИНАЦИЯ

Первые наблюдения о том, что молекулярное вращение ионов дисимметричных комплексов металлов зависит от свойств противоиона, были сделаны еще Вернером в 1912 г.¹⁰⁹. Вообще говоря, этот эффект, как правило, не слишком велик по сравнению с ранее рассмотренными, тем не менее в некоторых случаях он играет важную роль. В качестве примера можно привести увеличение почти в 10 раз интенсивности дихроичных полос иона (+) $[\text{Coen}_3]^{3+}$ при его внешнесферном взаимодействии с нитрозофталят-ионами. Причиной, вероятно, является сильное взаимодействие формально запрещенных *d*—*d*-переходов с возникающими при внешнесферной координации ППЗ, от которых *d*—*d*-полосы и получают основную часть своей интенсивности¹¹⁰.

Большинство работ в этой области посвящено изучению влияния оптически неактивных ионов на ДВ или ЦД оптически активных комплексных ионов. Интересно отметить, что в зависимости от своей симметрии различные переходы в неодинаковой степени подвержены этому влиянию. Так, известно, что интенсивность положительного дихроичного максимума, соответствующего ${}^1A \rightarrow {}^1E_g$ переходу в комплексе $(+)_546 \text{ [Coen}_3\text{]Cl}_3$, увеличивается при добавлении всех электролитов, за исключением

Na_3PO_4 , который уменьшает его интенсивность. Отрицательный пик в спектре ЦД того же комплексного иона ($^1A \rightarrow ^1A_2$ -переход) увеличивает-ся по интенсивности в присутствии всех электролитов, причем анион PO_4^{3-} дает максимальный эффект¹¹¹.

Было показано, что особенности влияния тригональных или тетраэдрических анионов на оптическую активность октаэдрических комплексов диаминов достаточно закономерны. В общем случае увеличение концентрации таких анионов в растворе приводит к уменьшению вращательной силы (R) E_u -перехода, компенсирующему этот эффект увеличению R A_2 -перехода, увеличению RE_g -полосы и появлению нового дихроичного компонента, вызванного переносом заряда от аниона к катиону.

Количественный анализ этой последней полосы позволил доказать образование в растворе 1 : 1 ионной пары для комплексных ионов, таких, как (+)-[Coen]³⁺, (+)-[Co(+pn)₃]³⁺. Предполагается, что основную роль в структуре такого внешнесферного комплекса играет система водородных связей с участием NH-групп координированных молекул диаминов¹¹². Косвенным подтверждением этого предположения можно считать тот факт, что подобный внешнесферный 1 : 1 комплекс не образуется с ионом (-)-[Co(+pn)₃]³⁺. Причиной резких различий в поведении комплексов +pn с противоположными абсолютными конфигурациями может быть энантиомерный характер конформаций хелатных колец, только одна из которых (в (+)-комплексе) позволяет трем NH-группам находиться в одном направлении, параллельном оси C_3 и удобном для образования трех NH...X водородных связей с анионом, локализованным по оси C_3 ¹¹².

Результатом такого преимущества одной из двух конформаций оказалось то, что константы ассоциации $1e1-[Co(d-pn)_3]^{3+}$ -иона существенно выше, чем для об-изомера. Например, при взаимодействии с анионом SO_4^{2-} они равны 70 и 43, соответственно, с *d*-tart²⁻—30 и 7, с *l*-tart²⁻—28 и 16¹¹³. Различия в поведении *d*- и *l*-тарtrat-ионов авторы объясняют разными относительными конфигурациями цепи —OCC—C—C—COO— при ее внешнесферной координации через обе карбоксильные группы¹¹⁴.

Несколько более сложный по сравнению с описанным выше типом ассоциации случай представляет димерный комплекс $[\text{Co}_2(L-amOH)_3(L-amO)_3]^{3+}$, образованный за счет трех водородных O—H...O связей между координированными молекулами аминоспиртов *L*-amOH и их анионов *L*-amO⁻¹¹⁵.

Однако число возможных внешнесферных комплексов не органичивается только ассоциатами состава 1 : 1. Отмеченный выше эффект изменения вращательных сил компонентов октаэдрического T_{1g} -перехода вполне закономерен для комплексных ионов многих металлов, Co^{III} , Cr^{III} , Rh^{III} и ряда анионов, таких, как арсенат, фосфат, селенит, тиосульфат и другие¹¹⁶. Однако при увеличении концентрации аниона выше определенного предела знак этого эффекта может стать обратным. Используя подобные изменения в спектрах ЦД, Ларсен с сотр. определили константы образования серии внешнесферных комплексов общего типа ML_n , причем $n=1-4$ для *L*=тиосульфат-иону и $n=1,2$ при *L*=ферроцианид. Наличие максимального эффекта в 1 : 1 и 1 : 3 комплексах авторы объясняют тем, что при четных значениях *n* образование centrosимметричной внешней координационной сферы приводит к наименьшему изменению оптической активности комплексного катиона¹¹⁷.

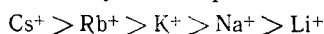
В некоторых случаях резкое изменение в спектрах ЦД наблюдается только на третьей стадии образования внешнесферных комплексов, как

например, для $d\{[\text{Coen}_3](\text{SeO}_3)_n\}^{3-2n}$ ¹¹⁸, или на третьей и четвертой стадиях¹¹⁹.

Анализируя возможные механизмы влияния внешнесферной координации на оптическую активность комплексных ионов, Ларсен считает, что прямое влияние анионов на d -орбитали металла должно быть достаточно невелико по сравнению с эффектами, наблюдающимися при внутрисферной координации. Скорее всего, внешнесферная координация оказывает свое влияние косвенно — через смещение $d-d$ -переходов с сильно интенсивными ППЗ, возникающими при этом^{117, 119}.

Вторую сторону той же проблемы составляет изучение влияния катионов на оптическую активность комплексных анионов.

Исследуя молибдатные комплексы винной и миндальной кислот, Броун обнаружил, что с увеличением концентрации простых однозарядных катионов щелочных металлов в растворе оптическая активность увеличивается, насыщаясь на определенной стадии¹²⁰. По относительной эффективности ионы металлов могут быть расположены в следующий ряд:



который является также рядом уменьшения радиуса катионов¹²⁰.

Чтобы выяснить, какая из характеристик оптически неактивного иона определяет его влияние на ДВ комплексного иона, Альбинак¹²¹ выполнил подробное сравнительное исследование эффективности анионов (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , PF_4^{3-} , ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) и катионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) для серии солей двух оптически активных катионов l -цис- $[\text{Coen}_2\text{ox}]^+$ и l - $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ и двух анионов d -и l - $[\text{Rhox}]^{3-}$. Сравнение кривых ДВ внутри серий показало четкие тенденции к изменению длинноволнового интенсивного максимума вращения с изменением соотношения ионный заряд/размер иона (т. е. ионного потенциала) и поляризуемости оптически неактивных ионов. График зависимости молекулярного вращения от ионного потенциала представляет прямую линию¹²¹.

Второй возможный вариант — координация оптически неактивного комплексного иона с оптически активным противоионом — гораздо менее изучен. Мэзон исследовал внешнесферную координацию гексааммиаката Co^{III} в водном растворе, содержащем избыток (+)-тарترات-иона, (+)-винной кислоты или (+)-диэтилтартрата. Совершенно неожиданным результатом этой работы было обнаружение довольно заметного ЭК в области $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ -полосы, который по величине превышает ЭК, индуцированный в этой полосе при внутрисферной моно- и даже бидентатной координации этих же лигандов в комплексных ионах $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^+$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{L}]^+$, соответственно. ЭК при внутри- и внешнесферной координации имеют противоположные знаки. Предполагается, что причиной этого эффекта является ориентация частиц на поверхности комплексного иона без элементов симметрии¹²².

Подобное явление было отмечено для системы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} - l(-)$ -фенилэтилацетат¹²³, $[\text{PdCl}_4]^{2-} - d$ -2,3-бутандиол¹²⁴.

Очевидно, внешнесферная координация является также причиной эффекта Пфейффера (изменение ДВ некоторых оптически активных органических веществ, например, d - α -бромкамфор- π -сульфоната, d -винной кислоты, в присутствии рацемических смесей некоторых оптически активных координационных соединений, например, DL - $[\text{Zn}(o\text{-phen})_3]$). Этот эффект явился темой недавнего обзора Киршнера⁶ и поэтому здесь не будет рассматриваться.

Таким образом, прогресс, достигнутый за последние годы в области исследований оптически активных координационных соединений, позволяет надеяться, что применение ЦД и ДВ в неорганической химии, ста-

новьясь все более эффективным, окажет неоценимую помощь в исследовании тех тонких особенностей спектроскопии и строения комплексных молекул, к которым нечувствительны другие современные методы.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. D. Gillard, *Progress in Inorganic Chemistry*, **7**, 215 (1966).
2. S. Kirshner, *Coord. Chem. Rev.*, **2**, 461 (1967).
3. Г. В. Панова, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев, *Усп. химии*, **35**, 1657 (1966).
4. A. D. Liehr, *Transit. Metal. Chemistry*, **2**, 165 (1966).
5. J. H. Dunlop, R. D. Gillard, *Adv. Inorgan. Chem. Radiochem.*, **9**, 185 (1966).
6. S. Kirshner, N. Ahmad, K. Magnell, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 201 (1968).
7. C. Djerassi, L. E. Geller, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2789 (1959).
8. E. Larsen, J. Olsen, *Acta chem. Scand.*, **18**, 1025 (1964).
9. H. B. Charman, E. D. Hughes, C. J. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2528.
10. D. A. Buckingham, S. F. Mason, A. M. Sargeson, K. R. Turnbull, *Inorg. Chem.*, **5**, 1649 (1966).
11. M. Saburi, M. Homma, S. Joshikawa, *Там же*, **8**, 367 (1969).
12. J. Lifschitz, *Rec. trav. chim.*, **69**, 1495 (1960).
13. D. C. Bhatnagar, S. Kirshner, *Inorg. Chem.*, **3**, 1256 (1964).
14. S. Kirshner, K. H. Pearson, *Там же*, **5**, 1614 (1966).
15. J. Fujita, T. Jasui, I. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 654 (1965).
16. B. Bosnich, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1394.
17. S. F. Mason, *Quart. Rev.*, **17**, 20 (1963).
18. R. D. Gillard, M. M. Irving, R. M. Parking, N. C. Payne, L. D. Pettit, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1159.
19. R. Larsson, B. Folkesson, *Acta chem. Scand.*, **22**, 1970 (1968).
20. I. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 315 (1958).
21. J. H. Brewster, J. G. Buta, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2233 (1966).
22. В. М. Потапов, В. М. Демьянович, В. С. Сойфер, А. П. Терентьев, *ДАН*, **173**, 107 (1967).
23. В. М. Потапов, В. М. Демьянович, В. С. Сойфер, А. П. Терентьев, *ЖОХ*, **37**, 2679 (1967).
24. T. Yasui, J. Fujita, I. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2081 (1969).
25. C. J. Hawkins, *Acta chem. Scand.*, **18**, 1564 (1964).
26. A. Tomita, H. Hirai, S. Hakishima, *Inorg. Chem.*, **6**, 1746 (1967).
27. G. F. Bryce, F. R. N. Gurd, *J. Biol. Chem.*, **241**, 1439 (1966).
28. G. F. Bryce, F. R. N. Gurd, *Там же*, **241**, 122 (1966).
29. G. F. Bryce, R. W. Roeske, F. R. N. Gurd, *Там же*, **241**, 1072 (1966).
30. H. Ito, J. Fujita, H. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2584 (1967).
31. R. D. Gillard, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 657 (1964).
32. J. H. Dunlop, R. D. Gillard, *Tetrahedron*, **23**, 349 (1967).
33. A. D. Liehr, *Mol. Phys.*, **5**, 415 (1962).
34. A. G. Karipides, T. S. Piper, *J. Chem. Phys.*, **40**, 674 (1964).
35. A. D. Liehr, *J. Phys. Chem.*, **68**, 665 (1964).
36. M. Shinada, *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 1607 (1964).
37. F. Woldbye, *Proc. Roy. Soc., A* **297**, 79 (1967).
38. R. G. Beddoe, S. F. Mason, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4**, 433 (1968).
39. C. W. Van Saun, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, **8**, 115 (1969).
40. J. H. Dunlop, *Там же*, **8**, 1194 (1963).
41. C. W. Van Saun, B. E. Douglas, *Там же*, **8**, 1145 (1969).
42. S. F. Mason, B. J. Norman, *Chem. Comm.*, **1965**, 48.
43. H. Saito, *Pure Appl. Chem.*, **17**, 21 (1968).
44. S. F. Mason, *Inorg. Chim. acta Revs.*, **2**, 89 (1968).
45. J. I. Legg, D. W. Cooke, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, **6**, 700 (1967).
46. P. Preiffer, W. Christeleit, Th. Messe, H. Pitzner, H. Thielert, *J. prakt. Chem.* [2], **150**, 261 (1937).
47. B. Sjoberg, R. Backstrom, *Acta chem. Scand.*, **16**, 786 (1962).
48. D. A. Buckingham, L. G. Mazzilli, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3428 (1967).
49. D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, A. M. Sargeson, *Там же*, **89**, 825 (1967).
50. B. Halpern, A. M. Sargeson, K. R. Turnbull, *Там же*, **88**, 4630 (1966).
51. D. A. Buckingham, I. E. Maxwell, A. M. Sargeson, *Chem. Comm.*, **1969**, 581.
52. D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5227 (1969).

53. D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **7**, 915 (1968).
54. H. Ito, J. Fujita, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1286 (1969).
55. C. J. Hawkins, *Chem. Comm.*, **1969**, 777.
56. T. Jasui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1746 (1965).
57. A. Mc L. Mathieson, H. K. Welsh, *Acta crystallogr.*, **5**, 599 (1952).
58. T. Jasui, I. Hidaka, I. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2417 (1966).
59. K. M. Jones, E. Larsen, *Acta chem. Scand.*, **19**, 1210 (1965).
60. M. R. Snow, D. A. Buckingham, P. A. Marzilli, A. M. Sargeson, *Chem. Comm.*, **1969**, 891.
61. J. H. Worell, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **8**, 1563 (1969).
62. J. H. Worell, Th. E. McDermott, D. H. Busch, *Chem. Comm.*, **1969**, 661.
63. J. H. Worell, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **8**, 1572 (1969).
64. L. G. Warner, N. J. Rose, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 703 (1967).
65. Л. А. Чугаев, *Избр. тр.* **2**, 367, Изд. АН СССР, М., 1955.
66. K. A. Jensen, S. Burmester, G. Cederberg, T. B. Jensen, C. Th. Pedersen, E. Larsen, *Acta chem. Scand.*, **19**, 1239 (1965).
67. R. G. Denning, T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **5**, 1056 (1966).
68. N. Koine, N. Sakota, J. Hidaka, I. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1583 (1969).
69. R. D. Gillard, H. M. Irving, *Chem. Rev.*, **65**, 603 (1965).
70. B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, **4**, 1813 (1965).
71. A. J. McCaffery, S. F. Mason, B. J. Norman, A. M. Sargeson, *J. Chem. Soc.*, **A1968**, 1304.
72. J. R. Golligly, C. J. Hawkins, *Inorg. Chem.*, **8**, 1168 (1969).
73. S. Iano, H. Ito, Y. Koike, J. Fujita, K. Saito, *Chem. Comm.*, **1969**, 460.
74. T. S. Piper, A. G. Karipides, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5039 (1964).
75. S. K. Hall, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, **7**, 533 (1968).
76. R. S. Downing, F. L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5344 (1968).
77. R. S. Downing, F. L. Urbach, *Там же*, **91**, 5977 (1969).
78. S. Akio, A. Tomaichi, S. Yoshio, K. Masao, *Acta crystallogr.*, **B24**, 203 (1968).
79. S. K. Hall, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, **8**, 372 (1969).
80. S. K. Hall, B. E. Douglas, *Там же*, **7**, 530 (1968).
81. E. Larsen, S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **A1966**, 313.
82. K. M. Wellman, W. Mungall, T. G. Mecca, C. D. Hare, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3647 (1967).
83. K. M. Wellman, T. G. Mecca, W. Hungall, C. R. Hare, *Там же*, **90**, 805 (1968).
84. C. T. Liu, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, **3**, 1356 (1964).
85. I. Hidaka, Y. Shimura, *Proc. 10-th Conf. Coord. Chem. Tokyo*, **1967**, 153.
86. B. E. Douglas, S. Yamada, *Inorg. Chem.*, **4**, 1561 (1965).
87. N. Koine, N. Sakota, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1779 (1969).
88. M. Shibata, H. Nishikawa, Y. Nishida, *Inorg. Chem.*, **7**, 9 (1968).
89. J. W. Chang, R. B. Martin, *J. Phys. Chem.*, **73**, 4277 (1969).
90. M. Saburi, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.*, **7**, 1890 (1968).
91. I. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 315 (1958).
92. C. J. Hawkins, J. A. Niethe, C. L. Wong, *Chem. Comm.*, **1968**, 627.
93. A. J. McCaffery, *Proc. Roy. Soc.*, **A297**, 152 (1967).
94. S. F. Mason, A. M. Sargeson, R. Larsson, B. J. Norman, A. J. McCaffery, G. M. Searle, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **2**, 333 (1966).
95. A. J. McCaffery, S. F. Mason, B. J. Norman, *Chem. Comm.*, **1965**, 49.
96. R. Larsson, G. M. Searle, S. F. Mason, A. M. Sargeson, *J. Chem. Soc.*, **A1968**, 1310.
97. K. Ogino, K. Murano, I. Fujita, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4**, 351 (1968).
98. R. D. Gillard, R. Mason, N. C. Payne, G. B. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **A1969**, 1864.
99. R. D. Gillard, S. H. Laurie, *Chem. Comm.*, **1969**, 489.
100. T. Komorita, J. Hidaka, Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1782 (1969).
101. J. H. Dunlop, R. D. Gillard, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6531.
102. M. Shibata, H. Nishikawa, K. Hosaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 236 (1967).
103. T. Yasui, Y. Hidaka, Y. Shimura, *Там же*, **38**, 2025 (1965).
104. J. I. Legg, D. W. Cooke, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6854 (1967).
105. W. A. Freeman, C. F. Liu, *Inorg. Chem.*, **7**, 764 (1968).
106. J. H. Dunlop, R. D. Gillard, R. Ugo, *J. Chem. Soc.*, **A1966**, 1540.
107. R. G. Asperger, C. F. Liu, *Inorg. Chem.*, **4**, 1395 (1965).
108. C. F. Liu, B. E. Douglas, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4**, 15 (1968).

109. A. Werner, Ber., **45**, 121 (1912).
110. R. Larsson, Acta chem. Scand., **23**, 1780 (1969).
111. M. L. Smith, B. E. Douglas, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3885 (1964).
112. S. F. Mason, B. J. Norman, Proc. Chem. Soc., **1964**, 339.
113. K. Ogino, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 447 (1969).
114. K. Ogino, H. Saito, Там же, **40**, 826 (1967).
115. K. Ohashi, J. Fujita, B. Shimoyama, K. Saito, Там же, **41**, 2422 (1968).
116. S. F. Mason, B. J. Norman, J. Chem. Soc., **A1968**, 307.
117. R. Larsson, S. F. Mason, B. J. Norman, Там же, **A1966**, 301.
118. В. Е. Миронов, А. П. Смирнов, Г. К. Рагулин, И. А. Малетина, ЖНХ, **43**, 371 (1969).
119. R. Larsson, B. Norman, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1291 (1966).
120. D. H. Brown, A. W. McLellan, J. Chem. Soc., **A1968**, 346.
121. M. J. Albinak, D. C. Bhatnagar, S. Kirshner, A. I. Sonnessa, Canad. J. Chem., **39**, 2360 (1961).
122. S. F. Mason, B. J. Norman, Chem. Comm., **1965**, 335.
123. B. Jacques, C. r., **266**, B337 (1968).
124. B. Bosnich, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2606 (1966).

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