

УДК 541.49 : 546.21 : 541.128 : 547.963.4

АКТИВАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. В. Савицкий и В. И. Нелюбин

Освещено современное состояние исследований и представлений в области активации молекулярного кислорода с использованием комплексных соединений переходных металлов и матричных систем.

Библиография — 124 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	214
II. Строение молекулы кислорода и ее активных форм	215
III. Природа активирующего связывания	216
IV. Структура диоксигородных комплексов	218
V. Матричная фиксация кислорода	225
VI. Реакционная способность координированной молекулы	228

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей повышения реакционной способности кислорода является его «химическая» активация, в частности фиксация на комплексах переходных металлов. Предполагается, что благодаря большим валентным возможностям комплексов активированная молекула может не только реагировать в мягких условиях, но и обладать определенной селективностью по отношению к субстрату.

Комплексообразование молекулярного кислорода может иметь место в ряде процессов гетерогенного каталитического окисления¹, автоокисления комплексных соединений², а также в биохимических процессах. Механизм действия и функции носителей кислорода в таких процессах обычно выясняют при помощи гомогенных моделей³⁻⁵. В качестве модельных объектов чаще всего используются комплексы переходных металлов, способные связывать молекулярный кислород.

К настоящему времени сложились два подхода к изучению механизма активации кислорода посредством его координации.

Первый подход — аналитический, целью его является подбор такой теоретической квантово-химической модели, которая может удовлетворительно описать связывание молекулярного кислорода и предсказать возможную реакционную способность координированного кислорода. Такой подход предполагает существование определенной зависимости между геометрией диоксигородного комплекса, характером связывания кислорода и определенным типом реакционной способности координированной молекулы кислорода.

Второй подход связан с созданием синтетических моделей гетерогенных и биохимических систем, в которых происходит фиксация молекулярного кислорода. В основе такого подхода лежит принцип матричного эффекта, т. е. предполагается моделировать условия для фиксации кислорода в системах с полимерными структурными элементами.

По-видимому, наиболее плодотворным можно считать сочетание этих двух подходов в исследовании механизма активации молекулярного кислорода.

Опубликован ряд обзоров, относящихся к данной проблеме, в которых достаточно широко рассматривается структура, связывание и реакционная способность диоксигенных комплексов⁶⁻¹¹, анализируются общие закономерности связывания молекулярного кислорода^{12, 13}.

В отечественной литературе также неоднократно освещались аналогичные вопросы: активация малых молекул и новые направления в развитии химии координационных соединений¹⁴, гомогенное каталитическое окисление углеводов¹⁵.

Стоит, однако, отметить, что проблема природы активирующего связывания, а также матричный принцип фиксации и активации молекулы кислорода пока не находили достаточно ясного отражения.

В данном обзоре делается попытка обобщить последние результаты таких исследований.

II. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ КИСЛОРОДА И ЕЕ АКТИВНЫХ ФОРМ

Строение молекулы кислорода удобно рассматривать в рамках метода молекулярных орбиталей¹⁶. Два наименее прочно связанных электрона размещаются на дважды вырожденных антисвязывающих π -орбиталях и имеют, согласно правилу Гунда, параллельные спины, т. е. молекула находится в триплетном состоянии $^3\Sigma_g$ (рис. 1).

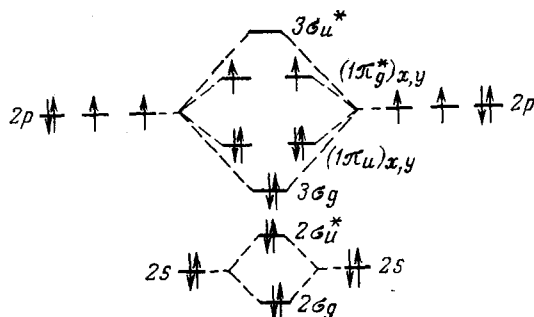


Рис. 1. Схема энергетических уровней O_2

Связь между атомами обусловлена взаимодействием $2p$ -электронов и состоит из одной двухэлектронной σ -связи $(3\sigma_g)^2$ и из двух трехэлектронных π -связей $(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^1$. Каждая трехэлектронная связь представляет собой комбинацию пары связывающих электронов и одного антисвязывающего электрона в одной и той же плоскости взаимодействия. Порядок связи, определяемый как полуразность числа связывающих и антисвязывающих электронов, равен 2.

В химических превращениях кислорода необходимо учитывать первое возбужденное состояние молекулы $^1\Delta$ (синглетное), в котором оба π_g^* -электрона занимают одну и ту же орбиталь и имеют антипараллельные спины. Формальный порядок связи оказывается таким же, как в основном состоянии, но электронная плотность распределена менее равномерно, поскольку в одной плоскости π -взаимодействия находятся 2 электрона, а в другой — 4. Поэтому здесь ожидается появление дополнительного электростатического отталкивания, энергия которого может

составлять существенный вклад в энергию возбуждения $^3\Sigma \rightarrow ^1\Delta$, равную 23 ккал/моль¹⁷.

Присоединение электронов к молекуле кислорода приводит к заселению разрыхляющих орбиталей, вследствие чего понижается порядок связи О—О. Наблюдаемые изменения длины связи и колебательной частоты подтверждают существование такой тенденции (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Прочностные характеристики связей О—О

Частица	Расчетный порядок связи	Длина связи, Å	Частота валентного колебания, см ⁻¹	Ссылки на литературу
O ₂	2	1,21	1555	18, 19
O ₂ ⁻	1,5	1,28 (KO ₂)	1089	20, 21
O ₂ ²⁻	1	1,49 (BaO ₂)	880 (H ₂ O ₂)	20, 19

Согласно результатам расчетов *ab initio* методом МО ССП орбитали $2\sigma_g$, $2\sigma_u^*$ и $3\sigma_g$ для различных диоксигородных частиц являются смешанными²². Известно²³, что пространственная направленность гибридных орбиталей выражена более четко по сравнению с негибридными, что обеспечивает более высокую степень перекрывания при σ -связывании, в особенности, когда гибридизованы орбитали обоих взаимодействующих партнеров. Кроме того, гибридизация приводит к уменьшению отталкивания неподеленных электронных пар. В связи с этим при комплексообразовании определенную роль могут играть этиленоподобные реакционные формы O₂(¹Δ), O₂⁻ и O₂²⁻ с sp^2 -гибридизацией орбиталей.

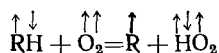
III. ПРИРОДА АКТИВИРУЮЩЕГО СВЯЗЫВАНИЯ

Принцип сохранения спина может накладывать ограничения на характер элементарных процессов в химических реакциях⁸.

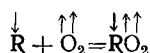
В силу сохранения спина взаимодействие молекулы кислорода в триплетном состоянии с молекулой в синглетном состоянии не может привести к образованию только молекул в синглетных состояниях. Из этого следует, что кислород в основном состоянии не является гетеролитическим (двух- или четырехэлектронным) окислителем и преимущественно реагирует как гомолитический (одноэлектронный) окислитель.

Основными типами гомолитических окислительных реакций, протекающих с сохранением спина, являются следующие:

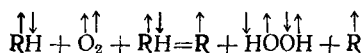
а) реакция с молекулой



б) реакция с радикалом



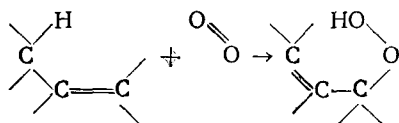
В результате тримолекулярной гомолитической реакции, в которой молекула кислорода присоединяет по одному атому водорода от двух молекул субстрата спин тоже сохраняется^{24, 25}:



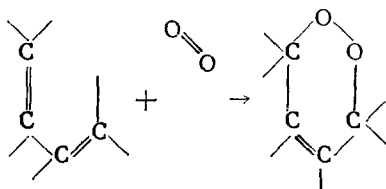
Трудность осуществления указанных гомолитических реакций связана с тем, что все они протекают с участием свободных радикалов, рав-

новесная концентрация которых в обычных условиях, как правило, очень мала.

Чтобы осуществить реакцию без участия свободных радикалов, необходимо возбудить молекулу кислорода в синглетное состояние, поскольку в этом состоянии, с точки зрения сохранения спина, она может реагировать как двухэлектронный негомолитический окислитель:

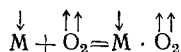


или

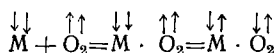


Комплексообразование молекулы кислорода с соединениями переходных металлов приводит к изменению ее спинового состояния и к изменению характера реакционной способности. Активирующее действие комплексов переходных металлов связано с наличием близкорасположенных *d*-уровней ионов металла, обуславливающих легкость образования активирующих форм различной мультиплетности.

При взаимодействии молекулы кислорода с дублетным центром может возникнуть радикальный комплекс, способный активно взаимодействовать не только с радикалами, но и с синглетными молекулами:



Взаимодействие с триплетным центром может привести к образованию комплекса синглетного кислорода. Предполагается, что на первой стадии процесса образуется комплекс триплетного кислорода. В результате изменения симметрии молекулы при комплексообразовании снимается энергетическое вырождение π^* -орбиталей, что облегчает ее переход в синглетное состояние:



О роли триплетных состояний комплексов переходных металлов в подобных процессах свидетельствуют исследования сенсibilизированного фотовозбуждения молекулярного кислорода²⁶.

Координационное взаимодействие вызывает изменение электронной структуры молекулы, связанное с изменением заселенности и состава ее орбиталей. Переходный металл способен оттягивать электронную плотность с определенных связывающих орбиталей и смещать ее на определенные антисвязывающие орбитали, что аналогично процессу электронного возбуждения свободной молекулы. По величине межатомных расстояний и валентных углов координированная молекула может напоминать различные активированные формы свободной молекулы²⁷. Особенность этого типа возбуждения состоит в том, что оно происходит без затраты энергии извне, только за счет координационного взаимодействия с атомом металла. Подобные процессы комплексообразования характе-

ризуются, как правило, небольшими тепловыми эффектами, но приводят к большим химическим изменениям координируемого лиганда.

Предполагается, что наиболее существенным моментом при активированном комплексообразовании молекулы кислорода с соединениями переходных металлов является ее взаимодействие с атомом металла, так как здесь сильнее всего сказывается специфическая роль последнего, связанная с наличием валентных *d*-состояний различной симметрии и пространственной ориентации. Однако весьма важное значение имеет и характер лигандного окружения, влияние которого распространяется через атом металла на координированную молекулу. Не исключается возможность активации молекулы кислорода при ее внешнесферной координации²⁸.

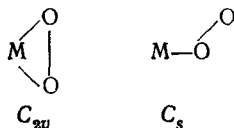
Очевидно, что помимо электронного фактора в процессе взаимодействия дикислорода с активатором будет сказываться геометрический фактор, поскольку, вероятно, определенные стерические препятствия связыванию молекулы кислорода могут привести к определенным напряжениям связей молекулы, а отсюда и к определенному типу реакционной способности²⁹.

IV. СТРУКТУРА ДИКИСЛОРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

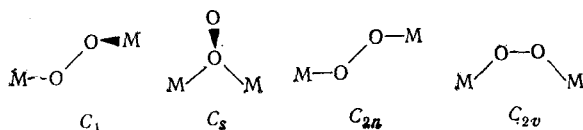
Молекула кислорода при взаимодействии с комплексами переходных металлов является в основном акцептором электронов, о чем свидетельствуют результаты исследований с использованием различных методов (РЭС^{30,31}, термодинамических³², электрохимических³³). Существенную роль при связывании кислорода может играть электронодонорная способность металла (энергия занятых *d*-орбиталей). Обычно комплексы с кислородом образуют соединения переходных металлов низших степеней окисления, обладающие достаточной электронодонорной способностью, чтобы обеспечить перенос заряда, но не столь большой, чтобы вызвать диссоциацию связи O—O.

Как правило, характер связывания кислорода в комплексе и реакционную способность координированной молекулы рассматривают, исходя из геометрии кислородного аддукта, поскольку, очевидно, геометрия будет определять состояние кислорода в комплексе, и тем самым, возможно, и характер реакционной способности связанного кислорода.

Известны моноядерные комплексы с различной симметрией металл-дискислородного фрагмента — закрытого (C_{2v}) и открытого типов (C_s):



Кроме того, известны биядерные комплексы, которые по структуре можно считать производными моноядерных комплексов открытого типа:



В моноядерных комплексах открытого типа и в соответствующих биядерных производных валентные углы MOO близки к 120° , т. е. в основе этих конфигураций лежит, по-видимому, состояние атома кислорода с sp^2 -гибридизованными орбиталями.

До настоящего времени не получены диоксигородные комплексы, для которых была установлена линейная конфигурация металлдиоксигородного фрагмента, что отличает их от комплексов молекулярного азота, для которых наиболее характерна именно линейная координация. По-видимому, здесь сказывается различная заселенность антисвязывающих орбиталей, а следовательно, и различная симметрия молекул. У молекулы азота имеются две вакантные π -орбитали, на которые акцептируются две пары d -электронов металла, что благоприятствует возникновению структуры линейного типа³⁴. У молекулы кислорода может быть только одна вакантная π -орбиталь (в состоянии ${}^1\Delta$), на которую может акцептироваться только одна пара d -электронов, что исключает, в данном случае, координацию линейного типа.

Образование диоксигородного комплекса закрытого типа может быть подобно связыванию в олефиновых комплексах³⁵, на что указал Гриффитс³⁶. Предполагается, что σ -связь образуется за счет занятой π -связывающей молекулярной орбитали кислорода и вакантной d -орбитали металла.

Кроме того, возможно образование π -связи за счет неподеленной пары d -электронов атома металла и антисвязывающей орбитали молекулы кислорода (рис. 2). Таким образом, в этом случае предполагается энергетическое расщепление вырожденных π^* -орбиталей кислорода в поле лигандов комплекса.

Можно полагать, что при достаточном переносе заряда с металла на кислород структура комплекса будет лучше описываться моделью бикоординированного σ -комплекса, что может иметь важное значение в определении механизмов реакций.

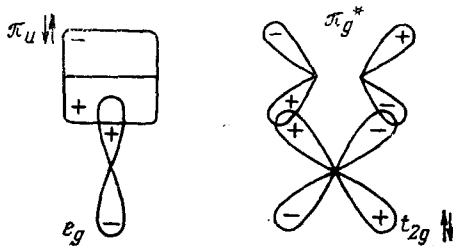
Структурные характеристики ряда моноядерных комплексов приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Структурные данные: диоксигородных комплексов закрытого типа (диамагнитных)

Соединение	Длина связи М—О, Å	Длина связи О—О, Å	Характер присоединения	Ссылки на литературу
[Co (Ph ₂ PCH=CHPPh ₂) ₂ ·O ₂]BF ₄ ·2C ₆ H ₆	1,871; 1,902	1,420	не обр.	37
[Rh (Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂ ·O ₂]PF ₆	2,026	1,418	обр.	38
[Ir (Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂ ·O ₂]PF ₆	1,961; 1,990	1,625	не обр.	38
Ir (PPh ₃) ₂ Cl (CO)O ₂	2,04; 2,09	1,30	обр.	39
Ir (PPh ₃) ₂ Br (CO)O ₂	—	1,36	обр.	37
Ir (PPh ₃) ₂ I (CO)O ₂	2,035; 2,082	1,509	не обр.	40
Ir (PPh ₂ Et) ₂ Cl (CO)O ₂	2,036; 2,084	1,461	обр.	41
Pt (PPh ₃) ₂ O ₂ ·1,5C ₆ H ₆	2,01	1,45	не обр.	42
Pt (PPh ₃) ₂ O ₂ ·2CHCl ₃	2,006	1,505	не обр.	43

Характер влияния металла можно оценить на основании экспериментальных данных о структуре катионных комплексов Co, Rh и Ir с дифенилфосфинэтановыми и дифенилфосфинэтиленовыми лигандами. Атом иридия по сравнению с атомом родия способствует образованию более прочной связи М—О, а также разрыхлению связи О—О (табл. 2). Это связывают с тем, что π -донорные орбитали металла в комплексе иридия

Рис. 2. Модель π -комплекса по Гриффитсу

должны быть расположены выше, чем в комплексе родия³⁸⁻⁴⁴. Пренебрегая эффектом замены лиганда, можно отметить, что наблюдаемый порядок изменения длин связей $M-O_2$ согласуется с порядком изменения кинетических и активационных параметров процесса связывания кислорода дифенилфосфинэтиленовыми комплексами⁴⁴. По-видимому, здесь играет роль различие в энергии d -орбиталей соответствующих металлокомплексов. Специфичность дифенилфосфинэтиленового лиганда может сказываться в этом ряду в отсутствии корреляции между величинами длин связей $M-O$, с одной стороны, и $O-O$, — с другой.

Следует отметить, что длина связи $O-O$ очень чувствительна к изменению лигандного окружения металла. По мере того, как вспомогательные лиганды становятся менее электроотрицательными ($Cl > Br > I$; $RPh_3 > RPh_2Et$), расстояние $O-O$ увеличивается. Наблюдается также корреляция длины связи $O-O$ с обратимостью связывания кислорода. Это может объясняться тем, что при повышении энергии d -орбиталей усиливается эффект π -донации на антисвязывающую орбиталь молекулы.

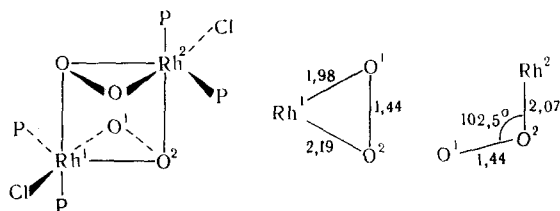


Рис. 3. Структура $[Rh(Ph_3P)_2ClO_2]_2$ (длины связей, Å)

Частота валентного колебания $O-O$ в комплексах данного типа сильно понижена по сравнению с частотой свободной молекулы, до величины порядка $800-900\text{ см}^{-1}$ ^{45, 46}. Частота валентного колебания $M-O$ находится в области $450-600\text{ см}^{-1}$. Удовлетворительной корреляции этих частот с изменением структурных параметров соединений пока не получено.

Своеобразна структура биядерного диамагнитного комплекса $[Rh(Ph_3P)_2ClO_2]_2$, в котором обратимо связаны две молекулы кислорода⁴⁷ (рис. 3). Необычность этой структуры заключается в том, что каждая молекула кислорода, являясь мостиковым лигандом, координирована по закрытому типу с одним атомом металла в качестве экваториального лиганда, с другим же атомом металла координирована по открытому типу в качестве аксиального лиганда. Каждая координированная молекула кислорода образует две σ -связи: одну за счет занятой связывающей π_u -орбитали кислорода и вакантной экваториальной dsp^3 -орбитали одного атома металла, другую за счет занятой несвязывающей гибридной орбитали кислорода (p -с некоторым s -характером) и вакантной аксиальной dsp^3 -орбитали другого атома металла. Кроме того, предполагается многоцентровое π -связывание. Этот комплекс можно рассматривать как промежуточный структурный тип по отношению к комплексам открытого и закрытого типа.

Интересно, что координированная молекула кислорода приобретает способность образовывать водородные связи⁴³. В комплексе $Pt(PPh_3)_2O_2 \cdot 2CHCl_3$ атомы водорода сольватных молекул находятся в одной плоскости с атомами Pt и O таким образом, что угол $PtOH$ составляет 180° ,

а расстояние O—H равно 2,04 Å (рис. 4). По сравнению с бензольным сольватом, у которого нет признаков образования водородных связей, длина связи O—O заметно увеличивается, а длина связи M—O почти не изменяется (табл. 2). Пока неясно, за счет чего образуется связь с растворителем: за счет возбуждения молекулы кислорода или за счет избыточного отрицательного заряда на кислороде. Расположение атомов водорода в одной плоскости с металлдикислородным фрагментом позволяет предположить участие в водородном связывании тех орбиталей кислорода, которые образуют связь Pt—O₂, однако незначительные изменения связи Pt—O не вполне согласуются с таким предположением.

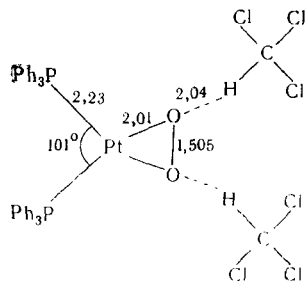


Рис. 4. Образование водородной связи (длины связей, Å)

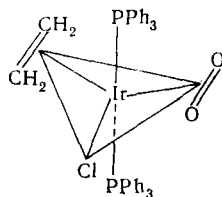


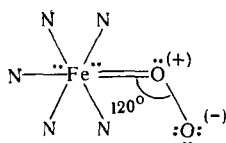
Рис. 5. Предполагаемая структура $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{O}_2$

В качестве одной из моделей гомогенного каталитического окисления может служить комплекс $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{O}_2$, в котором одновременная координация кислорода и этилена доказана методами ИКС и ЯМР⁴⁸ (рис. 5).

Известен парамагнитный комплекс $\text{Ru}(\text{AsPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{O}_2$, который, по-видимому, следует отнести к тому же структурному типу, судя по появлению в ИК-спектре частоты 880 см^{-1} ⁴⁹. Другой парамагнитный комплекс $\text{Cr}[\text{N}(\text{Pr}-i)_2]_2\text{O}_2$ характеризуется эффективным магнитным моментом 2,03 м. Б. и имеет колебательную частоту 980 см^{-1} ⁵⁰, что свидетельствует о возможной особенности его структуры.

Александров, Фигурова и Разуваев недавно показали возможность образования комплексов кислорода с органическими соединениями постпереходных металлов⁵¹: получен «обратимый» аддукт $\text{Et}_2\text{Cd}_2\text{O}_2$, имеющий в ИК-спектре интенсивную полосу 790 см^{-1} . При комплексообразовании определенный вклад в связывание может давать донация π_g -электронной пары кислорода на вакантную 5s- или 5p-орбиталь металла, а также взаимодействие за счет занятых 4d-орбиталей металла и вакантной π_g -орбитали кислорода.

Активным центром связывания кислорода в гемоглобине и миоглобине является комплекс железа с порфирином и гистидином, имеющий конфигурацию тетрагональной пирамиды⁵². В основании пирамиды лежит плоский порфириновый лиганд, с ионом двухвалентного железа в центре, координированным с 4-мя атомами азота. Вершину пирамиды занимает третичный атом азота гистидина, а со стороны основания пирамиды присоединяется молекула кислорода. До настоящего времени ориентация дикислородной группы относительно атома железа экспериментально не определена. По Полингу⁵³, структура координационного центра оксигемоглобина изображается следующим образом:



Предполагается, что в связывании участвует трехвалентный ион оксидной с sp^2 -гибридизованными орбиталями. С точки зрения метода МО эту структуру можно рассматривать как π -связанный комплекс открытого типа.

По Гриффитсу, кислород в оксигемоглобине координирован как в π -комплексе закрытого типа³⁶. Поскольку в этом случае ион железа должен иметь координационное число 7, следует ожидать появления пространственных препятствий⁵⁴. Пока не получено ни одного модельного соединения подобной конфигурации.

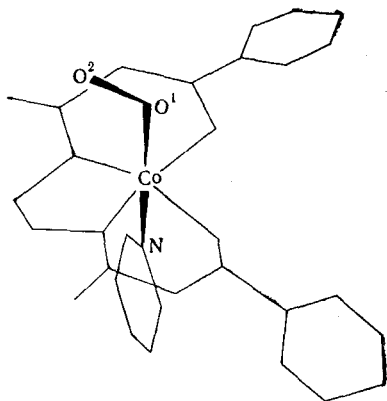


Рис. 6. Структура Co (Бзацен) (пирин)O₂

Предположенная Полингом ориентация координированной молекулы относительно атома металла установлена в случае тетрафенилпорфиринового комплекса кобальта с NO⁵⁵, который изоэлектронен порфириновому комплексу железа с кислородом. Аналогичная ориентация дикислорода установлена в случае Co (Бзацен) (пирин)⁵⁶ O₂, где Бзацен — остаток бисбензоилацетонэтилендиамина (рис. 6). Необходимо отметить, что в этих модельных структурах проекция координированной молекулы на плоскость экваториального лиганда размещается

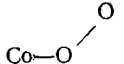
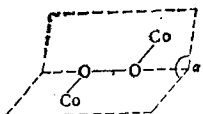
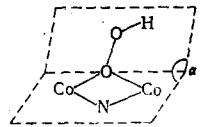
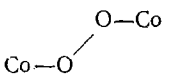
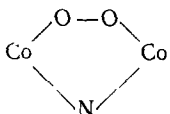
между соседними связями металла в экваториальной плоскости. Шахматная конформация, по-видимому, соответствует минимальному отталкиванию не связанных между собой атомов. Однако такое расположение дикислородной группы должно привести к понижению эффективности π -связывания, поскольку максимальное перекрывание p -орбитали кислорода с одной из t_{2g} -орбиталей металла ожидается при заслоненной конформации^{12, 57}. Особенный характер конформации кислорода может быть одним из факторов, определяющих возможность обратимого связывания кислорода гемоглобином.

Дикислородные соединения кобальта, в которых координированная молекула кислорода образует тупой угол CoOO, различаются трех типов: моноядерные парамагнитные, биядерные диамагнитные и биядерные парамагнитные (табл. 3).

Моноядерные комплексы образуются при непосредственном взаимодействии некоторых соединений двухвалентного кобальта с кислородом. Магнитные моменты моноядерных комплексов составляют $1,85 \pm \pm 0,35$ м. Б., что свидетельствует о присутствии одного неспаренного электрона в комплексе^{65, 66}. На основании исследований ЭПР⁶⁷⁻⁷¹ неспаренный электрон размещается на орбитали, имеющей на 10—20% металлический характер, т. е. локализован преимущественно на дикислородной группе. РЭС³⁴, а также термодинамические исследования³² позволяют судить о том, что зарядовое состояние металла более соответствует Co^{III}, чем Co^{II}. Связь с молекулой кислорода может возникать в результате спаривания спинов и переноса электрона от атома металла

ТАБЛИЦА 3

Структурные данные диоксидных комплексов кобальта

Структурный тип	Конфигурация металлдиоксидной группы	Соединения	Длина связи Co—O, Å	Длина связи O—O, Å	Величина углов		Характер присоединения	Ссылки на литературу
					CoOO	других		
$\text{Co}^{\text{III}} \leftarrow \dot{\text{O}}_2^-$ (парамагнитный)		Co (Бзацен) (пиридин) (O ₂)	1,88	1,26	126	—	обр.	56
$\text{Co}^{\text{III}} \leftarrow \text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ (диамагнитный)		(H ₂ O) (3F—Сален) CoO ₂ Co(3F—Сален) + 2CHCl ₃ + C ₆ H ₁₁	$\begin{Bmatrix} 2,000 \\ 1,931 \end{Bmatrix}$	1,308	$\begin{Bmatrix} 119 \\ 117 \end{Bmatrix}$	$\alpha = 122$	обр.	58
		(ДМФ)(Сален) CoO ₂ Co(Сален)(ДМФ)	1,910	1,338	120	$\alpha = 110$	обр.	59
		[(NH ₃) ₅ CoO ₂ Co(NH ₃) ₅] (SO ₄) ₂	1,882	1,47	112	$\alpha = 146$	необр.	60
		$\left[\begin{array}{c} \text{HO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{En})_2\text{Co} \quad \text{Co}(\text{En})_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,92	1,42	<129	CoOCo = 102 $\alpha < 180$	необр.	61
$\text{Co}^{\text{III}} \leftarrow \dot{\text{O}}_2^- \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ (парамагнитный)		[(NH ₃) ₅ CoO ₂ Co(NH ₃) ₅] · SO ₄ (HSO ₄) ₃	1,894	1,312	117	—	необр.	62
		[(NH ₃) ₅ CoO ₂ Co(NH ₃) ₅] · (NO ₃) ₅	1,895	1,317	117	—	необр.	63
		$\left[\begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{NH}_3)_4\text{Co} \quad \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} \right] \cdot (\text{NO}_3)_4$	1,867	1,320	121	—	необр.	64
		$\left[\begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{En})_2\text{Co} \quad \text{Co}(\text{En})_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,88	1,36	119	—	необр.	61

на кислород. Координированная молекула имеет характер молекулярного иона O_2^- , образующего донорно-акцепторную σ -связь с ионом трехвалентного кобальта за счет sp^2 -гибридной неподеленной пары электронов, при некоторой делокализации неспаренного электрона на металл^{65, 66, 72}. В моноядерных комплексах рассматриваемого типа межатомное расстояние $O-O$ ($1,26 \text{ \AA}$ ⁵⁶) и частота валентного колебания $O-O$ ($1120-1140 \text{ см}^{-1}$ ⁶⁶) соответствуют структурным параметрам иона O_2^- (табл. 1).

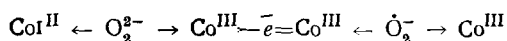
Наличие дополнительного электрона в моноядерных кобальтовых аналогах оксигемоглобина может обуславливать некоторые особенности их структуры. Поскольку атом железа в оксигемоглобине имеет устойчивую 18-электронную оболочку инертного газа, дополнительный электрон вынужден разместиться на орбитали кислорода. Из-за высокой энергии вакантной орбитали $3\sigma_g$, электрон будет взаимодействовать с π_g -орбиталью, вытесняя электронную пару, участвующую в π -дативном взаимодействии со стороны металла. Таким образом, в кобальтовых аналогах оксигемоглобина ожидается значительное ослабление π -связывающего компонента по сравнению с оксигемоглобином.

Наряду с моноядерными известно достаточно большое число биядерных кислородных комплексов кобальта.

Полагая ковалентное связывание между ионами кобальта и молекулой кислорода, считают, что происходит двухэлектронное восстановление молекулы кислорода¹³. Образующийся биядерный комплекс можно рассматривать как координационное соединение перекисного типа: $Co^{III} \leftarrow O_2^{2-} \rightarrow Co^{III}$.

Биядерная координация перекисного аниона может осуществляться двумя способами: присоединением к каждому атому кислорода по одному атому металла (C_1) или присоединением к одному атому кислорода обоих атомов металла (C_2).

При одноэлектронном окислении диамагнитных комплексов получают соответствующие парамагнитные соединения. Как и в случае моноядерных комплексов, здесь наблюдается тенденция к сохранению атомом металла устойчивой 18-электронной оболочки, т. е. электрон должен удаляться с дикислородной группы:



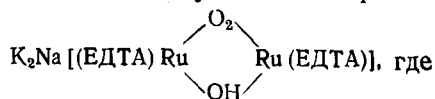
Спектры ЭПР подтверждают преимущественную локализацию неспаренного электрона на дикислородной группе⁷³. Биядерные парамагнитные комплексы, в отличие от диамагнитных, имеют плоскую структуру металлдикислородного фрагмента (C_{2h}) в соответствии с его супероксидным характером.

Приведенные в табл. 3 данные свидетельствуют о том, что по мере переноса σ -связывающей электронной пары в сторону дикислородной группы прочность связи $M-O$ увеличивается, а прочность связи $O-O$ уменьшается. Изменения величин валентных углов группы $Co-O_2-Co$ можно объяснить изменением состава орбиталей, участвующих в связывании молекулы кислорода.

На основании рентгеноструктурных исследований установлено, что ориентация дикислородной группы относительно экваториального лиганда такая же, как в случае моноядерных комплексов.

Известны биядерные соединения других переходных металлов, в которых кислород связан обратимо, в том числе полученный Езерской

и Соловых^{74, 75} диамагнитный



ЕДТА — четырехосновный остаток этилендиаминтетрауксусной кислоты и парамагнитный $[\text{Mn}(\text{Сален})]_2\text{O}_2$, эффективный магнитный момент которого равен 2,79 м. Б.⁷⁶

Роль специфического лигандного окружения металла в биологических носителях кислорода проявляется в изменении термодинамических параметров процесса оксигенирования^{77–85}.

Различие в устойчивости кислородных комплексов кобальта с разными экваториальными лигандами (например, ТМФП и Сален, табл. 4),

ТАБЛИЦА 4

Термодинамические характеристики процессов обратимого связывания кислорода в растворе $\text{Co}^{\text{II}} + \text{O}_2 = \text{CoO}_2$ ^{82, 83}

Лиганды		Стандартное состояние	ΔG° , ккал/моль	ΔH° , ккал/моль	ΔS° , э. е.
экваториальный	аксиальный				
Двухосновный остаток тетра-4-метоксифенил-порфирина (ТМФП)	Пиридин	$P_{\text{O}_2} = 1 \text{ ат}$	−0,50	−9,3	−42
	4-Пиколин	$T = 208^\circ$	−0,75	−8,8	−39
	2,4,6-Коллидин		−0,09	−8,5	−45
Двухосновный остаток бис-салицилаль-этилен-диамин (Сален)	Пиридин	$P_{\text{O}_2} = 1 \text{ ат}$	−0,80	−16,7	−54
	4-Пиколин	$T = 298^\circ$	−0,87	−17,0	−54
	2,6-Лутидин		−0,67	−18,3	−59
	Хинолин		+0,03	−15,2	−51

вероятно, обусловливается различием в π -акцепторной способности этих экваториальных лигандов. π -Сопряженные макроциклические системы, как правило, не способствуют прочному связыванию кислорода. В случае отдельных комплексов с однотипным лигандным окружением ΔG° может коррелировать с pK_a аксиального лиганда. Отмечено понижение стабильности моноядерного кислородного комплекса в случае пространственно-затрудненных аксиальных лигандов (2,6-лутидин, 2,4,6-коллидин, хинолин). Пространственно-затрудненные группы в лиганде препятствуют эффективному сближению его с металлом, ослабляя эффект стабилизирующего *транс*-влияния на связь металла с кислородом. В результате искажения конфигурации может понижаться устойчивость би-ядерного соединения⁸⁴. В случае жестко связанного экваториального лиганда типа порфирина роль пространственных препятствий координации аксиального лиганда возрастает⁸¹.

V. МАТРИЧНАЯ ФИКСАЦИЯ КИСЛОРОДА

Стабилизации кислородфиксирующего центра гемоглобина, по-видимому, способствует матричный эффект.

Основой гемоглобина является гем — плоский четырехкоординированный комплекс железа (II) и протопорфина. Молекула гемоглобина содержит четыре гема, которые связаны пептидной цепью через гистидин с белковой частью. Каждая из четырех белковых цепей образует довольно сложную пространственную структуру вокруг гема таким образом, что гем размещается в складке белковой цепи (матрице), внутри которой может происходить связывание кислорода.

Согласно предположению Полинга⁸⁵, считается, что концевой атом координированной молекулы кислорода, несущей избыточный отрицательный заряд, ориентирован к группе NH дистального гистидина, образуя водородную связь. Таким образом, достигается двухточечное за-

крепление молекулы за счет кооперативного взаимодействия с металлокомплексом и с гистидиновой группой протеина (рис. 7).

Можно полагать, что эффект матрицы играет двоякую роль: во-первых, предотвращает необратимое взаимодействие молекулярного кислорода с активной частью гемоглобина; во-вторых, исключает возможность окисления легко уязвимых субстратов.

Определенную информацию о реализации матричного принципа фиксации молекулярного кислорода может дать исследование процесса связывания кислорода синтетическими моделями.

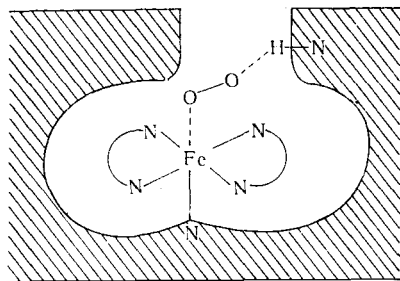
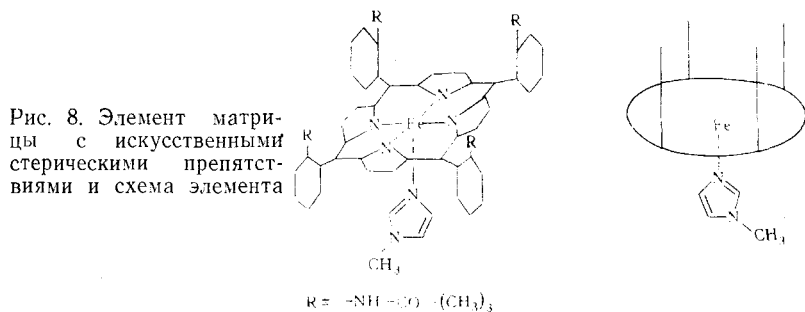


Рис. 7. Модель матричной фиксации кислорода гемоглобином

Следует отметить ряд подходов к созданию моделей, основанных на матричном принципе.

В первом случае модель образуется включением аналога активного центра в формируемый полимер. При этом над активным центром должна быть образована полость. Полость образуется обычно включением в формируемый полимер модельного соединения, в котором обратимо связана малая молекула, в частности CO. После формирования полимера малую молекулу удаляют (продуванием инертного газа) ^{29, 86}.



Второй подход предполагает создание искусственных стерических препятствий вокруг активного центра ⁸⁷ (рис. 8).

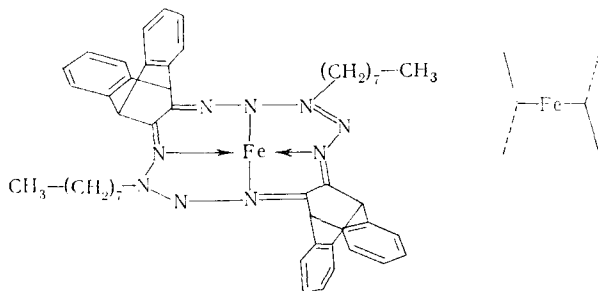
Помимо направленного синтеза стерических препятствий элементы матричных систем могут быть образованы использованием конформаций лигандного окружения ⁸⁸ (рис. 9). Согласно некоторым наблюдениям ⁸⁸, степень стерических затруднений оказывает влияние на стабильность аддукта молекулярного кислорода с комплексом металла.

Однако эффект матрицы может проявляться в определенных условиях даже в отсутствие стерических препятствий, когда используется модель, в которой значительно кооперативное взаимодействие с лигандным окружением ^{89, 90} (рис. 10). Кооперативное взаимодействие в матричных системах имеет определенное преимущество перед простыми

комплексами — аналогами гемоглобина. В соответствии с результатами исследований⁸⁶ имеется весьма существенное различие в степени связывания молекулярного кислорода комплексом железа (II), в котором *транс*-лиганд пиридин связан только координационно с ионом железа и аналогичным комплексом, в котором пиридин присоединен дополнительно к экваториальному лиганду (рис. 10).

Наряду с изменением реакционной способности в данном случае следует ожидать и изменения селективности при замене *транс*-лиганда, что

Рис. 9. Модель матрицы, образованная за счет конформации лигандного окружения и схема модели



подтверждается результатами исследований связывания окиси углерода и молекулярного кислорода. В частности, эти результаты свидетельствуют о том, что при замене имидазола в *транс*-положении на пиридин система теряет способность к связыванию кислорода⁸⁶.

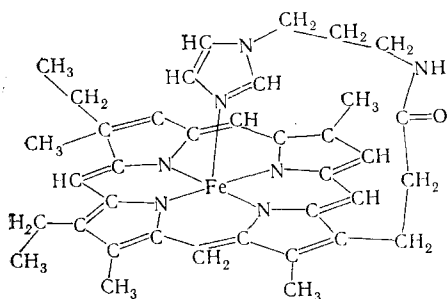


Рис. 10. Модель матрицы с независимой связью между аксиальным и экваториальным лигандами

Кроме того, данные исследований с использованием аналогичных систем приводят к заключению, что координированная молекула кислорода стабилизируется дополнительно, когда имеется возможность к образованию водородной связи с фрагментами системы (двухточечное закрепление)⁸⁶.

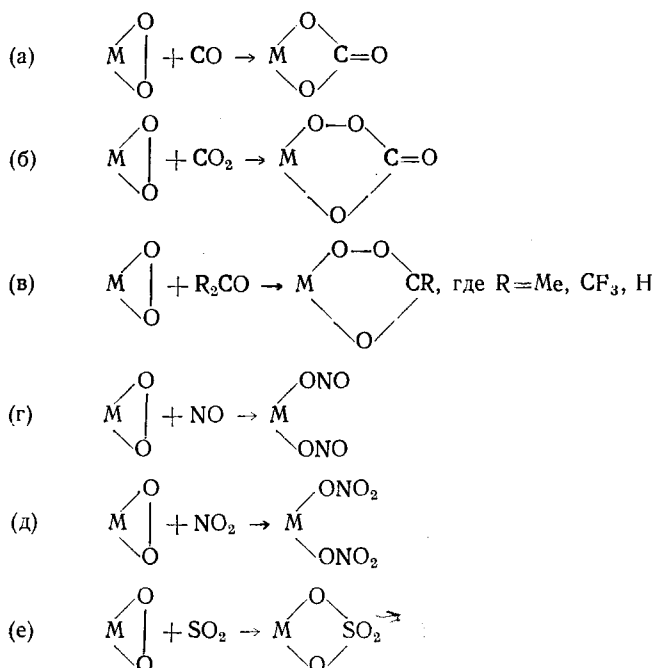
Особое место в ряду матричных систем, по-видимому, занимают кобальтглобины^{91, 92}, поскольку в их структуре полностью сохраняется белковая часть. Следовательно, изучение связывания кислорода кобальтглобинами может привести к выяснению роли протеиновой части в данном процессе.

Кроме того, использование таких систем в качестве аналогов гемоглобина дает возможность выяснить некоторые особенности влияния металла на характер эффектов, сопровождающих присоединение молекулы кислорода (фосфатный, Бор-эффект, гем-гем взаимодействие). В частности, обнаружено⁹² определенное отличие гем-гем взаимодействия в кобальтглобине и гемоглобине в процессе связывания кислорода.

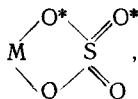
VI. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КООРДИНИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛЫ

Различают два основных типа превращений комплексов: внутрисферные, с предварительной координацией субстрата во внутренней сфере, и внешнесферные, в которых внутрисферной координации субстрата не происходит. Очевидно, что в первом случае осуществляется активация как кислорода, так и субстрата, тогда как во втором случае — активация только кислорода.

Реакции могут быть стехиометрическими или каталитическими. К реакциям стехиометрического окисления следует отнести присоединение малых молекул к дикислородным комплексам металлов восьмой группы⁹³⁻⁹⁹.

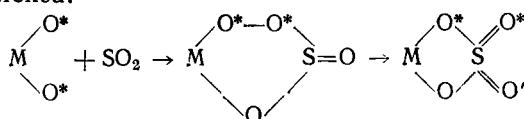


С координационно ненасыщенными комплексами платины все эти реакции осуществляются легко и, вероятно, по внутрисферному механизму¹⁰⁰. Координационно насыщенное соединения родия и иридия реагируют только с NO_2 и SO_2 , т. е. с молекулами, у которых свойства апротонных кислот выражены наиболее сильно. В этих случаях можно было бы предположить механизм простого внешнесферного присоединения. Однако результаты исследований с изотопной меткой кислорода в комплексе показывают, что метки в продукте распределяются следующим образом:



т. е. наряду с диссоциацией связи $\text{O}-\text{O}$ происходит диссоциация связи $\text{M}-\text{O}$ ¹⁰¹. По-видимому, электрофильная атака SO_2 направляется на отрицательно заряженный атом кислорода, облегчая процесс гетеролитической диссоциации связи $\text{M}-\text{O}$ с последующим внедрением молекулы SO_2 по этой связи и дальнейшей перегруппировкой образующегося пе-

рекисного комплекса:



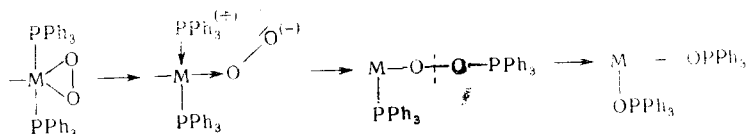
Кислородные π -комплексы закрытого типа катализируют окисление третичных фосфинов в соответствующие окиси^{95, 102–104}, а также изоцианидов в изоцианаты⁴⁵. Поскольку окисляемые субстраты способны функционировать как специфические π -акцепторные лиганды, можно предположить, что реакции осуществляются внутрисферно. Согласно результатам кинетических исследований, промежуточные комплексы во всех случаях содержат молекулы субстрата и имеют 18-электронную координационную сферу (табл. 5), что, в соответствии с гипотезой Хальперна, специфично для внутрисферного катализа¹⁰⁵.

ТАБЛИЦА 5

Характеристика промежуточных комплексов

Состав	Число координированных лигандов	Число электронов в валентной оболочке металла	Ссылки на литературу
$\text{Ru}(\text{O}_2)(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$	6	18	104
$\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{I})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	5	18	38
$\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_3$	4	18	95

Примечательна реакция, катализируемая комплексом рутения. В соответствии с ИК-спектроскопическими данными¹⁰⁴, молекула кислорода в исходном 16-электронном соединении $\text{Ru}(\text{O}_2)(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$ координирована по типу закрытого π -комплекса, т. е. координационное число, по-видимому, равно 6. Присоединение молекулы PPh_3 приведет к возникновению пространственно напряженной конфигурации с координационным числом 7, а это может способствовать процессу внутрисферной *цис*-миграции лиганда с изменением ориентации диоксигородной группы относительно атома металла:



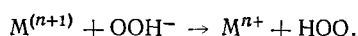
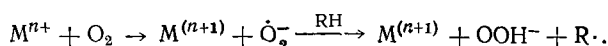
В общем случае возможен также внутрисферный механизм с одновременным переносом двух лигандов.

Электронный фактор может определять возможность осуществления реакции внутрисферного окисления при условии реализации определенной геометрии комплекса. Геометрия комплекса, вероятно, должна обеспечить как определенное взаимное расположение молекулы кислорода и реагирующего лиганда, так и определенную стехиометрию (в особенности для согласованных реакций).

Отсутствие данных не позволяет достаточно подробно обсудить интересную реакцию каталитического гидрогенолиза молекулярного кислорода¹⁰⁶ в присутствии ряда комплексов.

Известно, однако, что кислородфиксирующие комплексы способны ускорять процессы автоокисления углеводородов^{107–111}. Реакции этого

типа могут осуществляться внешнесферно, поскольку они характеризуются некоторыми признаками радикально-цепных процессов, и в частности, замедляются в присутствии специфических ингибиторов. Возможно, что в некоторых случаях инициирующее действие комплексов металлов связано не с активацией молекулярного кислорода, а с ускорением распада гидроперекисей, возникающих в процессе окисления субстрата⁷¹⁻¹¹¹. Однако в ряде случаев представляется более вероятным инициирование комплексом молекулярного кислорода¹⁰⁹. Как было отмечено¹¹⁰, наибольшей активностью в реакции автоокисления стирола обладают те комплексы, в которых кислород связан наименее прочно. Предполагается, что инициирующей формой в подобных реакциях может быть моноядерный комплекс супероксидного типа¹¹.



В качестве модельных соединений для исследования механизмов внешнесферных окислительных реакций используются моноядерные комплексы кобальта супероксидного типа. Сигнал ЭПР кислородного комплекса корриноида $[Co^{II} \text{ (витамин } B_{12})]$ в присутствии небольших количеств одноэлектронных восстановителей (гидрохинон, *p*-фенилендиамин, аскорбиновая кислота, тиолы) заменяется сигналом радикала окисленного субстрата, т. е. происходит одноэлектронная окислительно-восстановительная реакция между кислородным комплексом и субстратом⁷¹. В присутствии избытка восстановителя обеспечивается регенерация Co^{II} и протекает соответствующая каталитическая реакция.

Из результатов полярографических исследований³³ следует, что парамагнитные комплексы кобальта с кислородом являются более сильными одноэлектронными окислителями, чем свободный кислород или исходные неоксигенированные формы Co^{II} . Потенциал полуволны, соот-

ТАБЛИЦА 6

Полярографическое восстановление кислородных комплексов³³

Соединение	Потенциал полуволны, в	Среда, электрод сравнения
(ДМФ) (<i>o</i> -Фениленсален) $Co(O_2)$	—0,300	ДМФ, Ag/AgCl, KCl
(ДМФ) (3-CH ₃ O Сален) $Co(O_2)$	—0,324	То же
(ДМФ) (Сален) $Co(O_2)$	—0,420	»
(ДМФ) (Апапен) $Co(O_2)$	—0,520	»
(Пиридин) (<i>o</i> -Фениленсален) $Co(O_2)$	—0,656	Пиридин, ст. кал. эл.
(Пиридин) (3-CH ₃ O Сален) $Co(O_2)$	—0,660	То же
(Пиридин) (Сален) $Co(O_2)$	—0,660	»
O ₂	—0,810	ДМФ, Ag/AgCl, KCl
O ₂	—0,836	Пиридин, ст. кал. эл.

ветствующий обратимому одноэлектронному восстановлению кислородного комплекса, понижается по мере усиления электронодонорного эффекта лигандного окружения металла. При этом сказывается влияние как экваториального, так и аксиального лиганда. При более основном *транс*-лиганде (пиридин) электронодонорный эффект экваториального лиганда не дифференцируется (табл. 6).

На основании данных табл. 6 следует, что перенос отрицательного заряда от атома металла к кислороду вызывает уменьшение окислитель-

ной способности кислородного комплекса, что легко себе представить в рамках упрощенной модели, предполагающей локализацию неспаренного электрона на диоксигенной группе. Поскольку атом металла имеет заполненную 18-электронную оболочку, а у кислорода имеется доступная, наполовину заполненная орбиталь, восстанавливающий электрон вынужден занять последнюю. Очевидно, энергия этой орбитали будет зависеть от эффективного заряда на диоксигенной группе. Поэтому присоединение электрона будет энергетически затруднено в том случае, когда на диоксигенной группе находится избыточный отрицательный заряд. Наибольшей окислительной способностью в данном случае должны обладать наиболее лабильные кислородные комплексы, в которых связь $M-O_2$ имеет преимущественно ковалентный характер.

Полученные данные свидетельствуют о том, что лабильный мооядерный комплекс $(PPh_3)(Salen)Co(O_2)$ в мягких условиях способен обеспечить нецепное каталитическое окисление алифатических спиртов¹¹².

Таким образом, для мооядерных кислородных комплексов характерны два крайних типа активных структур, различающиеся по характеру ориентации молекулы кислорода относительно атома металла, по степени π -связывания и по спиновому состоянию: диамагнитный π -комплекс закрытого типа и парамагнитный σ -комплекс открытого типа. Координированная молекула кислорода в диамагнитном комплексе имеет некоторое сходство с молекулой кислорода в синглетном состоянии, что может объяснять ее участие во внутрисферных реакциях нерадикального типа. В парамагнитном комплексе координированная молекула напоминает активный супероксидный радикал, что соответственно обуславливает протекание внешнесферных реакций радикального типа.

Кроме этих крайних структур определенную информацию о природе активации молекулы могут дать структуры промежуточных типов.

Было показано⁴⁹, что высокоспиновый комплекс $Ru(AsPh_3)_2Cl_2O_2$ подобно низкоспиновому π -комплексу, легко присоединяет молекулу SO_2 с образованием соответствующего сульфата. По-видимому, неспаренные электроны в этом случае локализованы на металле, а координированный диоксиген имеет спинспаренный характер, т. е. реакционная способность комплекса определяется состоянием координированной молекулы, а не атома металла.

Сведения о характере реакционной способности диамагнитного комплекса открытого типа пока отсутствуют. Ожидается, что координированная молекула кислорода может обладать гидридацепторной активностью.

О биядерных комплексах кобальта известно, что они способны осуществлять окислительное присоединение молекул SO_2 и NO_2 ^{113, 114}, однако механизмы этих интересных превращений еще не выяснены.

Весьма актуальна проблема создания искусственного матричного катализатора — аналога фермента оксидазного типа. Недавно было установлено¹¹⁵, что полимерный лиганд (поли-4-винилпиридин) вызывает резкое увеличение каталитической активности иона меди при автоокислении аскорбиновой кислоты. Хотя интерпретация этого эффекта в настоящее время затруднительна, данное направление исследований представляется перспективным. Задачу синтеза каталитической матрицы можно решать на базе эффекта специфической сорбции путем получения «отпечатков» на поверхности твердого тела с ориентацией молекулы субстрата относительно активного центра¹¹⁶.

* * *

В последнее время исследования в области активации молекулярного кислорода проводятся в основном с использованием биологических моделей фиксации молекулярного кислорода. В результате получен ряд новых данных.

Расчет MOX^{117} фрагмента $\text{M—O}_2\text{—M}$, где M — элементы первого переходного ряда от Ti до Ni (аналогия с биодерными дикислородными комплексами) представляет некоторые соображения относительно специфической роли металла, а также характера связывания дикислородной группы.

Результат расчета показывает, что заселенность связи M—O_2 в ряду 3- d -комплексов максимальна в середине ряда. Такое изменение определяется тем, что величины интегралов перекрывания орбиталей d_{yz} и P_y снижаются при переходе от Ti к Ni , а величина коэффициента вклада d_{yz} -орбитали в связывающую MO в том же направлении увеличивается.

В необратимых соединениях на основании расчета предполагается возрастание роли σ -связывания, обуславливающего упрочнение связи M—O_2 . Заселенность же связи O—O в необратимых соединениях меньше, чем в обратимых, что соответствует представлению о большем ослаблении связи O—O в необратимых соединениях.

На основании результатов УФ-спектроскопических исследований взаимодействия каталитически активных окисных соединений типа: Me_nAX , где $\text{A}=\text{S}, \text{P}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{BF}_4, \text{ClO}_4$; с молекулярным кислородом произведен полуколичественный расчет методом ССП¹¹⁸, из которого следует, что: 1) в активации молекулярного кислорода могут принимать участие не только полностью заселенные d -орбитали, но и частично заселенные; 2) мерой активации молекулярного кислорода может являться величина электронной плотности d -орбиталей; 3) d -орбитали каталитического центра могут взаимодействовать с молекулярными орбиталями, располагающимися выше $1\pi_g$ -орбитали.

Впервые проведен рентгеноструктурный анализ железного комплекса — матричной модели миоглобина¹¹⁹ (см. рис. 8). Анализ показал, что плоскость Fe—O—O делит пополам угол между двумя соседними связями Fe—N в экваториальной плоскости, что, по-видимому, является общим как в комплексах железа, так и в комплексах Co (см. рис. 6).

Разрешение структуры фрагмента Fe—O—O показывает возможность двух статистически равновероятных положений дикислородной группы во взаимно перпендикулярных плоскостях.

В зависимости от расположения плоскости Fe—O—O , плоскость *транс*-лиганда может быть либо параллельна плоскости Fe—O—O , либо перпендикулярна ей. Авторы отмечают, что возможна, в принципе, разница между двумя крайними положениями плоскости *транс*-лиганда, однако эффект, вызываемый различием двух крайних положений плоскости *транс*-лиганда пока не выявлен. Согласно расчету получены следующие результаты: $d_{\text{O—O}}=1,23 (0,08) \text{ \AA}$; $1,26 (0,08) \text{ \AA}$; угол $\text{Fe—O—O}=135(4)^\circ$, $137(4)^\circ$; $d_{\text{Fe—O}}=1,75(0,02) \text{ \AA}$. Следует отметить пониженное значение длины связи Fe—O , по сравнению с Co—O , обычно составляющей величину в пределах $1,90 \text{ \AA}$.

Среди новых дикислородных комплексов — матричных моделей миоглобина стоит отметить парамагнитный комплекс $\text{Fe}(\alpha, \alpha, \alpha, \alpha\text{-T пив. ПП}) (\text{ТГФ})_2\text{O}_2$ ($\mu=2,4 \text{ м. Б.}$)¹²⁰, где $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha\text{-T пив. ПП}$ — мезо-тетра($\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -пиваламидофенил)порфирин, ТГФ — тетрагидрофуран. Данный комплекс способен к многократному повторению цикла — деоксигенирование — оксигенирование в твердом состоянии с сопровождающимися изменениями магнитной восприимчивости.

Большой интерес представляет структура моноядерного комплекса $(Et_4N)_3[Co(CN)_5O_2] \cdot 5H_2O$ ¹²¹, в котором, по данным структурных исследований угол $Co-O-O$ составляет $175(2)^\circ$, т.е. фрагмент $Co-O-O$ близок к линейному. К сожалению, как отмечают авторы, на точность полученных величин угла $Fe-O-O$ и длины $O-O$ в большой степени влияет тепловое движение группы O_2 .

Особое место занимает высокоспиновый комплекс¹²² $[Bu_4N] \cdot [Co(ПФП)(НПФП)O_2]$, где Bu_4N — тетрабутиламоний; ПФП, НПФП — двух- и одноосновные остатки перфторпинакола — $(CF_3)_2 \cdot C(OH)C(OH)(CF_3)_2$. Магнитный момент $-3,64 \pm 0,04$ м. Б. На основании исследований электронных спектров в данном комплексе предполагается образование связи $Co-O_2$ без переноса заряда.

Совсем недавно впервые получен комплекс меди с полимерным лигандом¹²³, способный к обратимому взаимодействию с молекулярным кислородом и окисью углерода. В качестве лиганда использовался полиоксим, получающийся из альтернантного сополимера этилена и CO , формула фрагмента $\{[CH_2-CH_2]_{1,2}[C(=O)]\}$, молекулярная масса 4000. Как полагают, медь находится в одновалентном состоянии.

Последние электрохимические исследования дикислородных комплексов кобальта¹²⁴ показали, что редокс-потенциал системы Co^{II}/Co^{III} в соответствии с определенным лигандным окружением выражает суммарный эффект — σ -, π -взаимодействий и стерических факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Жермен, Каталитические превращения углеводов, «Мир», М., 1972.
2. S. Fallab, Ztschr. nat. med. Grundlagenforschung, 2, 220 (1965).
3. М. Л. Хидекель, Докт. диссерт. ИХФ АН СССР, М., 1968.
4. М. Л. Хидекель, Проблемы кинетики и катализа, 13, 126 (1968).
5. Л. Ингрэм, Механизмы биохимических реакций, «Мир», М., 1964.
6. V. J. Chou, Ch. J. O'Connor, Coordin. Chem. Revs., 9, 145 (1972/1973).
7. J. S. Valentine, Chem. Revs., 73, 235 (1973).
8. J. P. Collman, Acc. Chem. Res., 1, 136 (1968).
9. R. G. Wilkins, Adv. Chem., Ser., 100, 111 (1971).
10. L. H. Vogt, N. M. Faigenbaum, S. E. Wiberley, Chem. Revs., 63, 269 (1963).
11. Э. В. Стерн, Усп. химии, 42, 232 (1972).
12. Е. Байер, П. Шретцман, Структура и связь, «Мир», М., 1969, 273.
13. Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, «Мир», М., 1971, 550.
14. Я. К. Сыркин, сб. Исследование по теоретической и прикладной неорганической химии, «Наука», М., 1971, 43.
15. А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, Кинетика и катализ, 14, 149 (1973).
16. Г. Грей, Электроны и химическая связь, «Мир», М., 1967.
17. S. J. Arnold, N. Finlayson, E. A. Ogruzlo, J. Chem. Phys., 44, 2529 (1966).
18. H. K. Higgenbotham, Diss. Abs., 1964, 2779.
19. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», М., 1966.
20. S. C. Abrahams, Quart. Revs., 10, 407 (1956).
21. M. J. W. Boness, G. J. Schulz, Phys. Rev. A, 2, 2182 (1970).
22. R. S. Sahni, E. J. De Lorenzo, J. Chem. Phys., 42, 3612 (1965).
23. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, N. Y., 1960.
24. Е. Т. Денисов, ДАН, 130, 1053 (1960).
25. К. Ингольд, Усп. химии, 33, 1107 (1964).
26. J. H. Demas, D. Diemente, E. W. Harrison, J. Am. Chem. Soc., 95, 6864 (1973).
27. R. Mason, Nature, 217, 543 (1968).
28. H. Kojima, S. Takahashi, N. Hagihara, Chem. Commun., 1973, 230.
29. J. H. Wang, Acc. Chem. Res., 3, 90 (1970).
30. C. D. Cook, K. Y. Wan, U. Gelius, K. Hamrin, G. Johansson, E. Olsson, H. Siegbahn, C. Nordling, K. Siegbahn, J. Am. Chem. Soc., 93, 1904 (1971).
31. G. W. Lauher, J. E. Lester, Inorg. Chem., 12, 244 (1973).
32. M. J. Carter, L. M. Engelsingard, D. P. Rillema, F. Basolo, Chem. Commun., 1973, 810.
33. J. Costa, A. Puxeddu, L. B. Stefani, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 191 (1970).
34. Ю. Г. Борождько, А. Е. Шилов, Усп. химии, 38, 761 (1969).

35. J. Chatt, L. A. Duncanson, J. Chem. Soc., 1953, 2939.
36. J. S. Griffith, Proc. Roy. Soc., A235, 23 (1956).
37. N. W. Terry, E. L. Amma, L. Vaska, J. Am. Chem. Soc., 94, 653 (1972).
38. J. A. Mc Ginnety, N. C. Payne, J. A. Ibers, Там же, 91, 6301 (1969).
39. S. J. La Plaka, J. A. Ibers, Там же, 87, 2581 (1965).
40. J. A. Mc Ginnety, R. J. Doedens, J. A. Ibers, Science, 155, 709 (1967).
41. M. S. Weininger, I. F. Taylor, E. L. Amma, Chem. Commun., 1971, 1172.
42. T. Kashiwagi, M. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, S. Takahashi, N. Hagihara, Там же, 1969, 763.
43. P. T. Cheng, C. D. Cook, S. C. Nyburg, K. Y. Wan, Canad. J. Chem., 49, 3772 (1971).
44. L. Vaska, L. C. Chen, W. V. Miller, J. Am. Chem. Soc., 93, 6671 (1971).
45. S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, Там же, 91, 6994 (1969).
46. A. Nakamura, Y. Tatsuno, M. Yamamoto, S. Otsuka, Там же, 93, 6052 (1971).
47. M. J. Bennett, P. B. Donaldson, Там же, 93, 3307 (1971).
48. H. van Gaal, H. G. A. M. Cuppers, A. van der Ent, Chem. Commun., 1970, 1694.
49. M. M. Taqui Khan, R. K. Andai, P. T. Manoharan, Там же, 1971, 561.
50. J. C. W. Chien, W. Kruse, Там же, 1970, 1177.
51. У. А. Alexandrov, G. Figurova, G. A. Razuvaev, J. Metalloorg. Chem., 57, 71 (1973).
52. М. Ширмазан, Проблемы физической химии, Труды Научно-исслед. физико-химического ин-та им. Л. Я. Карпова, М., 1953.
53. L. Pauling, Nature, 203, 162 (1964).
54. J. L. Hoard, Science, 174, 1295 (1971).
55. W. R. Scheidt, J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc., 95, 8281 (1973).
56. G. A. Rodley, W. T. Robinson, Nature, 235, 438 (1972).
57. А. Трайраейн, А. Метер, К. М. Кэннлер, Х. Вогель, см. 12, стр. 181.
58. B. Ch. Wang, W. P. Schaefer, Science, 166, 1404 (1969).
59. M. Calligaris, E. Nardin, L. Randaccio, A. Ripamonti, J. Chem. Soc. (A), 1970, 1069.
60. W. P. Schaefer, Inorg. Chem., 7, 725 (1968).
61. V. Thewald, R. Marsh, J. Am. Chem. Soc., 89, 6364 (1967).
62. W. P. Schaefer, R. E. Marsh, Acta Crystal., 21, 735 (1966).
63. R. E. Marsh, W. P. Schaefer, Там же, 24B, 246 (1968).
64. G. G. Christoph, R. E. Marsh, W. P. Schaefer, Inorg. Chem., 8, 291 (1969).
65. J. H. Bayston, N. K. King, F. D. Looney, M. E. Winfield, J. Am. Chem. Soc., 91, 2775 (1969).
66. A. L. Crumbliss, B. Basolo, Там же, 92, 54 (1970).
67. B. M. Hoffman, D. L. Diemente, F. Basolo, Там же, 92, 61 (1970).
68. G. N. Schrauzer, L. P. Lee, Там же, 90, 6541 (1968).
69. E. W. Abel, J. M. Pratt, R. Whelan, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 901 (1971).
70. E. W. Abel, J. M. Pratt, R. Whelan, Там же, 9, 151 (1973).
71. J. M. Pratt, J. Organometal. Chem., 49, 95 (1973).
72. G. N. Schrauzer, L. P. Lee, J. Am. Chem. Soc., 92, 1551 (1970).
73. A. Weil, J. K. Kinnaird, J. Phys. Chem., 71, 3341 (1957).
74. Н. А. Езерская, Т. П. Соловых, ЖХХ, 11, 2569 (1966).
75. Н. А. Езерская, Т. П. Соловых, Там же, 13, 187 (1968).
76. T. Yarino, T. Matsushita, I. Masuda, K. Shinira, Chem. Commun., 1970, 1317.
77. H. C. Stynes, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 94, 1559 (1972).
78. D. W. Stynes, H. C. Stynes, B. R. James, J. A. Ibers, Там же, 95, 1142 (1973).
79. D. V. Stynes, H. C. Stynes, B. R. James, J. A. Ibers, Там же, 95, 1796 (1973).
80. R. M. Guidry, R. S. Drago, Там же, 95, 6645 (1973).
81. F. A. Walker, Там же, 95, 1150 (1973).
82. F. A. Walker, Там же, 95, 1154 (1973).
83. А. В. Савицкий, ЖОХ, 42, 2126 (1972).
84. А. В. Савицкий, Н. Н. Ивлева, ЖОХ, 44, 248 (1974).
85. А. В. Савицкий, Л. К. Шубочкин, ЖОХ, 44, 1426 (1974).
86. C. K. Cheng, T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., 95, 8477 (1973).
87. J. P. Collman, R. R. Gagne, T. R. Halbert, J. C. Marchon, C. A. Reed, Там же, 95, 7868 (1973).
88. J. E. Baldwin, J. Huff, Там же, 95, 5757 (1973).
89. C. K. Cheng, T. G. Traylor, Там же, 95, 5811 (1973).
90. C. K. Cheng, T. G. Traylor, Там же, 8475 (1973).
91. B. M. Hoffman, D. H. Petering, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 67, 637 (1970).
92. G. C. Hsu, C. A. Spilburg, C. Bull, B. M. Hoffman, Там же, 69, 2122 (1972).
93. J. J. Levison, S. D. Robinson, J. Chem. Soc. (A), 1971, 762.
94. C. D. Cook, G. S. Jauhal, J. Am. Chem. Soc., 89, 3067 (1967).
95. J. P. Birk, J. Halpern, A. L. Pickard, Там же, 90, 4491 (1968).
96. P. J. Hayward, C. J. Nyman, Там же, 93, 617 (1971).

97. P. J. Hayward, D. M. Blake, G. Wilkinson, C. J. Nyman, Там же, 92, 5873 (1970).
98. T. E. Nappier, D. W. Meek, R. M. Kirchner, J. A. Ibers, Там же, 95, 4195 (1973).
99. J. P. Linsky, C. G. Pierpont, Inorg. Chem., 12, 2959 (1973).
100. P. Cossee, Rec. trav. chim., 85, 1151 (1966).
101. R. W. Horn, E. Weissberger, J. P. Collman, Inorg. Chem., 9, 2367 (1970).
102. D. Schmidt, I. T. Yoke, J. Am. Chem. Soc., 93, 637 (1971).
103. S. Cenini, A. Fusi, G. Caparella, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3576 (1971).
104. B. M. Graham, K. R. Laing, C. J. O'Connor, W. R. Roper, J. Chem. Soc. Dalton, 1972, 1237.
105. J. Halpern, Pure Appl. Chem., 20, 60 (1969).
106. L. Vaska, M. E. Tadros, J. Am. Chem. Soc., 93, 7099 (1971).
107. E. S. Gould, M. Rado, J. Catalysis, 13, 238 (1969).
108. V. P. Kurkov, J. Z. Pasky, J. B. Lavigne, J. Am. Chem. Soc., 90, 4743 (1968).
109. H. Kropf, W. Knabjohann, Ann., 739, 95 (1970).
110. K. Takao, Y. Fujiwara, T. Imanaka, S. Teranishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1153 (1970).
111. A. Fusi, R. Ugo, F. Fox, A. Pasini, S. Genini, J. Organometal. Chem., 26, 417 (1971).
112. А. В. Савицкий, ЖОХ, 44, 1548 (1974).
113. K. Garbett, R. D. Gillard, J. Chem. Soc. (A), 1968, 1725.
114. A. G. Sykes, R. D. Mast, Там же, 1967, 784.
115. Н. А. Венгерова, Н. Н. Лукашина, Ю. Э. Кириш, В. А. Кабанов, Высокомолекулярное соединение, 15А, 773 (1973).
116. Ю. С. Мардашев, О. Г. Гребеницкова, ЖФХ, 48, 792 (1974).
117. Ю. И. Братушко, Ю. П. Назаренко, Теор. и эксперим. химия, 10, 36 (1974).
118. K. Okkubo, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 557 (1974).
119. J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, W. T. Robinson, G. A. Rodley, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 71, 1326 (1974).
120. J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, J. Am. Chem. Soc., 96, 2629 (1974).
121. L. D. Brown, K. N. Raymond, Chem. Commun., 1974, 470.
122. C. J. Willis, Там же, 1974, 117.
123. S. J. Kim, T. Takizawa, Там же, 1974, 356.
124. M. J. Carter, D. P. Rillema, F. Basolo, J. Am. Chem. Soc., 96, 392 (1974).

Центральная научно-исследовательская
лаборатория химической тары