

УДК 541.127

Б.Д. Березин*, **О.В. Мальцева***, **Д.Б. Березин****

ЭЛЕКТРОННЫЕ И СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ. Транс- И цис-ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ***

(*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
**Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: olga_toldina@mail.ru

Публикация отражает экспериментальное обоснование и теоретическое развитие некоторых важных идей теории взаимного влияния атомов и атомных группировок в сложных молекулах неорганического и органического происхождения. Координационная теория Вернера, как результат развития классической структурной теории А. М. Бутлерова (1861 год), легла в основу стереохимии транс-влияния И.И. Черняева в комплексных соединениях металлов платиновой группы и Co(III). Авторы предлагаемой публикации в течение ряда лет исследуют транс-влияние в координационной сфере сольваток комплексов солей 3d-металлов в реакциях со сложными макроциклическими лигандами ароматической природы и его влияние на кинетику и механизм образования макроциклических комплексов порфиринов. Полученные результаты в совокупности с литературными данными обсуждаются в обзоре.



Березин Борис Дмитриевич –

д.х.н., профессор, действительный член Российской академии естественных наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации, лауреат государственной премии СССР и премии правительства РФ.
Область научных интересов: координационная химия металлокомплексов с макроциклическими лигандами, физико-химия фталоцианинов и родственных соединений, хромофорные системы макрогетероциклов, макроциклический эффект



Мальцева Ольга Валентиновна –

к.х.н., научный сотрудник ИХР РАН.
Область научных интересов: химия координационных соединений макроциклов, материалы на основе порфиринов
Тел.: +7(4932)33-69-90;
e-mail: ovt@isc-ras.ru



Березин Дмитрий Борисович –

д.х.н., профессор кафедры органической химии ИГХТУ, зав. лабораторией НИИ макроциклических соединений, действительный член РАЕН.
Область научных интересов: физическая химия порфириноидов, структурные и электронные эффекты в химии жестких и неплоских макрогетероциклов, модифицированные природные пигменты на основе порфиринов.
Тел.: +7(4932)30-73-46, доб. 2-96;
e-mail: berezin@isuct.ru

Ключевые слова: порфирины, транс-влияние, индикаторные реакции, комплексообразование

Химия координационных соединений (в том числе комплексных соединений) вступила в новую фазу развития. Исследование синтеза и фи-

зико-химических свойств координационных соединений металлов первой половины Периодической системы Д. И. Менделеева (II-IV периодов, а

*** Обзорная статья

также I, II групп) с простыми лигандами практически закончилось к концу XX столетия.

Интенсивно развиваются синтез и исследование комплексов с полифункциональными лигандами очень сложной структуры, например, многоядерных металлофталоцианинов и порфиринов сэндвичевого типа, так называемых двух- и «многопалубных», линейных и циклофановых, супрамолекулярных, в том числе полигомо- и полигетеромолекулярных и многих других [1-10].

Полиядерные лиганды и комплексы нередко теряют связь с научной классификацией и обозначаются как «стопки», «цепочки», «этажерки», «лестницы», «трубки», «спирали», «щели», «пучки», «букеты», «стержневые полимеры» [11] и так далее.

Чрезмерное усложнение лигандов и их комплексов с целью синтеза соединений с новыми свойствами ограничивает возможность изучить главное в химии молекул [12-24]: взаимное влияние атомов и их группировок, их электронных и стерических эффектов. Особенно наглядно это проявляется в химии порфиринов и сольваток комплексов *d*-металлов, у которых координационная сфера является гетеролигандной, а лиганды имеют сложную структуру. Впервые явление сильного взаимного влияния лигандов в плоскости *xy* было обнаружено у комплексов платиновых металлов. Оно было открыто академиком И. И. Черняевым и получило наименование «*транс*-влияния» [11-13].

Позднее [14] явление *транс*-влияния было обнаружено у комплексов Co(III) и было детально изучено кишиневской школой координационных химиков. Явление или эффект *транс*-влияния, как было принято называть тип взаимного влияния атомов, ионов и атомных группировок в комплексах различной сложности, наиболее широко изучалось в ИОНХе АН СССР [16], в Ленинградском университете под руководством А.А. Гринберга и Ю.Н. Кукушкина [12, 13]. Явление *транс*-влияния пытались объяснить с самых разнообразных позиций, итог которым, по нашему мнению, наиболее удачно подведен И.Б. Берсукером [15]. Не являясь автором работ по экспериментальному исследованию *транс*-влияния, автор [15] в своей теории *транс*-влияния реализовал подход статический, то есть в отсутствие химического взаимодействия, и динамический, проявляющийся непосредственно в акте химического взаимодействия входящего (L_p) лиганда с *транс*-активным комплексом (рисунок).

В статическом состоянии *транс*-влияющий лиганд (Т) взаимодействует своей π -орбиталью (p_z) с d_{yz} -орбиталью центрального атома металла Pt(II), Pd(II), Ru(II) и так далее, поляризуя

ее электронное облако в сторону лиганда Т и ослабляя химическую связь в L_T , тем самым способствуя ее разрыву и замещению на другой лиганд.

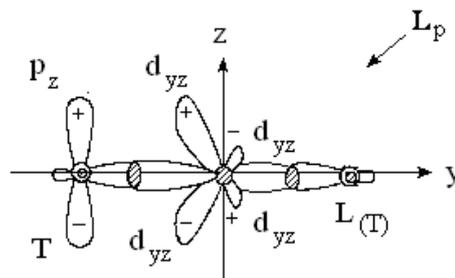


Рис. Статическое расположение орбиталей d_{yz} , p_y и p_z в комплексе spd^2 -конфигурации при наличии уходящего лиганда (L_T) и *транс*-активного лиганда (Т) в плоскоквадратном комплексе

Fig. Static arrangement of d_{yz} , p_y and p_z -orbitals in complex of spd^2 -configuration in the presence of leaving ligand (L_T) and *trans*-active ligand (Т) in square-planar complex

И.Б. Берсукер подверг теоретическому анализу подходы многочисленных авторов, опубликовавших свои работы до 1962 г, то есть до выхода в свет монографии [15].

Не ослабевающая дискуссия проводилась по одному из основных вопросов химии обратимости или необратимости реакции *транс*-замещения лиганда L_T . В зависимости от типа и прочности связи уходящего лиганда с атомом металла процесс замещения уходящего лиганда L_T на входящий L_p может быть химически обратим или необратим (рисунок). В обратимых процессах равновесные характеристики определяются кинетическими параметрами прямой и обратной реакций:



Очевидно, что эффект *транс*-влияния проявляется и в скорости замещения лиганда L_T на L_p , и в глубине протекания процесса, то есть в константе равновесия.

Явление *транс*-влияния из-за многообразия воздействующих на него химических, физических и стерических факторов настолько сложно [1], что завершённой теории *транс*-влияния еще не создано. Имеются только отдельные элементы теории. Необходимы экспериментальные и теоретические исследования стехиометрических и активационных механизмов реакций в зависимости от электронной и стерической природы лигандов Т, L_T и L_p , от сопутствующих *цис*-лигандов, от природы растворителя, который изменяет прочность химических связей металл – лиганд и создаст пространственные помехи реагенту L_p (рисунок). До сих пор исследования проводились, преимущественно, в водных растворах.

Практически отсутствуют данные о температурных зависимостях реакций этого типа, то есть сведения об активационных параметрах, о характере переходных состояний $[(T)ML_{n-2}(L_T \dots L_P)]^\ddagger$.

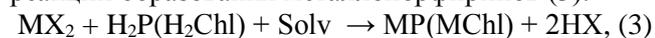
Не развиты электронные представления общей теории, выявляющие роль σ -, δ -, π -молекулярных орбиталей. Практически отсутствуют работы с вступающими лигандами очень сложной структуры (полидентатные, олигомерные, макроциклические лиганды).

В последние десятилетия химия вступила в стадию изучения частично или полностью закрытых реакционных центров. Комплексные соединения со сложной и очень сложной структурой лигандов представляют собой привлекательные объекты для решения этих проблем. Порфирины (H_2P), о которых идет речь в настоящем обзоре, вероятно, являются наиболее сложными вступающими лигандами (L_P) в реакциях сольватов 3d-металлов.

Особенности структуры молекул порфиринов следует учитывать при анализе *транс*-влияния координированных молекул растворителей на индикаторные реакции (2) и их активационные параметры.



Уже в ранних работах [26-32] неожиданное влияние природы растворителя на кинетику реакций образования металлопорфиринов (3):

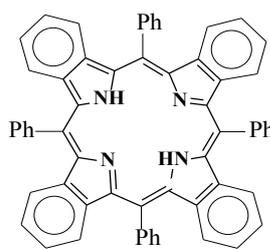


где MX_2 – соль d-металла, X- = NO_3^- , Cl^- , OAc^- , H_2P – порфирин, H_2Chl – хлорофилл-лиганд, $Solv$ (S) – смешанный бинарный растворитель или растворитель с добавками аскорбиновой кислоты, салициловой кислоты (H_2Sal), имидазола (Im), тиомочевины (Thio), ДМСО, Ру, AN, этилацетата или этаноламина привело авторов [26-31] к выводу о наличии в координационной сфере сольватосолей $[MX_2(S)_m(S_2)_{4-m}]$ *транс*-влияния, сильно ускоряющего реакцию (3).

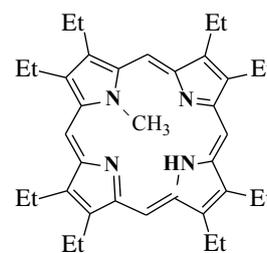
Оказалось [26-27], что в реакции (3) в этаноле у $Co(NO_3)_2$ с хлорофилл-лигандом (H_2Chl) наблюдается ускорение при добавлении H_2Sal в 5 раз, с Im – в 9 раз, с аскорбиновой кислотой – в 3 раза и тиомочевинной – в 20 раз.

В этаноле $Co(NO_3)_2$ с протопорфирином (H_2PP) добавка $10^{-2} - 10^{-1}$ Thio ускоряет реакцию (3) в 4 раза. При этом энергия активации уменьшается с 84 до 46 кДж·моль⁻¹. Имидазол ускоряет эту реакцию в 4 раза [28].

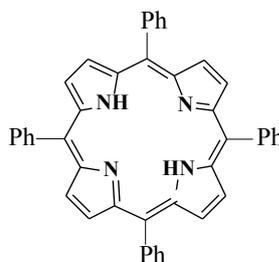
Каталитическое влияние ДМСО и Ру на реакцию (3) $Co(OAc)_2$ в растворе ледяной $HOAc$ с тетрафенилпорфином (H_2TPP , III) было изучено в [29]. Отмечено наличие *транс*-влияния ДМСО и Ру. Наличие *транс*-влияния у AN (слабое) и у метилпропионата (сильное) обнаружено в [29].



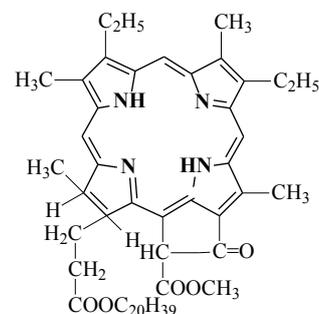
H_2TPTVP (I)



$H(N-Me)(\beta-Et)_8P$ (II)

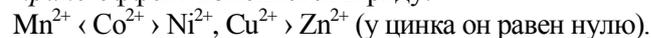


H_2TPP (III)



$H_2Chl(a)$ (IV)

Неожиданное явление *транс*-ускорения было найдено у сольватов ацетата $Mn(II)$ в реакции (3) с тетрафенилпорфином (III) в среде $HOAc - DMFA$. *Транс*-эффект у $Cu(II)$ и $Ni(II)$ не был обнаружен, так как их ацетаты в ледяной $HOAc$ димеризованы. У сольвата $[Mn(HOAc)_3(DMFA)(OAc)_2]$ реакция образования $MnTPP$ ускоряется в 3 раза [29, 31]. В работе [30] показано, что у смешанных сольватов ацетатов 3d-металлов в среде $HOAc - DMFA$ *транс*-эффект изменяется в ряду:



Сделан обоснованный вывод о том, что в переходном состоянии реакции (3) высокоспиновые ионы Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} и Ni^{2+} находятся в низкоспиновом состоянии [30]. Минуя потенциальный барьер реакции (3), они вновь переходят в высокоспиновое состояние. В результате этого стало понятным до сих пор необъяснимое явление понижения на 1-2 порядка скоростей образования металлопорфиринов с Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} по сравнению с Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Ag^{2+} .

О сложности и многообразии эффектов *транс*-влияния у солей $Co(III)$ свидетельствовали и термодимические исследования [33]. Вытеснение NO_2^- из иона кроцесоли $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ аммиаком, водой и Cl^- сопровождается значительно большим тепловым эффектом, чем их вытеснение из иона ксантосоли $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$. Установлено, что тепловой эффект снижается в ряду: $NO_2^- > NH_3 > Cl^-$, которые находятся в *транс*-положении к NO_2 группе, то есть по мере снижения ковалентности связи с $Co(III)$.

Этот вывод [33] особенно важен для смешанных сольватосолей двухзарядных катионов