

Дрх 1095

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ имени Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ГУЛЯ Аурелян Петрович

**СТЕРЕОХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА
С ХЕЛАТИРУЮЩИМИ АЗОТ-, КИСЛОРОД-
И СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ**

02.00.01 — неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

МОСКВА — 1991

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Академии наук СССР и в ордена Трудового Красного Знамени Молдавском государственном университете.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор ЩЕЛОКОВ Р. Н.
доктор химических наук,
профессор ЧУВАЕВ В. Ф.
доктор химических наук,
профессор ГАРНОВСКИЙ А. Д.

Ведущая организация — Грузинский технический университет

Защита состоится « 22 » *март* 1991 г. в *10* час. мин.
на заседании специализированного Совета Д 002.37.01 при Институте общей
и неорганической химии Академии наук СССР (117071, г. Москва, В-71, Ленин-
ский пр., 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы
АН СССР.

Автореферат разослан « 10 » *апрель* 1991 г.

Ученый секретарь
специализированного Совета
кандидат химических наук

М. А. Глушкова
М. А. ГЛУШКОВА.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Стереохимия — это область химии, изучающая пространственное строение молекул и влияние этого строения на совокупность физических и химических свойств вещества. Появление стереохимических представлений в химии координационных соединений связано с именем А. Вернера, который впервые изложил основные положения координационной теории и новые представления о природе комплексных соединений. Исследование стереохимии комплексов и свойств координированных лигандов составляют одно из основных направлений химии координационных соединений. Развитию этой области науки способствовали своими трудами Н. С. Курнаков, Л. А. Чугаев, И. И. Черняев, А. А. Гринберг, Я. К. Сыркина, Р. Н. Щелоков и др. Стереохимические представления в координационной химии касались главным образом соединений платины и платиновых металлов.

В последние годы появились работы Ю. А. Буслаева, М. А. Порий-Копица и сотр., в которых основное внимание уделялось вопросам стереохимии переходных элементов центральной части периодической системы с малозаполненной оболочкой.

Вопросами строения и реакционной способности комплексов кобальта занимались успешно в разные периоды А. Вернер, Л. А. Чугаев, А. В. Аблов и др.

Стереохимия комплексов кобальта исключительно разнообразна. Так, для кобальта(II) наиболее распространены тетраэдрические, квадратно-плоскостные и октаэдрические структуры, но встречаются также комплексы, имеющие геометрию тригональной бипирамиды или квадратной пирамиды. Ион Co^{2+} единственный имеющий биологическое значение ион с конфигурацией d^7 во всей серии переходных элементов. Комплексные соединения этого иона отличаются своей лабильностью по сравнению с таковыми для кобальта(III). Систематическому исследованию строения координационных соединений кобальта(III) с различными аминами, полиаминами и α -диоксимидами посвящены многие работы А. В. Аблова и его учеников. Диоксимины кобальта, названные А. В. Абловым "чугаевскими", являются очень удобным объектом для исследования механизма реакций внутрисферного замещения, так как в них замещение не осложняется внутрисферными перегруппировками. Обнаруженная

закономерность трансвлияния в чугуевских диоксимилах была использована для получения новых азот-, кислород-, галоген-, серу- и селен-содержащих комплексов кобальта. Применение модифицированной реакции Шрауцер позволило присоединить к металлу еще и углеродный радикал и получить соединения, сходные с витамином В₁₂. Оказалось, что диоксимины кобальта могут служить модельными соединениями, на которых удобно изучать некоторые свойства витамина В₁₂. В настоящее время накоплено большое количество структурных данных с целью определения стереохимии комплексов кобальта. Однако вопросы стереохимии кобальта в растворе изучены далеко не полностью. Развитие исследований в этом направлении стало возможным в результате использования наряду с традиционными структурными методами исследования спектроскопии ЯМР кобальта-59, позволяющей изучить состав, строение и относительную устойчивость в растворе большого числа одновременно присутствующих комплексов кобальта. Самостоятельный интерес представляет исследование трансформированного спектра ЯМР координированного лиганда - как следствие присутствия парамагнитных ионов кобальта(II). Сверхтонкое взаимодействие между магнитным электроном кобальта(II) и резонирующим ядром лиганда приводит к характерным сдвигам и уширениям сигналов в спектре ЯМР, которые являются надежным источником информации об электронной и пространственной структуре изученных комплексов. Проведение систематических исследований в этом направлении современной неорганической химии позволяет понимать глубже не только природу ближних взаимодействий ионов кобальта(II) с молекулами лиганда и сам процесс образования весьма лабильных комплексов, существующих лишь в растворе, но также определить их состав и стереохимию.

Ц е л ь р а б о т ы : состояла в изучении стереохимии и стереохимических превращений комплексов кобальта с хелатирующими азот-, кислород- и серусодержащими лигандами, которые включали в себя изучение состава и строения комплексов (геометрические и полиэдрические изомеры, изомеры связи, конформационные изомеры и др.), молекулярного обмена в стереодинамических системах (реакции внутрисферного и внешнесферного замещения и стереоактивная сольватация), механизма реакций изомеризации в октаэдрическом полиэдре кобальта, изменения свойств координированного лиганда под действием реакционной среды и стереоак-

73. Гуля А.П., Рудик В.Ф., Кокунов Ю.В. Биоаккумуляция фтора в микроводорослях// XV Менделеевский съезд, Ташкент, 1989, Т.2, С.317
74. Рудик В.Ф., Гуля А.П., Кокунов Ю.В., Густякова М.П., Афанасьев В.М. Стимулятор роста синезеленой микроводоросли спирулины.// А.с. СССР № 1535819, 1989
75. Гуля А.П., Рудик В.Ф., Кокунов Ю.В. Способ получения биомассы спирулины.// Положительное решение Госкомизобретений СССР от 27.02.89 г. по заявке № 4426871/13 от 12.05.88 на выдачу авторского свидетельства.
76. Гуля А.П., Рудик В.Ф., Гудумак В.С., Способ получения биомассы с повышенным содержанием органически связанного фтора.//Удостоверение № 2151 от 15.11.89.КГМИ.
77. Рудик В.Ф., Гудумак В.С., Исак В.Г., Гуля А.П. Способ увеличения содержания фикоцианинов в биомассе спирулины.//Удостоверение № 2149 от 15.11.89. КГМИ.
78. Рудик В.Ф., Гудумак В.С., Гуля А.П., Исак В.Г. Способ получения йодированной спирулины.// Удостоверение № 2150 от 15.11.89 КГМИ.

А.Ф. Гуля

Аурелян Петрович ГУЛЯ

СТЕРЕОХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ КОВАЛЬТА С ХЕЛАТИРУЮЩИМИ
АЗОТ-, КИСЛОРОД- И СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

02.00.01 - неорганическая химия

(а в т о р е ф е р а т)

Подписано в печать 25.03.91. Формат 60x84 1/16. Ротапринт.
Печ.л.2,6. Уч.-изд.л.2,4. Заказ 127. Тираж 100. Бесплатно.

Отдел оперативной полиграфии Молдавского госуниверситета.
277014. Кишинев-14, ул.М.Когэлничану, 65-а.

терным сдвигам и уширениям сигналов, которые являются источником информации об электронной и пространственной структуре парамагнитных комплексов кобальта(II).

Научная новизна состоит в том, что в работе получены новые данные о стереохимии координационных соединений кобальта с хелатирующими азот-, кислород- и серусодержащими лигандами. Впервые были систематизированы параметры спектров ЯМР кобальта-59 применительно к изучению состава и строения координационных соединений кобальта(III) в растворе; кинетики и механизма реакций внутри- и внешнесферного замещения; изотопного обмена и слабых взаимодействий (образование ассоциативов, ионных пар и сольватов); каталитических процессов и спиновых равновесий.

Разработана методика динамического ЯМР исследования лабильных парамагнитных комплексов кобальта(II) с использованием температурной зависимости параметров спектра, которая заключается в том, что наряду с предварительным исследованием стереохимического окружения комплексообразователя и молекулярной динамики обмена частиц в системе координирующих растворителей изучается детально молекулярное строение, состояние и реакционная способность лиганда в растворе (конформационная динамика, молекулярные перегруппировки и таутомерные превращения, выявление активных центров и др.). Такой подход дает возможность определить достоверное количество частиц в растворе, их возможные геометрические изомеры (цис-транс, фас-мер) благодаря перераспределению донодных атомов в координационном полиэдре и при наличии стереоспецифичности у хелатирующих лигандов; находить переходные состояния комплексов, на основании чего предлагается механизм стереохимического превращения изомеров; судить о реакционной способности координированного лиганда.

В карбоксилатных и дикетонатных комплексах кобальта(II) с аминами, а также в диоксиматных и этилендиаминовых комплексах кобальта(III) обнаружено и изучено стереохимическое превращение, приводящее к образованию геометрических цис- и транс-изомеров в октаэдрическом полиэдре. Изучена роль среды и стереоактивности лиганда в осуществлении взаимных транс-цис переходов в растворе. Установлено, что нивалат кобальта(II) с различными ароматическими аминами существует в виде двух равновероятных цис- и транс-изомеров, а в случае моно- и ди-

54. Гуля А.П., Сырцова Г.П. Транс-диоксимины Со(Ш) с метилкарбэтоксиглиоксимом // IY Всесоюзная конференция по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах. Тез.докл. - Иваново, 1980, С. 471.
55. Гуля А.П., Сырцова Г.П., Истру Л.Н. Транс-диоксимины кобальта(Ш) с протонированными сульфитогруппами. Коорд. химия, 1981, Т. 7, № 5, С. 746-750.
56. Сырцова Г.П., Шафранский В.Н., Гуля А.П. Транс-дипиридинодиоксимы кобальта(Ш) с метилглиоксимом // УП Всесоюзное совещание по физическим и математическим методам в координационной химии (1980), Тез.докл. - Кишинев, Штиинца, 1980, С. 191.
57. Гуля А.П., Барба Н.А., Коржа И.Д., Ботнарь М.С. Синтез и строение диоксиминов кобальта с некоторыми производными аминостирола // У1 Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и координационных соединений. Тез. докл. - Ростов на Дону, 1987, С. 14.
58. Барба Н.А., Гуля А.П., Кептанару К.А. Спектры ПМР некоторых производных стирола и винилнафталина // ЛОХ, 1977, Т. 13, № 8, С. 1431-1434.
59. Барба Н.А., Кептанару К.С., Гуля А.П. Спектры ПМР двузамещенных производных стирола, содержащих остатки тиомочевинны. Журнал общей химии, 1978, Т. 48, № 7, С. 1627-1630.
60. Гуля А.П., Шафранский В.Н., Попа И.А. ЯМР исследование способа координации анестизина к транс-диоксиминам кобальта(Ш) // IX Всесоюзное совещание по физическим и математическим методам в координационной химии. Тез.докл. - Новосибирск, 1987, Т. 2, Д - 130-136.
61. Попа И.А., Шафранский В.Н., Гуля А.П. Исследование координационных соединений кобальта(Ш) с диметилглиоксимом и этиловым эфиром пара-аминобензойной кислоты // Коорд. химия, 1988, Т. 14, № 4, С. 483-490.
62. Гуля А.П., Волога О.А., Симонь Ю.А. Химические сдвиги метильных протонов координированного диметилглиоксима в цис- и транс-диоксиматах кобальта(Ш) // Коорд. химия, 1988, Т. 14, № 3, С. 373-377.
63. Попа И.А., Шафранский В.Н., Гуля А.П. Синтез и спектральное исследование координационных соединений кобальта(Ш) с

цифические превращения при их координации в растворе диметилсульфоксида, а для соответствующих комплексов кобальта установлено явление λ , β связевой изомерии.

Совокупность всех полученных результатов и выводов определяет новое перспективное направление в современной координационной химии – стереохимию комплексов кобальта с хелатирующими азот-, кислород- и серусодержащими лигандами.

Практическая ценность работы. На основании полученных результатов удалось достигнуть определенного прогресса в управлении реакциями сольволиза, комплексообразования, изомеризации, замещения и обмена лигандов с целью направленного синтеза новых классов химических соединений кобальта. Выяснение факторов, определяющих природу параметров спектра ЯМР для кобальта-59 (низкоспиновое d^6 -состояние) и для других ядер координированного лиганда (высокоспиновое d^7 -состояние), позволило адекватно интерпретировать экспериментальные данные при установлении состава и стереохимии комплексов в растворе. Синтезированы координационные соединения кобальта, применяемые в биотехнологии микроводорослей – продуценты пищевого и кормового белка, витаминов, полисахаридов и других биологически активных веществ, которые нашли применение в качестве биостимуляторов продуктивности птицы яичного и мясного направления, получения медикаментозных препаратов. Разработан метод утилизации вод с повышенным содержанием фтора для выращивания биомассы, содержащей связанный фтор. Синтезированы новые стереоизомеры кобальта, стимулирующие фотосинтез витамина B_{12} в микроводорослях. Новые методы синтеза и соединения кобальта, проявляющие биологическую активность, защищены авторскими свидетельствами.

Важнейшие результаты работы включены в специальный курс лекций по применению спектроскопии ЯМР в неорганической и координационной химии, читаемый автором в течение ряда лет студентам химического факультета Молдавского государственного университета.

Работы по изучению стереохимии октаэдрических комплексов со смешанными лигандами в растворах с применением спектроскопии ядерного магнитного резонанса были начаты академиком Ю.А.Буслаевым и сотр. в ИОХ АН СССР им. Н.С.Курнакова и вошли в планы фундаментальных научных исследований Академии наук СССР на X-XII пятилетки.

35. Костромина Н.А., Конунова Ц.В., Гуля А.П., Вениченко А.С. Исследование строения некоторых аминокислот методом протонного магнитного резонанса// Теоретическая и экспериментальная химия, 1975, Т.9, № 3, С. 548-551.
36. Новицкий Г.В., Шова С.Г., Гуля А.П., Тимко Г.А. Природа изотропного сдвига в карбоксилатах кобальта(II)никеля(II)// X Всесоюзное совещание по физическим методам в координационной химии. Тез.докл. Кишинев, 1990, С. 143.
37. Гуля А.П., Гэрбэлау Н.В., Ревенко М.Д., Щербаков В.А., Колокольцов В.В. Изучение комплексообразования тиосемикарбазида и его производных с парамагнитными ионами в растворе//Журнал неорганической химии, 1975, Т.20, № 7, С.1906-1910.
38. Гуля А.П., Щербаков В.А., Аблов В.А. Исследование смешанных комплексов Co(II) в ацетоновых растворах и перераспределения спиновой плотности с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N и ^{35}Cl . I Всесоюзная конференция по применению ЯМР в исследовании неорганических соединений//Тез. докл. - Казань, 1973, С.13-14.
39. Гуля А.П., Щербаков В.А. О механизме переноса электронной плотности на атомы лиганда в парамагнитных комплексах кобальта(II)// У Всесоюзное совещание по физическим и математическим методам в координационной химии. Тез.докл. -Кишинев, Штиинца, 1974, С.106-107.
40. Гуля А.П., Гэрбэлау Н.В. Распределение электронной плотности в парамагнитных соединениях//XIII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тез.докл.- Москва, 1978, С. 109.
41. Гуля А.П., Гэрбэлау Н.В., Болога О.А., Лозан В.И. ЯМР исследование тиосемикарбазиддиуксусной кислоты и ее комплексов кобальта(II) в диметилсульфоксиде. Журнал неорганической химии, 1989, Т.34, № 2, С. 413-419.
42. Гуля А.П., Тимко Г.А., Попович Г.А. ЯМР исследование мономерных и димерных аддуктов γ -пиколина к пивалату кобальта(II).IX Всесоюзное совещание по физическим методам// Тез. докл. - Новосибирск, 1987, Т.2, С. 110-116.
43. Гуля А.П., Гэрбэлау Н.В., Тимко Г.А., Попович Г.А. Синтез и ЯМР исследование аддуктов пивалата кобальта(II) с γ -пиколином//Коорд. химия, 1989, Т.13, № 10, С.1355-1359.

А п р о б а ц и я р а б о т ы . Работа удостоена Премии Ленинского комсомола Молдовы имени В. Главана в области науки за 1978 год и ее отдельные части обсуждались и одобрены на IУ-УП, IX-X Всесоюзных совещаниях по физическим и математическим методам в химии координационных соединений (Кишинев, 1971, 1974, 1977, 1980, 1990 г.г., Новосибирск 1987), на II Всесоюзном совещании "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Иваново, 1981), на III, IV, УШ Всесоюзных симпозиумах по химии неорганических фторидов (Одесса, 1972 г., Душанбе, 1975 г., Полевское, 1987 г.), на XII, XIII, XVI, XVII Всесоюзных Чугаевских совещаниях по химии комплексных соединений (Новосибирск, 1975, Москва 1978, Красноярск, 1987, Минск, 1990), на IV-VI Всесоюзных конференциях по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах (Ростов на Дону, 1976, 1985, 1987), на I, III-VI Всесоюзных совещаниях по спектроскопии координационных соединений (Краснодар, 1980, 1984, 1986, 1988, 1990 г.г.), на I, III Всесоюзных совещаниях по спектроскопии ЯМР тяжелых ядер элементарноорганических соединений (Иркутск, 1979, 1989), на I Всесоюзной конференции по применению ЯМР в неорганической химии (Казань, 1973), на XV Всесоюзном Менделеевском съезде по химии (Ташкент, 1989 г.), на Абловских чтениях (Кишинев, 1988), на УШ Международном симпозиуме по взаимодействиям в растворе (Регенсберг, 1987), на V, X Международных конференциях по неводным растворам (Лидз, 1976, Лувен, 1986), на XV, XX Международном конгрессе по химии координационных соединений (Москва, 1973, Калькутта, 1979), на XI, XII Международных конгрессах по кристаллографии (Варшава, 1978 г., Москва, 1989 г.), на I Всеалжирском Национальном коллоквиуме по химии (Алжир, 1982 г.), а также на ежегодных конференциях профессорско-преподавательского состава Кишиневского госуниверситета (1975-1979 г.г. и 1984-1990 г.г.) и на коллоквиуме лаборатории химии фторидов ИОНХ АН СССР (1989 г.).

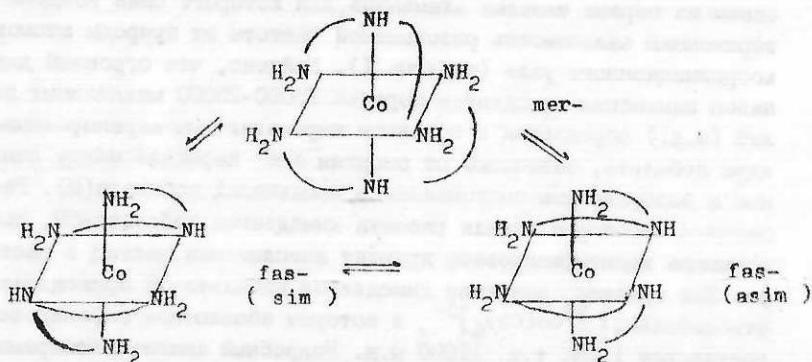
П у б л и к а ц и и . По теме диссертации опубликовано 84 научных работы в центральных академических журналах (Доклады АН СССР, координационная химия, Неорганическая химия и др.), в тезисах конференций, получено 3 авторских свидетельства на изобретение СССР и 7 положительных решения Госкомизобретений СССР о выдаче авторских свидетельств

Объем и структура диссертации. Диссертация содержит 258 страниц 81 таблицу, 82 рисунка и состоит из семи глав, выводов и списка литературы, включающего 150 источников, приложения.

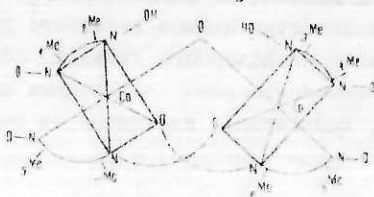
18. Вдовенко В.М., Щербаков В.А., Аблов А.В., Гуля А.П., Морковин Н.В., Чепурных И.И. Об условиях детектирования в растворах сигнала ЯМР координированных у кобальта(II) молекул воды // Журнал неорганической химии, 1973, Т.18, № 4, С. 843-844.
19. Аблов А.В., Гуля А.П., Вдовенко М.В., Щербаков В.А., Морковин Н.В., Чепурных И.И. Исследование аквакомплексов в перхлоратных и нитратных растворах Со(II) методом ЯМР // Журнал неорганической химии, 1973, Т.18, № 3, С.730-735.
20. Гуля А.П., Йорга Е.В., Колокольцов В.Б., Щербаков В.А. Молекулярный обмен в водных и водно-ацетоновых растворах солей кобальта (магнитный резонанс ядер ^1H , ^{14}N и ^{17}O) // У Всесоюзное совещание по физическим и математическим методам в координационной химии. Тез. докл. - Кишинев, Штиинца, 1974, С. 107-108.
21. Гуля А.П., Щербаков В.А., Аблов А.В. Исследование реакций замещения в первой сольватной оболочке Со(II) при помощи спектроскопии ЯМР // III Всесоюзное совещание по химии координационных соединений кобальта, никеля и марганца. Тез. докл. - Тбилиси: Мецниереба, 1974, С. 62-63.
22. Гуля А.П., Щербаков В.А., Аблов А.В. Исследование сольватных комплексов Со(II) в растворах с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N и ^{35}Cl // Доклады АН СССР, 1973, Т. 209, № 3, С. 854-857.
23. Scherbacov V.A., Scherbacova L.L., Cherpurnov B.N., Gulea A.P., Yorga E.V. // On The electron density distribution of d, f elements // Proceedings of XV ICCS, Moscow, 1973, P. 124-125
24. Gulea A.F., Gerbelev N.V. M.R Studies of some cobalt(II) solvate complexes in acetone solutions (Structure and spin density distribution // Materials of V ICNAB, Leeds, 1976, II Wed, P. 24.
25. Гуля А.П. Исследование состава и строения гидратной оболочки Со (II) в водных растворах методом магнитного резонанса ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{14}N , ^{19}F , ^{35}Cl // В сб. "Химия и хим. технология", Кишинев, Штиинца, 1978, С. 10-16.
26. Гуля А.П., Щербаков В.А., Аблов А.В., Чернышов Е.Н., Давидович Р.А. ЯМР исследование взаимодействия перфторкарбонных

меньшей мере, на величину экранирования ядра кобальта. Сравнительные данные сведены в таблице I.

Детальный анализ факторов, влияющих на ширину резонансного сигнала ΔH кобальта-59 в октаэдрических комплексах, показывает, что этот параметр спектра с успехом может быть использован при отнесении геометрических изомеров в растворе по спектрам ЯМР кобальта-59. Так, для комплексов с монодентатным лигандом типа CoA_2B_4 и CoA_3B_3 $\Delta H_{\text{транс}} > \Delta H_{\text{цис}}$ и $\Delta H_{\text{мер}} > \Delta H_{\text{фас}}$. В случае хелатных лигандов для комплексов наблюдается дополнительное уширение сигналов ЯМР, однако общая закономерность изменения ΔH геометрических изомеров сохраняется. Так, для цис-цис- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2 \text{en}]^+$ и для транс-цис- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2 \text{en}]^+$ ΔH принимает соответственно следующие значения: 1,08 и 2,10 Гс. В растворе $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ образует три стереоизомера:

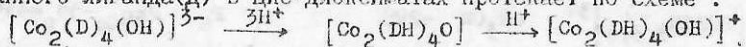


Протонирование координированного лиганда существенно изменяет параметры спектра ЯМР кобальта-59 и в особенности его химсдвиг. Спектр кобальта-59 цис- и транс-диоксиматов кобальта(III) состоит из одиночного сигнала. Цис-диоксиматы типа: $\text{K}_3[\text{Co}_2(\text{D})_4(\text{OH})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_2(\text{DH})_4\text{O}]$ и $[\text{Co}_2(\text{DH})_4\text{OH}]\text{NO}_3$, (где D и DH - дважды и монодепротонированный диметилглиоксим) в кристаллическом состоянии имеют μ -оксодимерное строение:



1. Гуля А.П., Щербаков В.А., Болота О.А., Аблов А.В. Исследование реакций замещения в диоксимидах кобальта(III) методом ЯМР ^1H и ^{59}Co //У Всесоюзное совещание по физическим и математическим методам в координационной химии; Тез.докл., Кишинев, Штиинца, 1974, С.83.
2. Гуля А.П., Щербаков В.А., Болота О.А., Аблов А.В. Исследование цис- и транс-диоксиминов кобальта(III) в растворе методом магнитного резонанса ^1H и ^{59}Co //XII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тез.докл. ч. 3. - Новосибирск, 1975, С.54I.
3. Аблов А.В., Попа Э.В., Гуля А.П., Мазус М.Д., Биюшкин В.Н., Малиновский Т.И. Исследование катиона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{dien}]^{3+}$ методом рентгенометрии и ЯМР ^{59}Co //Коорд. химия, 1979, т.5, № 2, С. 287-293.
4. Аблов А.В., Попа Э.В., Биюшкин В.Н., Неверов В.А., Гуля А.П., Малиновский Т.И. Структура нитрата цис-динитродиамина (этилендиамина) кобальта(III)//Доклады АН СССР, 1978, Т.242, № I, С.126-131.
5. Гуля А.П., Аблов А.В., Попа Э.В., Щербаков В.А. Некоторые аспекты применения спектроскопии ЯМР ^{59}Co в исследовании комплексных соединений кобальта (III)//VI Всесоюзное совещание по физическим и математическим методам в координационной химии. Тез.докл. - Кишинев, Штиинца, 1977, С. 84.
6. Bijushkin V.N., Mazus M.D., Neverov V.A., Malinovski T.I., Gulea A.P., Popa E.V., Ablov A.V. Investigation of Co(III) aminocomplexes by X-Ray and NMR ^{59}Co spectroscopic methods// XI International Congress of Crystallography, WARSZAW, Poland, 1978, P. 6 138.
7. Гуля А.П., Аблов А.В., Попа Э.В., Щербаков В.А., Сирцова Г.П. Применение спектроскопии ЯМР ^{59}Co для выяснения конфигурационных изомерных комплексных соединений кобальта(III) в растворе//I Всесоюзное совещание по ЯМР тяжелых ядер. Тез.докл. Иркутск, 1979, С.49.
8. Гуля А.П., Старш М.П., Батыр Д.Г. Спектры ЯМР ^1H и ^{59}Co транс-диоксиминов кобальта(III) с ацетонитрилом и циклогексилонитрилом//Коорд.химия, 1981, Т.7, № I, С.108-III.

которое как показали наши исследования сохраняется и в растворе. В них два атома кобальта имеют равноценное окружение в координационном узле CoH_4O_2 . Показано, что основной вклад в химсдвиг протонов лиганда обусловлен процессом протонирования координированного диметилглиоксимат-иона. Этот вклад значителен и в химсдвиге кобальта-59. Протонирование координированного лиганда (Д) в цис-диоксиматах протекает по схеме:



Этот процесс ослабляет связь $\text{Co} \leftarrow \text{N}$, что приводит к дополнительному дезэкранированию центрального атома кобальта. В спектрах ЯМР это проявляется в смещении резонансной частоты кобальта-59 в сторону слабого поля от 7330 до 8050 м.д. В предельном случае цис-соединения переходят в транс-

$[\text{Co}_2(\text{DH})_4(\text{OH})]^+ \xrightarrow{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} 2 \text{ транс-}[\text{Co}(\text{DH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ диаквадиоксиматный комплекс, который стабилизируется двумя внутримолекулярными водородными связями. Этот переход обратим.

Более чем для 100 хелатных координационных соединений кобальта(III), включающих азот-, кислород- и серусодержащие лиганды, систематизированы параметры спектров ЯМР кобальта-59 применительно к исследованию их стереохимии в растворе.

2. Стереодинамика реакций обмена в лабильных комплексах кобальта(II).

Изучение близких взаимодействий ионов кобальта с окружающими частицами в растворе позволяет глубже понимать не только природу подобных процессов, но и сам механизм образования весьма лабильных комплексов, существующих только лишь в растворе. Исследование состава и строения лабильных комплексов кобальта(II) методом мультиядерной динамической спектроскопии ЯМР имеет свою специфику. Комплексы кобальта(II) за редким исключением являются лабильными и высокоспиновыми. Наличие неспаренных электронов в системе накладывает свой отпечаток на параметры спектров ЯМР координированного лиганда: наблюдаются большие изотропные сдвиги (до 500 м.д. для ^1H), уширенные резонансные сигналы, сильные изменения времени релаксации и др. Актуальное состояние проблемы состоит в том, что мы недостаточно понимаем процессы релаксации в парамагнитных смещениях и что любое координационное соединение может оказаться особым случаем, требующим отдельного рассмотрения. В работах Ла-Мара, Молина и Заева, Воронова рассмотрены вопросы строения лабильных парамагнитных комплексов на основе транс-

имодействия и времена релаксации) привели к исследованию состава и строения координационных соединений кобальта в растворе, кинетики и механизма реакций внутри- и внешнесферного замещения; изотопного обмена и слабых взаимодействий (образование ассоциатов, ионных пар и сольватов), каталитических процессов и спиновых равновесий. Рентгеноструктурные исследования показали, что для катионных комплексов $[\text{Co}(\text{M}_2)_3(\text{Lien})]^{3+}$ реализуется мер-расположение лигандов, тогда как для $[\text{Co}(\text{OСН}_2\text{СН}_2\text{M}_2)_3]$ имеется граневое расположение атомов азота и кислорода. Доказано, что в растворе этих и других диэтилен-триаминовых комплексов сосуществуют мер- и фас-изомеры. Изучен механизм стереодинамического превращения цис-транс и фас-мер в комплексах кобальта(II) и кобальта(III).

7. Для некоторых координационных соединений кобальта с хелатирующими N, O и N, O, S -содержащими лигандами обнаружено полиэдрическая изомерия и изомерия ядерного спина. Таким образом, в фас- трис (β -аминоэтилате) кобальта(III) тригидрате впервые найдено для кобальта(III) тригонально-призматическое окружение и доказано, что в монокристалле осуществляется полиэдрическая изомерия: октаэдр-тригональная призма. В соединениях состава $[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2]$, где L - остаток тиосемикарбазиддиуксусной кислоты, реализуется другой вид полиэдрической изомерии: октаэдр $[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2]$ - тригональная бипирамида $[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$.

8. В ряде диоксиматов кобальта(III) установлено явление связевой O, S; N, S; O, N; N, C изомерии. На основании данных ЯМР ^1H и ^{55}Co показано, что в транс-диоксиматах, содержащих сульфито-группу, осуществляется преимущественно связь кобальта-серы и одновременно с понижением pH раствора происходит протонирование координированной сульфитогруппы. Для сульфаниламида, как и для аминотиола и их производных, реализуется связь кобальт-азот(аминогруппы). В то же время эфир парабензойной кислоты образует связевые N, O изомеры. В случае циклогексилонитрида осуществляется N, C связевая изомерия. Для S-замещенных N^1, N^4 (дисалицилиден) изотиосемикарбазидов выявлены стереоспецифические превращения при их координации в растворе диметилсульфоксида, а для соответствующих комплексов кобальта установлено явление N, S связевой изомерии.

9. Изучены реакции образования полиядерных фторсодержащих диоксиматов кобальта(III)-кобальта(II), кобальта(III)-олова(II),

си- и этилкарбметоксиглюксим) тиосемикарбазид и его производные, В-замещенные ^{14}N , ^{15}N ди(салициден) изотиосемикарбазиды. Вышеуказанные лиганды отличаются между собой набором донорных атомов, размером металлоцикла и пространственным взаимным расположением радикалов. Предварительное ЯМР исследование лигандов в растворе позволило установить их состояние (конформационную динамику, молекулярные перегруппировки, таутомерные превращения), выявить активные донорные центры.

2.2. Стереодинамические превращения в карбоксилатных и дикетонатных комплексах.

Карбоновые кислоты обладают чрезвычайно широкими возможностями структурной функции кислотного остатка, который способен играть не только роль моно- и бидентатного лиганда, но также мостикового, за счет одного или обоих атомов кислорода, координируясь к одному или нескольким атомам металла одновременно. В зависимости от стерических особенностей заместителей в пиридиновом кольце получены мономерные и димерные аддукты $[\text{Co}(\text{RCOO})_2\text{A}_2]$, $[\text{Co}_2(\text{RCOO})_4\text{A}_2]$, где RCOO - моно-, ди- и триацетат, А - ароматический амин. Установлено, что мономерные карбоксилаты существуют в растворе в виде двух равновероятных цис- и транс-изомеров (Рис.1). Сравнительное изучение спектров ЯМР изоструктурных комплексов кобальта(II) и никеля(II) позволило решить задачу разделения контактного и дипольного сдвигов, а также оценить величину спиновой плотности на различные ядра в этих соединениях (таблица 2). Дипольное расщепление сигналов метильных протонов диметилацетата, равно как и протонов в монометилацетате, является следствием магнитно-неэквивалентного расположения двух метильных групп по отношению к центральному атому для каждого транс- и цис- изомера (Рис.1). В спектрах ЯМР для аналогичных соединений никеля(II) такое расщепление не наблюдается, что, вероятно, связано с отсутствием дипольной составляющей. Обсуждены вероятные механизмы спиновой делокализации. Внедрение стереоактивных лигандов в состав комплексов приводит к увеличению числа цис- и транс-стереоизомеров. В соединениях типа $[\text{Co}(\text{xy})_2\text{L}_2]$ (где xy - асимметричный β -дикетон: теноилтрифторацетон, бензоилтрифторацетон; L - пиридин, β - и γ -пиколины) из возможных 25 стереоизомеров в спектрах ЯМР обнаружено 5 геометрических изомеров:

ВЫВОДЫ

1. В работе развито одно из главных направлений современной координационной химии — исследование стереохимии и стереохимических превращений комплексов кобальта с хелатирующими азот-, кислород- и серусодержащими лигандами, которое включает в себя изучение состава и строения комплексов (геометрические и полициклические изомеры, изомеры связи, конформационные изомеры и др.), молекулярного обмена в стереодинамических системах (реакция внутрисферного и внешнесферного замещения, и стереоселективная сольватация), механизма реакций изомеризации в октаэдрическом полиэдре кобальта, изменения свойств координационных лигандов под действием реакционной среды и стереоактивности соединений при замене одного лиганда другим с целью выявления и обобщения закономерностей их поведения, позволяющие выйти на получение и прогнозирование новых высокоэффективных препаратов, применяемых в направленном биосинтезе и для интенсификации биотехнологических процессов. Установление основных факторов, определяющих параметры спектров ЯМР кобальта-59, позволило широко применить возможность этого метода при исследовании вопросов стереохимии комплексов кобальта(III). При помощи мультиточечной спектроскопии ЯМР изучено около 300 координационных соединений, из них более 50 получено впервые.

2. Разработанная методика динамического ЯМР исследования с использованием температурной зависимости параметров спектра, которая включает в себя изучение лабильных комплексов, а также процесса комплексообразования парамагнитных ионов кобальта(II) в растворе (единственной, имеющей биологическое значение иона с конфигурацией $3d^7$) заключается в том, что наряду с предварительным исследованием стереохимического строения комплексаообразователя и молекулярной динамики обмена частиц в системе координирующих растворителей изучается детально молекулярное строение, состояние и реакционная способность лиганда в растворе (конформационная динамика, молекулярные перегруппировки и таутомерные превращения, выявление активных донорных центров и др.). Показана плодотворность применения такого подхода, что дало возможность: определить достоверное количество частиц в растворе, их возможные геометрические изомеры (цис-, транс-, фас- и мер-) благодаря перераспределению положения донорных атомов в координационном полиэдре и при

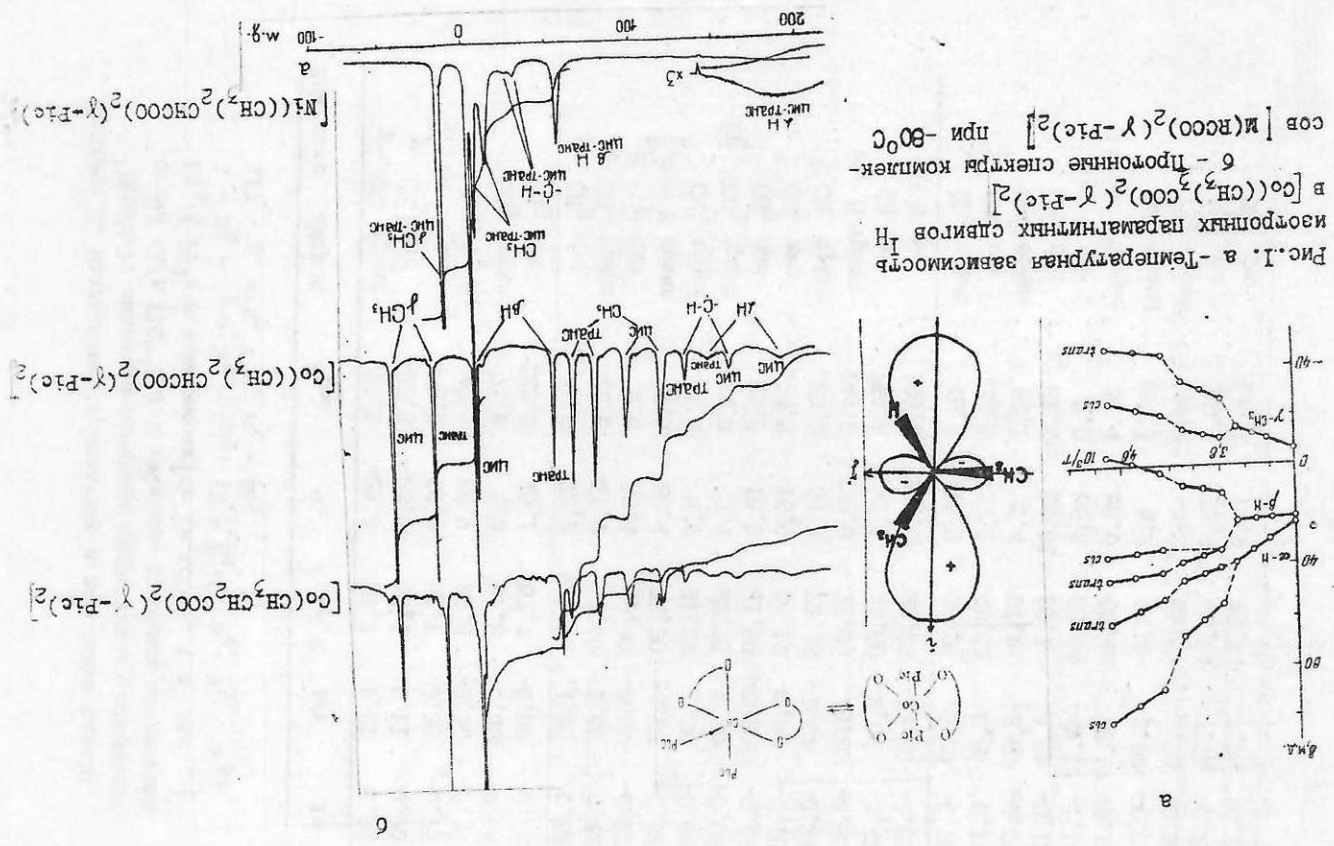
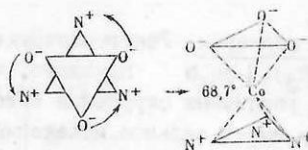


Рис. 1. Температурная зависимость изотропных парамгнитных сдвигов 1H в $[Co(CH_2)_2(COO)_2(\gamma-Pic)_2]$ и 1H в $[Co(CH_2)_2(COO)_2(\gamma-Pic)_2]$ при $-80^\circ C$ и 1H в $[Co(CH_2)_2(COO)_2(\gamma-Pic)_2]$ при $-80^\circ C$

Таблица 2. Изотропные, контактные и дипольные сдвиги ^1H (м.д.), значения констант сверхтонкого взаимодействия ($A/h \times 10^{-4}$ Гц) и величины спиновых плотностей ($f_s \times 10^4$) в комплексах $[\text{Co}(\text{R}_3\text{CCOO})_2(\gamma\text{-Pic})_2]$
 I - $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$; II - $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$;
 III - $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{CH}_3$.

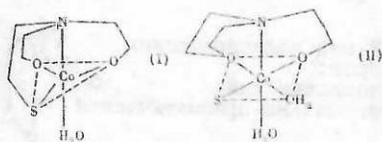
Комплекс	Лиганд	δ_{iso}	δ_c	$\delta_{\text{dip, \%}}$	A/h	f_s
I	γ - CH_3 транс	-35,5	-22,8	35,7	I, II	0,30
	γ - CH_3 цис	-73,6	-23,5	68,0	I, II	0,30
	β -H цис	-6,0	66,7	52,1	-3,30	-0,75
	β -H транс	47,0	66,7	22,8	-3,30	-0,75
	CH_3 транс	71,6	6,3	91,2	-0,30	-0,06
	CH_3 цис	123,5	15,1	87,7	-0,60	-0,12
II	γ - CH_3 цис	-47,6	-22,9	51,78	I, 05	0,22
	γ - CH_3 транс	-22,6	-21,9	3,09	I, 05	0,22
	β -H цис	2,0	83,4	49,40	-4,07	-0,82
	β -H транс	49,5	83,4	28,90	-4,07	-0,82
	CH_3 транс	61,4	5,4	91,24	-0,30	-0,06
	CH_3 цис	74,0	5,4	92,70	-0,30	-0,06
	CH_3 цис	93,6	16,9	81,90	-0,82	-0,18
	CH_3 цис	114,3	16,9	85,17	-0,82	-0,18
	CH транс	129,3	34,3	73,43	-1,67	-0,34
	α -H транс	144,0	270,0	31,80	-13,20	-2,85
III	γ - CH_3 транс	-18,6	-11,9	36,0	-5,79	0,15
	γ - CH_3 цис	-44,0	-14,0	68,02	6,85	0,19
	CH_3 транс	62,1	5,4	91,2	-2,65	-0,07
	CH_3 цис	81,6	10,01	87,1	-4,89	-0,13
	β -H цис	7,0	86,6	85,04	-42,17	-1,14
	β -H транс	51,4	86,6	68,48	-42,17	-1,14
	CH_2 транс	107,1	6,2	94,2	-3,02	-0,08
	CH_2 транс	140,2	6,2	95,57	-3,02	-0,08
	CH_2 цис	119,1	15,9	86,64	-7,74	-0,21
	CH_2 цис	155,1	15,9	89,74	-7,74	-0,21

В фаз- $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ стабилизацию тригонально-призматического окружения кобальта(III) можно облегчить, по-видимому, сильным дипольным воздействием между отрицательно заряженными атомами кислорода (плоскость OOO) и положительно заряженными атомами NNN (плоскость NNN⁺):



приводящим к повороту вокруг оси третьего порядка на угол 50° и сближению между плоскостями OOO и NNN. При этом угол O-Co-N уменьшается от 85° (в октаэдре) до $68,7^\circ$ (в тригональной призме). Таким образом, обнаружено впервые для кобальта(III) тригонально-призматическое окружение и найдено, что в монокристалле $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ реализуется полиэдрическая изомерия октаэдр-тригональная призма.

Самостоятельный интерес представляют комплексы с тиосемикарбазиддикусной кислотой. Методом рентгеноструктурного анализа, а также методом ЯМР в растворе показано, что образуются соединения состава $\text{Co} : \text{L} : \text{I} : \text{I}$, где тиосемикарбазиддикусная кислота является триподным лигандом и занимает четыре места (кООБ) в координационном узле кобальта. Выделенные в кристаллическом состоянии два соединения имеют одинаковый состав, но различное строение координационного полиэдра $[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (II)



Спектр ЯМР двух изомеров указывает на сохранение пятикоординатного окружения кобальта в I и шестикоординатного в II. Следовательно, триподный лиганд определяет стереоспецифичность геометрического полиэдра кобальта как в твердом состоянии, так и в растворе.

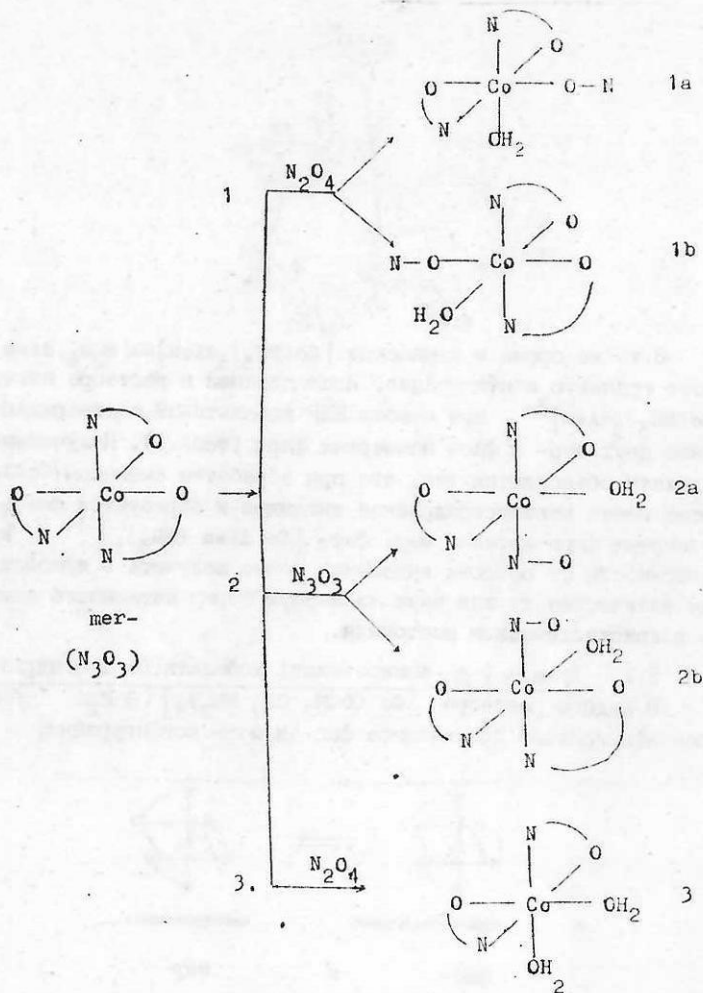
расположением метильных радикалов метилглиоксима в экваториальной плоскости координационного узла. Для метилглиоксиматного комплекса содержание транс- и цис- стереоизомеров в растворе составляет соответственно 60 и 40%. Для метилэтилглиоксиматного комплекса распределение транс- и цис-изомеров равновероятно - 50% (таблица 3). Впервые были получены смешанные диоксиматы кобальта(III) типа $\text{Na}[\text{Co}(\text{dioxim}_1)(\text{dioxim}_2)(\text{NO}_2)_2]\text{K}_2\text{O}$.

Таблица 3

Значения химсдвигов $I_{\text{H}} (\delta_{\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}})$ и констант устойчивости в транс-диоксиматах кобальта

Соединение	$\delta_{\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}}$	pK	R_1R^1
$[\text{Co}(\text{GH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$	17,10	6,80	H_1H
$[\text{Co}(\text{MH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$	17,60	7,12	H_1CH_3
40% - транс	18,20		
60% - цис	17,15		
$[\text{Co}(\text{MH})(\text{DH})(\text{NO}_2)_2]^-$	18,17	7,43	
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$	18,24	7,60	CH_3, CH_3
$[\text{Co}(\text{MЭH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$	18,10	7,70	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$
50% - транс	18,30		
50% - цис	18,35		

Природа экваториальных лигандов в транс-диоксиматах Co(III) оказывает определенное влияние на кислотно-основное равновесие. Методом потенциометрического титрования были определены значения pK_{a} - для смешанных транс-нитродииоксиматов кобальта(III). Между величинами δ_{OH} и pK диоксиматов кобальта наблюдается следующая корреляция: чем выше δ_{OH} - тем устойчивее комплекс (табл. 3). При переходе от глиоксимата к диметилглиоксимату кобальта происходит существенное изменение электронной структуры центральной части молекулы диоксимата кобальта, связанное с упрочением связи металл-азот, что приводит к изменению электронной плотности на атом кислорода и дезэкранированию протонов водородной связи, при этом δ_{OH} увеличивается от 17,00 до 18,24 м.д. Диметилглиоксимат и метилэтилглиоксимат, имеющие одинаковое распределе-



Как следует из спектров ЯМР кобальта-59, в качестве интермедиата при изомеризации мер-фас найден комплекс с координационным узлом CoN_2O_4 , что позволяет заключить о реализации I или III механизма. Анализ показывает, что разрыв только одной химической связи металл-лиганд для металлоциклов с включением молекул воды не приводит к перераспределению атомов в Ia и Ib с образованием $\text{fac-Co}(\text{OH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ и только при полном отрыве лиганда, его переориентации, образуется вновь трис-хелатный ком-

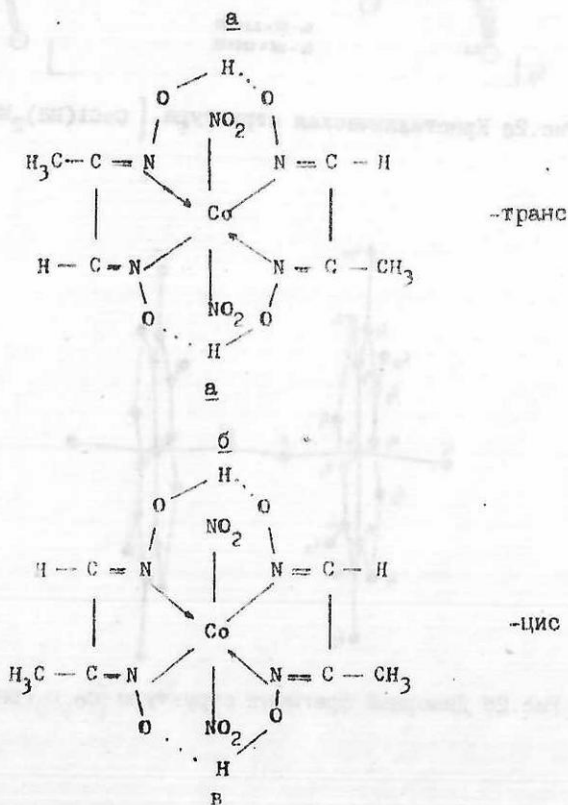
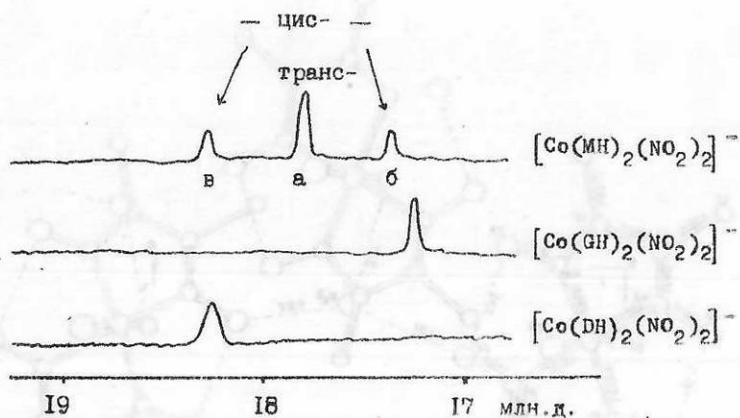


Рис. 3 Протонные спектры внутримолекулярных водородных связей и стереоизомеры в транс-диоксиматных комплексах, содержащих асимметричные α -диоксимон.

использована для получения новых азот-, кислород- и серусодержащих комплексов кобальта. Таким образом, было исследовано (ЯМР) строение в растворе около 150 диоксиматных комплексов кобальта, содержащих в качестве экваториального лиганда: глиоксим, метилглиоксим, диметилглиоксим, метиловый эфир диметилглиоксимата, метилэтилглиоксим, метилкарбметокси- и метилкарбэтоксиглиоксим и в качестве аксиального лиганда: Cl^- , Br^- , I^- , NCB^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , ацетонитрил, циклогесилизонитрил, парааминостирол и его производные, ароматические амины и сульфаниламидные производные. Разработана методика синтеза новых гетероядерных диоксиматов. Получены олово(II) и теллур(IV) содержащие диоксиматы кобальта(III) типа: $[Co(SnX_3)(DN)_2A]$ $[Co(DN)_2A_2][SnX_3]$ ($X = F, Cl, Br$); $[Co(TeX_4)(DN)_2A]X$ ($X = F, Cl$) $[Co(DN)_2A_2][TeF_5]$.

В ряде транс-диоксиматов кобальта(III) установлено явление связевой N,O; N,S; O,S N,C изомерии. На основании данных ЯМР 1H и ^{59}Co показано, что в транс-диоксиматах, содержащих сульфито-группу, осуществляется преимущественно связь кобальт-сера и одновременно с понижением pH раствора происходит протонирование координированной сульфито-группы. Для сульфаниламида, как и для аминоктирола и их производных, реализуется связь кислород-азот(аминогруппы). В то же время эфирпарабензойная кислота образует связевые N,O изомеры. В случае циклогесилизонитрила осуществляется N,C связевая изомерия.

Для S-замещенных N^1, N^4 (дисалицилиден) изотиосемикарбазидов выявлены стереоспецифические превращения при их координации к кобальту, а для соответствующих комплексов установлено явление N,S связевой изомерии.

5. Фас-мер взаимные переходы в хелатных комплексах кобальта(III).

5.1. Диэтилтриаминовые комплексы кобальта(III).

Диэтилтриамин (dien) в комплексах может иметь меридиональную или граневую конфигурацию. Изменение в конфигурации последнего происходит очень часто при реакциях замещения во внутренней координационной сфере комплексов кобальта(III), содержащих одну молекулу диэтилтриамина.

$[Co(NH_3)_3(dien)(ClO_4)_3 \cdot H_2O]$ координационный полиэдр кобальта является искаженным октаэдром в вершинах которого находятся шесть атомов азота, три из них входят в состав молекулы диэтилтриамина, имеющей мер-форму:

Дальнейшее повышение pH раствора до 12 приводит к полному депротонированию лигандов и образованию цис- $[\text{Co}_2(\text{D})_4\text{OH}]^{3-}$. В присутствии кислот димерное соединение постепенно переходит в транс- $[\text{Co}(\text{DN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. Следовательно, переход транс-цис в диоксиматах кобальта (III) является полностью обратимым процессом. В слабокислой среде (pH ~ 4) устойчив транс-изомер, а в щелочной (pH 10 ~ 12) цис- μ -оксодимерное соединение. Показано, что наблюдаемые химические сдвиги метильных протонов координированного лиганда (диметилглиоксимат-иона) в цис- и транс-диоксиматах кобальта(III) обусловлены в основном следующими факторами: образованием связи кобальт-азот, формированием внутримолекулярных водородных связей, протонированием координированного лиганда и взаимным цис- и транс- влиянием лигандов в комплексе. Основной вклад (до 40%) в химсдвиг протонов приходится на процесс протонирования координированного лиганда.

3.2. Полиядерные фторсодержащие диоксиматы кобальта.

При взаимодействии фторида кобальта(II) с диметилглиоксимом в присутствии плавиковой кислоты получен новый класс координационных соединений кобальта смешанной валентности $[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{DN})_6]\text{F}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В трехъядерном комплексе для двух ионов кобальта(III) характерно цис-строение, при котором три монодепротонированных остатка диметилглиоксима находятся в трех примерно взаимноперпендикулярных плоскостях, а для кобальта(II) реализуется ранее не встречающийся способ связывания шести остатков α -диоксима через оксимные атомы кислорода (Рис. 5). Два иона фтора стабилизируют через внутримолекулярные водородные связи цис-строение комплекса. При взаимодействии фторида кобальта(II) с диметилглиоксимом в присутствии плавиковой кислоты с добавкой пероксида водорода происходит полное окисление кобальта до трехвалентного состояния. Получен новый биядерный транс- μ -оксобис(диметилглиоксимато) аква комплекс кобальта(III) фторид. Показано, что в этих комплексах фторид-ион играет роль сильного основания.

4. Стереоспецифичность реакций замещения в транс-диоксиматах кобальта(III). Изомерия связи.

Транс-диоксиматы кобальта являются удобными объектами исследования механизма реакций аксиального замещения, так как в них замещение не осложняется внутрисферными перегруппировками. Обнаруженная закономерность транс-влияния в диоксиматах была

тивности соединений при замене одного лиганда другими.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать методические приемы получения надежной информации о составе, строении и лабильности комплексов кобальта при помощи спектроскопии ЯМР кобальта-59 и трансформированных спектров координированного лиганда в парамагнитных системах;

- изучить влияние реакционной среды, дентатности лигандов и их стереоактивности на взаимные цис-транс, фас-мер переходы в хелатных комплексах;

- выяснить стереоспецифичность реакций замещения и возможность образования связевой N,O; N,S; O,S; N,C изомерии в транс-диоксиматах кобальта;

- выработать условия направленного синтеза и выделения в кристаллическом состоянии ряда соединений кобальта(II), кобальта(III) и кобальта смешанной валентности с хелатирующими азот-, кислород- и серусодержащими лигандами. Провести сравнительное изучение их строения в кристаллическом и в растворенном состояниях.

В качестве лигандов были взяты амины различной дентатности, аминокислоты, моно- и дикарбоновые насыщенные и ненасыщенные кислоты, аминокислоты, асимметричные фторсодержащие β -дикетоны, α -диоксимы, различные производные тиосемикарбазида, аминокислоты и сульфаниламида и анионы ряда неорганических кислот, в том числе и фторид-ион, позволяющие моделировать состав и стереохимию координационных полиэдров кобальта как в растворе, так и в кристаллическом состоянии.

Состав и строение комплексов кобальта(III) с хелатирующими лигандами в растворе были изучены при помощи спектров ЯМР кобальта-59 (значения химсдвигов, ширин линий, констант спин-спинового взаимодействия и времен релаксации). Достоверность информации о составе, строении и лабильности комплексов кобальта(II) в растворе обеспечила последовательная реализация основного методического приема в работе - температурная зависимость параметров спектра в мультиядерной динамической ЯМР спектроскопии, позволяющая использовать трансформированные спектры лиганда для определения количества частиц в растворе и стереодинамику их превращения. Сверхтонкое взаимодействие между неспаренным электроном и резонирующим ядром приводит к харак-

- диметилглиоксимом и сульфурдиметоксином// УІ Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и координационных соединений. Тез. докл. - Ростов на Дону, 1987, С. 26.
64. Гуля А.П., Шова С.Г., Симонов Ю.А., Бурштейн И.Ф. Относительно способа получения и строения аддуктов диоксиминов кобальта(III) с аммиаком// Коорд. химия, 1989, Т.15, № 10, С. 1352-1354.
 65. Гуля А.П., Попа И.А., Шафранский В.Н. ЯМР исследование смешанных транс-диоксиматов кобальта(III) с сульфаниламидами в диметилсульфоксиде// УІ Всесоюзное совещание по спектроскопии координационных соединений. Тез. докл. Краснодар, 1990, С.106.
 66. Гуля А.П., Сырцова Г.П., Нгок Лонг Тхэ. Смешанные нитро-содержащие транс-диоксимины кобальта(III). Коорд. химия, 1979, Т.5, № 2, С.234-238.
 67. Гуля А.П., Самусь Н.М., Булат Д.И., Цапков В.И., Кокунов Ю.В., Густякова М.П. ЯМР исследование оловосодержащих диоксиминов кобальта(III) в апротонных растворителях. // У Всесоюзное совещание по спектроскопии координационных соединений. Тез. докл. - Краснодар, 1986, С. 60.
 68. Кокунов Ю.В., Гуля А.П., Афанасьев В.М., Густякова М.П., Буслаев Ю.А. Фторидные комплексы олова(II) в растворе// Коорд. химия, 1988, Т. 14, № 5, С. 648-654.
 69. Гуля А.П., Кокунов Ю.В., Афанасьев В.М., Рудик В.Ф. Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F трифторстаната кобальта(II) // У Всесоюзное совещание по спектроскопии координационных соединений. Тез. докл. - Краснодар, 1988, С. 79.
 70. Кокунов Ю.В., Афанасьев В.М., Гуля А.П., Буслаев Ю.А. Хлоридные комплексы теллура(IV) в растворе // Коорд. химия, 1989, Т.15, № II, С. 1510-1513
 71. Симонов Ю.А., Дворкин А.А., Соболев А.Н., Болога О.А., Гуля А.П., Гербялеу Н.В., Грэдинару Д.И., Малиновский Т.И. Кристаллическая и молекулярная структура μ -оксо-бис-(диметилглиоксимато) аква кобальта(III) гидрофторид гидрата // Доклады АН СССР, 1989, Т.305, № 3, С.635-638.
 72. Gulev A.P., Shova S.G., Kokunov Yu.V., Mazus M.D., Buslaev Yu.A. Polyhedral isomery of fac-tris (B-aminoethylate) cobalt(III) trihydrate// Proceedings of XII European Crystallographic meeting Moscow, 1989, P.213, V.2.

метилацетатных комплексов реализуются дополнительно вращательные изомеры. В соединениях типа $[CoL_2A_2]$, где L - бензоил- и теноилтрифторацетон, А - ароматический амин, благодаря асимметрии β -дикетона обнаружено пять конфигурационных изомеров. Для соединений кобальта(III), в состав которых входят асимметричные диоксисы (метилглиоксим, метилкарбметокси- и этилкарбметоксиглиоксим), идентифицировано явление син- и анти-изомерии плоскостного лиганда.

Было синтезировано около 300 комплексов кобальта с хелатирующими азот-, кислород- и серусодержащими лигандами, 80 из которых получено впервые. Для восьми соединений расшифрована молекулярная и кристаллическая структура. В катионном комплексе $Co(NH_3)_3Dien^{3+}$ и $Co(OCH_2CH_2NH_2)_3$ обнаружено соответственно мер- и фас-расположение лигандов, тогда как в растворе для каждого из них существуют оба изомера. В фас-трис (β -аминоэтилате) кобальта(III) тригидрате впервые найдено для кобальта(III) тригонально-призматическое окружение и показано, что в монокристалле осуществляется полиэдрическая изомерия, октаэдр - тригональная призма. В тиосемикарбазиддиацетатном комплексе дигидрате реализуется другой вид полиэдрической изомерии: октаэдр - тригональная бипирамида.

Изучены реакции образования полиядерных фторсодержащих диоксиматов кобальта(III)-кобальта(II), кобальта(III)-олово(II); кобальта(II)-олово(II). Показано, что фторид-ион как сильное основание в трехядерном соединении: фторид{бис-[трис(диметилглиоксимато) кобальт(III)] кобальта(II)} октагидрат - стабилизирует цис-строение для кобальта(III), а для кобальта(II) реализуется ранее не встречающийся способ связывания шести остатков α -дисксима.

В ряде диоксиматов кобальта(III) установлено явление связевой O,S ; N,S ; O,N ; N,S изомерии. На основании данных ЯМР 1H и ^{59}Co показано, что в транс-диоксиматах, содержащих сульфитогруппу, осуществляется преимущественно связь кобальт-сера и одновременно с понижением pH раствора происходит протонирование координированной сульфитогруппы. Для сульфаниламида, как и для аминостирола и их производных, реализуется связь кобальт-азот(аминогруппы). В то же время эфир парабензойной кислоты образует связевые N,O изомеры. В случае циклогексилзонитрила осуществляется N,S связевая изомерия. Для S-замещенных N₂,I (цисалицилиден) изотиосемикарбазидов выявлены стереоспе-

44. Гуля А.П. Трансформированный спектр ЯМР координированного лиганда и строение парамагнитных комплексов кобальта. XV Менделеевский съезд// Тез. докл. - Ташкент, 1989, Т. I, С. 69.
45. Гуля А.П., Тимко Г.А., Новицкий Г.В., Гэрбэлау Н.В. Динамический ЯМР мономерных и димерных карбоксилатов кобальта (II) и никеля(II) в растворе// VI Всесоюзное совещание по спектроскопии координационных соединений. Тез. докл. Краснодар, 1990, С. 102.
46. Gulea A.P., Garbalau N.V. NMR Studies of some VO(II), Co(II) and Ni(II) paramagnetic complexes in aqueous solutions// Proceedings of XVIII ICCG, Calcutta, 1979, P. 27.
47. Gulea A.P., Laidani N., Laidani A., Kolesnicov I. Etude de la structure geometrique et de la distribution de la densite electronique de spin pour certain complexes de Co(II) et Ni(II) a partir des spectres RMN //I Colloque Nationale sur la chimie, Alger, 1982, Cp. 29.
48. Gulea A.P., Laidani A., Laidani N., Kolesnicov I. Spectres electroniques et vibrationnels des adducts du pyridine, β et γ -Pic avec les β -dicetonates du Co(II)//I Colloque Nationale sur la chimie, Alger, 1982, Cp. 22.
49. Gulea A.P., Kozlenco A.A. Etude de la formation des complexes dans les solutions de Co(II) et Ni(II) avec les acides dicarboxyliques par les spectres electroniques et de RMN //I Colloque Nationale sur la chimie, Alger, 1982, Cp. 20.
50. Gulea A.P. NMR Study of cobalt(II) - ligand - solvent interactions//Proceedings of VIII ISSSSI, Regensburg, 1987, 13-34, P. 314.
51. Gulea A.P. Structure, Dynamic exchange and Spin density distribution on cobalt(II) labile complexes in solutions from multinuclear NMR Spectroscopy// Proceedings of XIX Conference on solution chemistry. Lund, Sweden, 1988.
52. Гуля А.П., Аблов А.В., Болога О.А., Щербаков В.А. Исследование некоторых транс-диоксиминов кобальта(III) в растворе методом ЯМР //Журнал коорд. химия, 1976, Т.2, № I, С. 14-18.
53. Аблов А.В., Гуля А.П., Болога О.А. ЯМР спектры цис-диоксиминов кобальта(III)//Коорд. химия, 1976, Т.2, №1, С. 545-549.

Автор выносит на защиту:

- установление стереохимии и стереохимических превращений комплексов кобальта с хелатирующими азот; кислород- и серусодержащими лигандами;
- положение о принципиальной возможности применения параметров спектроскопии ядерного магнитного резонанса кобальта-59 (химических сдвигов, ширин линий, констант спин-спинового взаимодействия, времени релаксации) к исследованию состава и строения координационных соединений кобальта(III) в растворе;
- принципы метода динамического ЯМР исследованы с применением температурной зависимости параметров спектра лабильных комплексов кобальта в растворе для изучения стереодинамического окружения комплексообразователя и молекулярной динамики обмена частиц;
- возможность применения трансформированных спектров ЯМР парамагнитных комплексов кобальта(II) в условиях медленного обмена (в шкале ЯМР) для установления достоверного количества комплексных частиц, их стереохимии;
- установление корреляции между строением координационного полиэдра центрального атома в растворе и выделенного в кристаллическом состоянии комплекса;
- особенности строения и стереохимических превращений карбоксилатных, дикетонатных, диоксиматных и этилендиаминовых комплексов кобальта, приводящие к образованию цис-транс, фас-мер-изомеров в октаэдрическом полиэдре;
- установление явления связевой O,S; N,S; N,O и N,C изомерии в транс-диоксиматах кобальта(III);
- особенности координационно-химического поведения полидентатных азот-, кислород- и серусодержащих лигандов и образования полиэдрических изомеров и полиядерных комплексов кобальта смешанной валентности;
- основы направленного синтеза новых классов координационных соединений кобальта с хелатирующими лигандами;
- прикладные аспекты, которые заключаются в применении стереоизомеров кобальта с различными N, O, S-лигандами в качестве новых эффективных препаратов в биотехнологии выращивания микроводорослей и фотосинтеза витамина B₁₂.

кислот с парамагнитными ионами // III Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов (1972) Тез. докл. - Одесса, 1972, С. 47-48.

27. Гуля А.П., Щербаков В.А., Батыр Д.Г. ЯМР исследование аквакомплексов Co(II) с бензоилтрифторацетоном в растворе // Журнал неорганической химии, 1973, Т.18, № 5, С. 1047 - 1051.
28. Гуля А.П., Батыр Д.Г., Щербаков В.А. Температурные исследования аквакомплексов кобальта с бензоилтрифторацетоном посредством ЯМР спектроскопии // Журнал неорганической химии, 1973, Т.18, № 5, С. 1051-1055.
29. Гуля А.П., Батыр Д.Г., Йорга Е.В. ЯМР исследование аддуктов пиридина β - и γ -пиколина к бис-бензоилтрифторацетонатам никеля(II) и кобальта(II) в растворе // Журнал неорганической химии, 1976, Т.21, № 4, С. 1038-1044.
30. Батыр Д.Г., Балан В.Т., Гуля А.П., Илятова О.Г., Щербаков В.А. Исследование аддуктов бисбензоилтрифторацетоната кобальта(II) с пиридином и его монометилзамещенными в растворе с помощью ЯМР и спектроскопии // Известия АН МССР, серия биол. и хим. наук, 1973, № 2, С. 64-68.
31. Гуля А.П., Бузаш В.М., Обреза Е.П. Изучение состояния циклической дикарбоновой кислоты в водном растворе при помощи спектроскопии ядерного магнитного резонанса. IX Конференция молодых ученых Молдавии. Тез. докл. - Кишинев, 1975, Штиинца, С. 105-106.
32. Гуля А.П., Гербэлэу Н.В., Обреза Е.П. ЯМР - структурное исследование комплексов UO_2^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} с бицикло-[2,2,1] - 5-гептен-эндо-2,3-диск-дикарбоновой кислотой в водном растворе // VI Всесоюзное совещание по физическим и математическим методам в координационной химии. Тез. докл. Кишинев, Штиинца, 1977, С. 83-84.
33. Гуля А.П., Гербэлэу Н.В., Обреза Е.П. Выявление структурных особенностей бицикло-[2,2,1] - 5-гептен-эндо-2,3-диск-дикарбоновой кислоты в парамагнитном комплексе Co(II) // Журнал неорганической химии, 1978, Т.23, № 12, С. 3272-3276.
34. Гуля А.П., Гербэлэу Н.В., Обреза Е.П. ЯМР исследование взаимодействия бицикло-[2,2,1] - гептен - 5-эндо-2,3-диск-дикарбоновой кислоты с UO_2^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} в водных растворах // Журнал неорганической химии, 1978, Т.23, № 6, С. 1303-1309.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса кобальта-59 как метод исследования координационных соединений кобальта.

Цель данного раздела работы – исследовать и систематизировать параметры спектров ядерного магнитного резонанса кобальта-59 (химсдвиги, ширины линий, константы спин-спинового взаимодействия, времена продольной и поперечной релаксации) применительно к исследованию состава и строения комплексов кобальта в растворе, кинетики и механизма внутрисферного и внешнесферного замещения; изотопного обмена и слабых взаимодействий (образование ассоциатов, ионных пар, сольватов и др), образования полиядерных и кластерных соединений.

Кобальт -59 ($I = 7/2$, $M_{59Co} = 4,6359$) занимает уникальное место в истории развития метода ЯМР, так как он является одним из первых тяжелых элементов, для которого была найдена выраженная зависимость резонансной частоты от природы атомов координационного узла (таблица I). Найдено, что огромный диапазон изменения химсдвигов порядка 15000–20000 миллионных долей (м.д.) обусловлен в основном парамагнитным экранированием ядра кобальта, зависящим от энергии d-d перехода между основными и возбужденными состояниями в комплексах кобальта(II). Рассмотрены некоторые модели расчета химсдвигов кобальта-59, позволяющие идентифицировать природу комплексных частиц в растворе. Как правило, значения химсдвигов кобальта-59 приводятся относительно $[^{59}Co(CN)_6]^{3-}$, в котором абсолютное экранирование составляет 1,1%, т.е. 11000 м.д. Подробный анализ экспериментальных данных по химсдвигам кобальта-59 показывает, что замещение одного донорного атома в координационном полиэдре на атом другой природы приводит к сдвигу резонансного сигнала центрального ядра кобальта-59 примерно на 2000 м.д.

Вместе с тем, перераспределение донорных атомов в координационном узле с образованием геометрических цис-, транс-, фас-, мер- изомеров изменяет положение резонансного сигнала на несколько сот миллионных долей. Эффекты хелатирования (в зависимости от количества атомов хелатного цикла), процессы протонирования координированного лиганда, образование внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей и ассоциатов (ионных пар, сольватов), изотопомеров также влияют, но в

9. Гуля А.П., Шафранский В.Н., Дранка И.В. Спектры МР ^1H и ^{59}Co диоксиминов кобальта(III) с поливалентными лигандами // Всесоюзный семинар по радиоспектроскопическим методам исследования неорганических соединений, Краснодар, 1979.
10. Гуля А.П., Аблов А.В., Попа Э.В., Щербаков В.А. Применение спектроскопии ЯМР ^{59}Co для выяснения конфигурации изомерных комплексных соединений кобальта(III) в растворе // Межвузовский сборник "Синтез и физико-химическое исследование координационных и полимерных соединений", Юшинева, Штинца, 1986, С.17-22.
11. Gulea A.P., Revenco M.D., Russu V.G. Synthesis and ^1H , ^{59}Co NMR investigation of coordination compounds of Co(III) with ^1N , ^4N bis (salicylidene) isothiosemicarbazones // ICAS, Leuven, 1986, P.300.
12. Гуля А.П. Спектроскопия ЯМР кобальта-59 в химии координационных соединений кобальта // Обзорная статья. Коорд.химия, 1988, Т. 14, № 9, С. 1155-1178.
13. Гуля А.П. Применение спектроскопии ЯМР кобальта-59 в химии координационных соединений // У Всесоюзное совещание по спектроскопии координационных соединений, Краснодар, 1988, С.2.
14. Гуля А.П., Ревенко М.Д., Русу В.Г. ЯМР исследование s-замещенных ^1N , ^4N (дисалицилиден) изотиосемикарбазидов и их координационных соединений с кобальтом(III) // Коорд.химия, 1990, Т.16, № 3, С. 389-394.
15. Гуля А.П., Шова С.Г., Рудик В.Ф., Бордеяну Р.Г., Щербаков В.А. Спектры ЯМР ^{13}C и ^{59}Co некоторых кобаламинов и кобальксимов. III Всесоюзное совещание по спектроскопии ЯМР тяжелых ядер // Иркутск, 1989, С.39.
16. Гуля А.П., Шова С.Г., Кокунов Ю.В., Рудик В.Ф., Буслаев Ю.А. Полиэдрическая изомерия fac-трис(β -аминоэтилата) кобальта(III) тригидрата // Доклады АН СССР, 1989, Т.305, № 3, С. 627-631.
17. Гуля А.П., Йорга Е.В., Щербаков В.А. Непосредственное исследование аквакомплексов кобальта(II) в водных перхлоратных и нитратных растворах // I Всесоюзная конференция по применению ЯМР в исследовании неорганических соединений. Тез. докл. - Казань, 1973, С. 16.

Таблица I

Некоторые параметры спектров ЯМР кобальта-59
(химсдвиги отн. $[^{59}\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$)

Соединение	растворитель	δ м.д.	ΔH , Гс	коорд. узел	Другие параметры
$[\text{Co}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_6]^{3+}$	CH_3CN	-299		P_6	$J_{59\text{Co}} - 31_{\text{P}} = 4.14 \text{ Hz}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	H_2O	0	0,05	C_6	$J_{59\text{Co}} - 13 = 127 \text{ Hz}$
$[\text{Co}(\text{Se}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_3]$	CH_3CN	6279		Se_6	
$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNH}_2)_3]$	"	6978		S_6	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	H_2O	8175	0,17	N_6	$J_{59\text{Co}} - 14_{\text{N}} = 63 \text{ Hz}$
$[\text{Co}(\text{N}_3)_6]^{3-}$	"	12532	0,21	$(\text{N}_3)_6$	
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	"	14984	0,25	O_6	
cis- $[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4]^+$	"	5130	2,80	C_2N_4	
trans- $[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4]^+$	"	6000	4,90	C_2N_4	
fas- $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_3]$	"	3280	1,00	C_3N_3	
mer- $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_3]$	"	4000	2,50	C_3N_3	
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	"	7145	0,09	N_6	$T_1 = 8,7 \text{ mc}$ $T_2 = 3,3 \text{ mc}$
cis- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{en}]^+$	"	6050	1,08	N_6	
trans- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{en}]^+$	"	6090	2,10	N_6	
mer- $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$	"	6900	1,75	N_6	
fas-(S)- $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$	"	6830	0,40	N_6	
fas-(as)- $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$	"	6965	0,55	N_6	
fas- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{dien}]^{3+}$	DMSO	7564	0,17	N_6	
mer- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{dien}]^{3+}$	"	7525	0,42	N_6	
$[\text{Co}(\text{Dh})_3]^{3-}$	H_2O	5160	12,00	N_6	
trans- $[\text{Co}(\text{Dh})_2(\text{NH}_3)_2]^+$	"	5386	23,00	N_6	
fas- $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3]$	"	10175	1,25	N_3O_3	
mer- $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3]$	"	10016	1,35	N_3O_3	
fas- $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^{3+}$	"	9590	1,29	N_3O_3	
mer- $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^{3+}$	"	9455	2,90	N_3O_3	

кобальта(II)-слово(II) и μ -оксо карбоксилатов кобальта(II)-кобальта(II), а также исследована их кристаллическая и молекулярная структуры. Так, при взаимодействии фторида кобальта(II) с диметилглиоксимом в присутствии плавиковой кислоты получен новый класс координационных соединений кобальта смешанной валентности. В трехядерном соединении: фторид {бис-[трис(диметилглиоксимато) кобальт(III)]кобальта(II)}октагидрат для двух ионов трехвалентного кобальта характерно цис-строение, а для кобальта(II) реализуется ранее не встречающийся способ связывания шести остатков α -диоксима через оксимные атомы кислорода. При взаимодействии фторида кобальта с диметилглиоксимом в присутствии плавиковой кислоты с добавлением пероксида водорода получен новый μ -оксобиядерный транс-диоксимат кобальта(III). Выявлена определяющая роль фторид-иона как сильное основание в процессе синтеза полиядерных цис-диоксиматов кобальта.

10. Диоксиматы кобальта нашли применение в качестве новых высокоэффективных препаратов, применяемых в биотехнологии микроводорослей-продуцентов пищевого и кормового белка, витаминов, полисахаридов, жирных ненасыщенных кислот и других биологически активных веществ, которые используются в качестве биостимуляторов продуктивности птицы яичного и мясного направления, получения медикаментозных препаратов. Особую роль в оптимизации процесса биосинтеза витамина B_{12} микроводорослью *Spirulina Platensis* играют транс-диоксиматы кобальта(III) и соединения никеля и цинка, на матрице которых, по-видимому (как и в темплатных синтезах), формируется на первом этапе корринсидный макроцикл-основа витамина B_{12} . Разработанный способ позволяет в 2-3 раза увеличивать количество витамина на единицу АСВ по сравнению с известными методиками. Полученные результаты внедрены в Госагропроме СССР на Ваду-луй-Водской птицефабрике. Найдено, что присутствие стереоизомеров кобальта в питательной среде способствует не только росту клеток, но в конечном результате селективно влияет на биохимический состав микроводорослей. Это позволило получить биомассу улучшенного качества по содержанию липидов, каротина, фикоцианина и связанного фтора. Разработан метод выращивания микроводорослей, где в качестве питательной среды утилизируются воды с повышенным содержанием фтора.

формированных ЯМР спектров лиганда при комплексобразовании. В наших работах изучена стереохимия лабильных комплексов кобальта(II) в условиях медленного обмена (во временной шкале ЯМР), т.е. при заторможенном межмолекулярном и внутримолекулярном обмене лигандов.

Уникальность такого подхода состоит в том, что проведенные нами исследования фактически расширяют границы применимости метода ЯМР, а именно: восполняется спектральный вакуум, существующий между ЯМР и ЭПР спектроскопией. Наблюдаемые парамагнитные изотропные сдвиги в октаэдрических комплексах кобальта(II) включают в себя как контактный, так и дипольный вклады. Разделение контактного вклада позволило рассчитать значения констант сверхтонкого расщепления A/h , а также оценить величину и определить знак спиновой плотности на данном ядре. Чисто контактные взаимодействия наблюдались в октаэдрических комплексах кобальта типа $[CoA_6]^{2+}$ (A = вода, метанол, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид). Важно отметить, что в случае искаженных октаэдрических комплексов доля дипольного вклада в изотропном парамагнитном сдвиге существенно возрастает, достигая величины 90-95% в случае карбоксилатных и β -дикетонатных комплексов (табл.2). Это делает метод чувствительным при изучении стереохимии комплексов в растворе. Таким образом, у химика-неорганика появляется уникальный метод идентификации геометрических изомеров, исследования строения самого координированного лиганда, определения абсолютной конфигурации комплексов в растворе.

На примере реакций внутрисферного замещения молекул воды изучена стереодинамика молекулярного обмена и определен состав и строение сольватных комплексов в системе координирующих лигандов в широком диапазоне температур и концентраций. Впервые показана способность ацетона координироваться к кобальту(II) с образованием моно-, ди-(цис- и транс-) и триацетоновых комплексов.

2.1. Хелатирующие азот-, кислород- и серусодержащие лиганды.

В качестве хелатирующих лигандов нами были использованы карбоновые кислоты (перфторкарбоновые кислоты, моно-, ди- и три-метилзамещенные уксусной кислоты, бицикло [2,2,1] -5 гептен - эндо 2,3 - цис-дикарбоновые кислоты), асимметричные β -дикетоны (бензоилацетон, бензилтрифторацетон, теноилтрифторацетон), α - диоксими (метилглиоксим, диметилглиоксим, метилкарбметок-

наличии стереоактивности у хелатирующих лигандов; находить переходные состояния комплексов, на основании чего предлагается механизм стереохимического превращения изомеров; судить о реакционной способности координированного лиганда.

3. На примере реакций внутрисферного замещения молекул воды изучена стереодинамика молекулярного обмена и определен состав и строение сольватных комплексов в системе координирующих лигандов в широком диапазоне температур и концентраций. Впервые показана способность ацетона координироваться к кобальту (II) с образованием моно-, ди-(цис- и транс-) и триацетоновых комплексов. В ацетоновых растворах доказана способность моно- и бидентатной координации нитрат и перфтороацетат-ионов.

4. Установлено, что наблюдаемый в парамагнитных комплексах кобальта(II) изотропный сдвиг является преимущественно контактным только в случае сольватных комплексов (октаэдрическое окружение) и одновременно с искажением симметрии координационного полиэдра растет дипольный вклад, который в карбоксилатных и дикетонатных соединениях достигает величины порядка 70-90%.

5. В карбоксилатных и дикетонатных комплексах кобальта(II) с аминами, а также в диоксиматных и этилендиаминовых комплексах кобальта(III) обнаружено и изучено стереохимическое превращение, приводящее к образованию геометрических цис- и транс-изомеров в октаэдрическом полиэдре. Изучена роль среды и стереоактивности лиганда в осуществлении взаимных транс-цис переходов в растворе. Установлено, что пивалат кобальта(II) с различными ароматическими аминами существует в виде двух равновесных цис- и транс-изомеров, а в случае моно- и диметилацетатных комплексов реализуются дополнительно вращательные изомеры. В соединениях типа CoL_2A_2 , где L - бензоил- и теноилтрифторацетон, A - ароматический амин, благодаря асимметрии дикетона обнаружено пять конфигурационных изомеров. Для соединений кобальта(III), в состав которых входят асимметричные диоксимы (метилглиоксим, метилкарбметокси- и этилкарбметоксиглиоксим), идентифицировано явление син- и анти-изомерии плоскостного лиганда.

6. Более чем для 100 хелатных координационных соединений кобальта(III), включающих азот-, кислород- и серусодержащие лиганды, систематизированы параметры спектров ЯМР кобальта-59 (химические сдвиги ширины линий, константы спин-спинового вза-

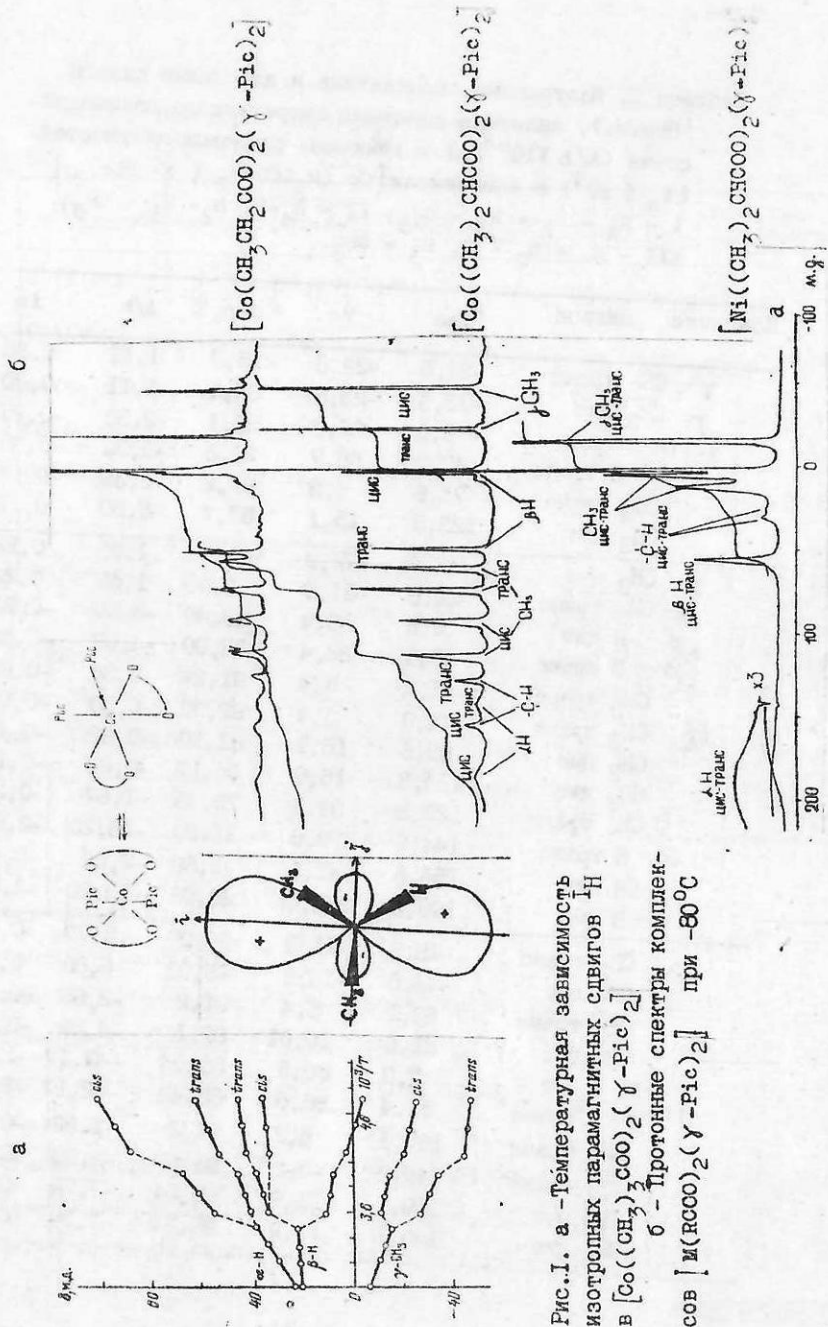
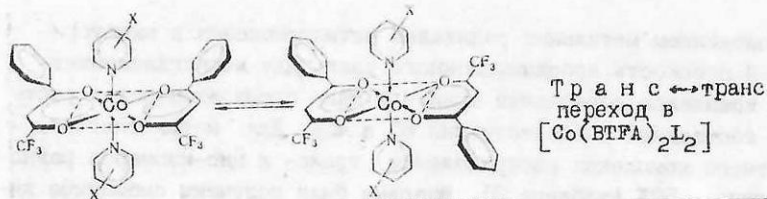


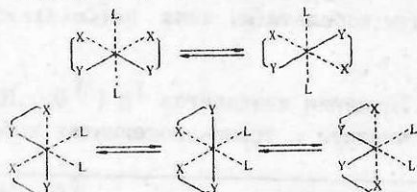
Рис. 1. а - Температурная зависимость изотропных парамагнитных сдвигов ^1H в $[\text{Co}((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_2(\gamma\text{-Pic})_2]$
 б - Протонные спектры комплексов $[\text{M}(\text{RCOO})_2(\gamma\text{-Pic})_2]$ при -80°C

7. Биологическая активность и стереохимия хелатных комплексов кобальта.

Среди признанных факторов, определяющих биологическую активность координационных соединений, чаще всего встречаются: природа комплексообразователя (наличие d -оболочки, количество d -электронов, валентное состояние); природа лиганда; кинетические свойства комплексов и термодинамическая устойчивость координационных соединений. Однако следует отметить, что такой фактор, как стереохимия комплексов, и в частности-стереохимия хелатных комплексов кобальта и ее роль в биологических процессах, исследован недостаточно. Полученные нами комплексы с хелатирующими лигандами, и в частности с ∞ -диоксимами различного состава и строения, нашли применение в качестве высокоэффективных препаратов, стимулирующих биосинтез витамина B_{12} , рост клеток, а также регулирующих качественный состав микроводорослей. Показано, что применение транс-диоксиматов трехвалентного кобальта (аналоги кобаламина) существенно влияет на количественный выход витамина B_{12} по сравнению с цис-соединениями. Особую роль в оптимизации процесса биосинтеза витамина B_{12} микроводорослью *Spirulina Platensis* играют соединения никеля и цинка, на матрице которых, по-видимому (как и в темплатных синтезах), формируется на первом этапе корриноидный макроцикл-основа витамина B_{12} . Разработанный способ позволяет в 2-3 раза увеличивать количество витамина на единицу АСБ по сравнению с известными методиками. Полученные результаты внедрены в Госагропроме СССР на Ваду-луй-Водской птицефабрике. Найдено, что присутствие оловосодержащих металлокомплексов в питательной среде способствует не только росту клеток, но и в конечном результате селективно влияет на биохимический состав микроводоросли. Это позволило получить биомассу улучшенного качества по содержанию липидов, каротина, фикоцианина и связанного фтора. Разработан метод выращивания микроводорослей, где в качестве питательной среды утилизируются воды с повышенным содержанием фтора. В результате впервые получена фторированная биомасса, содержащая 0,03-0,50% фтора. Испытание мер- и фас-изомеров трис (β -аминоэтилата) кобальта(III) показало, что они селективно влияют на фотосинтезирующий аппарат микроводорослей спирулины. Так, если мер-изомер стимулирует биосинтез β -каротина и ксантофила, то фас-изомер, наоборот, оказывает ингибирующее действие на синтез вышеуказанных пигментов.



Транс-транс и цис-цис
взаимные переходы в
 β -дикетонатных комп-
лексах кобальта (II)



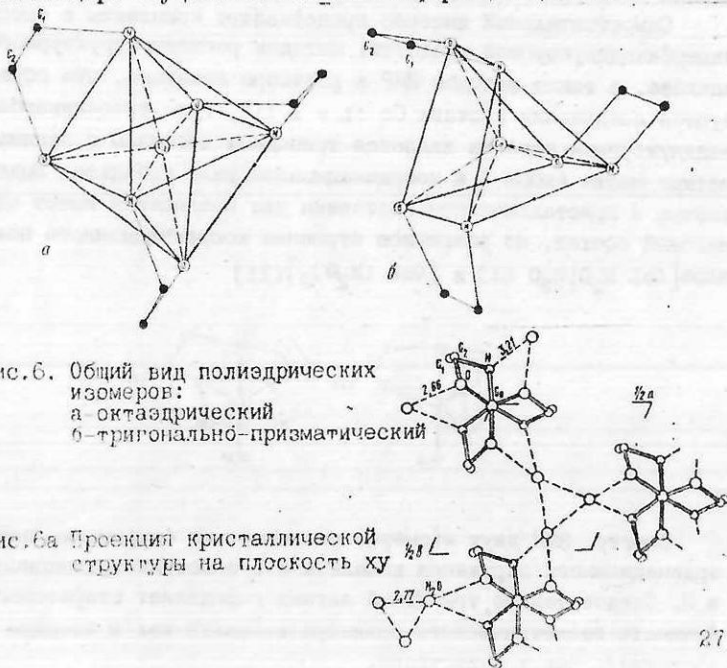
Рассмотрен механизм превращения изомеров в комплексе [Co(xy)₂L₂], предполагающий разрыв связи кобальт-азот. Согласно механизму изомеризации β -дикетонатных комплексов следует, что в растворе должно образоваться 65% цис- и 35% - транс-формы изомеров. Эта количественная оценка согласуется с экспериментальными данными (67 и 33% соответственно).

3. Стереизомеризация асимметричных диоксиматов кобальта (III).

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что координационный полиэдр в транс-диоксиматах кобальта(III) представляет собой, как правило, плоский или почти плоский квадрат (Рис.2). Расстояние O...H...O внутримолекулярных водородных связей лежит в интервале 2,40-2,52Å⁰, а энергия разрыва составляет 15-20 ккал/моль. С точки зрения стереохимии особый интерес представляют диоксиматы, включающие асимметричные α -диоксими (метилглиоксим, метилэтилглиоксим и др.). Два водородные связи в комплексах кобальта(III) с симметричными α -диоксимами (глиоксим, диметилглиоксим) эквивалентны и поэтому сигнал протонов в области 16-18 м.д. представляет собой единичную линию ($\Delta H = 15-30$ Гц). В случае асимметричных α -диоксимов водородные связи становятся неэквивалентными из-за различного влияния на протоны водородных связей отличных друг от друга радикалов. Отнесение трех резонансных сигналов протонов водородных связей в комплексе [Co(MH)₂(NO₂)₂]⁻ согласно рис.3 позволило выявить новый для диоксиматных комплексов кобальта (III) вид стереизомеризации, обусловленный транс- и цис-

плекса фас-конфигурации. Изучена кинетика этого процесса. Оценена энергия активации перехода мер-фас, которая равняется 12,7 ккал/моль. Обратный переход фас-мер осуществляется в щелочной среде $\text{pH} > 9$. В слабокислой среде имеет место протонирование координированного лиганда как в фас- так и в мер-изомерах с образованием катионных комплексов фас- и мер- $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$.

6. Полиэдрическая изомерия. Рентгеноструктурное исследование фас- $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ показало, что для атома кобальта реализуются два различных окружения (Рис.6). В одном случае центральный атом имеет сильное искажение октаэдрического окружения, в другом тригонально-призматическую координацию. Переход октаэдрической координации в тригонально-призматическую имеет место в результате внутримолекулярной перегрупповки, механизм которой включает в себя вращение граней октаэдра, перпендикулярных оси третьего порядка, в противоположных направлениях. При этом в тригонально-призматическом изомере три бидентатных лиганда располагаются на трех параллельных ребрах, где пятичленные циклы имеют конфигурацию конверта, а в октаэдрическом изомере осуществляется гош-конформация циклов.



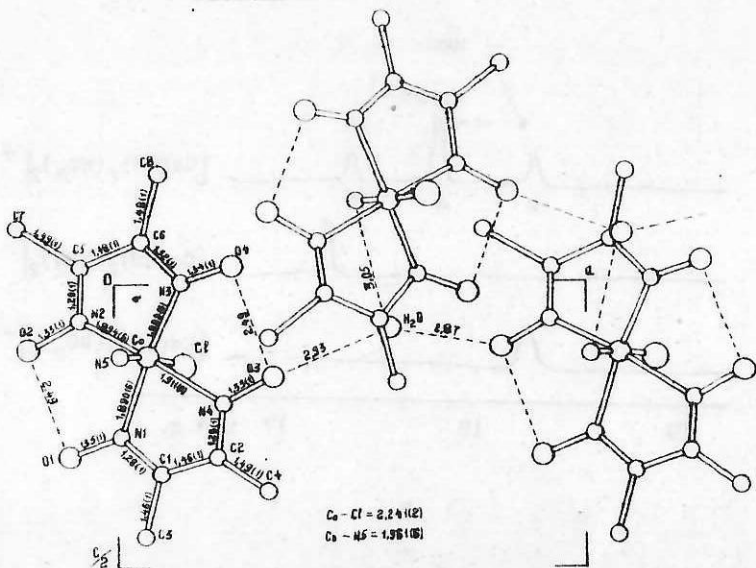


Рис. 23 Кристаллическая структура $[CoCl(DH)_2NH_3] \cdot H_2O$

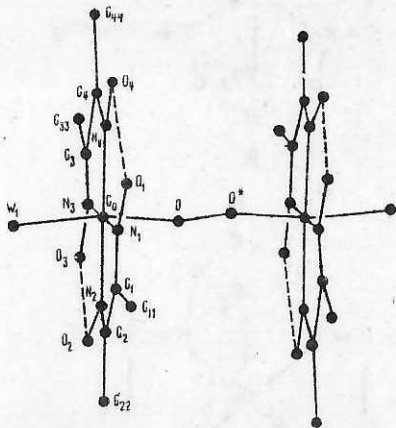
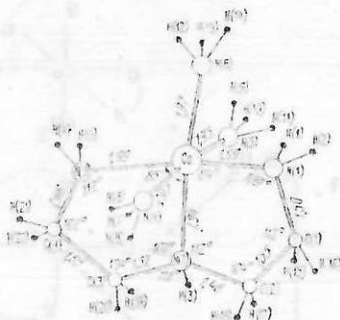


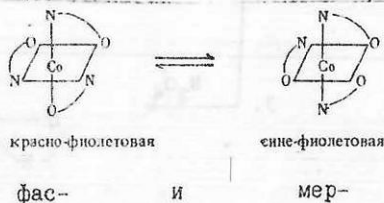
Рис. 26 Димерный фрагмент структуры $[Co_2O_2(DH)_4(H_2O)_2]F_2$



В то же время в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{dien}]\text{Cl} \cdot \text{S}_2\text{O}_6$ dien имеет граневую конфигурацию. Исследования в растворе катиона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{dien}]^{3+}$ при помощи ЯМР кобальта-59 подтверждают наличие двух мер- и фас- изомерных форм (таб. 1). Полученные результаты объясняются тем, что при обработке аммиаком $[\text{CoCl}_3\text{dien}]$ имеет место перераспределение лигандов и образуется смесь двух изомерных форм катиона мер, фас- $[\text{Co}(\text{dien})(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ и в зависимости от способа выделения можно получить в преобладающем количестве ту или иную изомерную форму катионного комплекса в кристаллическом состоянии.

5.2. Транс- (β -аминоэтилат) кобальта(III) тригидрат.

В водном растворе $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ было идентифицировано два изомера фас- и мер- конфигурации;



которые стабилизируются в зависимости от pH среды. Процесс изомеризации фас-мер не может реализоваться путем простого поворота вокруг оси третьего порядка без разрыва химической связи металл-лиганд.

Разрыв химической связи металл- хелатный лиганд в $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]$ может происходить как по атому азота, так и по атому кислорода согласно схеме при участии молекул воды:

ние электронной плотности в центральной части молекулы имеют приблизительно одинаковое значение $\delta_{O-N...O}$.

3.1. Транс-цис взаимные переходы в диоксиматах кобальта(III).

Изменение стереохимии, наблюдаемое для комплексов кобальта, обусловлено специфической ориентацией вступающего лиганда по отношению к комплексу. Однако для комплексов, содержащих в своем составе лиганды, способные взаимодействовать с ионами гидроксония или гидроксида, немаловажную роль может играть и среда раствора. К таким соединениям относятся и диоксиматы кобальта (III). Рентгеноструктурно доказано их транс- и цис-строение. Если первые включают два остатка диметилглиоксима, расположенные в плоскости и соединенные двумя внутримолекулярными связями, то цис-диоксиматы, как правило, это полиядерные соединения, в частности-димеры, в которых два атома кобальта объединены мостиковым кислородом и мостиковыми оксимными группами $Co_1-N-O-Co_2$. Показано впервые, что определяющую роль в осуществлении взаимного транс-цис перехода в диоксиматах кобальта в растворе играет концентрация ионов водорода. Спектры ПМР таких превращений доказывают, что при увеличении значения pH от 4 до 10 переход транс-цис осуществляется через промежуточные стадии, включающие образования сначала комплекса без одной (Рис.4), а потом без второй внутримолекулярной водородной связи. Последний после соответствующей перегруппировки превращается в цис- m -оксоцимерное соединение $[Co_2(DH)_4OH]^+$.

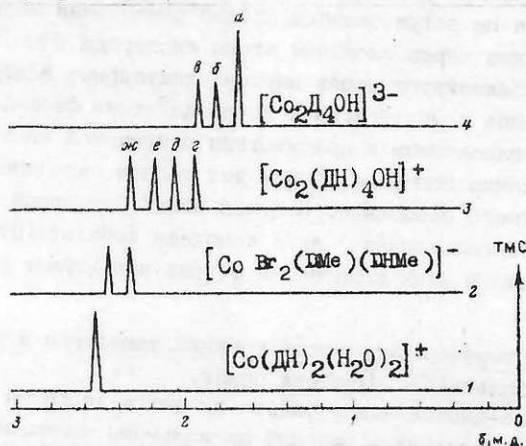


Рис. 4. Спектры ПМР транс- и цис-диоксиматов кобальта (III).

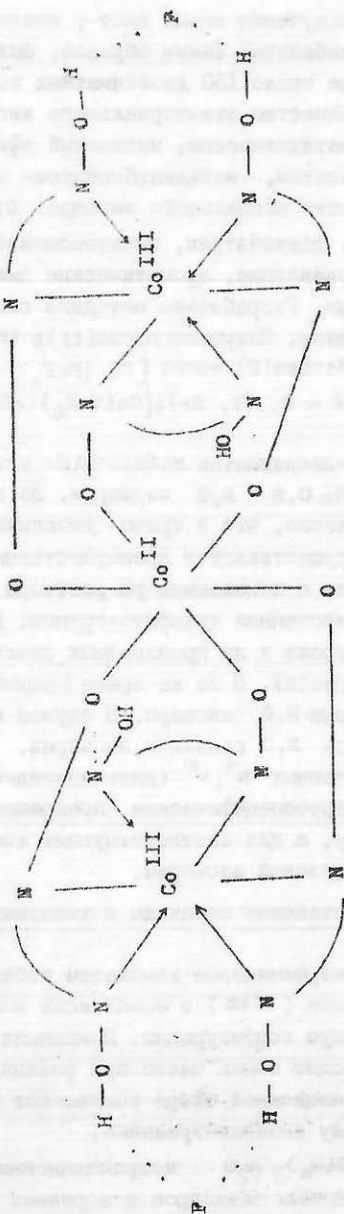


Рис. 5
Трехъядерный диоксимин кобальта смешанной валентности:
фторид { бис [трис (диметилглиоксимата кобальт (III)) кобальта (II)] }